

**Zur Einführung chiraler Auxiliare in asymmetrische
Rhenium-Gold-Clusterkomplexe**

Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-GH Paderborn vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von Diplom-Chemiker

Rolf Siefert

Paderborn 1998

für meine Familie

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlußpunkt, sondern mit Fragezeichen. Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.

(Hermann Hesse)

Diese Arbeit wurde im Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Zeitraum von Februar 1995 bis September 1998 unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- R. Siefert, H.-J. Haupt: "Twofold bridged metallatetrahedrons: A route to optically active cluster complexes", XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, München, August 1998.
- H.-J. Haupt, H. Egold, R.Siefert und U.Flörke, Zeitung für anorganische und allgemeine Chemie, 624 (1998) 1863.

1. Referent: Hr. Prof. Dr. H.-J. Haupt

2. Referent: Hr. Prof. Dr. H. Marsmann

Eingereicht am 16.09.1998

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.1998

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt für seine freundliche Unterstützung in jeder Hinsicht.

Er gewährte der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates danken. Wertvoll erwiesen sich für mich die von ihm freundlicherweise durchgeführten ^{31}P -NMR-Tiefemperaturmessungen und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen der NMR-Spektroskopie.

Herrn Dr. U. Flörke sei gedankt für die Anfertigung der Einkristallröntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen, die Kristallographie betreffenden Informationen.

Herzlichen Dank allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Bedanken möchte ich mich bei Axel Besa für die Mitwirkung im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums. Besonders geschätzt habe ich den fachlichen Austausch und die immer kollegiale Zusammenarbeit mit Dina Petters und Hans Egold.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE	4
2.1 Ausgangspunkt: Ligandverbrückungen in Metalltetrahedranen	4
2.2 Acyl-phosphidoverbrückte Komplexe	4
2.2.1 Teilschritte des Bildungsmechanismus	5
2.2.2 Konzeption zur Trennung von C ₁ -symmetrischen Clusterkomplexen	15
2.2.3 Terminal gebundene Auxiliare	17
2.2.4 Chiral modifizierte Acylbrückenliganden	22
2.2.5 Derivatisierung des Phosphidobrückenliganden	29
2.2.5.1 Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PMen ₂)(CO) ₇ Cl	29
2.2.5.2 Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PMen ₂)(μ-C(Bu)O)(CO) ₆	31
2.2.5.3 Re ₂ (μ ₃ -H)(AuPPh ₃)(μ-PMen ₂)(μ-C(Bu)O)(CO) ₆	34
2.2.6 Diastereomerentrennung acylverbrückter Metallclusterkomplexe	36
2.2.7 Kinetik der Epimerisierung von Re ₂ (AuPCy ₃) ₂ (μ-PMen ₂)(μ-C(Bu)O)(CO) ₆	38
2.3 Carboxylatverbrückte Tetraederkomplexe	47
2.3.1 Formiatbrückeneinrichtung mit Sauerstoffnucleophilen	48
2.3.2 Photochemisch initiierte Verbrückungen aus η ¹ -gebundenen Carboxylatliganden	54
2.4 Chiroptische Eigenschaften dargestellter Clusterkomplexe	61
2.5 Photochemische Einrichtung von Brückenliganden	65
2.5.1 Halogenidoliganden	67
2.5.2 Carbamoylliganden	72
2.5.2.1 Re ₂ (μ ₃ -H)(AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(μ-Pht)(CO) ₆	72
2.5.2.2 Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(μ-Pht)(CO) ₆	74
2.6 Hg-Komplexfragmente zur heterometallischen Modifizierung	77
2.6.1 Re ₂ (HgMoCp(CO) ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₈	79
2.6.2 Re ₂ (AuPPh ₃)(HgMoCp(CO) ₃)(μ-PCy ₂)(μ-C(Bu)O)(CO) ₆	82

3 EXPERIMENTELLER TEIL	86
3.1 Umsetzungen mit $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$	88
3.1.1 Komplexe mit Acylbrückenliganden	89
3.1.1.1 Mechanistische Untersuchungen an Precursorkomplexen	89
3.1.1.2 $\text{Re}_2(\text{HgL})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ (L = PPh ₂ Men, DPPE)	93
3.1.1.3 Komplexe mit Acylbrücken des Typs $(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})$ (R = Pyr und Pyr*)	94
3.1.2 Carboxylatverbrückte Komplexe	97
3.1.2.1 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_6$ -Synthesen mit Alkoxiden.	97
3.1.2.2 Synthesen von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$ mittels	102
3.1.2.2 photochemisch initiiertes Carboxylatverbrückungen	102
3.1.2.3 $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6]$ (R = H, Me, Ph)	
und $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$ (R = Me, Ph)	105
3.1.3 Rheniumkoordinierte Halogenidoliganden	107
3.1.3.1 Terminale Halogenidoliganden	107
3.1.3.2 Halogenidoverbrückte Komplexe	108
3.1.4 Carbamoylverbrückte Komplexe	109
3.1.5 Einführung des Metallkomplexfragmentes $[\text{HgMoCp}(\text{CO})_3]$	112
3.1.5.1 Metallaustauschversuche	112
3.1.5.2 $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$	112
3.1.5.3 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMocp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$	112
3.2 Clusterexpansionen ausgehend von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$	114
3.2.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$	114
3.2.2 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ (R = Ph, Cy)	114
3.2.3 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$, (R = Ph, Cy, (o-Tol))	116
3.2.3.1 Synthese und Eigenschaften	116
3.2.3.2 Kinetik der Gerüstisomerisierung von	
$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$	118
3.2.4 Acyl-dimethylphosphidoverbrückte Hydridocusterkomplexe	120
3.2.5 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_6$	121

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	123
5 ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	127
6 LITERATURVERZEICHNIS	129

1 Einleitung und Zielsetzung

Chirale Gegenstände sind weder durch Translation noch Rotation mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen [1]. Die theoretische Betrachtung dieses Phänomens führte zu folgender exakter Definition: Das hinreichende Kriterium für das Auftreten von Chiralität ist das Fehlen einer Drehspiegelachse in der zu betrachtenden Symmetriegruppe [2]. Generell ist Chiralität nach verschiedenen Arten zu klassifizieren. Die bekanntesten darunter sind die zentrale, axiale und planare Chiralität [3].

Auf chemischem Gebiet wurde die Chiralität zuerst an organischen Molekülen gefunden. Im Jahre 1874 entdeckten van't Hoff und le Bel unabhängig voneinander, daß alle bis dahin bekannten, optisch aktiven organischen Verbindungen mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthielten. Daraus folgerte van't Hoff, eine tetraedrische Umgebung des Kohlenstoffatoms bei Bindung an vier Substituenten. Während derartige zentrale Chiralität in der organischen Chemie der häufigste anzutreffende Fall ist, stellen Beispiele wie Allenderivate als Vertreter axialer Chiralität, oder planar chirale Moleküle wie substituierte Paracyclophane, eher Ausnahmen dar. Die Verhältnisse stellen sich auf dem Gebiet der anorganischen Chemie aufgrund komplexerer Strukturen und häufig höherer Konnektivitäten von Metallatomen anders dar. Der erste anorganische Komplex, dessen Racemat 1911 von A. Werner gespalten wurde, ist ein Beispiel für die spezielle Art helicaler Chiralität [4]. Dabei handelte es sich um stabile Cobalt(III)-Komplexe mit oktaedrischen Koordinationssphären. Solche Komplexgeometrien sind auch der Regelfall untersuchter Zweikernkomplexe des Rheniums in der vorliegenden Arbeit. Ihre Ligandenhülle wird beherrschend durch Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen, insbesondere mit Carbonylliganden geprägt, so daß derartige Dirheniumkomplexe der Verbindungsklasse der Metallorganyle angehören.

Erste umfangreiche Studien an Übergangsmetallcarbonylen wurden in den 30er und 40er Jahren dieses Jahrhunderts von W. Hieber [5] durchgeführt. Die Entdeckung der Carben- und Carbinkomplexe durch E.O. Fischer [6], sowie die Aufklärung der Bindungsverhältnisse im Ferrocen gleichfalls durch Fischer und G. Wilkinson (Nobelpreis 1973) [7], waren Meilensteine der Forschungsrichtung Organometallchemie. In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich dieses Feld zum mit am meisten bearbeiteten Forschungsgebiet in der anorganischen- und wohl auch organischen Chemie entwickelt.

Dies ist auf die immensen Variationsmöglichkeiten zur Einrichtung verschiedener Bindungstypen organischer Reste, die Funktionalisierung solcher Gruppen und die Dominanz der Metalle im Periodensystem der Elemente zurückzuführen. Die Komplekkatalyse mit Übergangsmetallorganylanen bildet die Brücke zur industriellen Relevanz dieser Verbindungsklasse. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei auch der Anwendung chiraler oder chiral substituierter Organometallverbindungen. Der Arbeitskreis von Brunner stellte den ersten metallorganischen optisch aktiven Tetraederkomplex dar [8]. Diese Präparation löste intensive Bemühungen zur Synthese katalytisch wirksamer, chiraler Organometallkomplexverbindungen aus. Vor allem die späten, elektronenreichen Übergangsmetalle Ru, Rh, Ni, Pd oder Pt spielen in der Komplekkatalyse eine entscheidende Rolle [9]. Sie werden überwiegend in asymmetrischen Hydrierungsprozessen von prochiralen Substraten genutzt. Der Einsatz von Metallclusterkomplexen für die Katalyse sollte die Effektivität von Reaktionsschritten zur Produktbildung durch kooperative Effekte mehrerer Metallzentren erhöhen, weshalb derzeit Anwendungen für Clusterkatalysatoren studiert werden [10].

Die Darstellung optisch aktiver Metallclusterkomplexe gelang zuerst Vahrenkamp mit den Verbindungen $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoMCp}(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [11]. In derartigen tetraedrisch aufgebauten Verbindungen ist das vorhandene Chiralitätszentrum von keinem Atom besetzt. Dabei sichern sehr hohe gemessene Werte der optischen Rotation von bis zu 40000° solchen Komplexen besonderes Interesse [12], weil im Falle einer Eignung als Homogenkatalysatoren hohe optische Induktionen zu erwarten sind [13]. Zwei Faktoren machen die Gewinnung optisch aktiver Metallclusterkomplexe zur präparativen Herausforderung. Einerseits erschwert die sphärische Gestalt der Clustermoleküle eine Trennung mittels chromatographischer Methoden, andererseits sind Metallatomcluster dynamische Moleküle, die bei fluxionalem [14] Verhalten Racemisierungen unterliegen können [15]. Daher kommt der Unterdrückung von dynamischen Prozessen herausragende Bedeutung zu. Demzufolge wird eine Anwendung von chiralen Clusterkatalysatoren davon abhängig sein, ob es gelingt, entsprechende Clusterkomplexverbindungen von hoher Rigidität und in hinreichenden Ausbeuten zu synthetisieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Synthesen und Methoden für Trennungen gerüstchiraler Metallclusterkomplexe ausgehend von Strukturtypen des bisherigen Kenntnisstandes. Dabei galt es, ganz allgemein, eine ausgedehnte Variations-

breite für die Auswahl der Metalle einerseits und potentielle Depots für chirale Auxiliare andererseits zu berücksichtigen. Als Synthon für diese Optionen waren mehrfach funktionalisierte Zweikernkomplexe geeignet, um über einen schrittweisen Aufbau, heteronukleare Metallgerüste zu gewinnen [16]. Dem Syntheseaspekt widmeten sich im Arbeitskreis von H.-J. Haupt erstmals M. Schwefer [17, 18] und H. Egold [19] systematische Untersuchungen. In letztgenannter Arbeit spielte der C_1 -symmetrische, terminal substituierte Metalltetrahedrantyp $Re_2(AuPPh_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7X$ ($X = \eta^1$ -Ligand) die zentrale Rolle.

Demgegenüber liegt in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf zweifach ligandverbrückten Clusterkomplexen, welche eine höhere Rigidität des Metallgerüsts gegenüber Racemisierungen gewährleisten sollten. Als Ausgangspunkt dienten zu diesem Zweck gleichfalls Tetraederanbindungen explizit vom Strukturtyp $Re_2M^aM^b(\mu-PCy_2)(\mu-L)(CO)_6$ ($L = \text{Acyl, Formiat; } M^a, M^b = \text{Münzmetallkomplexfragmente}$). Das Erreichen des genannten Ziels erforderte die Bereitstellung von diastereomer modifizierbaren Precursor-komplexen, was eine möglichst genaue Aufklärung der zugehörigen Bildungsmechanismen der genannten Metallclusterkomplexe nahelegte. Der Prüfung von Zwischenstufen auf ihre Isolierbarkeit kam dabei entscheidende Bedeutung zu, weil auch sie zur Diastereomerentrennung herangezogen werden können.

Weiterhin wurde die Ausweitung des genannten Metalltetrahedrantyps auf andere Brückenliganden zur Bewerkstelligung umfangreicherer chiraler Derivatisierungsmöglichkeiten angestrebt. In Konkurrenz zu bisherigen reinen Münzmetallkombinationen für M^a/M^b im genannten Verbindungstyp interessierte weiterhin die Erweiterung durch ein Gruppe 12-Element um eine Erhöhung der Regioselektivität für den Einbau der Metalle zu erreichen.

2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Ausgangspunkt: Ligandverbrückungen in Metalltetrahedranen

Das Konzept zum systematischen Aufbau kleiner, heteronuklearer Metallclusterkomplexe, ist im Arbeitskreis Haupt auf die mehrfachfunktionalisierten Zweikernkomplexe $M_2(\mu-H)(\mu-PR_2)(CO)_8$ ($M = Mn, Re$) als Ausgangsverbindungen für Clusterexpansionsreaktionen [16-19] gegründet. Als vornehmlich für Darstellungen gerüstchiraler Metalltetrahedrane kristallisierten sich bisher zwei Stammsysteme heraus. Zum einen, der monophosphido-verbrückte, C_1 -symmetrische Clusterkomplextyp $Re_2M^aM^b(\mu-PCy_2)(CO)_7X$ ($M^a, M^b =$ Münzmetallfragmente; $X =$ Halogenid, Alkyl) und zweitens Verbindungen der Formel $Re_2M^aM^b(\mu-PCy_2)(\mu-C(R)O)(CO)_6$, die neben einer μ -P-Funktion eine Verbrückung durch einen Acylliganden aufweisen. Beide waren aus dem genannten Edukt mit $M = Re, R = Ph, Cy$ durch nucleophile Carbonylangriffe und anschließende sogenannte Redoxkondensationen mit Münzmetallelektrophilen zu erhalten. Eine Reihe von optisch aktiven Metalltetrahedranen des erstgenannten Typs wurden von Egold dargestellt und chiroptische Eigenschaften im Fall von $X =$ Camphanat untersucht [19].

2.2 Acyl-phosphidoverbrückte Komplexe

Von den zuvor genannten Verbindungen, steht in dieser Arbeit der zweifach ligandverbrückte Tetrahedrantyp im Mittelpunkt. Zunächst wurde dafür an den bekannten acylverbrückten Clusterkomplexen festgehalten, bevor eine Variation dieses Strukturtyps durch andere Brückenliganden erfolgte.

Für das Vorhaben der Gewinnung eines enantiomerenreinen Metallclusterkomplexes, ist prinzipiell die Aufklärung von Struktur und Reaktivität der Precursorverbindung, genauso wie der Produktkomplexe unerlässlich, weil davon entscheidend die Wahl der Trennmethode abhängt. Als solche bieten sich an:

I. Die Racematspaltung von enantiomeren Clusterkomplexen, entweder durch Kristallisation, oder durch Chromatographie unter Verwendung chiraler modifizierter Phasen [20]. Da die Metalltetrahedran-Clusterkomplexe eine ausgedehnte, nahezu sphärische Ligandhülle aufweisen, scheint dabei der chromatographische Weg a priori wenig erfolgversprechend zu sein.

II. Generierung und Trennung von diastereomeren Precursorkomplexen nach Derivatisierung mit chiralen Auxiliaren, aus denen die Zielclusterkomplexe ohne eine Gerüst-racemisierung durch Aggregation mit weiteren Metallkomplexfragmenten zugänglich sind. Bekanntlich bildet sich bei Verwendung eines enantiomerenreinen Auxiliars aus einem racemischen Ausgangskomplex ein Diastereomerenpaar. Seine Separation wäre auch hier durch Kristallisation oder Chromatographie zu bewerkstelligen. Für letztgenannte Methode wären bei ausreichender physikalischer Unterschiedlichkeit der Isomere keine chiralen Trennphasen erforderlich. Um schließlich auf diesem Weg zu den enantiomerenreinen, optisch aktiven Verbindungen zu gelangen, muß das Auxiliar entweder im Zuge der Clustervervollständigung, oder aus dem erhaltenen Zielcluster abgespalten werden. Alternativ besteht noch die Möglichkeit der Zerstörung der Stereozentren in den koordinierten Hilfsgruppen.

III.: Chirale Modifizierung der Zielclusterkomplexe zur Trennung der Diastereomeren, wobei Trennproblematik und Aufgabe der Auxiliarentfernung der Beschreibung unter Punkt II entsprechen.

2.2.1 Teilschritte des Bildungsmechanismus

Bisher wurden Intermediate der Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit einer zweifachmolaren Stoffmenge BuLi oder PhLi in THF-Lösung, auf spektroskopischem Wege identifiziert. Weiterhin war als Precursor für einen acylverbrückten Metallclusterkomplex eine dianionische Spezies gefordert worden. Schließlich eröffnete eine spezielle Reaktivität dieser Zwischenstufe den Zugang zu $\mu_3\text{-H}$ verkappten Clusterkomplexverbindungen [18].

Weiterführende, ergänzende Untersuchungen aufbauend auf diesen Kenntnisstand wurden unter folgenden Fragestellungen vorgenommen: Zunächst interessierte eine genauere Charakterisierung des Dianionenkomplexes hinsichtlich seiner Struktur und Reaktivität. Auf diesem Wege sollte erkannt werden, ob einerseits eine Einführung chiraler Auxiliare, und andererseits eine Konzeption für andere Ligandverbrückungen möglich sei. Weiterhin sollten alle auftretenden Intermediate und Produkte auf ihre Isolierbarkeit hin geprüft werden, um für Diastereomerentrennungen geeignete Reaktionsschritte auffindig zu machen.

Im einzelnen galt es nun für das aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ und zwei Äquivalenten LiR entstehende Dianion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{R})\text{O})_2(\text{CO})_6]^{2-}$ (s. Abbildung 2-1), den

direkten spektroskopischen Nachweis für die η^1 -Acylgruppierungen zu erbringen. Außerdem war unter Berücksichtigung bekannter nucleophiler Carbonylgriffe am diphosphidoverbrückten Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$ zu bestimmen, ob bevorzugt cis- oder trans- Isomere entstehen [21]. Dafür bot sich ein $\nu(\text{CO})$ -IR-spektroskopischer Vergleich mit diesem Reaktionssystem an, weil die Symmetrie der Carbonylliganden zweifellos in beiden Verbindungstypen sterisch unbeeinflusst von der Art der koplanar angeordneten Verbrückungen ist.

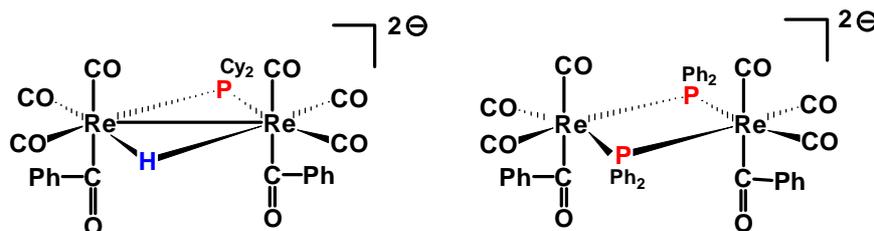


Abbildung 2-1: Vergleich von Hydrido-phosphido und Diphosphidoverbrücktem System

Es erfolgte die Messung von IR-Lösungsspektren des sehr reaktiven Dianions unter Sicherstellung von Luftausschluß durch Argonschutzgas. Auf diese Weise konnten Spektren erhalten werden, welche ausschließlich die Bandenlagen dieser Spezies aufwiesen. Die gesuchten Schwingungsbanden der beiden Acylgruppen wurden bei 1541 cm^{-1} ($\text{R} = \text{Bu}$) und 1514 cm^{-1} ($\text{R} = \text{Ph}$) aufgefunden. Zu Vergleichszwecken seien die Absorptionsbanden der Mono- und Diacylderivate von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_7]$ bei 1541 cm^{-1} ($\text{R} = \text{Bu}$); 1510 cm^{-1} ($\text{R} = \text{Ph}$) [19]; und für $\text{Li}_2[(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}(\text{R})\text{O})_2(\text{CO})_6]$ bei 1540 ($\text{R} = \text{Ph}$, cis) 1556 , 1531 ($\text{R} = \text{Bu}$, trans) genannt [21].

Zur Aufklärung der cis / trans-Isomerie folgt aus diesem Meßergebnis, daß nur eines der beiden denkbaren Isomeren vorliegt, was durch jeweils ein einziges ^{31}P -NMR-Signal für die butyl- bzw. phenylsubstituierte Spezies untermauert wurde. Nach Vergleich der IR-Daten analoger $\nu(\text{CO})$ -Banden der CO-Liganden mit den zweifach acylierten Diphosphidderivaten $[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{C}(\text{R})\text{O})_2(\text{CO})_6]^2$ $\text{R} = \text{Bu}$, Ph , Me , handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Isomer mit cis-Anordnung der Acylliganden. Dafür sprechen sowohl gleiche Anzahl und Lagen der Banden als auch ihre Intensitätsabfolge. Die bevorzugte Entstehung dieser Isomeren wäre kinetisch bedingt. Präparative Bemühungen die Dianionen über Carbenderivatbildungen (Fischer-Carben-komplextyp) zu isolieren, schlugen fehl, weil die Hydridoacylderivate wesentlich labiler als die Diphosphido-Brückenderivate sind [22]. Erwähnenswert in diesem Zusammen-

hang ist, daß zumindest eine solche spektroskopische Identifizierung im Falle des Moncarbenderivats $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph})$ gelang [23]. In Analogie dazu wurden harte Alkylierungsreagenzien (OEt_3BF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OEt}$, ClSiMe_3) eingesetzt, um ein entsprechendes Umsetzungsergebnis mit dem Dianion zu erzielen. Diese ^{31}P -NMR-spektroskopisch begleiteten Untersuchungen ergaben jedoch überwiegend unspezifische Zerfallsreaktionen. Die einzige Konkurrenzreaktion größeren Umfangs war in all diesen Umsetzungen die Bildung des acylverbrückten Komplexanions $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6]$ ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$).

Weitere Experimente galten daher dieser Acylbrückenbildung aus dem Diacyldianion heraus. Bisher waren dabei keine Spaltprodukte (formale Abgangsgruppe $[\text{RCO}]$) gefunden worden. Um eine Aufklärung dieses Reaktionsverhaltens zu erreichen, wurden als mögliche einflußnehmende Faktoren auf den Ligandbrückenschlag die Gegenwart von Wasser (Hydrolyse mit Feuchtigkeitsspuren) und Luftsauerstoff (Oxidationsprozeß) untersucht. Dazu wurden THF-Lösungen der Diacyldianionen ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$), mit einer etwa fünfmal molarer Menge entgastem, hochreinem Wasser versetzt, wodurch sich IR-spektroskopisch die quantitative Bildung des acylverbrückten Anions (charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1977 cm^{-1}) beobachten ließ (vgl. Abbildung 2-2 (iii)). Gleichzeitig traten jetzt die charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Banden von Benz- (1704 cm^{-1}) bzw. Valerianaldehyd (1725 cm^{-1}) auf. Die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren als Protonenspender ist demnach essentiell für die Abspaltung der genannten Aldehyde. Zur genauen Interpretation des mechanistischen Reaktionsablaufs wurde sowohl der Umfang der Aldehydabspaltung, als auch die Herkunft des Aldehydprotons aufgeklärt.

Die erste Aufgabe wurde durch eine Quantifizierung des freigesetzten Aldehyds mittels einer GC-MS-Kopplung gelöst. Aufgrund der guten MS-Detektierbarkeit von Benzaldehyd wurden zu diesem Zweck ausschließlich die phenyl-acylsubstituierten Clusteranionen herangezogen. Als Referenz wurde eine THF-Aldehydlösung vermessen, die äquimolar zum Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ der Reaktionsansätze war. Darüberhinaus erfolgte die Bestimmung des Aldehyds, der bei den Redoxkondensationen des Mono- und des Diacylanions mit ClAuPPh_3 abgespalten wurde [18, 19]. Insbesondere bildete sich bei Umsetzung des Dianions mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 das Metallatetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6$ unter Freisetzung von Benzaldehyd. Um Meßfehler zu minimieren, wurde ein aliquoter Teil ($1\text{ }\mu\text{L}$) direkt aus der Reaktionslösung analysiert. Die Quantifizierung des Benzaldehyds erfolgte anhand der gemessenen MS-Ionenrate. Anschließend wurde das gebildete Metallatetrahedran durch PSC-

Aufarbeitung zu 85 % isoliert. 15 % des Dianions reagierten demnach unselektiv. Im Falle des Monoanions $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Ph})\text{O})]$ wurde entsprechend verfahren und der Clusterkomplex $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ in 94% Ausbeute erhalten. Damit reagierten hier 6% des Anions unselektiv. Die Tetrahedranbildung war also in beiden Fällen der beherrschende Reaktionsprozeß. Die gefundenen Mengen abgespaltenen Benzaldehyds relativ zur äquimolaren Referenzprobe korrelierten jeweils gut mit dem Umfang der Clusterentstehung, was in folgender Tabelle ersichtlich ist:

Tabelle 2-1: GC-MS-Quantifizierung von Benzaldehyd

Probe (Metallclusterprodukt)	Ausbeute	I (PhCHO) / 10^6
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6$	PSC: 85 %	8,1
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$	PSC: 94 %	10,4
$[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6]$	^{31}P -NMR: 100 %	6,3
Referenz (äquimolar bezügl. Edukt)		9,9

Andere Verhältnisse wurden beim Acylbrückenschlag im Dianion gefunden, der durch Luftoxidation initiiert war. Dieser Schritt verlief gemäß ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantitativ. Die GC-MS-Bestimmung des in Gegenwart von Wasser freigesetzten Benzaldehyds ergab folgendes: Es wurden 64 % (relativ zur Referenzlösung) Benzaldehyd freigesetzt. Die Selektivität für seine Entstehung war hier also geringer als bei den Metallierungsreaktionen. Außerdem trat, als Hinweis auf eine bisher nicht gedeutete Nebenreaktion, eine kleine Stoffmenge Biphenyl auf.

Die Herkunft des Aldehydprotons wurde IR-spektroskopisch durch Deuterierungsexperimente aufgeklärt (vgl. Abbildung 2-2): Wiederum erfolgte zuerst die Untersuchung der Redoxkondensation des Mono- und des Diacylanions mit 2 Äquivalenten ClAuPPh_3 . Nach dem Einsatz von deuteriertem $\text{Re}_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$, trat in beiden Fällen als Spaltprodukt allein der deuterierte Benzaldehyd auf (ii), welcher an seiner $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbande bei 1689 cm^{-1} identifiziert wurde [24]. Dadurch konnte die bisher postulierte Insertion des Hydrido-Wasserstoffs in die Re-C Bindung der Acylgruppierungen erstmals bewiesen werden. Eine andere Reaktivität ergab sich aber bei der Entstehung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6]$. In zwei getrennten Experimenten wurde einmal zur deuterierten Dianionenstufe $[\text{Re}_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6]^2 \text{H}_2\text{O}$, und in umgekehrter Weise, zur analogen $\mu\text{-H}$ Spezies D_2O

Als Alternative zur Einrichtung des verbrückenden Acylliganden legten diese Schlußfolgerungen die primäre Schaffung einer Koordinationslücke im Eduktkomplex, mit anschließendem nucleophilem Carbonylgriff nahe (v). Zur Unterstützung dieser Hypothese wurde aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mittels TMNO ein Carbonylligand oxidativ entfernt und das Zwischenprodukt mit PhLi bei -100°C umgesetzt. Sofort bei tiefer Temperatur entnommene Probelösung, zeigte in IR-spektroskopischer Messung die erwartete Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6]$ an. Diese war sowohl selektiv als auch quantitativ.

Diese Reaktionsführung zur Generierung acylverbrückter Zweikernkomplexe ist bei den später beschriebenen Angriffen mit Stickstoff- und Sauerstoffnucleophilen, die relativ zu Alkyl- oder Aryllithium, schwächere Reagenzien sind, von Bedeutung (Kap. 2.2.4 und 2.3.1).

In weiterführenden Versuchen wurde der Frage nachgegangen, inwieweit die Selektivität des Acylbrückenschlages von der Art des Restes R an der Acylgruppe abhängt. Hierzu wurde die Bildung von phenyl- und butyl- substituierten Acylbrückenkomplexen nach der Darstellung des gemischten Diacyldianions $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Bu)O})\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6]^{2-}$ untersucht. Für diese Synthese wurden nacheinander einfachmolare Stoffmengen PhLi und BuLi zum nucleophilen Carbonylgriff auf $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in THF-Lösung eingesetzt. Um einen selektiven Erst- und einen vollständigen Zweitangriff zu gewährleisten wurde die Reaktionslösung beim Erstangriff auf -100°C abgekühlt und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Der Zweitangriff erfolgte dann nach erneutem Abkühlen auf -60°C und BuLi-Zugabe bei der nachfolgenden Erwärmung auf Raumtemperatur. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte als intensivitätsstärkstes Resonanzsignal $\delta = 50,3$, welches zwischen denen der rein butyl- und phenylsubstituierten Diacyldianionen lag. Zusammen mit dem charakteristischen IR-Spektrum und einer ^1H -NMR-Resonanz bei $\delta = -14,2$ für das hydridische Proton, war die Identität der Zielverbindung gesichert. Zur Initiierung des Acylbrückenschlages wurde nun sowohl die Aurierungsreaktion mit ClAuPPh_3 , als auch die Oxidation durch Luftsauerstoff durchgeführt.

Die letztgenannte Reaktion war dabei erwartungsgemäß unselektiver und lieferte im hydrido-phosphido-acylverbrückten Komplex ein Verhältnis ($\mu\text{-C(Ph)O}$) zu ($\mu\text{-C(Bu)O}$)-Verbrückung von etwa 3:1 (Integration des ^{31}P -NMR-Phosphidosignals).

Demgegenüber wurde im Metalltetrahedran nahezu ausschließlich die phenylsubstituierte Acylbrücke erhalten. Der Bruch der Re-C-Bindung am Butyl-Acylrest erfolgt also leichter. Eine Interpretation dieses Sachverhalts unterbleibt hier, weil eine Aussage zur thermodynamischen Stabilität von Produkt- und Spaltprodukt in Verbindung mit möglichen kinetischen Einflüssen anhand der vorhandenen Beobachtungen nicht zu treffen ist.

Die erhaltenen Anionen des Typs $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]$ (R = Bu, Ph) konnten als stabile PPh_4 -Salze aus wässrigen Methanollösungen ausgefällt werden. Damit ist dieser C_1 -symmetrische Clusteranionentyp prinzipiell für Diastereomeren-trennungen geeignet. Im Falle von R = Bu gelang die Zucht von zur Röntgenstruktur-analyse geeigneten Einkristallen.

Molekülstruktur von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$

Die Titelverbindung kristallisierte bei 5°C aus CHCl_3 in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Form farbloser Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse ergab eine monokline Elementarzelle, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $Z = 4$. Die Gitterparameter sind: $a = 13.869(4) \text{ \AA}$, $b = 14.945(3) \text{ \AA}$, $c = 22.363(6)$, $\beta = 91.29(2)^\circ$. Tab. 2-2 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Abbildung 2-3 illustriert die Molekülstruktur des Anions einschließlich Atomnummerierung.

Tab. 2-2: Bindungslängen und -winkel in $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3,027(2)	Re1-Re2-P1	51.5(2)
Re1-P1	2.436(9)	Re2-Re1-P1	52.0(2)
Re2-P1	2.451(6)	Re1-P1-Re2	76.5(2)
Re2-C7	2.15(2)	P1-Re1-O7	82.9(6)
C7-O7	1.25(3)	Re2-C7-O7	118(2)
C7-C8	1.53(4)	C8-C7-O7	120(2)

Das zentrale Element im Anion ist eine Dirheniumeinheit, welche durch einen Dicyclohexylphosphido- und einen Acylliganden verbrückt wird. Zusammen mit einem röntgenstrukturanalytisch nicht gefundenen hydridischen Proton ($\delta\text{-}^1\text{H-NMR} = -10.3$) ist die Metall-Metallbindung somit Y-förmig von Brückenliganden umgeben. Weiterhin koordiniert jedes Metallatom drei facial angeordnete Carbonylliganden in einer verzerrt ok-

taedrischen Ligandensphäre. Der Re1-Re2 Bindungsabstand im Anion ist mit 3.027(2) Å gegenüber dem neutralen Metalltetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6$ mit 3.122(2) Å verkürzt, und folglich der Bindungswinkel Re1-P1-Re2 mit 76.5(2)° spitzer als in der genannten Vergleichsverbindung (79.3(2)°). Diese Effekte sind auf die Wirkung der $\mu\text{-H}$ -Verbrückung zurückzuführen. Der Bindungswinkel C8-C7-O7 von 120(2)° belegt die sp^2 -Hybridisierung des C7-Kohlenstoffatoms. Die Bindungslänge O7-C7 entspricht mit 1.25(3) Å einer Doppelbindung, wie sie z.B. auch in $\text{Re}(\text{CO})_4\eta^1\text{-}(\text{OC}(\text{OCCH})[\text{C}(\text{NHPr}_i)(\text{NHPh})])$ mit 1.238(15) Å vorliegt [25].

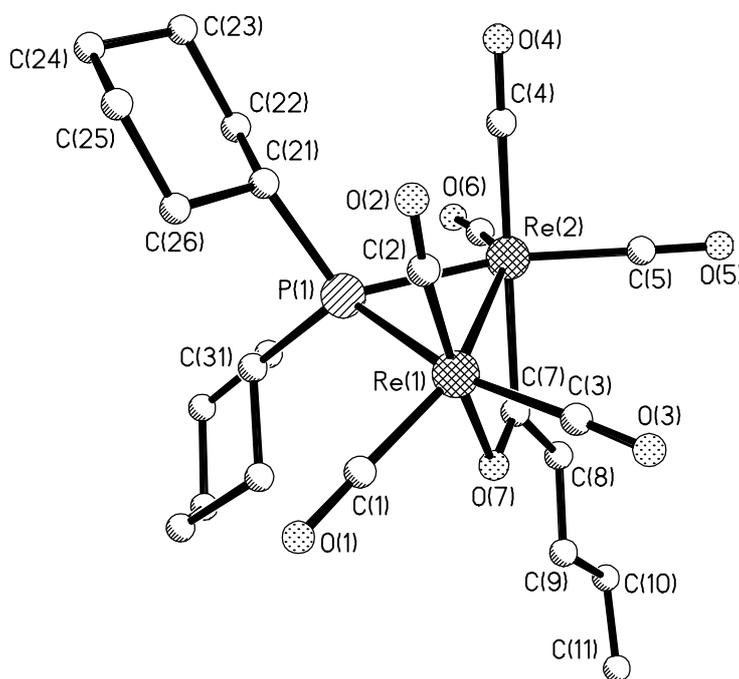


Abbildung 2-3 Molekülstruktur von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$

Aus Redoxkondensationen der Komplexe $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6]$ mit ClAuPPh_3 in Solventien schwacher Koordinationsfähigkeit gingen chromatographierbare μ_3 -Hydrido-Goldclusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$ hervor. Solche Verbindungen sind für spätere chirale Modifizierungen wegen ihrer isoliert auftretenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale von $\mu_3\text{-H}$ -Protonen besonders zur spektroskopischen Unterscheidung von Diastereomeren geeignet. Der genannte Strukturtyp wurde für $\text{R} = \text{Ph}$ in einer Ausbeute von 74 % dargestellt und IR- ^{31}P - sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert (δ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) = -8,5 (d, $^2\text{J}(\text{HP}) = 57$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$).

Da die Rigidität der Metallclusterkomplexe für die Blockade einer Racemisierung entscheidend ist, wurden nachfolgend Experimente zur chemischen Beständigkeit der vorhandenen Brückenliganden in den besprochenen Zweikernkomplexen vorgenommen. Solche Versuche empfahlen sich auch im Rahmen der Zielsetzung enantiomerenreine Cluster durch Abspaltung des chiralen Auxiliars zu gewinnen. Diesbezüglich ergab $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ nach der Zugabe weiterer nucleophiler Reagenzien wie *t*-BuLi oder BuLi, auch unter drastischen Reaktionsbedingungen (BuLi/TMEDA in mehrfachem Überschuß und Erwärmung) keine Reaktion. Auch eine denkbare Deprotonierung war dabei nicht zu beobachten (vgl. Kap. 2.3.2). Zur Erklärung ist einerseits die geringe Reaktionsbereitschaft der in Rückbindungen beanspruchten facialen Carbonylliganden (C_{3v}), andererseits die günstige Verteilung der negativen Ladung im Anion durch Mesomerie der Acylbrücke anzuführen.

Zum elektrophilen Angriff auf die Brückenkopfatome wurde, wegen der sterischen Abschirmung durch das Clustergerüst einerseits und die organischen Reste andererseits, das Proton gewählt [26]. Zunächst ergab dessen äquimolarer Einsatz mit Hilfe einer eingestellten Lösung trockenen Chlorwasserstoffs in THF bei ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle keine Umsetzung. Durch die Zugabe überschüssiger Mengen von THF/HCl-Lösung konnte dann, in mechanistisch nicht näher untersuchten Umsetzungen, die Öffnung beider, der Acyl- und Phosphidoligandbrücke an der Entstehung der Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PHCy}_2)_2(\text{CO})_6$ nachgewiesen werden. Dessen Struktur wurde u.a. röntgenographisch [27] abgesichert.

Als weitere potentielle Zwischenstufen zur Trennung von Diastereomeren verblieben die trinuklearen, anionischen Vorläuferkomplexe vom Typ $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OC}(\text{R})\text{O}$) und $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6]$ [17, 23]. Deshalb wurden die verbrückten Clusteranionen mit $\text{X} = (\text{C}(\text{Bu})\text{O})$ und $(\text{C}(\text{Ph})\text{O})$ in bekannter Weise durch Umsetzung der Diacyldianionen mit einem Äquivalent ClAuPPh_3 generiert und dann aus methanolischen Lösungen als NPP, PPh_4 und NEt_4 -Salze nach Fällung isoliert. Versuche, Kristallisationen herbeizuführen, scheiterten jedoch, weil sich diese Verbindungen leicht in Metalltetrahedrane und Zerfallsprodukte umwandelten. Genau so wurde diese Eigenschaft bei den terminal am Rhenium substituierten Anionen [28] und bei den später im Text beschriebenen anderen $\mu\text{-X}$ -Brückenliganden gefunden. Die Bildung der Metalltetrahedrane aus diesen Zwischenstufen wird wahrscheinlich durch den aurophilen Effekt begünstigt [29]. Dafür spricht auch, daß als erstes und bisher einziges Beispiel für die Intermediate dieser Art $\text{NPP}[\text{Re}_2(\text{HgCF}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ einer

röntgenstrukturanalytischen Untersuchung zugänglich gemacht werden konnte. Seine Darstellung gelang durch äquimolare Umsetzung des Monoacylanions $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7]$ mit ClHgCF_3 in THF-Lösung.

Molekülstruktur von $\text{NPP}[\text{Re}_2(\text{HgCF}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Blaßgelbe Einkristalle der genannten Verbindung wurden aus CHCl_3 -Lösungen nach Eindiffundieren von n-Pentan bei 5°C erhalten. Die triklone Elementarzelle, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit den Gitterparametern $a = 10.848(3) \text{ \AA}$, $b = 13.968(2) \text{ \AA}$, $c = 20.342(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.47(2)^\circ$, $\beta = 98.09(2)^\circ$, $\gamma = 94.27(2)^\circ$ enthält zwei Formeleinheiten. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse sind in Abbildung 2-4 der Molekülaufbau einschließlich der Atomnummerierung und in Tab. 2-3 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung angegeben.

Tab. 2-3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Re}_2(\text{HgCF}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Bindungslängen / \AA		Bindungswinkel / $^\circ$	
Re1-Re2	3.267(1)	Re1-Re2-Hg1	54.2(1)
Re1-Hg1	2.7942(10)	Re1-Hg1-Re2	71.53(3)
Re2-Hg1	2.7960(12)	Re2-Re1-Hg1	54.3(1)
Re1-Cl1	2.514(4)	Re2-Re1-Cl1	88.8(1)
Re1-P1	2.433(4)	Re2-P1-Re1	83.53(11)
Re2-P1	2.471(4)	Cl1-Re1-Hg1	80.12(11)
Hg1-C8	2.14(2)	P1-Re1-Cl1	89.70(13)

Das zentrale Fragment der Struktur ist eine triangulare Anordnung von zwei Rheniumatomen und einem Quecksilberatom. In der aufgespannten Ebene befindet sich transständig zum Hg-Atom eine Dicyclohexylphosphidobridge. Außerdem wird eines der Rheniumatome durch vier Carbonylliganden (lokale Symmetrie: C_{2v}), das andere durch drei faciale Carbonyl- sowie einen Chloroliganden koordiniert. Der Chloroligand ist senkrecht (Bindungswinkel $\text{P1-Re1-Cl1} = 89.70(13) \text{ \AA}$) zur Ebene Re_2P angeordnet und bewirkt die C_1 -Symmetrie des Moleküls. Das Hg-Atom ist durch die Re-Atome und einen CF_3 -Liganden dreifach koordiniert. Der Re1-Cl1 Abstand mit $2.514(4) \text{ \AA}$ entspricht gefundenen Abständen in $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ von $2.536(2) \text{ \AA}$ (s.u) oder in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ mit $2.546(7)$ [18]. Die, im Rahmen der Standardabweichungen, gleichen Re-Hg Abstände $2.7942(10)$ und $2.7960(12)$ sind typisch für Re-Hg

Einfachbindungen in solchen triangularen Clustern [30]. Als Folge des Hg-gebundenen stark elektronenziehenden σ -CF₃-Liganden, sind diese Bindungen deutlich länger als in Re₂(HgPPh₃)(μ -PCy₂)(CO)₇Cl (2.770(1) Å und 2.786(1) Å [31]).

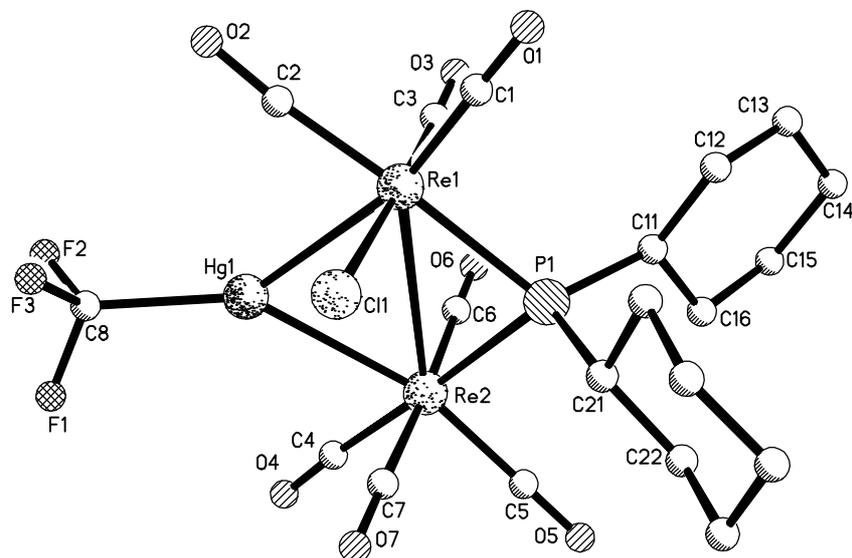


Abbildung 2-4: Molekülstruktur von [Re₂(HgCF₃)(μ -PCy₂)(CO)₇Cl]

2.2.2 Konzeption zur Trennung von C₁-symmetrischen Clusterkomplexen

In den zuvor besprochenen Clusterkomplexen der Typen [Re₂(AuPR^a₃)_n(μ -PCy₂)(μ -C(R^b)O)(CO)₆]⁽²⁻ⁿ⁾ (n = 1, 2) und [Re₂(AuPPh₃)_n(μ -H)(μ -C(R^b)O)(CO)₆]⁽¹⁻ⁿ⁾ (n = 0, 1) verursacht erst der unsymmetrisch verbrückende Acylligand eine Differenzierbarkeit der beiden Rheniumatome. Aus diesem Grunde wurden solche C₁-symmetrischen Komplexe als gerüstchiral bezeichnet [18].

Aus struktureller Sicht unterscheiden sich die gerüstchiralen Metallatetraedrane des Typs Re₂(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(CO)₇X und des acylverbrückten Typs in erster Linie durch folgende Gegebenheiten: Während beim am Rhenium terminal substituierten Metalltetraeder der Dihedralwinkel der beiden (Re₂-Au)-Ebenen durch die (Re₂(μ -P))-Ebene halbiert wird, stehen die (Re₂-Au)-Ebenen in den acylverbrückten (und auch den später behandelten anderen zweifachverbrückten) Tetraedern annähernd transständig zu jeweils einer (Re₂-Brückenligand)-Ebene. Diese Tatsache ist entscheidend, wenn die Komplexe bezüglich der Art ihrer Chiralität zu klassifizieren sind: Im ersten Fall liegt planare Chiralität vor [19]. Die zur Sequenzbestimmung relevanten Atome Re₁, Re₂ und μ -P liegen in einer Pseudosymmetrieebene, welche gleichzeitig Chiralitätsebene ist

[32]. Eine solche Ebene ist im acylverbrückten Tetrahedran nicht vorhanden. Es ist deshalb eine Pseudosymmetrieachse zu suchen, nach deren Auffindung das Molekül als axialchiral einzuordnen ist. Die Lage dieser Achse veranschaulicht

Abbildung 2-5.

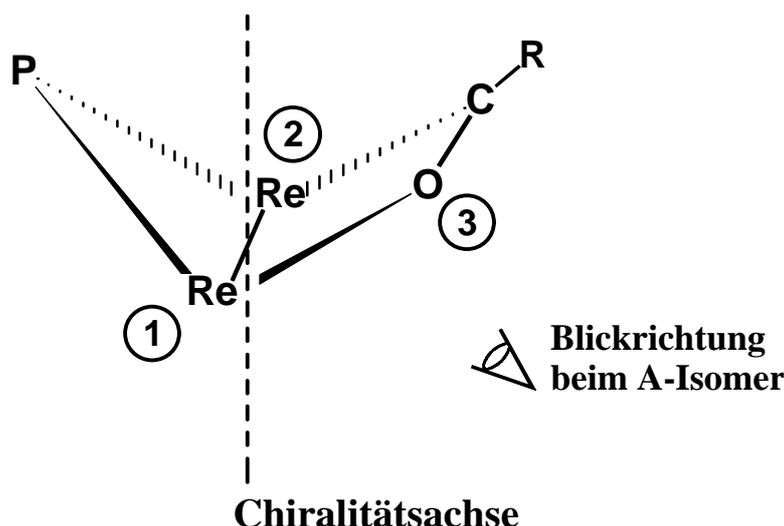


Abbildung 2-5: Zur Chiralität acylverbrückter Clusterkomplexe

Gemäß dieser Darstellung ist dann die Sequenzierung nach Cahn, Ingold und Prelog [33] anhand der unterschiedlichen Rheniumatome und des Brückenatoms höherer Priorität, also Sauerstoff vorzunehmen. Die Enantiomeren des Gerüsts sind dann, gemäß der IUPAC-Nomenklatur, als clockwise (C) und anticlockwise (A) zu bezeichnen [34]. Zur Trennung der beiden spiegelbildisomeren Gerüste wurden die in Kap. 2.1 beschriebenen Methoden II und III vorgesehen. Dazu stehen in diesem Clusterkomplextyp drei organische Reste als mögliche Depots für die diastereomere Modifizierung durch chirale Auxiliare zur Verfügung: a) der terminale Phosphanligand b) der Acylbrückenrest und c) die verbrückende Phosphidofunktion. Die außerdem denkbare Substitution von Carbonylliganden soll bei dieser Betrachtung unberücksichtigt bleiben, weil sie gemäß einer herabgesetzten Reaktivität im Zuge von Clusterexpansionen, für Trennungen zu geringe Substanzmengen hervorbringt [35]. In den folgenden drei Unterpunkten werden zunächst Synthesewege zu den genannten Möglichkeiten beschrieben und diskutiert, bevor anschließend die Diastereomerentrennung dargestellter Metallclusterkomplexe behandelt wird.

2.2.3 Terminal gebundene Auxiliare

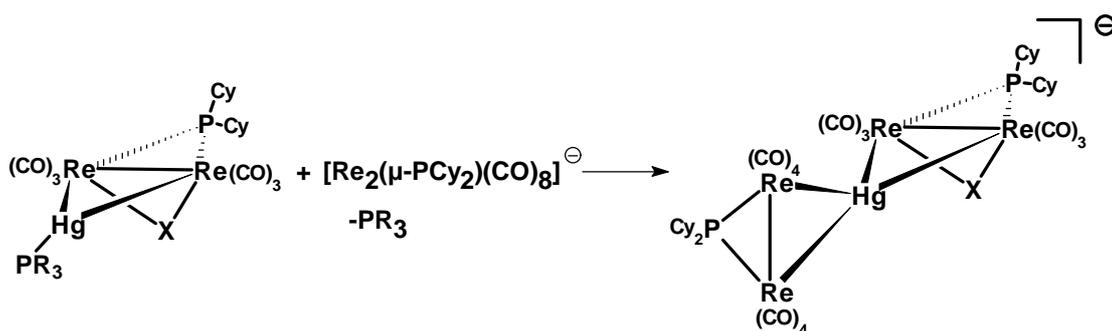
Zur Einführung chiraler Reste in die Positionen der terminal gebundenen Phosphanliganden von Metalltetrahedranen, wären zunächst entsprechend modifizierte Münzmetallverbindungen darzustellen. Eine leichter realisierbare Alternative für derartige Untersuchungen bietet demgegenüber der Clusterkomplextyp $\text{Re}_2(\text{HgPPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ [36], in welchem eine zweiwertige Hg-Einheit zwei einwertige Münzmetallkomplexfragmente der Metalltetrahedrane ersetzt. Hier kann das terminale Phosphan in direkter Umsetzung mit einem Precursorkomplex eingeführt werden. Im Gegensatz zu den später beschriebenen Derivatisierungen erscheint auch eine potentiell leichte Entfernung des Auxiliars durch Ligandsubstitution gegeben zu sein. So wurde beispielsweise von Metallclusterkomplexen mit $\text{Re}_2\text{M}^a\text{M}^b$ -Gerüsten, welche an den Münzmetallen (M^a und M^b) unterschiedlich phosphansubstituiert sind, eine schnelle intramolekulare Ligandfluktuation beobachtet [18]. Darüber hinaus bietet dieser Clustertyp den Vorteil, daß keine Abspaltung eines apicalen Münzmetalles in einer Fragmentierungsreaktion auftreten kann. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Variierbarkeit des Phosphans, insbesondere seiner elektronischen Beschaffenheit.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde der anionische Clusterkomplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ [36] mit PPh_2Men unter Freisetzung von Lithiumchlorid umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte der angestrebte Clusterkomplex $\text{Re}_2(\text{Hg}(\text{PPh}_2\text{Men})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ in 92 % Ausbeute erhalten und durch ^{31}P -NMR sowie IR-Spektrenvergleich mit seinem am Hg-Atom PPh_3 -substituierten Koordinationsisomeren [36] sicher identifiziert werden. Im Gegensatz zu letztgenannter Verbindung war jetzt das Signal des terminalen Phosphanliganden von geringer Signalbreite, was auf einen größeren π -Rückbindungsanteil durch das deutlich elektronenreichere Phosphan schließen läßt. Der Komplex wies eine Diastereomerenaufspaltung des $\mu\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR Signals von $\Delta\delta_{\text{Dia}} = 1.46$ und eine solche des terminal koordinierten Phosphans von $\Delta\delta_{\text{Dia}} = 0.42$ auf.

Als weitere Modifizierung des terminalen Phosphanliganden bot sich für weitere Untersuchungen auch der Einsatz chiraler Diphosphane an, unter denen 2,2`-(diphenylphosphino)-1,1`-binaphtalin (BINAP) oder 2,3-Bis-(diphenylphosphino)-butan (CHIRAPHOS) bekannte Vertreter sind. Als Vorversuch für dieses Konzept wurde in obengenannter Weise unter Einsatz von Bis-(diphenylphosphino)-ethan (DPPE) $\text{Re}_2(\text{HgDPPE})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ synthetisiert. Die Charakterisierung des in

76 % Ausbeute erhaltenen Clusters erfolgte ^{31}P -NMR und IR-spektroskopisch. DPPE wurde zunächst wegen der besonderen Stabilität des gebildeten Metallafünfringes ausgewählt. Da dessen Phosphorresonanzen im Clusterkomplex zu einem Signal bei $\delta = 15.8$ zusammenfallen, ist eine spirocyclische, symmetrische Einbettung des Hg-Atoms durch eben diesen Liganden einerseits und durch die Dirheniumeinheit andererseits gegeben. Das Diphosphan ist aufgrund des Chelateffekts stärker gebunden als Monophosphane [37]. Das gemessene Phosphorsignal für diesen Komplextyp ist dementsprechend von nur geringer Breite. Solche Eigenschaften sichern diesem diphosphansubstituierten Komplextyp, in Hinblick auf Untersuchungen zur Dynamik von acylverbrückten Tetrahedranverbindungen, die Rolle einer interessanten Modellverbindung.

Aufgrund der am Quecksilber lokalisierten Elektrophilie besteht im Strukturtyp $\text{Re}_2(\text{HgPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6$ die Möglichkeit der Verdrängung eines (chiralen) terminalen Phosphans durch ein anionisches Metallkomplexfragment. Auf diese Weise ergäbe eine Diastereomerentrennung im Falle asymmetrischer Ligandverbrückungen X einen enantiomerenreinen Synthesebaustein mit Potential zur weiteren Erhöhung der Metallatomanzahl im Clusterkomplex. Wird dazu ein zweikerniges Komplexfragment eingesetzt, entstehen sehr stabile, anionische Spirocyclen, in denen das Hg-Atom durch vier Metallatome verzerrt tetraedrisch umgeben ist (vgl. folgendes Reaktionsschema):



Einen röntgenstrukturanalytischen Vergleich von Edukt und Produktcluster einer solchen Synthese war im Falle des carboxylatverbrückten Strukturtyps $\text{X} = (\mu\text{-OC(H)O})$ möglich. Dazu wurde $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ (vgl. 2.3.1), mit $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ in Dichlormethan -Lösung umgesetzt.

Molekülstrukturen von $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ **und $\text{NEt}_4[\text{HgRe}_4(\mu\text{-PCy}_2)_2(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_{14}]$**

$\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ kristallisierte aus Toluol/n-Pentan-Lösungen nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Form gelber kubischer Kristalle. Die triklinen Elementarzelle, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit den Gitterparametern $a = 14.194(4) \text{ \AA}$, $b = 17.431(4) \text{ \AA}$, $c = 19.145(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.85(2)^\circ$, $\beta = 17.431(4)^\circ$, $\gamma = 89.50(2)^\circ$ enthielt vier Formeleinheiten. Der Molekülaufbau mit Atomnummerierung ist in Abbildung 2-6, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2-4 angegeben.

Tab. 2-4: Bindungslängen und -winkel in $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$

Bindungslängen / \AA		Bindungswinkel / $^\circ$	
Re1-Re2	3.1242(12)	Re1-Hg1-Re2	68.89(3)
Re1-Hg1	2.7795(13)	Hg1-Re2-Re1	56.09(3)
Re2-Hg1	2.7440(13)	Hg1-Re1-Re2	55.02(3)
Re1-P2	2.420(5)	Re1-P2-Re2	80.0(2)
Re2-P2	2.438(5)	Re2-Re1-P2	50.24(12)
Hg1-P1	2.505(5)	Re1-Re2-P2	49.73(11)
Re1-O4	2.199(11)	Re2-Re1-O4	78.9(3)
Re2-O8	2.182(12)	Re1-O4-C8	124.4(12)
C8-O8	1.25(2)	Re1-Hg1-P1	135.82(12)
C8-O4	1.24(2)	Re2-Hg1-P1	153.54(12)
		O8-Re2-P2	85.9(4)
		O8-Re2-Hg1	92.0(3)

Das zentrale Molekülfragment ist ein Re_2Hg -Dreiring. Beide Re-Atome sind leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert von drei facial angeordneten Carbonylgruppen, einem verbrückenden Phosphidoliganden, einem Hg-Atom sowie einem μ -Formiatliganden. Der Phosphidoligand ist cis zur Formiatverbrückung und trans zum Hg-Atom angeordnet. Das Quecksilberatom ist durch die Re-Metalle und einen PPh_3 -Liganden dreifach gebunden. Dieser Molekülaufbau ist mit Ausnahme der Formiatverbrückung völlig analog zu demjenigen von $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6$. Der größere Bißwinkel des μ -Formiatliganden bewirkt einen deutlich längeren Re-Re-Bindungsabstand von

3.1242(12) Å gegenüber der acylverbrückten Vergleichsverbindung mit 3.063(1) Å [31]. Entsprechend sind die Winkel Re-Hg-Re mit $68.89(3)^\circ$ und Re-P2-Re mit $80.0(2)^\circ$ gegenüber $67.32(2)^\circ$ bzw. $77.25(7)^\circ$ in der μ -Acylstruktur aufgeweitet.

Die Re-Hg Bindungslängen sind von vergleichbarer Größe. Entgegen etwa gleichen Abständen der beiden Re-Hg-Bindungen im acylverbrückten Cluster (2.7645(9) Å und 2.7569(7) Å) liegt aber in der μ -Formiatverbindung ein deutlicher Unterschied vor: 2.7795(13) Å (Re1-Hg) stehen hier 2.7440(13) Å (Re2-Hg) gegenüber. Damit zusammen hängen wahrscheinlich bemerkenswert unsymmetrische, exocyclische Winkel Re-Hg-P1 von $135.82(12)^\circ$ und $153.54(12)^\circ$, im Gegensatz zu entsprechenden symmetrischen Winkeln in $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6$.

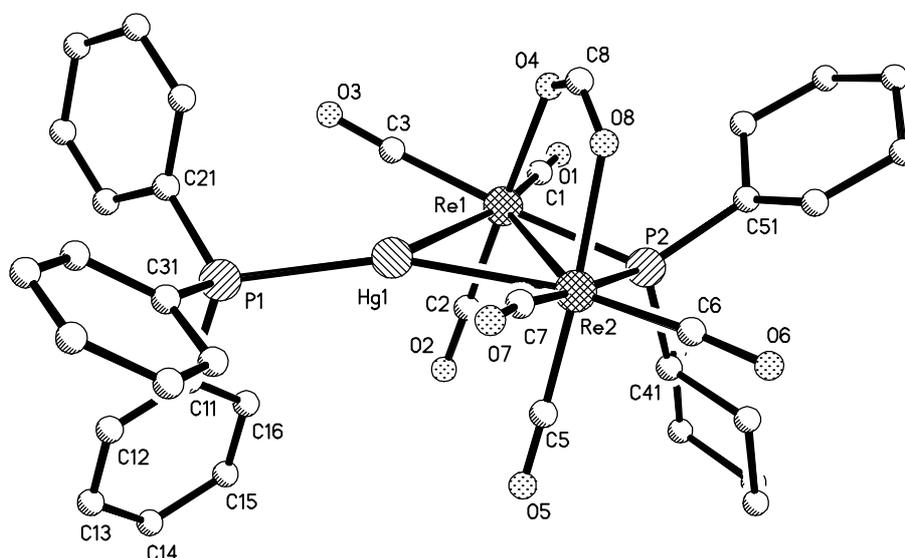


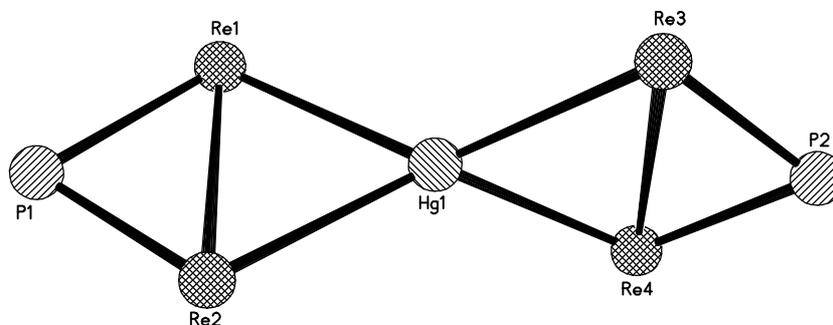
Abbildung 2-6: Molekülaufbau von $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$

$\text{NEt}_4[\text{HgRe}_4(\mu\text{-PCy}_2)_2(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_{14}]$ kristallisierte aus Aceton-Toluolgemischen in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei 5°C . Die orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe *Pbca*, hat die Gitterparameter $a = 21.981(7)$ Å, $b = 18.035(18)$, $c = 31.777(14)$, $Z = 8$. Aufgrund schlechter Kristallqualität konnte die Struktur nur unvollständig gelöst und nicht verfeinert werden. Der Aufbau des Gerüsts ist in Abbildung 2-7 und einige Bindungslängen wie -winkel sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tabelle 2-5: Bindungslängen und -winkel in $\text{NEt}_4[\text{HgRe}_4(\mu\text{-PCy}_2)_2(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_{14}]$

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel/°	
Re1-Re2	3.165	Re1-Hg-Re2	65.3
Re1-Hg	2.955	Re3-Hg-Re4	66.1
Re2-Hg	2.909	Re1-Re2-Hg	58.0
Re2-P1	2.473	Re2-Re1-Hg	56.6
Re1-P1	2.556	Re3-Re4-Hg	57.2
Re3-Re4	3.110	Re4-Re3-Hg	56.7
Re3-Hg	2.860	Hg-Re2-P1	110.2
Re4-Hg	2.845	Hg-Re1-P1	106.0
Re4-P2	2.438	Hg-Re4-P2	106.3
Re3-P2	2.407	Hg-Re3-P2	106.7

In der spirocyclischen Verbindung ist ein Quecksilberatom verzerrt tetraedrisch von vier Rheniumatomen umgeben. Der Dihedralwinkel der beiden Re_2Hg -Ebenen beträgt 88.2° . Die $\text{Re}_3\text{-Re}_4$ Metallbindung ist zusätzlich zu einer Phosphidobücke von einem μ -Formiatliganden verkappt. Dieser ist, wie in $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ praktisch ohne Einfluß auf die nahezu koplanare Anordnung der Re_2Hg - zur $\text{Re}_2\text{P2}$ -Ebene [38]. Die gleichlangen $\text{Re}_3\text{-Hg}$ und $\text{Re}_4\text{-Hg}$ Bindungen sind mit 2.85 \AA gegenüber den Re-Hg -Abständen in zuvor genannter Vergleichsverbindung ($2.7795(13)$) deutlich länger. Quecksilberkoordiniertes PPh_3 verstärkt diese Bindungen als starker π -Elektronendonator somit effektiver als die nucleophile Dirheniumeinheit $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$.

Abbildung 2-7: Gerüstaufbau in $[\text{HgRe}_4(\mu\text{-PCy}_2)_2(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_{14}]$

2.2.4 Chiral modifizierte Acylbrückenliganden

Die Generierung einer Acylverbrückung mit einem chiralen, organischen Rest erfordert gemäß Abschnitt 2.1.1 den Einsatz eines enantiomerenreinen, asymmetrischen Nucleophils zum Carbonylgriff. Derartige Alkylolithiumverbindungen sind selten oder aber aufgrund ihrer extremen Reaktivität— ein ideales Reagenz wäre Menthyllithium [39]— sehr schwer unter Aufrechterhaltung der erforderlichen genauen Stöchiometrie- verhältnisse zu verwenden. Zugänglich hingegen ist eine Reihe von Stickstoff- nucleophilen, die bequem durch Deprotonierung aus chiralen Aminen hervorgehen. Um unerwünschte Nebenreaktionen bei den beabsichtigten Clusterexpansionen zu vermei- den, sind dazu in Anlehnung an Referenz [40] sekundäre Amine geeignet. Aus früheren Umsetzungen war die Verwendung von Lithiumdiisopropylamid bekannt [41]. Als in der organischen Synthese gebräuchlichem Amin, wurde in nachfolgend beschriebenen Clustersynthesen (S)-2-Methoxymethylpyrrolidin als Edukt für sein Li-Salz eingesetzt und so zum nucleophilen Angriff verwendet. Die damit beabsichtigte Einrichtung einer Brückenfunktion erschien aufgrund des literaturbekannten Komplexes $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_{10}$ [42] realisierbar.

Experimente zur Übertragung der Synthesen angestrebter acylverbrückter Clusterkom- plexe erfolgten aus Kostengründen zunächst mit dem achiralen Pyrrolidin. Erste Umset- zungen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in THF-Lösung mit äquimolaren Stoffmengen in situ erzeugten Li-Pyrrolidinamids, ergaben das erwartete Clusterkomplexsalz $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Pyr})\text{O})(\text{CO})_7]$ (vgl. Abbildung 2-8 Schritt (i)), welches IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch im Vergleich mit den butyl- und phenylsubstituierten Analo- ga identifiziert wurde. Im Gegensatz zu diesen zeigte das Anion hier eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit: Infolge hydrolytischer Abspaltung des Stick- stoffnucleophils konnte deshalb der Ausgangskomplex quantitativ zurückgewonnen werden.

Weitere Versuche mit zwei Äquivalenten Li-Pyrrolidinamid galten der Generierung der Diacyldianionenstufe. IR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigten dabei die Überlagerung eines erwarteten fünfbandigen Dianionen-Spektrums mit den Schwin- gungsbanden des Monoacylanions. Wegen der leichten hydrolytischen Abspaltbarkeit des Nucleophils scheiterte hier eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Zuordnung des zwei- fach angegriffenen Komplexes (d_8 -THF enthält 0.1% H_2O). Neben der Charakterisie- rung durch Subtraktions-IR-Spektren konnte dessen Bildung aber auch durch seine Au-

rierungsreaktion mit ClAuPPh_3 indirekt bewiesen werden, bei der das acylverbrückte Tetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr)O})(\text{CO})_6$ entstand. Dieses kristallisierte nach seiner PSC-Aufarbeitung (Ausbeute 47%) und erlaubte so eine Charakterisierung anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [27] sowie anhand gemessener spektroskopischen Daten.

Im nächsten Schritt sollte nun die Darstellung des $\mu_3\text{-H}$ -verkappten Clusterkomplexes $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr)O})(\text{CO})_6$ folgen, der für die späteren Untersuchung der Diastereoselektivität der analogen Pyr^* -Umsetzungen von Interesse war. Wegen der festgestellten leichten Nucleophileliminierung bei Anwendung der Luftoxidationsroute aus dem Diacyldianion, wurden zur Herstellung der Vorstufe $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr)O})(\text{CO})_6]$ andere Synthesewege gesucht. Diese sind in folgender Abbildung veranschaulicht:

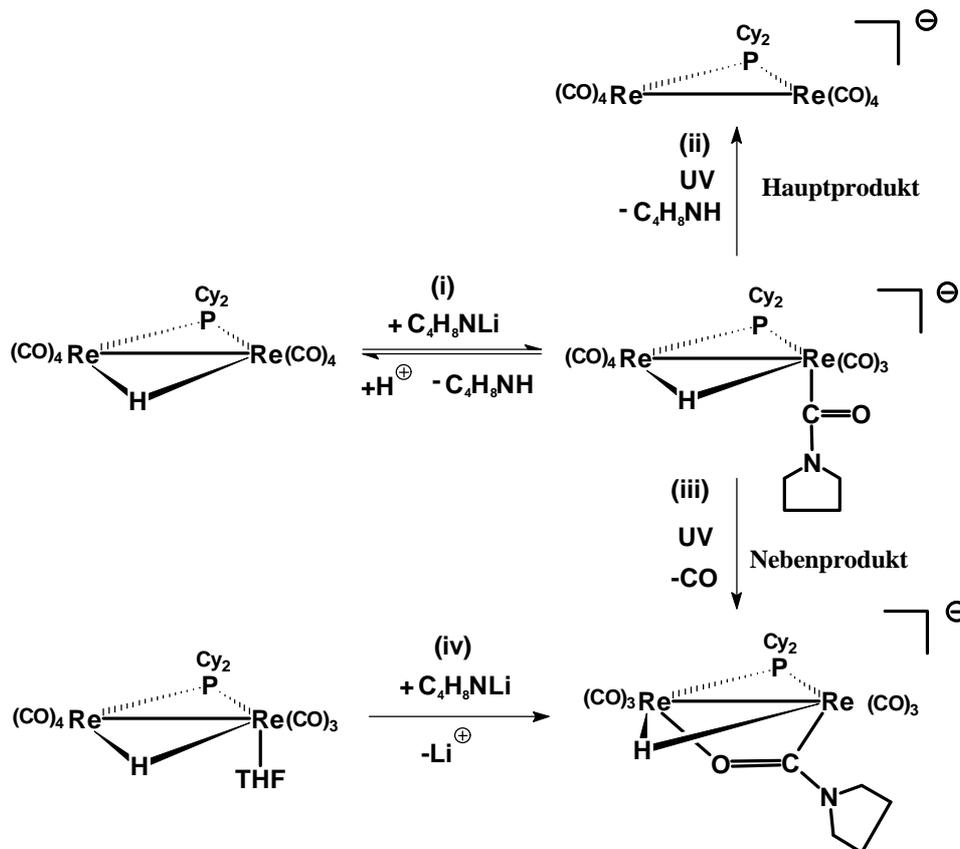


Abbildung 2-8: Entstehung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C(Pyr)O})]$

Erstens wurde eine UV-Lichtbestrahlung der Verbindung $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Pyr})\text{O})]$ vorgenommen. Diese lieferte den Acylbrückenschlag unter CO-Eliminierung in nur sehr geringem Umfang (iii). Fast ausschließlich trat hingegen die Bildung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ ein (ii). Diese ist erklärbar durch eine intramolekulare Wanderung des $\mu\text{-H}$ -Atoms zum Stickstoffatom des Pyrrolidinsubstituenten.

In der zweiten Methode wurde eine Koordinationslücke durch TMNO-Oxidation eines Carbonylliganden im Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ geschaffen. Nach Zugabe des Äquivalents Li-Pyrrolidin wurde diese Lücke koordinativ abgesättigt durch den Sauerstoff des intermediär gebildeten η^1 -Acylliganden $(\text{C}(\text{Pyr})\text{O})$ (iv). Die Bildung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr})\text{O})(\text{CO})_6]$ erfolgte selektiv und quantitativ, was ein ^{31}P -NMR-Spektrum belegte. Dieses Monoanion konnte unzersetzt durch Fällung aus wäßriger Methanollösung mit dem Kation PPh_4^+ in 78 % Ausbeute isoliert werden.

Zur Untersuchung einer möglichen Eliminierung von chiralen Stickstoffauxiliaren an der Acylbrücke wurde mit einer Lösung trockenen Chlorwasserstoffs in THF umgesetzt. Dabei gelang die Abspaltung von Pyrrolidin unter Bildung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (vgl. dazu die analoge Reaktion von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{OH})\text{O})(\text{CO})_6]$ in Kap. 2.3.1).

Der Einsatz des enantiomerenreinen (S)-2-Methoxymethylpyrrolidins (HPyr*) in Form seines Li-Salzes für die zuvor beschriebenen Synthesen ergab nun folgende Resultate:

Der Anionentyp $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_7]$ dessen Chiralität für $\text{R} = \text{Ph}$, sowohl ^1H als auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch unter Einsatz des enantiomerenreinen Shiftreagenzes $\text{Eu}(\text{hfac})_3$ bewiesen wurde [19], ergab für $(\text{R} = \text{Pyr}^*)$ ein breites ^{31}P -NMR-Signal, welches keine Aufspaltung erkennen ließ.

Im Rahmen von mehreren Wiederholungen zur Darstellung des Diacylanions mit $\text{R} = \text{Pyr}^*$ konnte die bisher fehlende Signallage für das N-Nucleophil-substituierte Dianion bei $\delta = 54.3$ ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden werden. Die Metallatetrahedranverbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$ wurde aus diesem Intermediat durch Aurierung in einer Ausbeute von 32 % gewonnen. Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gingen aus Chloroform/Pentan-Mutterlaugen hervor.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$

Die gelben Kristalle realisierten eine orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe $P2_12_12_1$, mit den Gitterparametern $a = 13.652 \text{ \AA}$, $b = 13.700(3) \text{ \AA}$, $c = 32.266(7) \text{ \AA}$, $Z = 4$. Den Molekülaufbau, einschließlich Atomnummerierungen zeigt Abbildung 2-9; Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2-6 aufgelistet.

Tab. 2-6: Bindungslängen und -winkel in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$

Bindungslängen / \AA		Bindungswinkel / $^\circ$	
Re1-Re2	3.124(2)	Re1-Au2-Re2	65.50(5)
Re1-Au1	2.835(2)	Au1-Au2-Re2	64.17(5)
Re2-Au1	2.979(2)	Au2-Re2-Re1	56.99(5)
Re1-Au2	2.879(2)	Au2-Au1-Re2	61.06(5)
Re2-Au2	2.896(2)	Au1-Re2-Re1	55.29(5)
Au1-Au2	2.703(2)	Au2-Re2-Au1	54.77(5)
Re1-P3	2.455(10)	Re2-P3-Re1	79.3(3)
Re2-P3	2.442(10)	Re1-Re2-P3	50.5(2)
Re2-O4	2.16(3)	Re1-C4-N1	130(3)
C4-O4	1.29(4)	Re1-C4-O4	117(4)
C4-N1	1.43(6)		

Das Gerüst der Titelverbindung ist ein Metalltetraeder, welcher aus zwei Re- und zwei Au-Atomen aufgebaut ist. Ein μ -Acylligand und ein μ -Phosphidoligand verbrücken die Rheniumbindung und sind annähernd transständig zu jeweils einem Au-Atom angeordnet. Diese Verbindung zeigt im Vergleich mit zahlreichen im Arbeitskreis vorhandenen Beispielen dieses Strukturtyps keine nennenswerten Abweichungen insbesondere der Metall-Metallbindungslängen und -winkel. So ist dem gefundenen Re-Re-Abstand von $3.124(2) \text{ \AA}$ ein Wert von $3.122(2) \text{ \AA}$ in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-C}(\text{N-}i\text{Prop}_2)\text{O})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_6$ gegenüberzustellen [41]. Als weiterer Beleg sind ebenso die Au-Au-Abstände mit $2.703(2) \text{ \AA}$ und $2.709(2) \text{ \AA}$ gleich.

In das C_1 -symmetrische Gerüst wurde als organischer Rest des Acylgruppenliganden Pyr* eingeführt. Im Kristall wurde, wie an der Raumgruppe erkennbar ist, einzig ein Diastereomer der Verbindung gefunden.

Die absolute Konfiguration wurde durch anomale Röntgendiffraktion bestimmt. Am C94-Kohlenstoffatom liegt danach die absolute Konfiguration (S) vor. Das Metallgerüst ist demzufolge das (C)-Isomer.

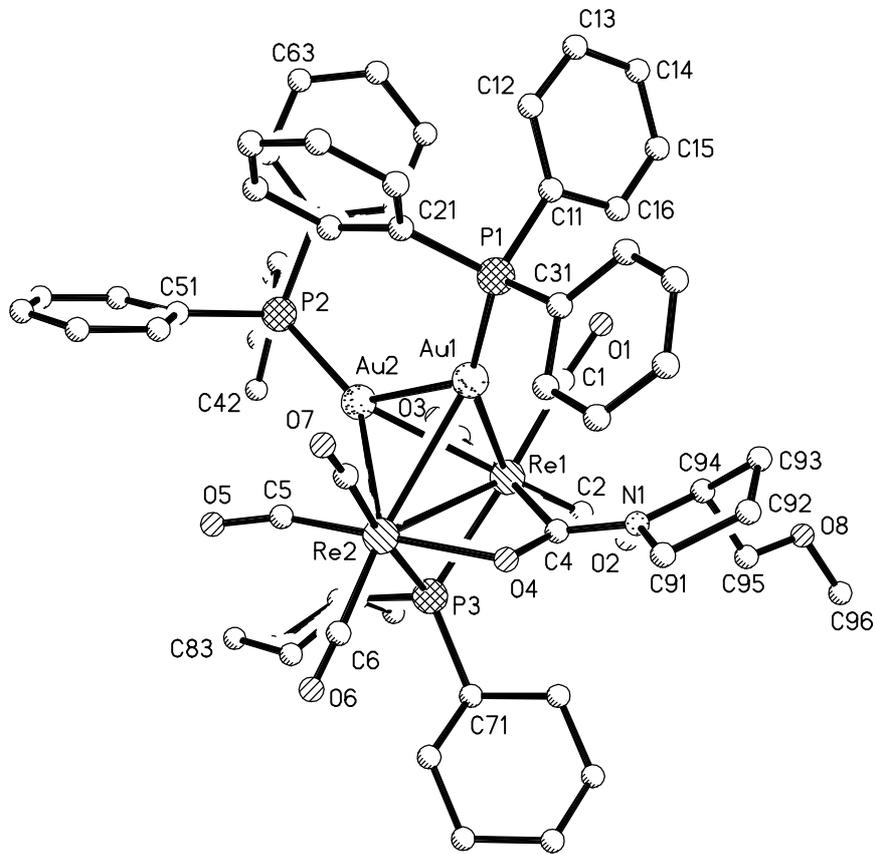


Abbildung 2-9: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyrr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$

Schließlich ergab die ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyrr}^*)\text{O})(\text{CO})_6]$, statt erwarteter zwei Phosphidobrückensignale, derer vier in reproduzierbarer Intensitätsabfolge. Die zwei intensivsten Signale im Verhältnis 4:1 bei $\delta = 82.7$ und $\delta = 81.6$ entsprachen den zwei diastereomeren, acylverbrückten Anionen. Nur diese Anionen wurden mit ClAuPPh_3 zu den beiden Diastereomeren von $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyrr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$ in ebendem 4:1-Verhältnis umgesetzt. Die in Tabelle

Tab.2-7 angegebenen NMR-Meßdaten dokumentieren die Diastereomerenauflösung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale. Kristallisationsversuche zur Anreicherung eines der beiden Isomeren lieferten überwiegend Zerfallsprodukte neben $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$.

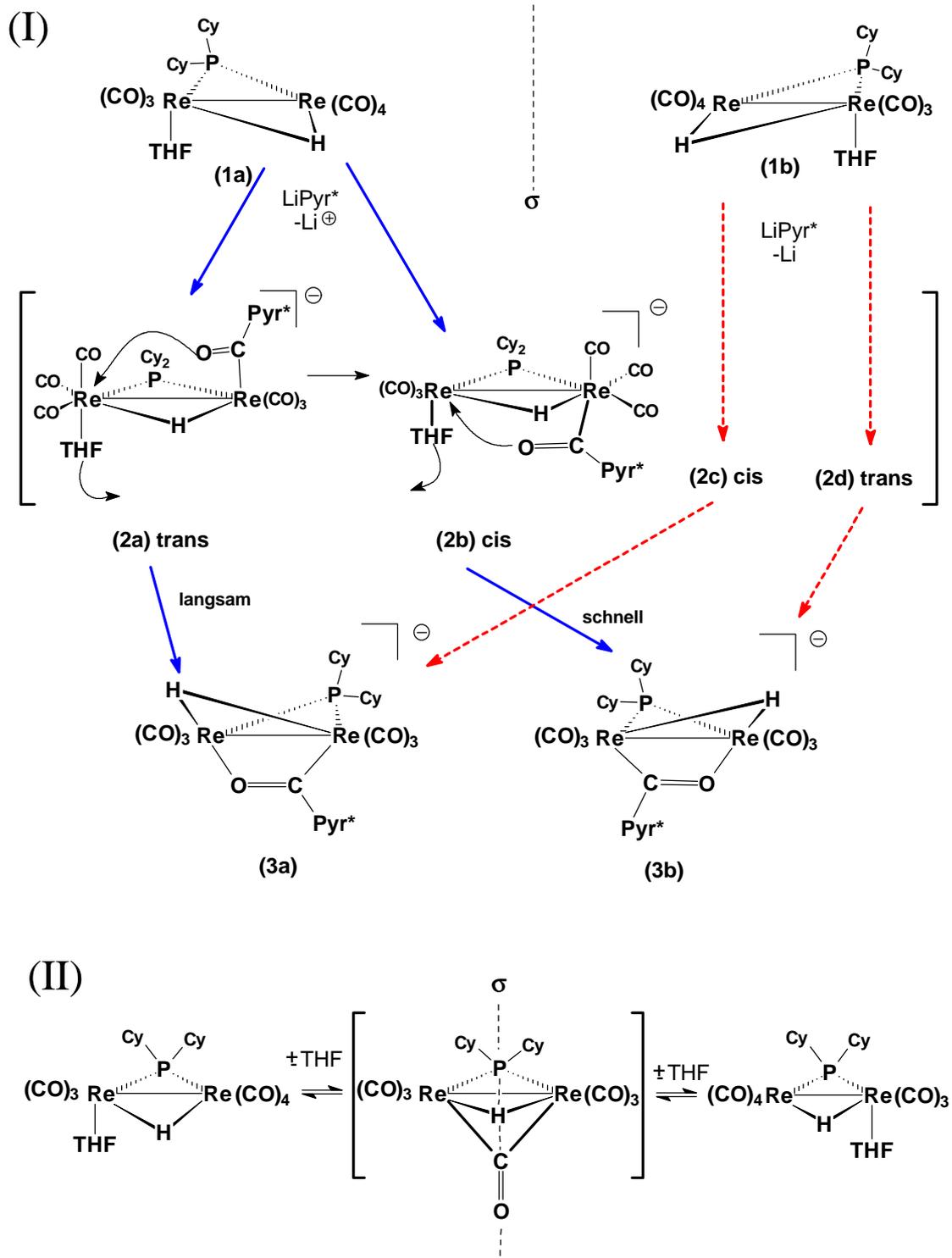
Tab.2-7: NMR-Daten von diastereomerem $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)(\text{CO})_6)$

δ $^{31}\text{P-NMR (CDCl}_3)$	52.9 (s, 1P, PPh ₃) 104.4 (s, 1P $\mu\text{-P}$)	52.7 (s, 1P, PPh ₃) 104.6 (s, 1P $\mu\text{-P}$)
δ $^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$	-8.45 (dd, $^2\text{J}(\text{HP}[\text{PPh}_3]) = 68.3 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{HP}[\mu\text{-P}]) = 7.1 \text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$);	-8.61 (dd, $^2\text{J}(\text{HP}[\text{PPh}_3]) = 68.3 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{HP}[\mu\text{-P}]) = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$);

Als entscheidendes Ergebnis sollen nachfolgend der Diastereomenüberschuß von 4:1 beim Clusteranion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)(\text{CO})_6)]$, sowie das $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Auftreten nur eines Isomeren beim Metallatetrahedran genauer interpretiert werden. Zur Deutung ist in beiden Fällen ein diastereoselektiver Reaktionsablauf einerseits oder eine Umlagerung des Acylbrückenliganden andererseits in Betracht zu ziehen. Zusätzlich ist im zweiten Fall zu berücksichtigen, daß eine ausbleibende spektroskopische Differenzierung der Diastereomeren von zu geringer physikalischer Unterscheidbarkeit durch die Meßmethode verursacht sein kann.

Eine Diastereoselektivität beim Brückenschlag im Zuge der Aurierungsreaktion des Diacyldianions erscheint plausibel, weil zwei benachbarte chirale Auxiliare direkt am Reaktionsort positioniert sind. Dadurch kann eine Richtung des Ligandzuschlags mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie des diastereomeren Übergangszustandes bevorzugt sein. Mechanistisch schwieriger erklärbar ist hingegen die Diastereoselektivität für das Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6]$, weil es ausgehend von racemischem $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ dargestellt wurde. Dazu seien folgende zwei Vorschläge gemacht ((I), (II) in Abb. 2-10).

Nach nucleophilem Carbonylangriff auf (1a, 1b) ist eine bevorzugte Bildung eines Diastereomeren dann möglich, wenn der Monoacylkomplex (2) beim Acylbrückenschlag beide Diastereomere (3a, 3b) bilden kann. Dies setzt voraus, daß die Acylgruppe sowohl aus cis- (2b) als auch aus trans- Position (2a) zur Koordinationslücke heraus reagiert. Da von deutlich langsamerer Reaktion des trans-Isomeren auszugehen ist, kann dort als Parallelreaktion des Acylschlags eine Umlagerung zum cis-Isomeren auftreten. Unterschiedliche Aktivierungsenergien für diesen Schritt in den diastereomeren trans-Spezies (2a und 2d) wären verantwortlich für die bevorzugte Bildung eines Produktes.

Abb. 2-10: Zum Diastereomerenverhältnis von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)(\text{CO})_6)]$

Ein weiterer denkbarer Weg (II) könnte eine permanente Gleichgewichtseinstellung des racemischen Edukts beinhalten, nachdem eine der beiden diastereomeren cis-Vorstufen (2b oder 2c) aufgrund kinetischer Bevorzugung zur Acylbrückenausbildung befähigt ist. Im Übergangszustand der Racemisierung kann ein $\mu\text{-}\eta^1\text{-Carbonyl}$ ligand auftreten.

2.2.5 Derivatisierung des Phosphidobrückenliganden

Nach der Nutzung der metallkoordinierten, terminalen Phosphanliganden, sowie des organischen Acylbrückenrestes als Depots für chirale Auxiliare in Tetrahedranen vom Typ $M_2(M^aPR_3)(M^bPR_3)(\mu-C(R)O)(\mu-PR_2)(CO)_6$ ($M = Mn, Re$; $M^a, M^b =$ Münzmetall), wird in diesem Abschnitt die Derivatisierung der verklammernden Phosphidofunktion behandelt. Bisher wurden Clusterexpansionen zu den genannten Metalltetrahedranen ausgehend von $M_2(\mu-H)(\mu-PR_2)(CO)_8$; ($R = Cy, Ph$; $M = Mn, Re$) [16, 17] durchgeführt und eingehend mechanistisch untersucht. Beim Einsatz eines chiral modifizierten Eduktes sollte nun eine nicht zu große Entfernung von diesen bekannten Systemen, sowohl im sterischen Anspruch, als auch in Hinblick auf die elektronische Beschaffenheit entstehen, um den Ablauf der untersuchten Clusteraufbaureaktionen über Redoxkondensationen zu gewährleisten. Darüber hinaus sollte mit der Verwendung eines symmetrisch substituierten Phosphidoliganden das Auftreten weiterer Stereoisomere vermieden werden. Mit dieser Maßgabe erschien $Re_2(\mu-H)(\mu-PMen_2)(CO)_8$ als Ausgangskomplex geeignet, welches erstmals von T. Seshadri durch Umsetzung von $Re_2(CO)_{10}$ mit $HPMen_2$ dargestellt wurde [43].

Nachfolgend wird deshalb die präparative Übertragbarkeit des cyclohexylphosphido-verbückten Dirhenium-Reaktionssystems, mit Hauptaugenmerk auf Synthesen entsprechender Metalltetrahedrane, behandelt. Dabei ist zu beachten, daß jetzt für alle Intermediate und Produkte mit C_1 -symmetrischen Gerüsten, a priori Diastereomerenauflösungen ihrer NMR-Signale erwartet werden können. Da die beiden Menthylauxiliare, mit ihren insgesamt sechs Stereozentren, direkt an das Brückenphosphoratom geknüpft sind, ist speziell diese ^{31}P -NMR-Sonde für derartige Untersuchungen geeignet.

Bei den anschließenden Versuchen zur Diastereomerenentrennung erhaltener Metalltetrahedrane trat überraschenderweise eine Isomerisierung des Gerüsts auf. Für diese wurden im Falle des Tetrahedrans $Re_2(AuPCy_3)_2(\mu-PMen_2)(\mu-C(Bu)O)(CO)_6$ die Aktivierungsparameter nach Eyring bestimmt.

2.2.5.1 $Re_2(AuPPh_3)_2(\mu-PMen_2)(CO)_7Cl$

In einem ersten Experiment zur Clusterexpansion von $Re_2(\mu-H)(\mu-PMen_2)(CO)_8$, wurde in THF-Lösung der nucleophile Angriff auf eine Carbonylfunktion durch ein Äquivalent $PhLi$ verfolgt, der im Fall des Cyclohexylderivates bei $-100^\circ C$ selektiv zum Clusteranion $Li[Re_2(\mu-PCy_2)(\mu-H)(C(Ph)O)(CO)_7]$ führt [19].

Eine analoge Präparation zeigte in einer IR-Reaktionskontrolle nur teilweisen Umsatz von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$. Erst nach längerer Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurde das charakteristische Spektrum des Acylmonoanions erhalten. Nach einem weiterhin aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_7]$ lagen Phosphoresonanzen bei 33,4 ppm und 39,9 ppm vor, welche das Vorliegen eines Diastereomerenpaares anzeigten. Die Integration dieser Signale ergab ein Verhältnis von 6:1. Der nucleophile Carbonylgriff erfolgt also diastereoselektiv. Meßdaten einer analogen Umsetzung mit BuLi sind in Abschnitt 3.1.3.3 angegeben. Die anschließende Redoxkondensation des Clusteranions ($\text{R} = \text{Ph}$) mit einem Äquivalent ClAuPPh_3 zum dreikernigen $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ unter Eliminierung von Benzaldehyd verlief gleichfalls deutlich langsamer als bei der $(\mu\text{-PCy}_2)$ -verbrückten Verbindung. Nach der Zuordnung von ^{31}P -NMR-Lagen mit Phosphidobrückensignalen für zwei Diastereomere bei 131,3 ppm und 125,2 ppm, sowie den zugehörigen Signalen der PPh_3 -Liganden bei 80,5 ppm und 80,2 ppm, ergab sich jetzt ein Integrationsverhältnis der $\mu\text{-P}$ -Signale von 1:2,6. Diese deutliche Veränderung des Diastereomerenverhältnisses gegenüber dem Vorläuferkomplex ist dabei eine Bestätigung für die von Egold [19] getroffene Aussage, daß derartige Vorstufen einer Racemisierung unterliegen können, wenn in einem Syntheseschritt Intermediate mit freien Koordinationsstellen auftreten. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalentes ClAuPPh_3 konnte die Titelverbindung in einer Ausbeute von 41 % durch PSC isoliert und durch IR-Spektrenvergleich mit $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ identifiziert werden. Auch hier wies das ^{31}P -NMR Spektrum die Produktfraktion als Gemisch zweier Diastereomere aus, deren $\mu\text{-P}$ -Signale bei 108,8 ppm und 107,2 ppm ein Integrationsverhältnis von nahezu 1:1 zeigten. Neben den zugehörigen Peaks der PPh_3 -Liganden, wurden weiterhin das Signal von ClAuPPh_3 , sowie einige unbekannte Signale von geringer bis mittlerer Intensität gefunden. Letztgenannte Signale sind Indizien für Fragmentierungs- und Zerfallsreaktionen, welche bisher, in deutlichem Gegensatz zum Cyclohexylderivat, eine Zucht von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen der Titelverbindung, erfolglos machten.

Als ein Nebenprodukt dieser Umsetzung entstand außerdem noch der fünfkernige Cluster $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_6$ mit 4 % Ausbeute. Auch dies spricht für Zerfallsreaktionen, da seine Bildung die Disproportionierung von Au(I)-Fragmenten voraussetzt [19]. Weiterhin wurde als Nebenprodukt $\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7(\text{äq-PPh}_3)$

in sehr kleiner Stoffmenge isoliert, welches durch Substitution des Halogenids in der Zwischenstufe $\text{Li}[\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ gegen PPh_3 entstand (vgl. [19]).

2.2.5.2 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

Die Synthese der Clusterkomplexe vom acylverbrückten Typ setzt den zweimaligen Angriff auf eine Carbonylfunktion zur Generierung der Diacylspezies voraus (Kap. 2.1.1). Da im zuvor beschriebenen Experiment bereits der einfache Angriff durch PhLi erst nach längerer Reaktionszeit und bei Raumtemperatur zu erreichen war, wurde für weitere Experimente ausschließlich das stärkere Nucleophil BuLi herangezogen.

Die Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ erfolgte, entsprechend der in Kap. 2.1.1 beschriebenen Synthese, durch Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ mit zwei Äquivalenten BuLi in THF-Lösung und anschließender Abfangreaktion des Diacyldianions mit ClAuPPh_3 . Die einzelnen Reaktionsschritte wurden wiederum IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die verminderte Reaktivität für den nucleophilen Carbonylgriff, im Vergleich mit derjenigen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$, trat auch noch bei Verwendung von BuLi deutlich zutage: Erst ab -20°C war beim Erwärmen der Reaktionslösung intensivere Gelbfärbung zu beobachten, während IR-Spektren die vollständige Umsetzung des Eduktes erst nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur anzeigten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden folgende Signale zugeordnet: Zwei Singulets bei 50.6 und 18.9 ppm, als Resonanzen für zwei cis/trans-isomere Diacyldianionen $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{C}(\text{Bu})\text{O})_2(\text{CO})_6]$, und ein Signalpaar mit $\delta = 32.7$ und 38.5 für die Diastereomeren des Monoacylanions $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-H})(\text{C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_7]$. Dabei wird das Auftreten eines trans-Dianions hier erstmalig für ein hydrido-phosphido-verbrücktes Clustersystem postuliert. Insbesondere sprechen dafür vergleichbare Verschiebungsdifferenzen der ^{31}P -NMR-Signale zwischen analogen cis/trans-Isomeren diphosphidoverbrückter Systeme, wie auch die beobachtete Anzahl von acht $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden (fünf für cis, drei für trans). In Übereinstimmung mit dieser Deutung treten auch drei $\nu(\text{CO})$ -Acylobanden auf (eine für cis; zwei für trans) [21]. Die mögliche Diastereomerenaufspaltung für die C_1 -symmetrische trans-Spezies wurde nicht beobachtet. Hier ist einerseits zu bemerken, daß eine solche Aufspaltung kein zwingendes Kriterium darstellt, weil sie von der physikalischen Unterschiedlichkeit der Isomere gegenüber der angewandten Meßmethode abhängt. Andererseits war schon der einfache nucleophile

Angriff von der erwähnten hohen Stereospezifität, so daß beim Zweitangriff die nahezu ausschließliche Bildung eines der trans-Diastereomeren nicht unwahrscheinlich erscheint. Nach dem Zutropfen eines Äquivalentes ClAuPPh₃ zur THF-Lösung des Dianions, konnte IR und ³¹P-NMR-spektroskopisch der Dreikernkomplex Li[Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆] identifiziert werden, dessen μ-P und PPh₃-Phosphorsignale zu Δδ_{Dia} = 4.8, bzw. 1.6 aufgespalten waren. Mit einem weiteren Äquivalent ClAuPPh₃ wurde schließlich zum Metalltetrahedran vervollständigt, das mit einer Ausbeute von 80 % aus einer präparativen Dickschichtchromatographie hervorging. Entsprechend der Stoffmenge des nicht zum Dianionenkomplex umgesetzten Monoacylanions, wurde dabei auch Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(CO)₇Cl erhalten.

Molekülstruktur von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆

Gelbe, kubische Kristalle der Titelverbindung wurden nach der Dampfdruckausgleichsmethode aus CHCl₃/n-Pentanlösungen erhalten. Die triklone Elementarzelle, Raumgruppe P1, mit den Gitterparametern a = 10.539(2) Å, b = 12.499(3) Å, c = 13.712(3) Å, α = 71.58(2)°, β = 77.57(2)°, γ = 88.80(2)° enthielt eine Formeleinheit. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abbildung 2-11 den Molekülaufbau mit Atomnummerierungen und Tab. 2-8 ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

Tab. 2-8: Bindungslängen und -winkel in Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.088(2)	Re1-Au2-Re2	64.65(4)
Re1-Au1	2.860(2)	Au1-Au2-Re2	65.77(4)
Re2-Au1	3.0214(14)	Au1-Re2-Re1	58.72(4)
Re1-Au2	2.920(2)	Au2-Re2-Au1	59.46(4)
Re2-Au2	2.854(2)	Au1-Re2-Re1	55.82(3)
Au1-Au2	2.707(2)	Au2-Re2-Au1	54.78(4)
Re1-P3	2.503(7)	Re2-P3-Re1	76.0(2)
Re2-P3	2.513(7)	P3-Re2-Au1	82.1(2)
C7-Re1	2.11(2)	O7-C7-C71	113(2)
Re2-O7	2.18(2)		

Die Struktur dieses Re_2Au_2 -Metalltetrahedrans ist weitgehend analog dem schon oben beschriebenen Clusterkomplex $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyrr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$. Als Folge einer Metall-Metallbindungsstabilisierung durch den sehr elektronenreichen μ -Dimethylphosphidoliganden, wird hier der bisher kürzeste Re-Re-Abstand von 3.088(2) Å für solche acylverbrückten Cluster gefunden. Zum Vergleich sei die Bindungslänge von 3.122(2) Å in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6$ angegeben [41]. Ebenfalls verkürzt sind die Re-Au-Bindungen, zum Beispiel Re1-Au1: 2.860(2) im Falle des $\mu\text{-PMen}_2$ -Liganden gegenüber 2.964(2) Å (für $\mu\text{-PCy}_2$).

Wie bei der Pyrr*-derivatisierten Verbindung, wurde auch hier im Kristall nur ein Diastereomeres gefunden. Die absolute Konfiguration des Gerüsts ergibt sich abgeleitet vom eingesetzten (1R,3R,4S)-Menthylchlorid zu clockwise (C).

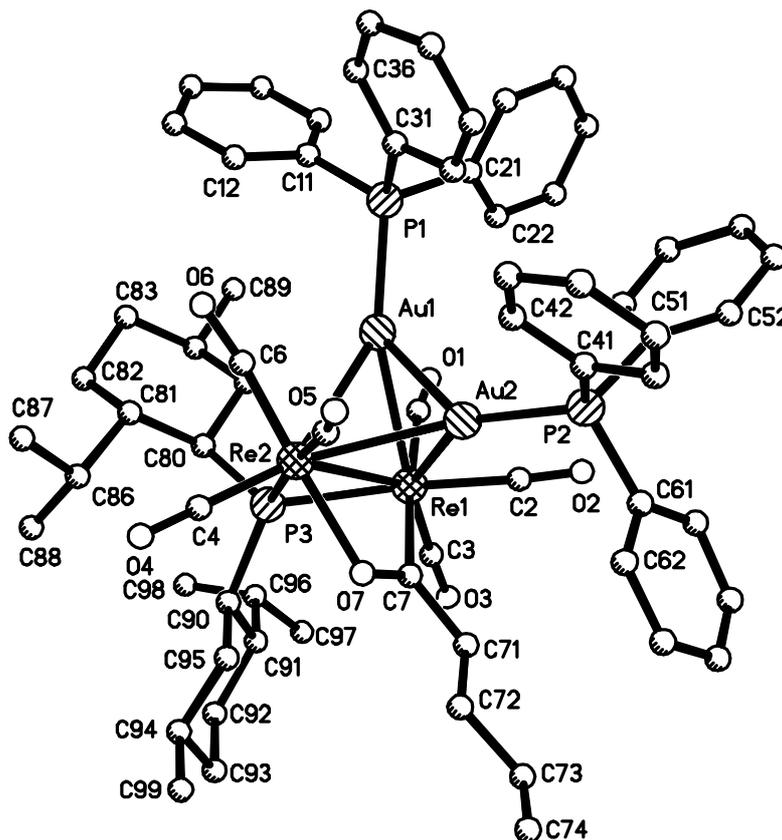


Abbildung 2-11: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$

2.2.5.3 $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$

Die Untersuchungen zur Übertragbarkeit der dicyclohexyl- auf die dimethylphosphido- überbrückten Clusterkomplexe abschließend, wurde die Ligandbrückenbildung aus der Diacyldianionenstufe heraus betrachtet. Beim Rühren unter Zutritt von Luftsauerstoff bildete sich das Clusteranion $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ deutlich langsamer als bei der Cyclohexylverbindung. Dieses wurde anhand seines ^{31}P -NMR-Signals bei 84,7 ppm und durch IR-Spektrenvergleich mit der $(\mu\text{-PCy}_2)$ -Verbindung identifiziert [18]. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten lagen hier der acylverbrückte Komplex und das Diacyldianion in einem, anhand der ^{31}P -NMR-Signalintensitäten abgeschätzten, Verhältnis von 2:1 vor, während diese Reaktion beim Cyclohexylderivat nahezu spontan und quantitativ ablief. Nach vollständigem Umsatz binnen einer Stunde, konnte das geringfügig verunreinigte, acylverbrückte Clusteranion als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden. Für dieses Produkt war keine Diastereomerenaufspaltung des ^{31}P -NMR-Phosphidobrückensignals auszumachen, während die Zuordnung der ^1H -NMR-Hydridolagen, wegen der erwähnten Verunreinigung, nicht eindeutig war. Als möglicher diastereoselektiver Schritt ist wie bei den Umsetzungen mit Pyr* der Acylbrückenschluß selbst anzusehen.

Das isolierte Salz sollte in Chloroformlösung mit ClAuPPh_3 die Redoxkondensation zur Titelverbindung ermöglichen. ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollspektren des entsprechenden Experimentes zeigten zunächst unveränderte Signale der beiden Edukte. Der aurierte, $\mu_3\text{-H}$ verkappte Clusterkomplex konnte aber nach chromatographischer Abtrennung des komplexen Kations als PPh_4Cl erhalten werden. Überraschenderweise waren, trotz eines nicht aufgespaltenen ^{31}P -NMR-Signals der Phosphidobrücke im Precursor jetzt eindeutig zwei Diastereomere an unterschiedlichen PPh_3 -Phosphorresonanzen, sowie aufgespaltenen ^1H -NMR-Hydridosignalen erkennbar. Im Vergleich zu $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr}^*)\text{)(CO)}_6$ war $\Delta\delta_{\text{Dia}}$ deutlich größer (s. Tabelle 2-9).

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß nach nucleophilem Carbonylgriff am $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_8$ -System mit einem, sowie zwei Äquivalenten Alkylolithiumverbindung, die tetraedrischen Clusterkomplexe vom terminal substituierten und acylverbrückten Typ über analoge Zwischenstufen zum cyclohexylphosphidoüberbrückten Edukt jedoch in niedrigeren Ausbeuten erhalten werden. Alle Reaktionsschritte sind dabei von deutlich herabgesetzter Reaktivität, was einerseits auf den elektronischen Einfluß, andererseits auf den sterischen Anspruch der Menthylreste zurückzuführen ist. Die

starke Erhöhung der Elektronendichte im Molekül beim Austausch der Cyclohexyl- gegen Menthylreste zeigt sich erwartungsgemäß an deutlichen Hochfeldshifts der ^{31}P -NMR-Signale von μ -P-Atomen um beispielsweise 37 ppm für das Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ oder um 8 ppm beim Clusterkomplex $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$. So ist auch eine Wirkung auf die Rückbindungen der Carbonylliganden gegeben, deren IR-Schwingungsbanden fast durchgängig um 3 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben sind. Von der in dieser Art elektronenschiebenden Alkylgruppe dürften hinsichtlich der Reaktivität vor allem die nucleophilen Angriffe erschwert sein. Weiterhin ist die CO-Ligand-Eliminierung im Zuge des Acylbrückenschlags betroffen, da die Rückbindungen dieser Liganden bei erhöhter Elektronendichte verstärkt werden. Schließlich wird der große Raumanpruch der Menthylgruppen bedeutend, wenn Münzmetallfragmente mit ihrer ausgedehnten Ligandhülle in den Clusterkomplex eintreten. Allerdings muß die beobachtete schlechtere Selektivität ausschließlich auf elektronische Einflüsse zurückgeführt werden.

Die erhaltenen Metalltetrahedrane ihrerseits weisen in Lösungen unterschiedliche Stabilitäten auf: $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ zeigt die Tendenz zu Fragmentierung und Zerfall. Dieses wird durch das Bestreben der Minimierung von Partialladungen im Cluster nach Maßgabe des Elektroneutralitätsprinzips verursacht, wobei mechanistisch die Eliminierung des Chloridliganden der Primärschritt sein dürfte. Dafür spricht auch, daß dieser Tetrahedrantyp bei noch weiterer Erhöhung des Elektronendrucks unter Verwendung der $[\text{AuPCy}_3]$ -Gruppierung als Münzmetallelektrophil, überhaupt nicht mehr zu erhalten ist. Im Gegensatz zu diesen Verhältnissen, ist der acylverbrückte Metalltetraeder außergewöhnlich stabil, wofür bessere Möglichkeiten zur Ladungsverteilung, sowie der Chelateffekt des Acylbrückenliganden anzuführen sind. Außerdem waren durchgeführte Fragmentierungsreaktionen mit PhLi sowie TBD gegenüber dem cyclohexylphosphidoverbrückten Metalltetrahedran erschwert. Während sogar das letztgenannte, schwache Nucleophil der Vergleichsverbindung ($\mu\text{-PCy}_2$) augenblicklich ein Goldfragment durch Komplexbildung entzieht [18], wurde im Fall von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ erst nach längerer Reaktionsdauer mit PhLi die teilweise Bildung des trinuklearen Anions $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ beobachtet.

Für die C_1 -symmetrischen Intermediate und Produkte konnten, bis auf den anionischen Komplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ und das trans-Diacylanion, die jeweiligen Diastereomeren anhand ihrer ^{31}P -NMR-Signale unterschieden werden. Ihre

chemischen Verschiebungen seien hier zusammen mit den Werten für $\Delta\delta_{\text{Dia}}$ in Tabelle 2-9 zusammengestellt:

Tabelle 2-9: Ausgewählte NMR-Daten (μ -PMen₂)-verbrückter Clusterkomplexe

Verbindung	δ ³¹ P-NMR(μ -P) ¹ H(μ -H)*		$\Delta\delta_{\text{Dia}}$	de-Wert/%
Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(C(Ph)O)(CO)₇	33,4	39,9	6,5	71
[Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(CO)₇Cl]	125,2	131,3	6,1	44
Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(CO)₇Cl	108,8	107,2	1,6	0
[Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆]	148,0	152,8	4,8	-
Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆	151,3	148,8	2,5	27
Re₂(AuPCy₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆	126,6	134,7	8,1	43
[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆]	84,7	84,7	0	-
Re₂(μ₃-H)(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆	8,8*	8,3*	0,5*	50

2.2.6 Diastereomerentrennung acylverbrückter Metallclusterkomplexe

Die Einführung chiraler Auxiliare in die drei möglichen Depots für organische Reste in acylverbrückten Clusterkomplexen wurde mit dem Ziel der Trennung von erhaltenen Diastereomerenpaaren. Die physikalische Unterschiedlichkeit der Isomere, welche zuvor ³¹P-NMR-spektroskopisch anhand von Signalaufspaltungen $\Delta\delta_{\text{Dia}}$ nachgewiesen wurde, sollte jetzt hinsichtlich der Separierungsmöglichkeit mittels Chromatographie einerseits und fraktionierter Kristallisation andererseits untersucht werden.

Für die trinukleare Verbindung Re₂(HgPPh₂Men)(μ -PCy₂)(μ -C(Bu)O)(CO)₆ waren bisherige Versuche zur Kristallbildung erfolglos. Auf chromatographischem Wege konnte weder mit DC eine Trennung erkannt, noch mittels PSC oder HPLC auf einer präparativen Niederdrucksäule eine Anreicherung eines der Diastereomeren erzielt werden.

Von Re₂(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(μ -C(Pyr*)O)(CO)₆ wurde bisher in Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch und im Kristall röntgenographisch (Raumgruppe P2₁2₁2₁) nur ein Diastereomeres gefunden. Die Untersuchungen an dieser Verbindung gestalten sich aufgrund von geringer Ausbeute einerseits und Zerfallsreaktionen andererseits schwierig.

Ein röntgenstrukturanalytisch untersuchter Einkristall des Metalltetrahedrans $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ enthielt ebenfalls allein ein Diastereomeres. Es wurde die Raumgruppe P1 bestimmt, mit der das Auftreten eines Spiegelbildisomeren auszuschließen war: Demgegenüber ergab die Lösungs- ^{31}P -NMR-Spektroskopie der gesamten Kristallfraktion und der Mutterlauge genau jenes Diastereomerenverhältnis, in dem das Tetrahedran aus der Synthese hervorging, nämlich $d_e = 27\%$. Damit waren prinzipiell zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Entweder das Vorliegen eines Konglomerats, oder aber die Ordnung nur eines der beiden Diastereomeren im Kristallgitter. Der letztgenannte Fall wäre nur im Zusammenhang mit einer Gerüstisomerisierung erklärbar, welche in Lösung stattfindet, weil anderenfalls in der Mutterlauge eine Änderung des d_e -Wertes hätte beobachtet werden müssen. Die Aufklärung dieser Fallunterscheidung, die gleichfalls für das Literaturbeispiel $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_{10}$ [42] zu formulieren ist, setzte die Auftrennung des Diastereomerenmischens voraus, welche nun mit der verbleibenden Option der Chromatographie angestrengt wurde. Trotz Variation des Laufmittels und der Verwendung verschiedener stationärer Phasen (u.a. eines chiralen reversed-phase-Materials Fa. Merck) gelang in Versuchen zur PSC keinerlei Anreicherung gegenüber dem ursprünglichen Diastereomerenverhältnis. Ein derartiger experimenteller Befund legte die Vermutung nahe, daß der acylverbrückte Clusterkomplex einer permanenten Gerüstisomerisierung unterworfen sein könnte. Um dieses zunächst völlig unerwartete Verhalten zu beweisen, mußte eine Anreicherung eines Diastereomeren bei Bedingungen herbeigeführt werden, unter denen die vermutete Umlagerung nicht oder wenigstens sehr langsam verlief. Dazu kam einerseits die Temperaturabsenkung während der Chromatographie, oder andererseits eine Derivatisierung des untersuchten Metallclusterkomplexes in Frage. Im Rahmen der zweiten Möglichkeit wurde eine Transformation der beiden Diastereomere ineinander folgendermaßen bewiesen: Mit dem Ziel, durch einen deutlich größeren sterischen Anspruch der goldkoordinierten Phosphanliganden (Tolman-Kegelwinkel: 170° für PCy_3 , 194° für $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ gegenüber 145° für PPh_3 [44]) die Aktivierungsbarriere der Isomerisierung zu erhöhen, wurden die entsprechenden Metalltetrahedrane mit PCy_3 und $\text{P}(\text{o-Tol})_3$, anstelle von PPh_3 als terminalen Liganden der Goldatome, synthetisiert. Ein Diastereomerenmisch von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ konnte sicher durch Spektrenvergleich mit seinem PPh_3 -Derivat identifiziert werden. Versuche mit dem Triorthotolylphosphan wurden wegen sehr breiter, und damit schlecht integrierbarer ^{31}P -NMR-Signale einerseits, sowie geringer

Produktausbeuten andererseits, nicht weiter verfolgt. Offenbar ist hier der Raumanpruch des Phosphans schon derart groß, daß die Darstellung des acylverbrückten Metalltetrahedrans an ihre Grenzen stößt.

$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ ging aus der Synthese in einer Ausbeute von 71 % und einem integrativ bestimmten Verhältnis ($\mu\text{-P}$ -Signale) der beiden Diastereomeren von 1: 2,5, entsprechend einem d_e -Wert von 43 %, hervor. Durch PSC mit Kieselgel-60 als stationärer Phase, konnte endlich ein Diastereomer zur Reinsubstanz angereichert, das andere zum d_e -Wert von -39 % abgereichert werden. Nach mehrstündigem Stehenlassen der ^{31}P -NMR-Proben bei Raumtemperatur ergab eine erneute Vermessung beider Fraktionen wieder das ursprüngliche d_e -Verhältnis von 43 %. Auf diese Weise ist erstmals die diastereomerenreine Darstellung eines Metalltetrahedrans vom acylverbrückten Typ gelungen und gleichzeitig dessen Möglichkeit zur Gerüstisomerisierung bewiesen worden. Letztgenanntes Ergebnis ist überraschend, weil eben Mehrfachligandverbrückung bisher als Garant für die Rigidität dieses Komplexstyps angesehen wurde. Basierend auf diesem Erkenntnis ergaben sich die folgenden Aspekte zur Fortführung der Untersuchungen:

Erstens, die Aufklärung des Isomerisierungsmechanismus, wozu im nächsten Abschnitt die Bestimmung der Aktivierungsparameter eine Basis herbeiführt und zweitens, die Messung chiroptischer Eigenschaften, welche in einem Temperaturbereich durchzuführen ist, bei dem die Racemisierung vernachlässigt werden kann.

Eine Abspaltung der chiralen Auxiliare zur Gewinnung des enantiomerenreinen Metalltetrahedrans wurde hier nicht verfolgt, weil der Bruch der Metall-Phosphorbindungen durch Elektrophile erst unter Reaktionsbedingungen eintrat (vgl. Kapitel 2.1), die diesen Schritt in Konkurrenz zur Gerüstisomerisierung für $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ undurchführbar machen.

2.2.7 Kinetik der Epimerisierung von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$

Die Epimerisierung im acylverbrückten System, welche prinzipiell erst im Zuge chiraler Modifizierung nachweisbar wurde, warf die Suche nach dem zugehörigen Mechanismus auf. Im Sinne der Theorie des aktivierten Komplexes von Eyring wurde in diesem Rahmen zunächst die Reaktionsordnung und die Größe der Aktivierungsbarriere für die Titelverbindung bestimmt. Die Isomerisierung, die bei Raumtemperatur mit gut meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, wurde sowohl ^{31}P -NMR-spektroskopisch als

auch mittels Polarimetrie verfolgt. Aus dem Ergebnis dieser kinetischen Untersuchung und weiteren experimentellen Fakten, wurde dann ein mechanistischer Vorschlag entwickelt.

Ausgangspunkt für die Auswertung der Kinetikmessungen war die Annahme, daß der Gerüstisomerisierung, entsprechend dem häufigsten Fall intramolekularer Isomerisierungen, ein Zeitgesetz 1.Ordnung zugrunde liegt [45]. Mit dieser Annahme lautet das Geschwindigkeitszeitgesetz für eine reversible Reaktion:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B, \quad (1a)$$

mit c_A , c_B = Konzentrationen der beiden Diastereomeren und k_1 , k_{-1} = Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. Wenn für $t = 0$ $c_A = c_{A0}$ und $c_B = 0$ ist, gilt zu

jeder Zeit t :

$$c_A + c_B = c_{A0}, \quad (2)$$

und Gleichung (1) geht über in:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} (c_{A0} - c_A) \quad (1b)$$

Die Lösung dieser homogenen, linearen Differentialgleichung 1.Ordnung ergibt mit den Randbedingungen $c_A = c_{A0}$ für $t = 0$ und $c_A = c_{AG}$ (Gleichgewichtskonzentration) für $t = \infty$:

$$c_A = c_{AG} + c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}, \quad (3a)$$

oder mit Molenbrüchen x formuliert:

$$x_A = x_{AG} + \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t} \quad (3b)$$

Logarithmieren ergibt:

$$\ln(x_A - x_{AG}) = \ln \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} - (k_1 + k_{-1})t, \quad (3c)$$

welches eine Geradengleichung der Form $y = s \cdot t + a$ ist. Nach Bestimmung von Steigung (s) und Achsenabschnitt (a) einer Auftragung $\ln(x_A - x_{AG})$ gegen t , gelingt die Berechnung der beiden absoluten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} mit folgendem Gleichungssystem:

$$\begin{cases} s = -(k_1 + k_{-1}) \\ a = \ln \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \end{cases}, \quad (3d)$$

Die Lösung ergibt:

$$k_1 = -se^a \quad (4a)$$

$$k_{-1} = s(e^a - 1) \quad (4b)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c der Isomerisierung berechnet sich zu:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5)$$

Schließlich werden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsparameter der beiden Teilreaktionen bestimmt. Für die Theorie des aktivierten Komplexes wurde von Eyring folgende Gleichung abgeleitet [46]:

$$k = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}(k)}{R} - \frac{\Delta H^{0\ddagger}(k)}{RT}\right), \quad (6a)$$

mit k_B = Boltzmann-Konstante, h = Planck-Konstante, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur, $\Delta S^{0\ddagger}$ = Standardaktivierungsentropie, $\Delta H^{0\ddagger}$ = Standardaktivierungsenthalpie. Durch Logarithmieren folgt:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^{0\ddagger}(k)}{R} - \frac{\Delta H^{0\ddagger}(k)}{RT} \quad (6b)$$

So läßt sich mit einer Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ sowohl die Standardaktivierungsenthalpie als auch die Standardaktivierungsentropie gewinnen. Die *Freie Standardaktivierungsenthalpie* $\Delta G^{0\ddagger}$ ist dann mit der Gibbs-Helmholtzschen Beziehung zu erhalten:

$$\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T\Delta S^{0\ddagger} \quad (7)$$

Konkret wurde nun von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ die wechselseitige Umwandlung der beiden Diastereomeren ineinander einmal ^{31}P -NMR-spektroskopisch bei 295 K in CDCl_3 -Lösung, und anhand von Polarimetriemessungen bei sechs Temperaturen zwischen 288 K und 318 K im gleichen Lösungsmittel verfolgt.

Bei der letztgenannten Methode war zunächst die Korrelation von Drehwert und Zusammensetzung des Diastereomeregemisches herzustellen. Ansonsten ergäbe sich bei der oben beschriebenen Auswertung ein Gleichungssystem von zwei Gleichungen mit drei Unbekannten. Zu diesem Zweck wurden vier Lösungen bekannter Konzentrationen von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ mit unterschiedlichen d_e -Werten aus

PSC-Fractionen bereitet, die Zusammensetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch zur Unterdrückung der Fluxionalität bei tiefer Temperatur (-30°C) bestimmt und dann die zugehörigen Drehwerte auf einer Festwellenlänge ($\lambda = 589 \text{ nm}$) gemessen. Das Ergebnis dieser Kalibrierung ist in folgender Auftragung des spezifischen Drehwerts bei 589 nm gegen den Molenbruch dargestellt:

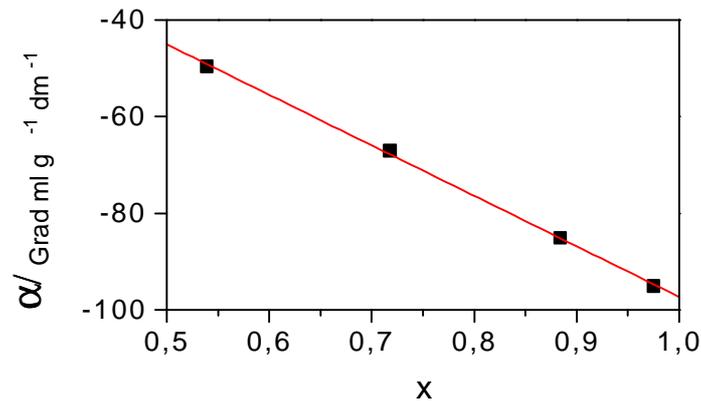


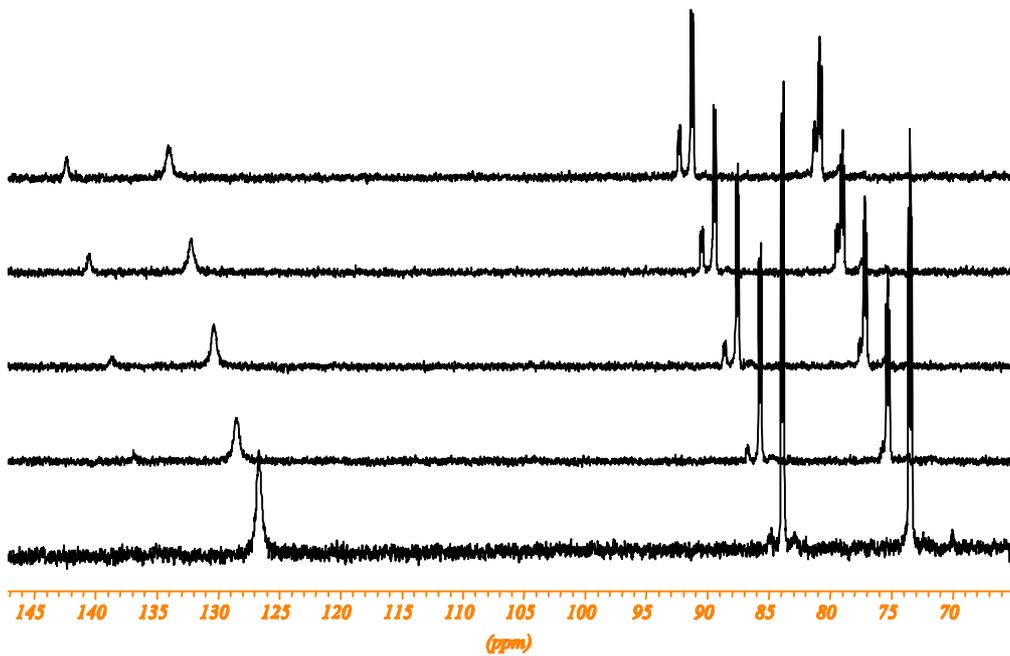
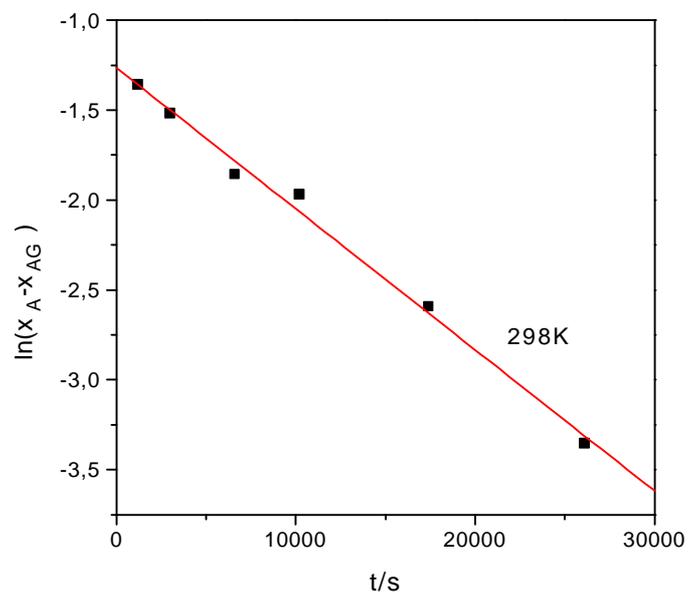
Abb. 2-12: Korrelation von spezifischem Drehwert α und Molenbruch x eines Isomeren

Die Proportionalität von x und α , welche durch eine lineare Regression mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0,9996$ festgestellt wurde, rechtfertigt die Annahme von additiver Zusammensetzung des Drehwertes aus molenbruchgewichteten Anteilen der beiden Diastereomeren α_A und α_B , in dem für die Kinetikmessungen relevanten Konzentrationsbereich:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_A x_A + \mathbf{a}_B (1 - x_A) \quad (8)$$

Diese Beziehung erlaubt eine einfache Berechnung der jeweiligen Zusammensetzung des Diastereomergemisches aus dem gemessenen "Gesamtdrehwert".

Aus den Meßwerten der Kinetik bei Temperaturen zwischen 288 und 318 K wurden mittels linearer Regressionen nach den Gleichungen (3c) in Verbindung mit (4a) und (4b) die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} bestimmt. Mit Gleichung (5) folgten daraus die Werte für K_c , welche anhand ^{31}P -NMR-spektroskopischer, temperaturabhängiger Vermessung des Gleichgewichtszustandes kontrolliert wurden. Für die beiden Meßmethoden sind diese Werte zusammen mit den quadrierten Korrelationskoeffizienten r^2 in Tab. 2-10 und Tab. 2-11 angegeben. Die Plots von $\ln(x_A - x_{AG})$ gegen t , sowie eine Illustration der ^{31}P -NMR-Kinetik finden sich in den Abbildungen 2-13 bis 2-15.

Abbildung 2-13: ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der GerüstisomerisierungAbbildung 2-14: Auswertung der ^{31}P -NMR-Kinetik mit Gleichung (3c)Tab. 2-10: Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Kinetik in CDCl_3

T/K	$k_1/10^{-5}\text{s}^{-1}$	$k_{-1}/10^{-5}\text{s}^{-1}$	K_c	de/%	r^2
298	2,22(13)	5,63(25)	0,394	43,5	0.993

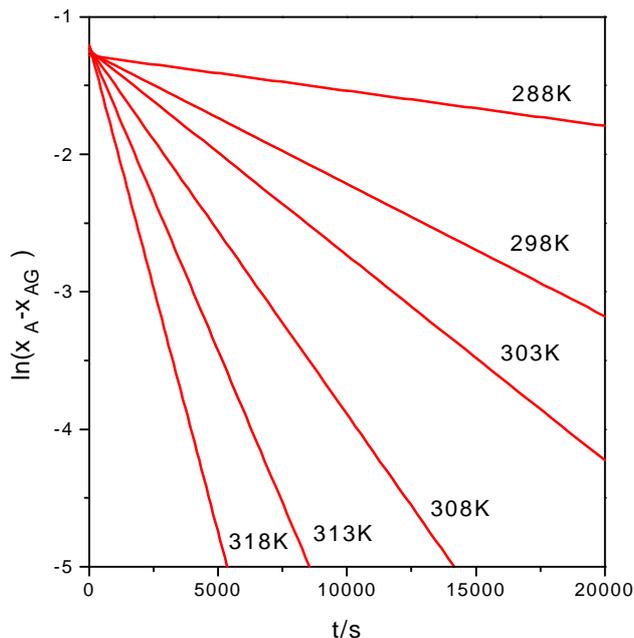


Abbildung 2-15: Temperaturabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit

Tab. 2-11: Ergebnisse der Polarimetrie-Kinetik in CDCl_3

T/K	$k_1/10^{-5}\text{s}^{-1}$	$k_{-1}/10^{-5}\text{s}^{-1}$	K_c	de/%	r^2
288	0,71(3)	1,85(3)	0,385	44,4	0,997
298	2,68(10)	6,71(20)	0,399	43,0	0,997
303	4,31(17)	10,62(23)	0,407	42,1	0,996
308	7,80(15)	18,84(25)	0,414	41,4	0,998
313	13,13(46)	31,17(65)	0,421	40,7	0,997
318	21,30(142)	49,64(190)	0,429	40,0	0,991

Die so durchgeführte Auswertung bestätigte, wie aus den Korrelationskoeffizienten zu ersehen ist, das zugrundegelegte Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung. Im Rahmen der angegebenen Fehlerbreite, trat keine signifikante Abweichung für die Geschwindigkeitskonstanten der ^{31}P -NMR-spektroskopisch und polarimetrisch aufgezeichneten Kinetiken auf. Die Fehlerbreite der $k_{1(-)}$ -Werte entspricht einer Temperaturvarianz von 0,5K bei alleiniger Anrechnung auf diesen Parameter. Da die beiden Meßmethoden in der Korrelation von spezifischem Drehwert und Diastereomerenverhältnis miteinander

verknüpft sind, können systematische Fehler jedoch nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Zur Aufhebung dieser Problematik wären Messungen mit einer Methode erforderlich, die, wie die NMR-Spektroskopie, eine parallele Bestimmung beider Diastereomeren erlaubte.

In den Auftragungen von $\ln(x_A - x_{AG})$ versus t zeigt sich an der geringfügigen Vergrößerung des Achsenabschnitts bei zunehmender Temperatur, die Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von diesem Parameter: Für 298K berechnet sich der de-Wert zu 43 %, für 318K zu 40 %. Die aus diesen Auftragungen, mittels Eyring-Plots (Abbildung 2-16) gewonnenen, thermodynamischen Daten sind nachfolgend in Tabelle 2-12 zusammengestellt. Dort angegebene Fehler wurden aus den Standardabweichungen der linearen Regressionen berechnet.

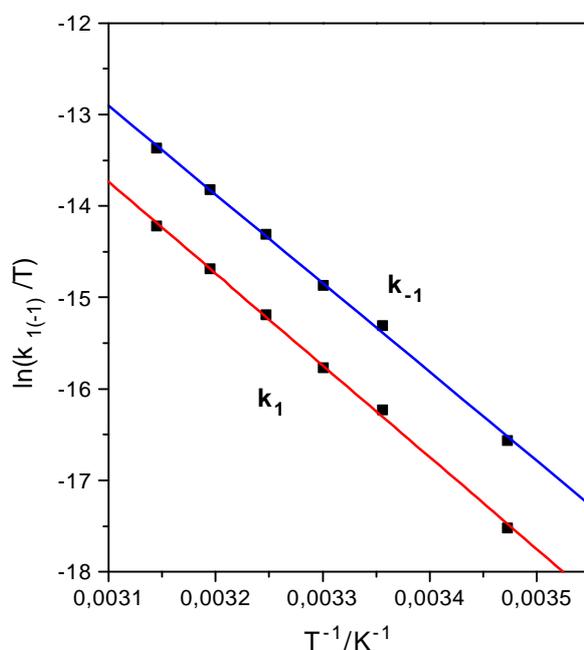


Abbildung 2-16: Eyring -Plots für die Gerüstisomerisierung

Tabelle 2-12: Aktivierungsparameter der Gerüstisomerisierung von



	k_1	k_{-1}
$\Delta H^{0\ddagger}$ (kJ mol ⁻¹)	84(2)	81(2)
$\Delta S^{0\ddagger}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-53(5)	-55(5)
$\Delta G^{0\ddagger}$ (kJ mol ⁻¹)	99(3)	98(3)

Die *Freie Gibbsenthalpie* liegt damit im Erwartungsbereich von Umlagerungsreaktionen, die bei Raumtemperatur gerade noch beobachtbar sind [47]. Dies stimmt mit der experimentellen Erfahrung überein, daß bei dieser Temperatur für den Clusterkomplex $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ die Anreicherung eines Diastereomeren auf chromatographischem Wege möglich war. Als weiterer Vergleich wurden für die Valenzisomerisierung von $\text{Mn}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCyH})(\text{CO})_8$ Aktivierungsenthalpien zwischen 95 kJ/mol und 99 kJ/mol bestimmt [48].

Mechanismus der Isomerisierung

Da eine Reaktion 1. Ordnung vorliegt, ist eine intramolekulare Umwandlung der Diastereomeren ineinander anzunehmen. Die Gerüstisomerisierung muß dabei auf eine Inversion der Acylbrücke selbst zurückgeführt werden, weil mit der gemessenen Aktivierungsenthalpie von 80 kJ/mol nur ein konzertierter Reaktionsweg in Betracht zu ziehen ist. Vergleichsweise erfordert die Spaltung einer Re-C-Bindung in $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ eine Energie von 181 kJ/mol [49]. Andere denkbare Reaktionswege, die beispielsweise auch eine Spaltung und nachfolgende Wiederherstellung von Re-P Bindungen einschließen könnten werden daher ausgeschlossen. Diese Feststellung spricht dafür, daß auch im Falle von $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_{10}$ [42] mit grundsätzlich anderem Gerüst, eine bisher ausgeschlossene, gleichartige Isomerisierung, die wahrscheinlichste Erklärung für die in der Referenz unerklärten Diastereomerenverhältnisse ist. In Abbildung 2-17 ist die Umorientierung der Acylbrücke in einem Reaktionsschema kombiniert mit einem Diagramm der *Freien Energie* als Funktion der Reaktionskoordinate skizziert. Ein zusätzlicher experimenteller Hinweis, der zu dieser Vorstellung führte, war das Auftreten von ^{31}P -NMR-Signalen sehr kleiner Intensität in den Spektren von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$, welche wahrscheinlich zwei diastereomeren Zwischenstufen des Typs (2) und (4) zuzuordnen sind. Die Signalgruppen mit $\mu\text{-P}$ -Resonanzen bei 151.3 ppm und 147.6 ppm und solchen zugehöriger goldkoordinierter PCy₃-Liganden bei 84 ppm und 72 ppm für das erstgenannte, sowie bei 82.8 ppm und 70.0 ppm für das zweite Diastereomer, treten in umgekehrten Signalintensitäten relativ zu ihren Stammverbindungen auf. Folgerichtig ließ das zur Diastereomerenreinheit chromatographierte Isomere ($\delta(\mu\text{-P}) = 124.6$), auch nur die zugehörigen Begleitsignale einer der Zwischenstufen erkennen ($\delta(\mu\text{-P}) = 147.6$).

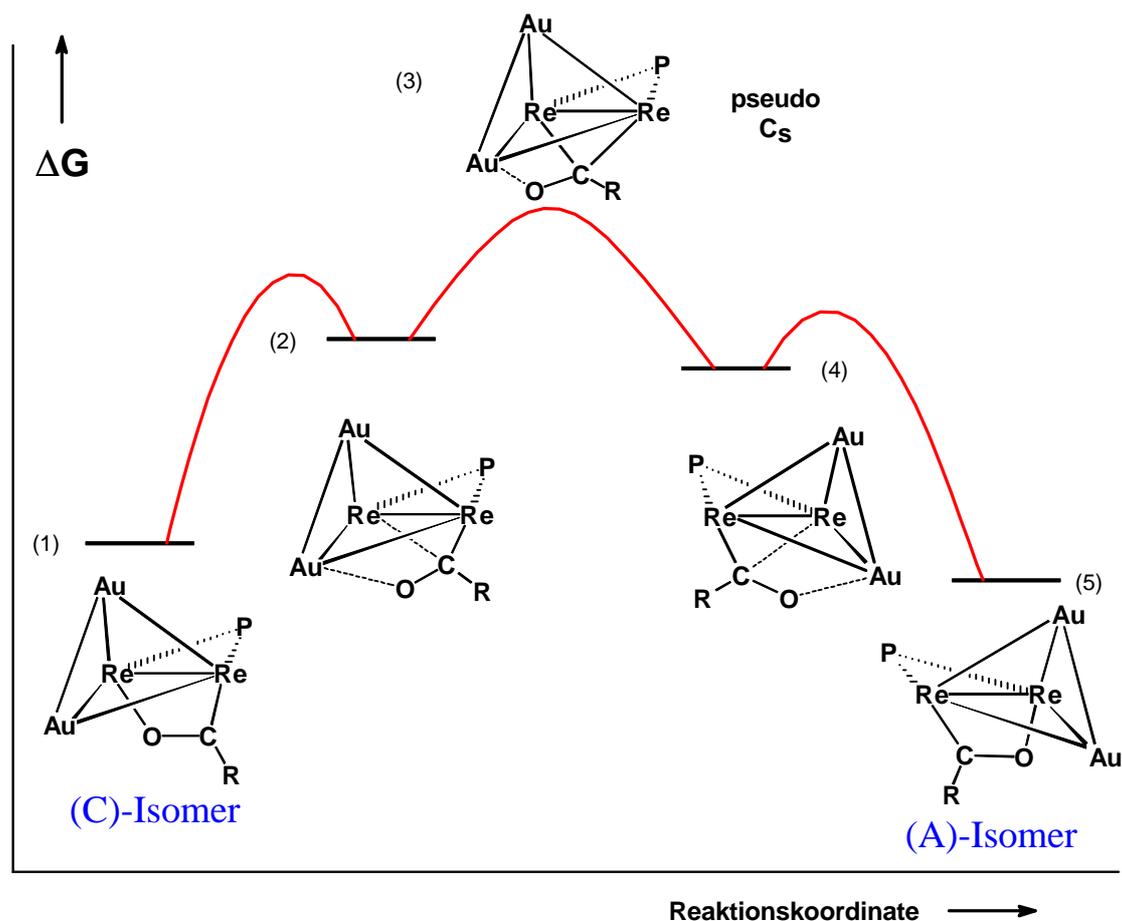


Abbildung 2-17: Mechanistische Vorstellung zur Acylbrückeninversion

Die Gerüstacemisierung wird nach dieser Interpretation mit der Öffnung der Re-O-Bindung unter gleichzeitiger Neubildung einer (unsymmetrischen) μ_2 -C-Verbrückung der Re-Atome eingeleitet. Bei dieser Umlagerung unterliegt der Kohlenstoff einem Hybridisierungswechsel von sp^2 zu annähernd sp^3 . Träte in diesem Reaktionsprozeß zwischenzeitlich eine freie Koordinationsstelle auf, so müßte nach einem Bruch der Re-O-Bindung unter CO-Druck ein terminal acylsubstituiertes Metallatetraedran $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\text{C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_7$ entstehen können. Sein Auftreten wurde aber, zur weiteren Absicherung, durch ein entsprechendes IR-kontrolliertes Experiment ausgeschlossen, in dem sich der fragliche Clusterkomplextyp durch ein charakteristisches Siebenbanden-Spektrum hätte identifizieren lassen müssen. Nach dem Durchlaufen des energiereichsten pseudo- C_s -symmetrischen (die Men-Gruppen sind nicht ineinander überführbar) Übergangszustandes (3), wird dann die Acylbrücke in umgekehrter Konnektivität an die Re-Atome wieder ausgebildet, was in dieser Richtung an die bekannte Ligandtransformation einer Methylidenbrücke in einen μ -Acylliganden erinnert [50]. Wahrscheinlich wird in den polaren Zwischenstufen, wie auch im Über-

gangszustand selbst, die sauerstofflokalisierte negative Partiaalladung in einem Au-O-Kontakt fixiert. Im so formulierten Übergang wäre die (C(R)O)-Gruppierung ähnlich wie in $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_7(\text{O}=\text{C}(\text{R})\text{AuPPh}_3)$ zwischen Re und Au-Atom eingespannt [51]. Eine sterische Hinderung bei der dazu notwendigen Rotation um die Re-C-Bindung, konnte durch eine Konformationsanalyse anhand der röntgenographischen Daten von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ ausgeschlossen werden: Da der Abstand zwischen Protonen terminaler Phosphanliganden und des Acylrestes, konformationsunabhängig, mindestens 5 Å beträgt, ist eine sterische Ursache ebenfalls nicht verantwortlich für die starke Herabsetzung der Isomerisierungsgeschwindigkeit beim Wechsel von PPh_3 zu PCy_3 als goldkoordinierenden Liganden. Hingegen können in diesem Zusammenhang elektronische Effekte auf zwei Arten wirksam werden: Einerseits ist mit den PCy_3 -Substituenten die Elektrophilie der Goldatome herabgesetzt und damit die Fähigkeit zur Stabilisierung der Zwischen- und Übergangszustände durch Sauerstoffkoordination, andererseits werden die σ/π -Bindungsverhältnisse im gesamten Molekül durch den Ligandaustausch verändert. Die Gewichtung dieser elektronischen Einflüsse müßte anhand des Isomerisierungsverhaltens weiterer, acylverbrückter Komplexe, mit unterschiedlichen Aurierungsgraden, getroffen werden. Weiterhin eignet sich dazu auch die Untersuchung des Komplextyps $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$.

2.3 Carboxylatverbrückte Tetraederkomplexe

Der Acylbrückenligand fungierte in den bisher behandelten Clusterkomplexen gemäß der 18-Valenzelektronenregel als Dreielektronendonator. Zu dieser Verbrückung isoelektronisch sind η_2 -Carboxylatliganden, für die in der Literatur zahlreiche Beispiele von Di- und Tri-Rheniumkomplexen, überwiegend mit der Oxidationsstufe (III) der Metalle, bekannt sind [52].

Das erste Metalltetraederan vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_6$ mit einer Formiatverbrückung synthetisierte Gohlke [53]. Dieser zunächst C_s -symmetrische Strukturtyp ist zur Konzeption chiraler Metalltetraedrane überaus wertvoll, weil Gerüstchiralität im Gegensatz zu den Acylbrückenkomplexen erst im Falle heterometallicher Modifizierung der Dirheniumachse auftritt. Die Asymmetrie wäre dann nur noch auf das Metallgerüst selbst zurückzuführen. Andererseits können die C_s -symmetrischen Carboxylatclusterkomplexe als ausgezeichnete Vergleichssubstanzen dem acylver-

brückten Reaktionssystem gegenübergestellt werden. Dies ist überaus nützlich bei der Interpretation von chiroptischen Eigenschaften (s. Kap. 2.4). Daneben sei angemerkt, daß Carboxylatverbrückungen, wegen ihrer idealen Resonanzstabilisierung einerseits, und der großen Übergangsmetall–Sauerstoff–Bindungsenergien andererseits, aus thermodynamischer Sicht, sehr rigide Clusterkomplexe versprechen. Im folgenden wird unter den gleichen Gesichtspunkten, wie beim acylverbrückten System (vgl. Kap 2.1), der Bildungsmechanismus für die Formiatverbrückungen anhand durchgeführter Experimente zu Teilschritten betrachtet. Eine Ausweitung des Strukturtyps auf weitere Carboxylate als Formiat, die eine diastereomere Derivatisierung an eben diesem Liganden ermöglichen sollte, machte dann die Entwicklung eines neuen Syntheseweges notwendig. Letzterer erlaubte auch die Gewinnung der Hydridoclusterverbindungen $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6$, welche im Falle von $\text{X} = \text{OC}(\text{Me})\text{O}$ erstmalig einer röntgenstrukturanalytischen Aufklärung zugänglich gemacht werden konnte.

2.3.1 Formiatbrückeneinrichtung mit Sauerstoffnucleophilen

- **Einfacher Alkoxidangriff**

In den früheren Experimenten wurden die erwähnten formiatverbrückten Metallatetrahedrane durch Reaktion der Zweikernkomplexe $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ mit bis zu zehnfach molaren Stoffmengen verschiedener Alkoholate und Abfangen der entstandenen Zwischenstufen in sogenannten Redoxkondensationen mit Münzmetallfragmenten aufgebaut. Jedoch blieb die Klärung von mechanistischen Teilschritten der beobachteten Produktentstehung offen [53]. Grundsätzlich sind Alkoxide, Hydroxid eingeschlossen, starke Nucleophile. Prominentestes Beispiel für Angriffe solcher Reagenzien auf Metallcarbonylverbindungen ist die Hieber-Basenreaktion. Danach waren Reaktionsmuster ähnlich zu den Alkyllithiumreagenzien zu erwarten. Weil aber die Nucleophilie im verwendeten Lösungsmittel THF durch die ausgeprägte Solvataion herabgesetzt werden konnte [54], war aber auch das Hervortreten der Brønstedt-Baseneigenschaft denkbar. Diese würde sich in einer $\mu\text{-H}$ Abstraktion äußern.

Zur Aufklärung des Angriffs der Alkoholate wurde in eigenen Experimenten, zum Vergleich mit bisher behandelten acylverbrückten Clusterkomplexen, als Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ für Umsetzungen mit NaOMe und NaOEt ausgewählt. Die Reaktanden wurden zunächst in äquimolaren Mengen in THF-Lösung bei -80°C zur

Reaktion gebracht und nach Erwärmung auf Raumtemperatur IR- und ^{31}P -NMR-Kontrollspektren aufgenommen. Diese belegten die nahezu selektive Bildung von Monoacylanionen des Typs $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{OR})\text{O})(\text{CO})_7]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) durch Vergleich mit den Daten von entsprechenden Angriffen durch ein Äquivalent Aryllithium ($\text{OR} = \text{Ph}$ [19]). Dabei ergaben sowohl die ^{31}P -NMR-Lagen ($\delta = 62,9$ (OMe) gegenüber $\delta = 63,4$ (Ph)) als auch die IR-Spektren in Bandenlagen und Intensitätsabfolge weitestgehende Übereinstimmung. In Abbildung 2-18 ist der Reaktionsschritt mit (i) gekennzeichnet. Weitere, nachfolgend beschriebene Untersuchungen zur Carboxylatbrückenbildung sind dort ebenfalls veranschaulicht. Die Zwischenstufen $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{OR})\text{O})(\text{CO})_7]$ zeigten in Umsetzungen mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 die Bildung des Tetrahedrans $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ analog zur Reaktion der erwähnten alkylierten Monoacylanionen. Bei Versuchen zur Isolierung der OR-substituierten Monoacylkomplexe wurde, analog später durchgeführten Carbonyl-angriffen durch Amide (vgl. Kap. 2.2.4), nur das Edukt zurückgewonnen. Dies ist wiederum in Einklang mit der relativen Schwäche der Alkoxy- gegenüber den Aryllithium-Nucleophilen. Folgerichtig konnte beim Einsatz von LiOR-Reagenzien, die wegen des hohen Kovalenzanteils der Li-O-Bindung in ihrer Nucleophilie noch weiter herabgesetzt sind [54], keinerlei Reaktion mit $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mehr festgestellt werden.

- **Zwischenstufen nach mehrfachem Alkoxidangriff**

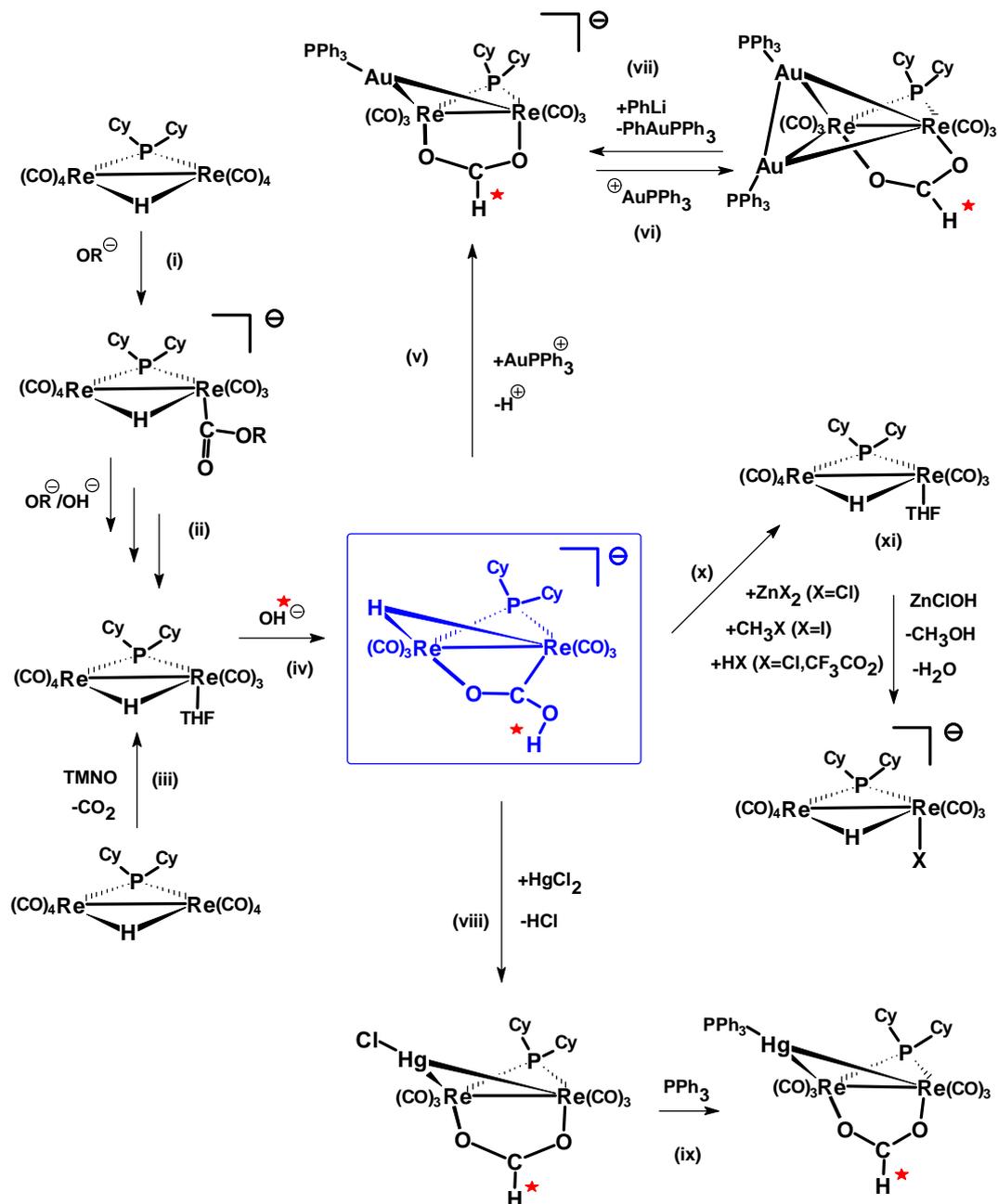
Die nachfolgend beschriebenen Experimente hatten zum Ziel, entscheidende Vorläuferkomplexe des Carboxylatbrückenaufbaus zu finden, deren Bildung offenkundig die Zugabe weiterer Äquivalente Alkoxids erforderte. In zahlreichen Umsetzungen konnte unter sukzessiver Zugabe verschiedener, mehrfach molarer Stoffmengen Alkoholat ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein mindestens fünfstufiger Prozess ausgemacht werden, der fast selektiv zur Bildung einer einzigen Spezies mit einem Signal bei $\delta = 76,4$ führte (Schritt (ii)). Wie aus der Abfolge zugehöriger ^{31}P -NMR-Lagen (vgl. Kap 3.1.4) hervorging, waren die einzelnen Zwischenstufen durch chemische Gleichgewichte miteinander verknüpft. Weil diese eine getrennte Generierung einzelner Spezies durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur nicht erlaubten, wurden die weiteren Untersuchungen auf das zuletzt gebildete Intermediat verlagert. Tatsächlich stellte sich dieses als Schlüsselverbindung zur Formiatbrückenentstehung heraus.

Anzumerken bleibt, daß in den oben beschriebenen Experimenten ^{31}P -NMR-spektroskopisch immer auch sehr geringe Mengen des Monoanions

$[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ auftraten. Folglich wirken Alkoxide gegenüber dem verwendeten Edukt im Grenzbereich zwischen Basizität und Nucleophilie, wobei letztere Eigenschaft deutlich dominant ist.

• **Darstellung und Charakterisierung des Formiatbrückenprecursorkomplexes**

Einer nahezu quantitativen Darstellung des oben genannten Formiatbrückenprecursors ging die spektroskopische Beobachtung voraus, daß diese Verbindung genauso wie mehrere der Zwischenstufen, unabhängig vom eingesetzten Alkoxid auftraten. Weiterhin war aus den bisherigen Umsetzungsergebnissen kein Fall bekannt, in dem einer der vielen eingesetzten Alkoholatreste im Metallatetrahedran wiederzufinden gewesen wäre. Beide Sachverhalte legten den Schluß einer entscheidenden Beteiligung von Hydroxid nahe, welches in solchen Reaktionssystemen wegen spurenweisen Vorliegens von Wasser (Hydrolyse) unvermeidlich vorhanden ist, und zudem gegenüber Alkoxiden das stärkere Nucleophil darstellt. Diese Vermutung wurde hervorragend durch Umsetzungen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit Überschußmengen von Alkalihydroxiden in THF- d_8 -Lösung bestätigt: Während mit LiOH, in Entsprechung zum Lithiumalkoholat, keine Reaktion auftrat, reagierte das Edukt mit NaOH vollständig. In dem als vorteilhaft ermittelten Temperaturbereich um 60°C , entstand neben sehr geringen Mengen $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ innerhalb von zwei Stunden fast ausschließlich der gesuchte Precursorkomplex. Seine Charakterisierung als acylverbrückter Clusteranionenkomplex $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{OH})\text{O})(\text{CO})_6]$ wurde zunächst aus Spektrenvergleich seiner ^1H ($\mu\text{-H}$)- und ^{31}P -NMR-, sowie IR-Daten mit denen bekannter alkylsubstituierter Anionen $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6]$ getroffen, und anschließend durch seine eingehend untersuchten chemischen Eigenschaften bestätigt. Als weiterer Beleg für diese Deutung erwies sich auch eine Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit NaOH (iii und iv): In dieser zur Einrichtung von Acylverbrückungen schon zuvor eingesetzten Synthese (vgl. z.B. Kap. 2.2.1) entstand ebenfalls die gesuchte Spezies. Zugleich implizierte diese Umsetzung die Zuordnung eines ^{31}P -NMR-Signals bei $\delta = 77.2$ in der mehrstufigen Entstehung des Precursorkomplexes, welches also eben dem decarbonylierten Intermediat $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ zuzuschreiben ist.

Abbildung 2-18: Bildung und Reaktionen von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(OH)O})(\text{CO})_6]^-$

- **Formiatverbrückte Komplexe aus $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(OH)O})(\text{CO})_6]^-$**

Die Umsetzung des gefundenen Zwischenproduktes mit einem Äquivalent ClAuPPH_3 bewies zunächst dessen Vorläuferfunktion für die Formiatbrückenbildung, weil sie quantitativ das Dreiringanion $[\text{Re}_2(\text{AuPPH}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]^-$ ergab (v), wie IR und ^{31}P -NMR-Daten zeigten. Zusätzlich konnte die Identität dieses Anionenclusterkomplexes durch retrosynthetische Darstellung durch Fragmentierungsreaktion von $\text{Re}_2(\text{AuPPH}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ nach Umsatz mit PhLi abgesichert werden (vii). Die Reaktion des trinuklearen Clusteranions mit einem weiteren Äquivalent

ClAuPPh_3 ergab das Metalltetrahedran in der bisher höchsten Ausbeute von 89 %, was die Selektivität des gefundenen Syntheseweges belegt.

Der Reaktionsschritt (v), in dem der Aufbau der Formiatverbrückung erfolgte, warf folgende Fragestellungen zum mechanistischen Ablauf auf: Erstens, welche Triebkraft liegt der Ligandtransformation des Acylbrückenliganden in eine Carboxylatverbrückung zugrunde? Zweitens, was ist die Quelle des Formiatprotons? Dabei war die Beantwortung der zweiten Frage mit der Übertragbarkeit dieser Synthese auch für andere verbrückende Carboxylate als Formiat verknüpft.

Zur Aufklärung der Triebkraft wurde experimentell gefunden, daß die Ligandtransformation weder thermisch, noch photochemisch, noch mit Zinkchlorid, als zu Gold alternativ eingesetzter Lewissäure, induziert werden konnte. Bei den beiden erstgenannten Versuchen wurde keine Reaktion beobachtet, während im letzten Fall vornehmlich die Bildung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (Schritt x und xi) (Molekülstruktur: Kapitel 2.5.1) festgestellt wurde. Die Generierung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]$, dessen Synthese auf photochemischem Wege in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wird, war hier nicht ansatzweise erkennbar. Damit scheint die Ligandtransformation nur unter Bindungsknüpfung des Metallfragments an das Clusteranion möglich zu sein. Wahrscheinlich wird so im Zuge einer Koordination des Metalls am OH-Sauerstoff der Acylbrücke, deren Resonanzstabilisierung soweit herabgesetzt, daß eine Spaltung der Re-C-Bindung in einem konzertierten Prozeß mit dem Aufbau der thermodynamisch noch stabileren Carboxylatverbrückung einhergeht.

- **$\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$**

Für die acylverbrückten Clusterkomplexe ist alternativ zum Gruppe 11-Metallkomplexfragment $[\text{AuPPh}_3]$ der Einbau des Metallfragmentes $[\text{HgCl}]$ unter Bildung der Dreiringanionenstufe $[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ beschrieben worden. Ein derartiger Austausch war im Rahmen der hier behandelten Synthesen von Interesse, um eine weitere Charakterisierung des Metalleinflusses auf die Ausbildung der Formiatbrücke, insbesondere auch im Vergleich mit ZnCl_2 , vornehmen zu können. Tatsächlich ging aus der Reaktion von $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(OH)O})(\text{CO})_6]$ mit HgCl_2 der anionische, formiatverbrückte Dreiringkomplex $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]$ (viii) hervor, der durch Umsetzung mit PPh_3 , in gleicher Weise wie das acylverbrückte Anion $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]$ [36], zum neutralen Metallclusterkomplex $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ (ix) abgefangen

werden konnte (Ausbeute: 45 %). Die Absicherung dieses Strukturtyps, der bisher für die Carboxylatclusterkomplexe fehlte, erfolgte auch mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltener Einkristalle (s. Kap. 2.2.3).

- **Aufklärung der Formiatprotonenherkunft**

Die Herkunft des Formiatprotons wurde durch Deuterierungsexperimente aufgeklärt. Die Überprüfung der beiden wahrscheinlichsten Quellen erfolgte durch Umsetzung des deuterierten Eduktmoleküls $\text{Re}_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit Natriumhydroxid, und in einem weiteren, invertierten Experiment mit Natriumdeuteriumoxid als Reagenz für den nucleophilen Carbonylgriff auf die hydridoverbrückte Ausgangsverbindung. Zur direkten Identifizierung des Formiatprotons anhand seines ^1H -NMR-Signals, mußte in diesen Versuchen auf $[\text{AuPCy}_3]$ als Metallelektrophil zurückgegriffen werden, da der Erwartungsbereich der gesuchten Resonanz unter demjenigen von Phenylprotonen liegt [55]. Als entscheidendes Ergebnis trat nur im zweiten Teilexperiment die deuterierte Carboxylatbrücke auf, und zwar im Verhältnis zur hydrierten Form, welches dem Deuterierungsgrad des eingesetzten Reagenzes entsprach. Mit diesem Ergebnis ist zweifelsfrei nachgewiesen, daß das Formiatproton allein aus dem Hydroxidnucleophil stammt.

- **Zur Isolierung und Reaktivität von $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{OH})\text{O})(\text{CO})_6]$**

Zur Isolierung des hydroxylsubstituierten Acylanions wurde versucht, die stark alkalischen Reaktionslösungen der Umsetzungen von NaOH mit $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ neutral zu stellen. Dazu wurden Lösungen von HCl in THF einerseits und Trifluoressigsäure andererseits eingesetzt. Schon vor dem Erreichen des Neutralpunktes war IR-spektroskopisch die Umwandlung in $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ (x) erkennbar. Nach weiterer Säurezugabe und längerer Reaktionsdauer, konnte schließlich IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}$ (X = Cl und CF_3CO_2 [5]) erkannt werden (xi). Das Reaktionsverhalten von $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{OH})\text{O})(\text{CO})_6]$ wird demnach von der Abspaltbarkeit des Nucleophils OH bestimmt, das unter diesen Reaktionsbedingungen relativ schwach ist. Im Zuge nachfolgender Öffnung der Acylbrücke wird eine primär gebildete Koordinationslücke am Rheniummetall von THF besetzt. Dieses wird bei längerer Reaktionszeit durch den stärksten vorhandenen Liganden substituiert.

Damit wird die schon beschriebene Reaktivität gegenüber wasserfreiem ZnCl_2 genauso verständlich wie die Tatsache, daß ein Alkylierungsversuch des Clusteranions mit MeI eine Überführung in $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{I}]$ (s. Kap. 2.5.1) bewirkte (x und xi).

Eine Isolierung des Formiatprecursors ist aufgrund dieser Reaktivität außerordentlich schwierig, weil diese Verbindung überhaupt nur in stark alkalischer Lösung beständig ist.

- **Übertragbarkeit auf andere Carboxylatbrücken**

Der entscheidende Schritt zur Übertragung der Synthese auf andere Carboxylatverbrückungen als Formiat, war den gefundenen Erkenntnissen über den Mechanismus zufolge, durch eine Transformation eines Acylliganden in Vorläuferkomplexen des Typs $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(OR)O})(\text{CO})_6]$ zu erreichen. Eine derartige Vorstufe konnte für $\text{R} = \text{Me}$ einmal mehr, mit der unter Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Vorgehensweise, durch nucleophilen Angriff auf $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit NaOMe, das durch Kronenether aktiviert wurde, erhalten werden. Seine Umsetzung mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 lieferte gemäß ^{31}P -NMR-Daten jedoch keinerlei Bildung des gewünschten $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6$ (s. nächster Abschnitt). Offensichtlich ist die Aktivierungsbarriere der dazu erforderlichen Migration eines Methylkations zu groß.

2.3.2 Photochemisch initiierte Verbrückungen aus η^1 -gebundenen Carboxylatliganden

Nach den bisherigen Untersuchungen zur Synthese formiatverbrückter Clusterkomplexe war unter Einsatz von Alkoholaten eine Übertragung auf andere Carboxylatbrücken ausgeschlossen. Ein Austausch des Formiatwasserstoffs gegen andere Reste, ist in diesem Strukturtyp jedoch entscheidend für die Einführung von chiralen Auxiliaren. Weiterhin ist die Synthese mit einer Deprotonierung am Formiatliganden der aurierten Clusterkomplexe mit Alkyl- Aryllithiumverbindungen oder mit schwach nucleophilen Stickstoffbasen, wie DBU oder TBD ist undurchführbar, weil unter diesen Reaktionsbedingungen Clusterfragmentierung (vgl. Abschnitt 2.3.1 und 2.5.1) auftritt.

Demgegenüber nutzt eine hier neu entwickelte Methode am Rhenium η^1 -carboxylatsubstituierte Metallclusterkomplexe für den angestrebten Aufbau der Ligandverbrückung. Die Darstellung solcher Verbindungen realisierte Egold [19] mit den anionischen $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\eta^1\text{-O(R)O})(\text{CO})_7]$ -Komplexen und den Tetrahedranen des Typs $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\eta^1\text{-O(R)O})$. Beide Strukturtypen waren bezüglich einer Umwandlung des Carboxylats in die μ -gebundene Form, unter Eliminierung eines Carbonylliganden, von großem Interesse. Im letztgenannten Fall sollte direkt das angestrebte C_s -symmetrische Metalltetrahedran entstehen, während eine Generierung des hydridoverbrückten Komplexotyps $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(R)O})(\text{CO})_6]$, in Ent-

sprechung zu den gleichartig aufgebauten acylverbrückten Anionen, eine Bildung der (μ_3 -H)-Goldkomplexverbindungen ermöglichte.

In Anlehnung an vergleichbare Umlagerungen in Clusterkomplexverbindungen [56] wurden dazu in eigenen Experimenten photochemische Ligandtransformationen durchgeführt, die an Clusterkomplexen verschiedenen Metallierungsgrades und für eine Reihe organischer Reste gelangen: In dem allgemein formulierten Reaktionsschema der Abbildung 2-19 ist für die Umsetzungen dieses Abschnitts X = Carboxylat zu setzen; M^a steht dann für H oder AuPPh₃; M^b für AuPPh₃.

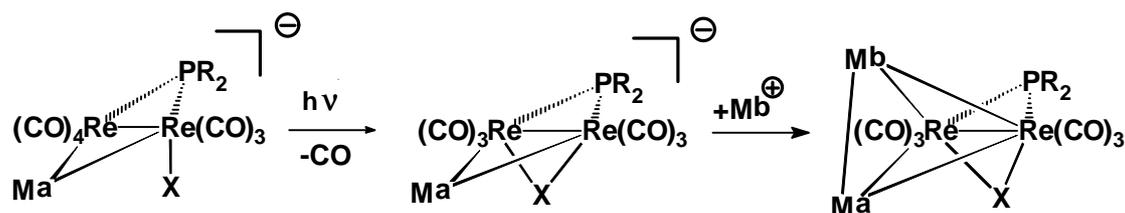


Abbildung 2-19: Photochemisch induzierte Ligandverbrückung

- **Re₂(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(μ -O(R)O)(CO)₆ mit verschiedenen Resten R**

Bei Einhaltung kurzer Bestrahlungszeiten (15-45 Minuten) und intensiver Kühlung (18°C), gelang sogar im Falle der diaurierten Tetrahedrane durch Bestrahlungen mit einer Quecksilberdampfampe (150W) die angestrebte Ligandumwandlung ohne daß in größerem Umfang Zerfallsreaktionen auftraten. Zur Untersuchung eventueller Einschränkungen dieser Synthese durch die Natur des organischen Restes, sowie zur Bestimmung struktureller Aspekte, wurde ein Querschnitt von η^1 -carboxylat-substituierten Metalltetrahedranen der photochemischen Transformation unterworfen. Diese Reaktionen waren gemäß ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen für R = H als Alternative zur Darstellung des vorhergehenden Abschnitts, über R = Me und Ph als einfachste Alkyl/Arylvertreter, weiter über R = CF₃ als stark elektronegativer Gruppe, bis hin zu R = 3,4-Dimethoxybenzoat als sperrigem, mehrfachfunktionalisiertem Substituenten selektiv und von nahezu vollständigem Umsatz. Schließlich wurden zur Einführung chiraler Auxiliare die Metalltetrahedrane mit R = (+)-Camphanat und (-)-Prolinat dargestellt. Die durch PSC-Aufarbeitung gereinigten Produktcluster wurden in Ausbeuten von 42 % bis 65 % isoliert und waren nach ihrer Elution von der Festphase bei Raumtemperatur sehr beständig gegen Luft- und Lichteinwirkung. Sie ergaben aus Toluol/Pentan-Mutterlaugen zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Beim Vergleich der durchgeführten Röntgenstrukturanalysen konnte kein strukturverändernder Einfluß des organischen Restes auf das Gerüst ausgemacht werden. Daher wird nachfolgend, stellvertretend für diesen Metallatetrahedrantyp, das röntgenstrukturanalytische Ergebnis nur einer ausgewählten Verbindung beschrieben.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(3,4\text{-(C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{O}))(\text{CO})_6$

Die Titelverbindung kristallisierte aus Toluol in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Form tiefgelber kubischer Kristalle. Zwei Formeleinheiten waren in der triklinen Elementarzelle, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 12.488(3) \text{ \AA}$, $b = 13.230(2) \text{ \AA}$, $c = 22.762(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.660(10)^\circ$, $\beta = 100.870(10)^\circ$, $\gamma = 105.160(10)^\circ$ enthalten. Den Molekülaufbau als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse illustriert Abb. 2-20, während ausgewählte Bindungslängen und -winkel in nachfolgender Tabelle angegeben sind.

Tab 2-13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in



Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.1509(9)	Re1-Au2-Re2	65.17(2)
Re1-Au1	2.9732(10)	Au1-Au2-Re2	60.41(2)
Re2-Au1	2.8651(8)	Au2-Re2-Re1	55.39(2)
Re1-Au2	2.8574(9)	Au2-Au1-Re2	65.14(2)
Re2-Au2	2.9897(8)	Au1-Re2-Re1	59.01(2)
Au1-Au2	2.6807(8)	Au2-Re2-Au1	54.45(2)
Re1-P3	2.439(3)	Re2-P3-Re1	80.23(10)
Re2-P3	2.451(3)	Re1-Re2-P3	49.73(8)
Re1-O7	2.235(7)		
Re2-O8	2.169(8)		
O8-C90	1.215(14)		
C90-C91	1.50(2)		

Das zentrale Molekülfragment der Titelverbindung ist ein Re_2Au_2 -Tetraeder. Jeweils etwa transständig zu einem der Goldatome verbrücken ein Phosphido- und ein 3,4-Dimethoxybenzoatligand die Rheniumeinheit. Die Koordinationssphäre der Rheniumatome wird durch drei facial angeordnete Carbonylliganden vervollständigt. Im Vergleich zur μ -Formiat-Struktur $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ [53] ergeben sich keine Abweichungen bezüglich der Metallgerüstparameter (z.B. Re1-Re2 : 3.1509(9) Å vs. 3.176(1) Å, Re1-Au1 : 2.9732(10) Å vs. 2.961(2) oder Re1-Au2-Re2 : 65.17(2)° vs. 65.9(1)). Auch die Re-O Bindungslängen bleiben unbeeinflusst von der Substitution am Carboxylatliganden (Re1-O7 : 2.169(8) Å vs. 2.213(10) Å). Beide Re-O-Abstände in jeweils einer Verbindung sind innerhalb der Standardabweichungen gleich.

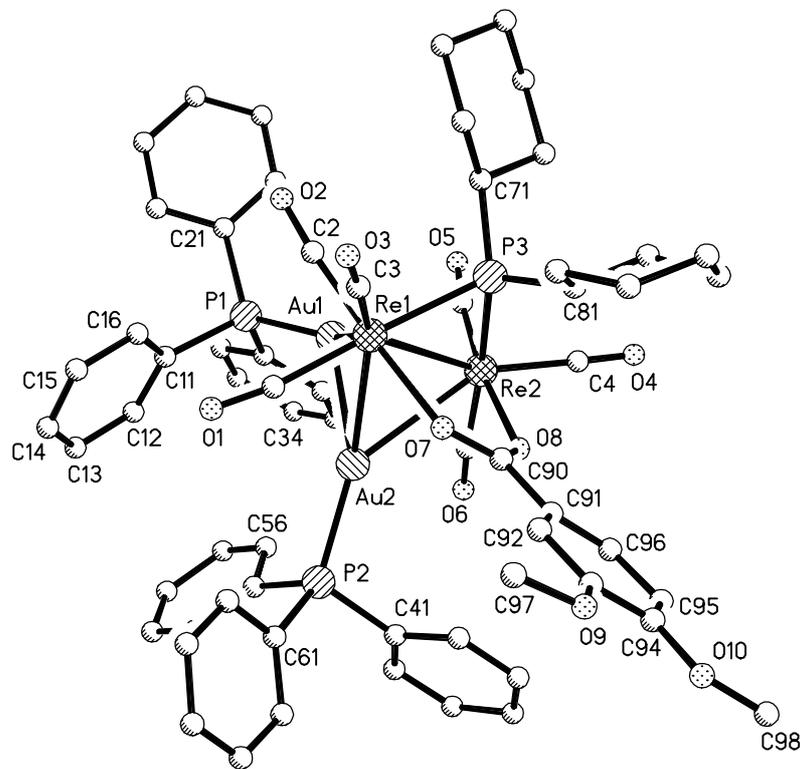


Abb. 2-20: Struktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(3,4\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{O})(\text{CO})_6$

- **Bestrahlung von Hydridokomplexen des Typs $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{-PCy}_2)(\eta^1\text{-OC(R)O})(\text{CO})_7]$**
Wird in Abbildung 2-19 M^a durch Hydrid ersetzt, so gehen aus dem photochemischen Reaktionsschritt, carboxylatverbrückte Vorstufen für $(\mu_3\text{-H})$ -verkappte Komplexe mit Wasserstoff-Goldkontakten hervor. Diese Reaktion wurde für $\text{R} = \text{H}, \text{Me},$ und Ph durchgeführt. Die Interpretation von IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen belegten dabei nahezu quantitativen Umsatz bei der selektiven Bildung von

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(R)O})(\text{CO})_6]$. Für $\text{R} = \text{Me}$ und Ph konnten diese Anionen als Tetraphenylphosphonium- und Tetraethylammoniumsalze aus methanolischen Lösungen ausgefällt werden, Kristallisationsversuche blieben bisher erfolglos. Der röntgenstrukturanalytische Nachweis für die Identität der gebildeten Anionen konnte aber für $\text{R} = \text{Me}$ nach erfolgter Redoxkondensation mit ClAuPPh_3 in Chloroformlösung geführt werden. Gleichzeitig war der so isolierte Metallclusterkomplex $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6$ das erste Beispiel eines Hydrido-Goldkomplexes in diesem Reaktionssystem, von dem geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten. Diese trinukleare Verbindung kann als Modell eines streng regioselektiven Austausches einer AuPPh_3 -Einheit gegen $\mu_3\text{-H}$ in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6$ betrachtet werden, weil ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur ein Konstitutionsisomeres gefunden wird. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse erlaubte darüberhinaus den instruktiven Vergleich mit eben der Metalltetraederanverbindung.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6$

Gelbe Kristalle der Titelverbindung wurden aus Toluol/n-Pentan-Lösungen nach der Dampfdruckausgleichsmethode erhalten. Die trikline Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, mit den Gitterparametern $a = 10.902(4) \text{ \AA}$, $b = 14.606(6) \text{ \AA}$, $c = 15.401(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.16(2)^\circ$, $\beta = 106.31(2)^\circ$, $\gamma = 98.79(2)^\circ$, enthielt zwei Formeleinheiten. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abbildung 2-21 den Molekülaufbau einschließlich Atomnummerierungen und die folgende Tabelle ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Tab. 2-14: Bindungslängen und -winkel in



Bindungslängen / \AA		Bindungswinkel / $^\circ$	
Re1-Re2	3.1513(13)	Re1-Re2-P1	49.70(9)
Re1-Au1	2.985(2)	Re1-Re2-Au1	58.23(3)
Re2-Au1	2.9762(14)	Re1-P1-Re2	80.12(13)
Re1-O7	2.196(11)	Re1-Au1-Re2	63.82(3)
Re2-P1	2.457(4)	O8-Re2-P1	86.7(3)
C7-O8	1.28(2)	Re1-Re2-C1	124.9(5)
C7-C8	1.48(2)	Re1-Re2-C4	125.1(5)

Die zentrale Struktureinheit in dieser Verbindung ist ein Re_2Au -Dreiring, welcher von einem $\mu_3\text{-H}$ Atom überkappt wird. Die Koordinationssphäre der Rheniumatome enthält außerdem jeweils einen μ -Phosphido- und μ -Carboxylatliganden, sowie drei facial angeordnete Carbonylliganden. Die Re-Re Bindungslänge mit $3.1513(13)$ Å unterscheidet sich, wie auch der Re-Au-Abstand mit $2.985(2)$ Å, nicht von dem, der in den carboxylatverbrückten Metalltetrahedranen gefunden wird. (z.B: $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(3,4\text{-}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2)\text{O}))(\text{CO})_6$: Re-Re: $3.1509(9)$; Re-Au: $2.9732(10)$ (s.o).

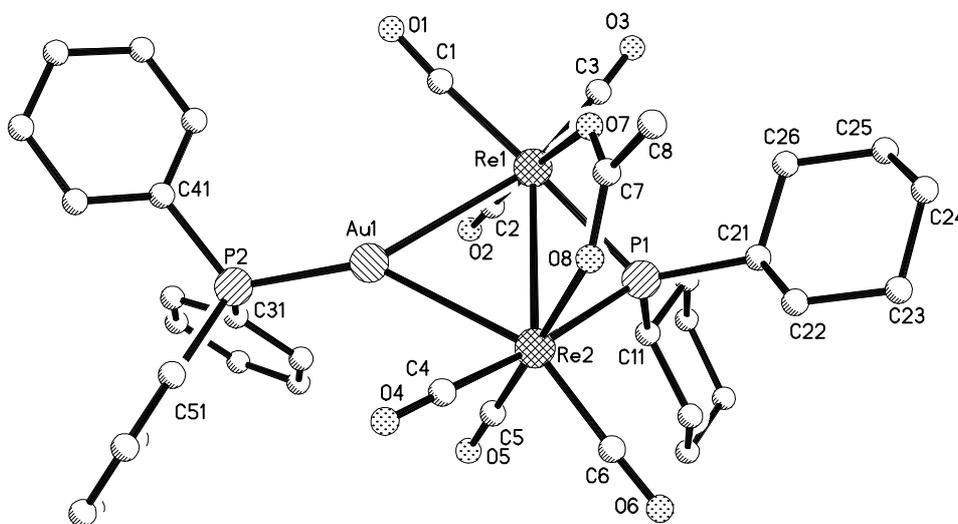


Abbildung 2-21: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{Me})\text{O})(\text{CO})_6$

Das erwähnte μ_3 -Proton ($\delta\text{-}^1\text{H-NMR} = -6.6$) konnte neben den Schweratomen röntgenographisch nicht gefunden werden. Den strukturellen Hinweis auf sein Vorhandensein gibt aber die deutliche Aufweitung der Winkel Re1-Re2-C1 bzw. Re1-Re2-C4 ($125.0(5)^\circ$) gegenüber Strukturen ohne $\mu\text{-H}$ -Atom (z.B. $100.4(4)^\circ$ im Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8]$ [41]). Das $\mu_3\text{-H}$ -Atom liegt nach dieser Betrachtung etwa in der Position Au1A in (s. Abb. 2-22), also pseudotransständig zur Phosphidobrücke. Dies ist in Einklang mit einer gefundenen $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplung von 8.2 Hz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Ein Vergleich mit der Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_6$ macht die strukturellen Änderungen beim Austausch eines Au-Metallkomplexfragmentes gegen das $\mu_3\text{-H}$ -Atom deutlich. Dazu sind in folgender Abbildung Strukturplots der beiden Gerüste übereinandergelegt (Metalltetrahedran gestrichelt).

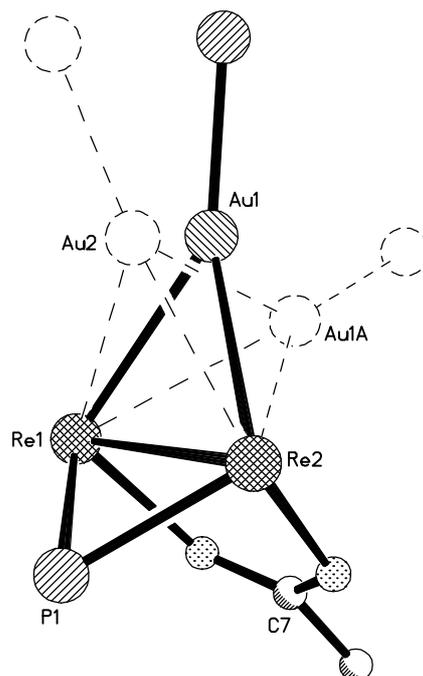


Abb. 2-22: Struktureller Vergleich von Metalltetrahedran und ($\mu_3\text{-H}$)-Komplex

Zunächst zeigt sich in bemerkenswerter Weise, daß eine Veränderung des Dihedralwinkels, der von den Ebenen $\text{Re}_2\text{P1}$ und $\text{Re}_2\text{C7}$ eingeschlossen wird, völlig unbeeinflusst von der Substitution eines Au-Atoms durch $\mu_3\text{-H}$ ist. Er beträgt in letztgenannter Verbindung 85.8° und im Tetrahedran 85.9° . Der freiwerdende Raum wird vielmehr vom verbleibenden Au-Metallkomplexfragment beansprucht. So ist der Dihedralwinkel zwischen den Ebenen $\text{Re}_2\text{Au1}$ und $\text{Re}_2\text{C7}$ mit 116.0° um 27.3° gegenüber dem analogen Winkel im Tetrahedran (berechnet mit Au2: 143.7°) verringert.

Nach der röntgenographischen Absicherung der beiden Metallclusterkomplextypen $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})_n(\text{AuPPh}_3)_{2-n}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(R)O})(\text{CO})_6$ $n = 0$ und 1 , wurde eine Möglichkeit zur Generierung des Metalltetrahedrantyps ausgehend vom präparativ gut zugänglichen, carboxylatverbrückten Hydrido-Reaktionssystem gesucht. Ein solcher Reaktionsweg wäre eine deutliche Vereinfachung zum Aufbau verbrückter Metalltetrahedrane, weil die Darstellung aurierter, terminalsubstituierter Vorstufen für den photochemischen Schritt entfiel. Diese ist im Falle der Carboxylate zumindest aufwendig, für andere Ligandsysteme kann sie aber auch unmöglich sein (vgl. μ -Phthalimid in Kap. 2.5.2).

Zu diesem Zweck wurde auf einen Deprotonierungs-Reaurierungsweg, ausgehend von

den hydridoverbrückten Verbindungen $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6]$ bzw. $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(Me)O})(\text{CO})_6$, abgezielt. Einerseits kam durch TMEDA aktiviertes BuLi und andererseits die nicht nucleophile Phosphazen-Base $\text{P}_4\text{-t-Bu}$ (10^{18} mal basischer als DBU) zum Einsatz [57]. Gegenüber beiden Reagenzien war jedoch der anionische Ausgangskomplex auch bei erhöhter Reaktionstemperatur (50°C) inert, wie IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch festgestellt wurde. Im ersten Fall ist dafür primär die negative Partialladung des Clustergerüsts verantwortlich zu machen. Sie setzt die Acidität des Protons herab —möglicherweise Umpolung zum hydridischen Charakter— und erschwert außerdem eine Ladungserhöhung im Zuge der angestrebten Deprotonierung. Vergleichsweise war auch die Gerüstladung des Anions $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ durch nucleophilen Alkylolithiumangriff nicht zu erhöhen gewesen [28]. In der zweiten Umsetzung, welche in Gegenwart von ClAuPPh_3 ausgeführt wurde, war offenbar zusätzlich die Sperrigkeit der Base [58] hinderlich.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde schließlich die elektronisch neutrale Verbindung $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6$ mit den starken Aurierungsreagenzien MeAuPPh_3 und $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ umgesetzt [59]. Auch diese, zur Ausnutzung des aurophilen Effekts [29] durchgeführten Versuche, ergaben keine carboxylatverbrückten Metallatetrahedrane.

2.4 Chiroptische Eigenschaften dargestellter Clusterkomplexe

Als meßbare Größen optischer Aktivität von chiralen Verbindungen kommen die Drehung der Ebene linear polarisierten Lichts, der Circular dichroismus und die Elliptizität des Lichtes nach Durchgang durch eine Probe in Frage [60]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden optische Rotationsdispersionspektren (ORD) dargestellter Verbindungen aufgenommen. Konkret erfolgte die Vermessung erhaltener chiral derivatisierter, acylverbrückter Metallatetrahedrane (C_1) sowie der pseudo- C_s -symmetrischen carboxylatverbrückten Verbindungen. In diesem Vergleich sollte untersucht werden, ob Anteile des asymmetrischen Gerüsts zu erwarteten hohen Drehwerten führen. In den folgenden drei Abbildungen 2-23 bis 2-25 sind die Meßergebnisse dargestellt. Bis auf $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$, dessen Messung in CDCl_3 -Lösung nach ^{31}P -NMR-Bestimmung des jeweiligen Diastereomerenverhältnisses stattfand, erfolgte die Aufnahme der Spektren in CH_2Cl_2 -Lösungen. Es wurde eine Küvette der Länge 1 dm verwendet, welche auf 20°C thermostatisiert war. Die eingesetzten Konzentrationen sind jeweils angegeben. Die Verbindungen wurden zusätzlich UV-spektroskopisch

in CH_2Cl_2 -Lösung vermessen. Spektren jeweils eines Beispiels für den acylverbrückten Typ, den carboxylatverbrückten Typ, sowie für das Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_8$ sind in Abbildung 2-26 dargestellt.

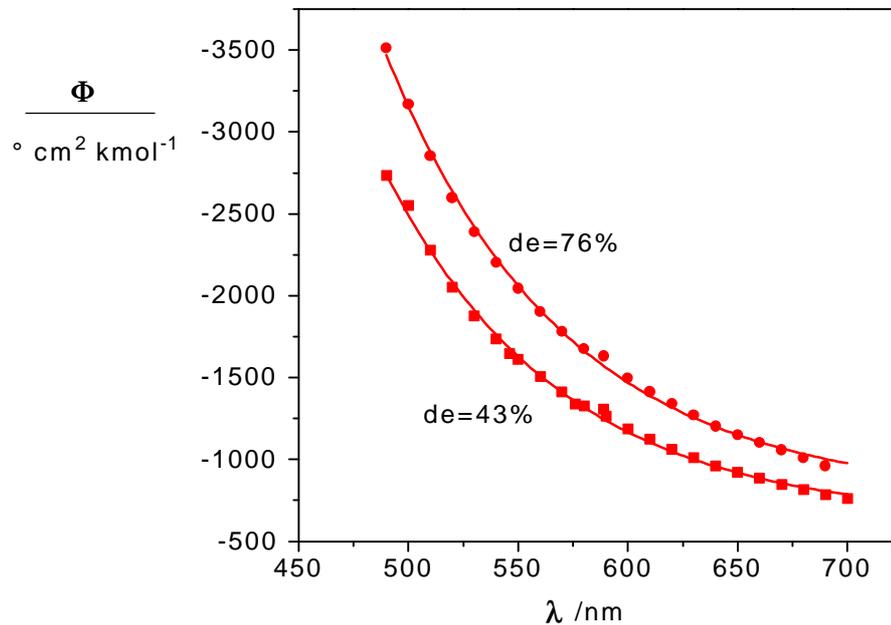


Abbildung 2-23: ORD-Spektrum von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ (**A**)
Es wurde beim Gleichgewichts-de-Wert 43 % ($c = 5.34 \text{ mg mL}^{-1}$) und nach einer PSC-Anreicherung auf den de Wert 76 % ($c = 7.4 \text{ mg mL}^{-1}$) gemessen.

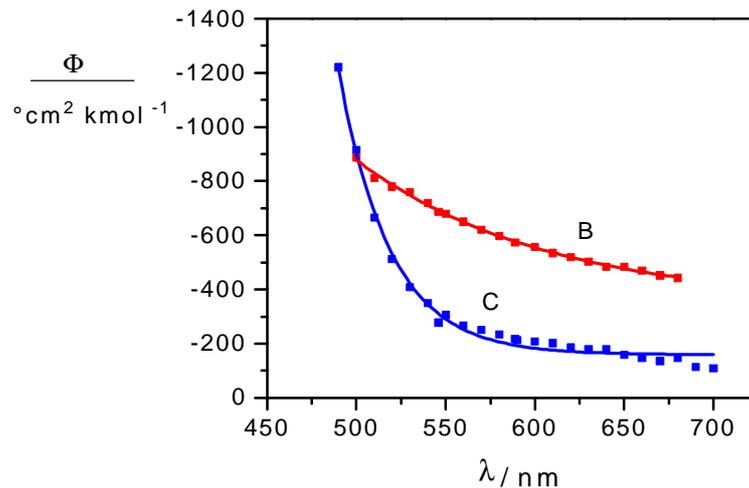


Abbildung 2-24: ORD-Spektren von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ (**B**), ($\text{de} = 27 \%$, $c = 4.82 \text{ mg mL}^{-1}$), und $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyrr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$ (**C**), ($c = 3.3 \text{ mg mL}^{-1}$)

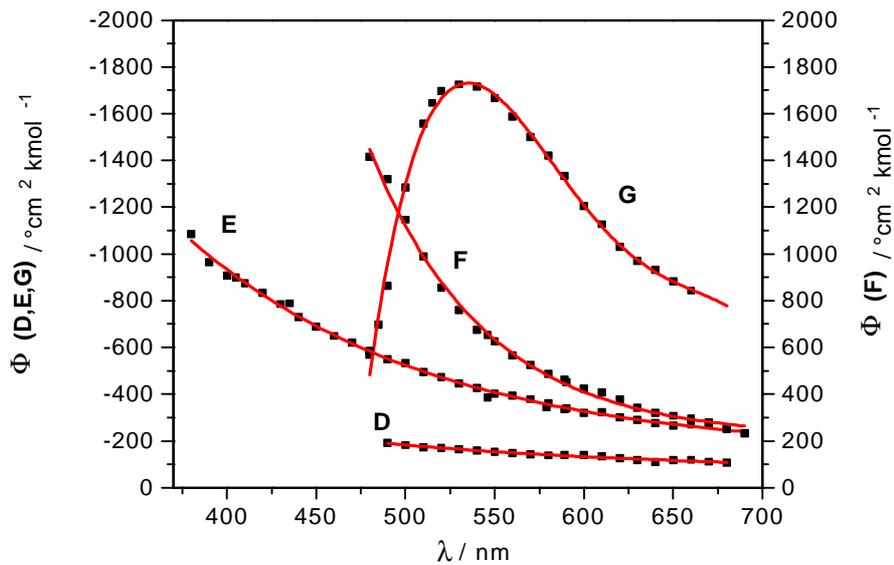


Abb. 2-25: ORD- Spektren Pseudo- C_s -symmetrischer, carboxylatverbrückter Metallclusterkomplexe und von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C((-)Prolinat)O})(\text{CO})_6$ (**D**), ($c = 10.3 \text{ mg mL}^{-1}$),

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(+Camphanat)O})(\text{CO})_6$ (**F**) ($c = 5.9 \text{ mg mL}^{-1}$),

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ (**G**) ($c = 0.37 \text{ mg mL}^{-1}$),

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ (**E**) ($c = 8.0 \text{ mg mL}^{-1}$).

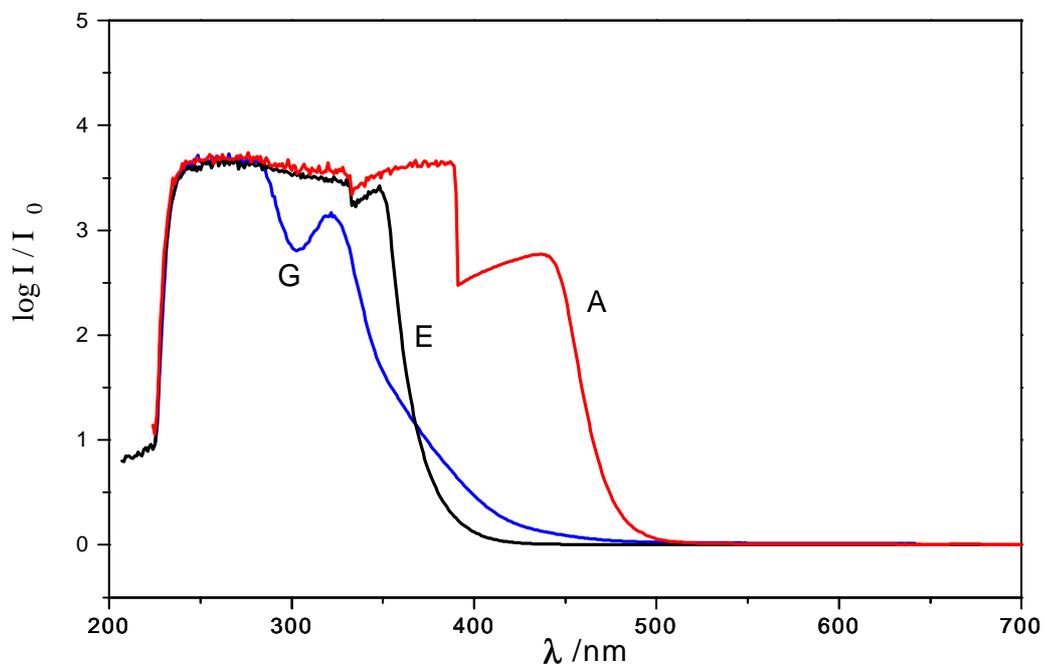


Abbildung 2-26: UV-Spektren ausgewählter Clusterkomplexe

(Konzentrationen: vgl. Abbildungen 2-23 bis 2-25)

Alle ORD-Kurven zeigen mit Ausnahme derjenigen von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)\text{-}(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ (**F**), über den gemessenen Bereich den außerhalb von Absorptionsbanden typischen, hyperbolischen, Fresnelschen Gang [60]. Der auch als *normale ORD* bezeichnete Verlauf wird dabei von den unterschiedlichen Brechungsindices für links und rechts circular polarisiertes Licht bestimmt. In diesem Bereich wurden für die chiral modifizierten Clusterkomplexe deutlich größere optische Rotationen gemessen, als den zugrundegelegten Auxiliaren zukommen. Die molaren Drehwerte Φ , bezogen auf die Na_D -Linie, sind zu diesem Vergleich in Tabelle 2-15 angegeben.

Tabelle 2-15: Molare Drehwerte von Auxiliaren und Metallclusterkomplexen [Φ]_D²⁰

Verbindung	$\Phi/\text{°cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$
(-)-Menthylchlorid	-92
$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$	-335
$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ (de = 43 %)	-1277
(de = 76 %)	-1631
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ (de = 27 %)	-574
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$	-1333
(S)-2-Methoxymethyl-Pyrrolidin	+2,5
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr}^*\text{)O})(\text{CO})_6$	-218
(+)-Camphansäure	+39
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC((+)Cam)O})(\text{CO})_6$	+462
(-)-Prolin	-98
$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC((-)Pro)O})(\text{CO})_6$	-140

Der parallele ORD-Kurvenverlauf für die zwei verschiedenen de-Werte von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ (**A**) deutet die Proportionalität von Drehwert und Zusammensetzung des Diastereomerenmischungen über den gemessenen Wellenlängenbereich an. Bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ wurde diese Proportionalität zur Kinetikmessung ausgenutzt. Werden die zur Na_D -Linie gehörenden Meßwerte auf einen Molenbruch von $x = 1$ extrapoliert (Gerade in Abb. 2-12), ergibt sich ein molarer Drehwert für das diastereomerenreine Isomer von $\Phi_D^{20} = -1838 \text{ °cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$.

Messungen der ORD-Kurven bei kleineren Wellenlängen als jeweils abgebildet, waren mit dem verwendeten Polarimeter aufgrund mangelnder Stärke der Lichtquelle nicht möglich. Dies wird bei Betrachtung der UV-Spektren verständlich. Sie zeigen im Bereich von $\lambda = 400$ nm bis 500 nm Absorptionsbanden, welche entsprechend den gemessenen hohen molaren Extinktionskoeffizienten (Größenordnung 10^3 bis $2 \cdot 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹) als CT-Übergänge zu klassifizieren sind. Nur im Falle der ORD-Kurve von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ tritt ein Kurvenmaximum auf. Dort zeigt das UV-Spektrum der Verbindung (**G**) einen sehr flachen Anstieg einer sehr breiten Absorptionsbande, deren Maximum bei 322 nm liegt ($\epsilon_0 = 15540$ l mol⁻¹ cm⁻¹). ORD konnte in diesem wie auch in den übrigen Fällen, aufgrund der erwähnten hohen molaren Extinktionskoeffizienten, nur an den Rändern der Absorptionsbanden gemessen werden, was zur Ermittlung eines Cotton-Effektes jedoch nicht hinreichend ist [60]. Der Vergleich gefundener absoluter Drehwerte von Clusterkomplexen mit asymmetrischen und solchen mit symmetrischen Gerüsten ergab die gleiche Größenordnung ($\Phi^{20} \approx 10^3$ °cm² kmol⁻¹). Dieses Ergebnis ist nun nicht überraschend. Erst im Absorptionsbereich, welcher von den genannten CT-Banden des Gerüst selbst herrührt, dürfen sehr große Änderungen des absoluten Drehwertes erwartet werden.

2.5 Photochemische Einrichtung von Brückenliganden

Die Bearbeitung der mechanistischen Abläufe beim acylverbrückten und carboxylatverbrückten Reaktionssystem erbrachte in der Systematik η^1 -substituierter und mehrfachligandverbrückter Clusterkomplexe, wie sie in Abbildung 2-27 angegeben ist, eine Ergänzung durch die Strukturtypen (i), (ii) und (v). Die Brücke zwischen η^1 -Carboxylat- und μ -Carboxylatstrukturen konnte durch einen photochemischen Schritt geschlagen werden. Bis auf Typ (iv) konnten nunmehr alle angegebenen Spezies realisiert und, bis auf das verbrückte Dreiringanion (vi), auch röntgenstrukturanalytisch für mindestens einen Fall abgesichert werden (dazu Angaben unter jedem Strukturtyp). Halogenido- und Carbamoylliganden dieses und des nächsten Abschnitts sind bereits in das Schema mit aufgenommen.

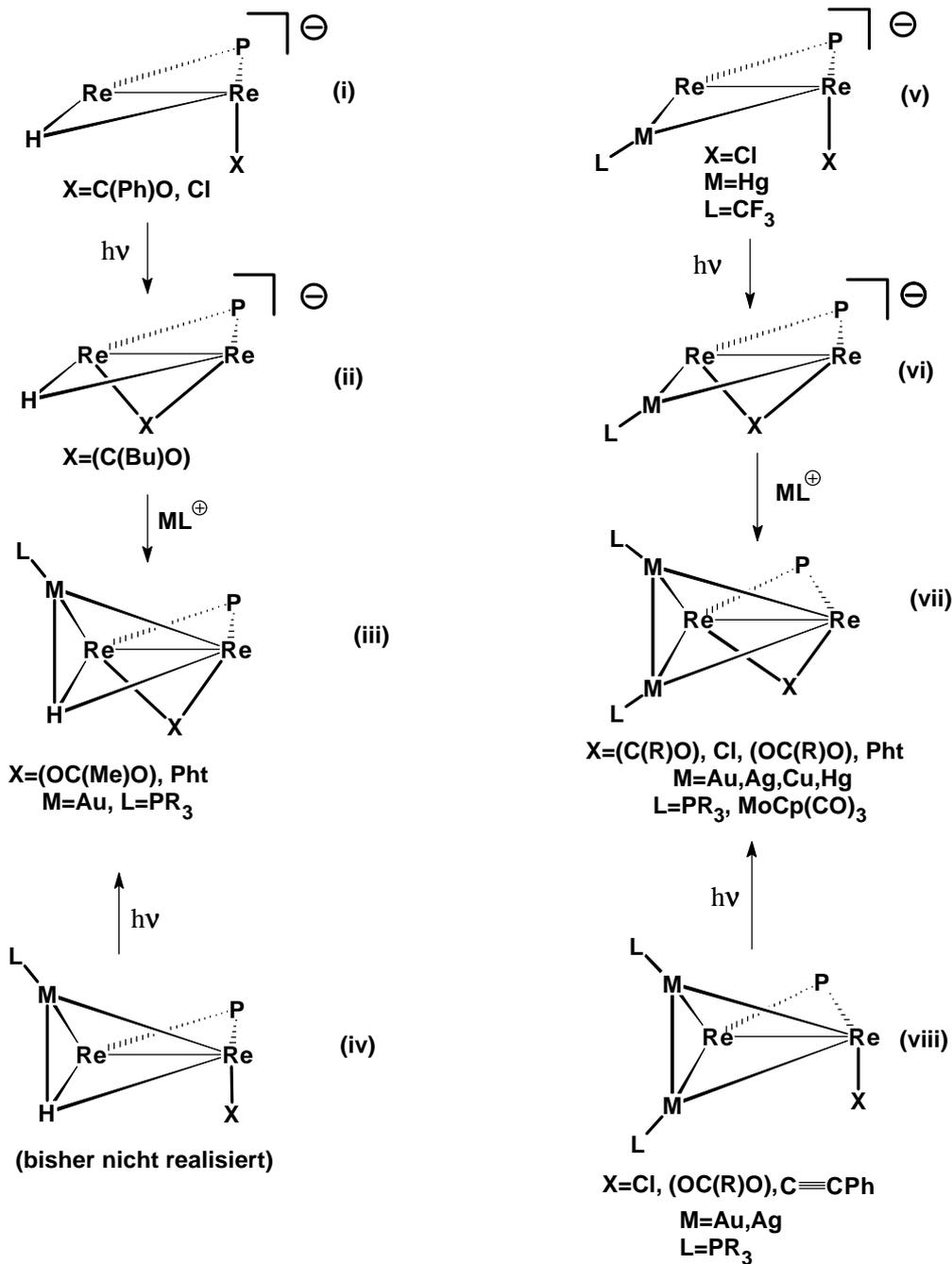


Abbildung 2-27: Systematik untersuchter Clusterkomplextypen

Als nächstes wurde nach Maßgabe dieser Systematik eine Erweiterungsmöglichkeit der bisher untersuchten Ligandensysteme angestrebt. Denkbar sind dazu eine Reihe von Dreielektronen-Liganden, welche die potentielle Transformierbarkeit von terminal- η^1 gebundener in die ($\eta^2-\mu$) oder ($\eta^1-\mu$)-Form aufweisen müssen. Die so geplante Ligandenbrücke kann unterschiedliche Elemente, auch variierbarer Anzahl, einschließen, welche verschiedenartig konjugiert sind. Die Auswahl wird dabei begrenzt von der Be-

dingung, daß zunächst eine ausreichende Nucleophilie des Liganden zur Bildung der terminal- η^1 -substituierten Stufen gegeben sein muß.

Solche Überlegungen zielen auf die Einführung neuer symmetrischer und unsymmetrischer Ligandverbrückungen in die bekannten Metallclustergerüste. Im Fall unsymmetrischer Brückenliganden kann insbesondere die erhoffte Unterdrückung dynamischen Verhaltens von der Ligandenwahl abhängig sein.

Die Untersuchungen gingen vom halogenierten Reaktionssystem aus, dessen terminal substituierte Verbindungen (v) und (viii) (s. Abbildung 2-27) bekannt waren. Die Suche nach weiteren Liganden erfolgte schließlich unter dem Gesichtspunkt einer Übertragung auf chiral modifizierbare Verbrückungen. In diesem Sinne ist die Fortführung der Untersuchungen unter Einsatz von Phthalimid zum Aufbau einer Carbamoylverbrückung zu verstehen, weil dieser Ligand den Einsatz von chiralen Oxazolidinen modelliert.

2.5.1 Halogenidoliganden

Die terminal halogenierten Spezies $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) traten als Analogon der anionischen Clusterkomplexe mit $\text{X} = \text{C}(\text{R})\text{O}$ oder $\text{OC}(\text{R})\text{O}$, schon bei den mechanistischen Untersuchungen der Formiatbrückenbildung auf. Die gezielte Synthese mit Cl, Br und I als Substituenten gelang durch Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit Halogenidsalzen (LiCl , NEt_4Cl , PPh_4Cl). Eine solche Umsetzung mit NEt_4Cl erbrachte zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des obigen Verbindungstyps. Er ist das bisher fehlende Analogon im Reaktionssystem terminal chlorierter Clusterkomplexe zum Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6]$ der acylverbrückten Verbindungen.

Molekülstruktur von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Die Titelverbindung kristallisierte in Form farbloser dünner Plättchen aus CDCl_3 -Lösung in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei Raumtemperatur. Die monokline Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, enthielt 4 Formeleinheiten bei folgenden Gitterparametern: $a = 20.0075(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7227(2) \text{ \AA}$, $c = 17.0385(4)$, $\beta = 93.5600(10)$. Pro Formeleinheit enthielt der Einkristall $\frac{1}{2}$ Äquivalent Pentan. Tab. 2-16 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an, Abbildung 2-28 zeigt die Molekülstruktur einschließlich Atomnummerierung der Verbindung.

Tab. 2-16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.1526(4)	Re1-Re2-C7	93.4(2)
Re1-Cl1	2.536(2)	Re2-Re1-Cl1	90.01(4)
Re1-P1	2.460(2)	Re1-Re2-C6	115.5(2)
Re2-P1	2.473(2)	Re2-Re1-C1	90.01(4)
Re1-C3	1.898(8)	Re1-P1-Re2	79.44(5)
Re2-C4	1.989(8)	P1-Re2-C4	89.0(2)

Der Dirheniumkomplex kann aus struktureller Sicht durch Ersatz eines ax-Carbonylliganden in $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ gegen einen Chloridliganden abgeleitet werden, bei dem die Titelverbindung mit C_1 -Symmetrie entsteht. Ein hydridisches Proton, transständig zur Phosphidobrücke ($\delta^1\text{H-NMR} = -12.0$), ist röntgenstrukturanalytisch indirekt an einer Aufweitung des Bindungswinkels Re1-Re2-C6 zu $115.5(2)^\circ$ gegenüber $100.4(4)^\circ$ im Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8]$ [41] zu erkennen. Ein Transeinfluß des Donorliganden Chlorid äußert sich in der Re1-C3 -Bindungsverkürzung auf $1.898(8)$ Å gegenüber 1.989 Å für Re2-C4 . Die Re1-Cl1 Bindungslänge selbst liegt mit $2.536(2)$ Å im Bereich bisher gefundener Werte, z.B. $2.546(7)$ Å in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ [17], oder $2.514(4)$ Å in $[\text{Re}_2(\text{HgCF}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (s.o.).

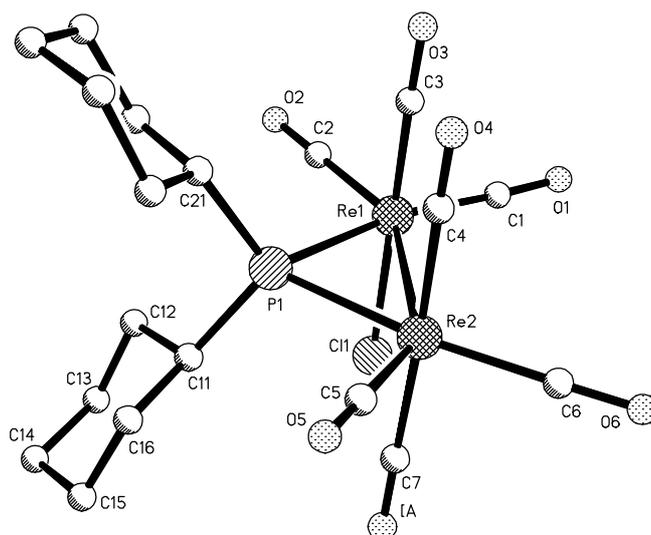


Abbildung 2-28: Molekülstruktur von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$

Die Umwandlung des diskutierten Strukturtyps in die verbrückte Form (ii) (s. Abbildung 2-27) konnte durch Bestrahlung mit UV-Licht erzielt werden und war gemäß IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen nahezu quantitativ.

In weiteren Experimenten wurden die beiden erhaltenen Komplexanionen $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ und $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_7]$ in Hinblick auf eine Bildung der neutralen Hydrido-Goldclusterkomplexe mit ClAuPPh_3 umgesetzt. Gemäß Abschnitt 2.2.1 waren für die dabei beabsichtigten Aurierungsreaktionen empfindliche Abhängigkeiten von der Solvation und dem verwendeten Kation zu erwarten, weshalb die Reaktionen sowohl für Li- als auch Et_4N bzw. PPh_4 -Salze in Dichlormethan-Lösungen ausgeführt wurden. Unter den bisher zur Synthese dieser Verbindungsklasse angewandten Reaktionsbedingungen, konnte ^1H -NMR-spektroskopisch in keinem Fall die Generierung eines $\mu_3\text{-H}$ -Komplexes an einem charakteristischen Doppeldublett im Erwartungsbereich von $\delta = -6$ bis -8 erkannt werden. Das terminal substituierte System zeigte in ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen keinerlei Reaktion, während bei der verbrückten Spezies, außer dem Eduktsignal, andere nicht zuzuordnende Peaks von kleiner Intensität auftraten.

Das Ausbleiben der Reaktion mit ClAuPPh_3 dürfte im Falle des terminal substituierten Anions auf niedrige Nucleophilie des Gerüsts zurückzuführen sein, da die Ladung des Komplexes hier vornehmlich am Chlorid lokalisiert sein sollte.

Im Falle der halogenidoverbrückten Spezies sind die Verhältnisse schwieriger deutbar: Sowohl die schlechtere Resonanzstabilisierung im Vergleich zu den früher untersuchten Acyl- und Carboxylliganden, als auch die Ladungskonzentration am Halogenatom sind hier zur Erklärung einer geschwächten Nucleophilie des Clusteranions in Betracht zu ziehen. Eine Aufklärung dieser Einflüsse wird wahrscheinlich erst nach der ausstehenden Untersuchung der Redoxkondensationsneigung der Br und I-substituierten Clusteranionenkomplexe möglich sein.

Die weitere Beschäftigung mit Synthesen chlorierter Verbindungen des Typs (iii) und (iv), unter Verwendung anderer, möglichst unpolarer Lösungsmittel ist demgegenüber wegen der zu erwartenden Labilität gegen Fragmentierungsreaktionen (vgl. Kapitel 2.2.1) nicht sinnvoll.

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₆

Zum Abschluß der Untersuchungen am Rhenium halogenierter Verbindungen, wurde die photochemisch induzierte Ligandtransformation an der Metalltetrahedranverbindung Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇Cl durchgeführt. Aus dieser Umsetzung wurde nach PSC- Reinigung das C_s-symmetrische, halogenidoverbrückte Metalltetrahedran Re₂(AuPPh₃)₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₆ (vii) in 62 % Ausbeute erhalten. Seine Charakterisierung erfolgte anhand von spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Daten. Wie die carboxylatverbrückten Tetrahedrane (vgl. Kap.2.3), ist dieser Strukturtyp in Hinblick auf ausschließlich metallbedingte Gerüstchiralität im Falle vier verschiedener Elemente potentiell interessant.

Molekülstruktur von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₆

Einkristalle der Titelverbindung wurden durch Kristallisation aus CH₂Cl₂ bei 5°C in Form orangefarbener Quader erhalten. Die monokline Elementarzelle, Raumgruppe P2₁/n, mit den Gitterparametern a = 15.559(3) Å, b = 22.000(4) Å, c = 16.657(3) Å, β = 105.51(3)° enthielt 4 Formeleinheiten. Abbildung 2-29 illustriert den Molekülaufbau mit Atomnummerierungen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt die folgende Tabelle an.

Tab 2-17: Bindungslängen und -winkel in Re₂(AuPPh₃)₂(μ-Cl)(μ-PCy₂)(CO)₆

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.0287(10)	Re1-Au2-Re2	61.81(3)
Re1-Au1	2.9129(8)	Au1-Au2-Re2	63.57(2)
Re2-Au1	2.9102(9)	Au1-Re2-Re1	58.70(2)
Re1-Au2	3.0538(11)	Au2-Au1-Re2	60.61(2)
Re2-Au2	2.8315(10)	Au2-Re2-Au1	55.83(2)
Au1-Au2	2.6888(8)	Re2-P3-Re1	76.04(10)
Re1-P3	2.460(3)	Re1-Re2-Cl1	53.24(8)
Re2-P3	2.457(4)	Re1-Cl1-Re2	73.08(9)
Re1-Cl1	2.536(4)	P3-Re2-Cl1	78.18(11)
Re2-Cl1	2.550(3)	Au2-Re2-Cl1	70.74(9)

Das zentrale Strukturfragment ist ein Re_2Au_2 -Metalltetraeder. Die Rhenium-Rheniumbindung ist von einem Phosphido und einem Chloroliganden verklammert. Wie in den Metalltetrahedranen des acyl- oder carboxylatverbrückten Typs, ist auch hier jeweils ein Goldatom näherungsweise transständig zu einer der Ligandbrücken angeordnet. Der kleinere Bißwinkel des Chloroliganden führt hier zu einer Verkürzung des Re-Re-Abstandes auf $3.0287(10) \text{ \AA}$ gegenüber z.B. $3.176(1) \text{ \AA}$ in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ [53] und ist damit auch noch kürzer als die Bindungslänge des dimethylphosphidoverbrückten $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$ von $3.088(2) \text{ \AA}$. Weiterhin ergeben sich aber keine nennenswerten Abweichungen im Aufbau des Metallkäfigs zu den schon beschriebenen Metalltetrahedranen. Die beiden gleichlangen Re-Cl-Bindungen mit $2.536(4) \text{ \AA}$ und $2.550(3) \text{ \AA}$ unterscheiden sich nicht von derjenigen, welche für die endständige Anordnung in $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ mit $2.546(7) \text{ \AA}$ gefunden wird [17]. Sie liegen damit im Bereich gewöhnlicher Re-Cl-Einfachbindungen.

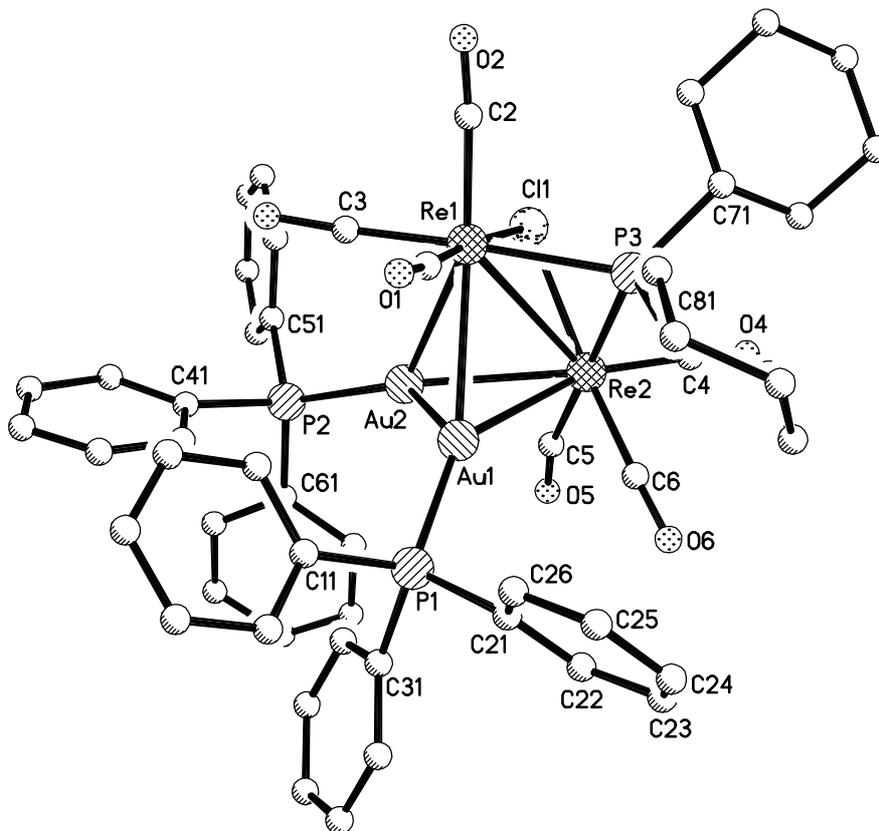


Abbildung 2-29: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$

2.5.2 Carbamoylliganden

Zwei Zielsetzungen führten zur Auswahl von Phthalimid (Pht) als Ligandsystem für die Syntheseroute, welche in Abbildung 2-19 veranschaulicht ist: Die erste betrifft die Darstellung der Vorläuferkomplexe für eine photochemische Ligandumwandlung. Diesbezüglich bietet sich in Anlehnung an die Reaktivität der Carbonsäuren [19], zur Erzeugung des η^1 -Komplexes, die Nutzung der aciden H-Funktion in Phthalimid für eine Umsetzung mit dem Monoacylanion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7]$ an. Gleichzeitig erschien die stickstofflokalisierte Nucleophilie zur Generierung des Intermediats $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Pht}]$ mit einer axial angeordneten Re-N-Bindung günstig. Der zweite Aspekt ist die angestrebte Anordnung der Brückenligandatome: Hier war der Aufbau einer Carbamoylgruppierung ein Vorversuch für eine spätere Verwendung von chiralen Oxazolidinen.

2.5.2.1 $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

Die Reaktion des in situ hergestellten Monophenylacylanions mit Phthalimid, ergab nach Benzaldehydabspaltung (IR-Reaktionskontrolle) das angestrebte Clusteranion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$ gemäß eines ^{31}P -NMR-Spektrums quantitativ. Die für dieses Reaktionssystem neuartige Carbamoylverbrückung, konnte dann durch Bestrahlung der Reaktionslösung mit UV-Licht erreicht werden. Die röntgenstrukturanalytische Absicherung dieser Verbrückung war durch Isolierung als trinuklearer Hydrido-Goldkomplex möglich. Dazu erfolgte, wie auch bei den analogen acyl- und carboxylatverbrückten Komplexen, die Aurierung mit ClAuPPh_3 in Chloroformlösung. Eine Kristallisation dieses Produkts gelang aus Chloroform/Pentan-Mutterlauge bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

Die orangen Kristalle der Titelverbindung gehörten dem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ an. Die Elementarzelle hatte die Gitterparameter: $a = 12.4200(10) \text{ \AA}$, $b = 15.236(4) \text{ \AA}$, $c = 24.479(6) \text{ \AA}$, $\beta = 103.22(2)$, $Z = 4$.

Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abbildung 2-30 den Molekülaufbau einschließlich Atomnummerierungen und die folgende Tabelle gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Die großen Fehler der Werte bezüglich des μ -Carbamoylliganden sind auf Fehlordnung zurückzuführen, die von spiegelbildlicher Konnektivität dieses Liganden an das Clustergerüst herrührt.

Tab. 2-18: Bindungslängen und -winkel in $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Ph})(\text{CO})_6$

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.1756(13)	Re1-Re2-Au1	58.65(3)
Re1-Au1	3.0061(10)	Re2-Re1-Au1	56.90(3)
Re2-Au1	2.9485(12)	Re1-Au1-Re2	64.45(3)
Re2-N1A	2.17(2)	Re1-P1-Re1	80.72(13)
Re1-O7A	2.19(2)	P1-Re1-O7	86.9(4)
N1A-C7	1.28(3)	P1-Re2-N1A	87.4(4)
C7-O7A	1.28(3)	P1-Re1-Au1	101.35(11)
C77A-O8A	1.10(2)	Re1-Re2-C2	125.1(5)
N1A-C77A	1.41(2)	Re1-Re2-C5	126.6(7)

Die zentrale Struktureinheit des Moleküls wird von einer triangularen Re_2Au -Ebene gebildet. Diese ist von einem röntgenographisch nicht lokalisierten $\mu_3\text{-H}$ -Atom (δ ($^1\text{H-NMR}$) = -7.49) verkappt. Seine Lage zwischen einem die Re_2 -Einheit verbrückenden Carbamoylliganden und dem Au-Atom, wird ersichtlich an den großen Winkeln Re1-Re2-C5 und Re2-Re1-C2 von $126.6(7)^\circ$ bzw. $125.1(5)^\circ$. Diese Strukturmerkmale entsprechen genau den Verhältnissen, welche für $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{Me})\text{O})(\text{CO})_6$ diskutiert wurden und ergibt folglich auch vergleichbare Werte der Metall-Metallbindungslängen und -winkel, beispielsweise $\text{Re1-Au1} = 2.985(2)$ gegenüber $3.0061(10)$ oder $\text{Re1-Au1-Re2} = 64.45(3)^\circ$ gegenüber $63.82(3)^\circ$. Die Titelverbindung unterscheidet sich aber durch eine unsymmetrische Verbrückung der Re_2 -Achse durch einen Carbamoylliganden. Diese bewirkt C_1 -Symmetrie im Molekül. Der Re-O-Abstand mit $2.18(3)$ Å ist innerhalb der Standardabweichung gleich zu demjenigen der acetatverbrückten Verbindung von $2.196(11)$ Å. Weiterhin ergibt ein Vergleich mit der Verbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-TBD})(\text{CO})_6$ [19], übereinstimmende Re-N-Bindungslängen mit $2.17(2)$ Å in der Titelverbindung und $2.215(12)$ Å im TBD-verbrückten Cluster. Diese Werte sind in Einklang mit einer Delokalisierung von π -Elektronendichte im Brückenliganden. Die Bindungslängen N1A-C77A ($1.41(2)$ Å) und C7-N1A ($1.28(3)$ Å) liegen mit den angegebenen Standardabweichung im Bereich zwischen einer C-N-Einfach (147 pm)- und einer C=N-Doppelbindung (127 pm) [61].

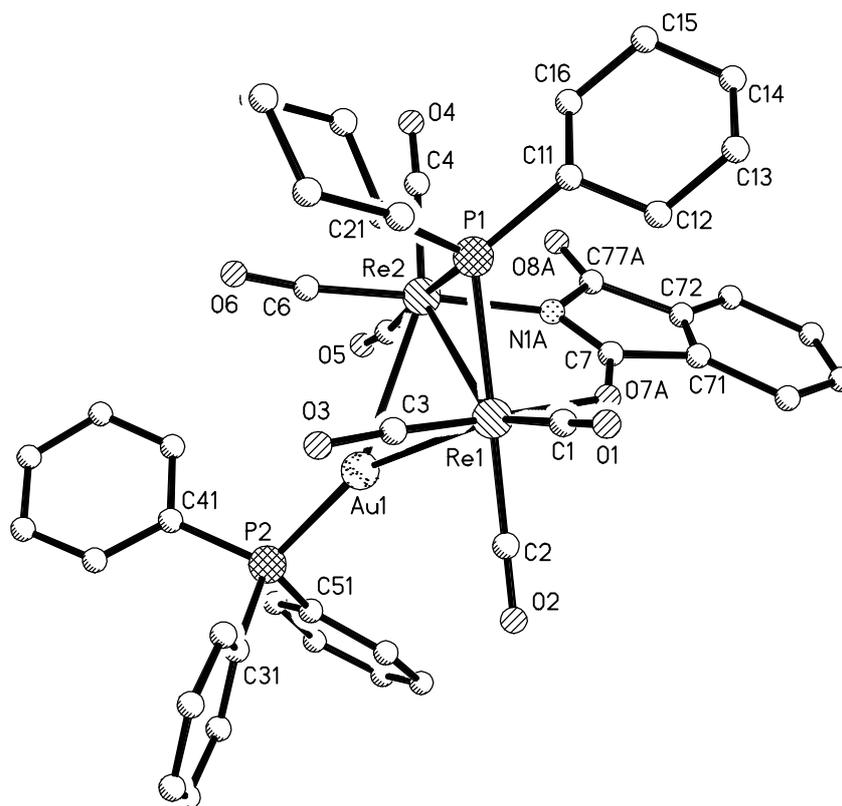


Abbildung 2-30: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

2.5.2.2 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

Ein erster Versuch, die Zwischenstufe $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$ wie die Carboxylatanaloga durch Umsetzung mit $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ als Precursor für den terminalsubstituierten Metalltetrahedrantyp (viii) zu verwenden, führte zu keinen stabilen durch PSC isolierbaren Produkten, während ein ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollspektrum eine unselektive Abreaktion zu einer größeren Anzahl unbekannter Spezies zeigte. Als einleitender Schritt für Zerfallsreaktionen ist dabei die Abspaltung des Phthalimidliganden durch Hydrolyse anzusehen. Die Synthese des verbrückten Metalltetrahedrans aus dem terminal substituierten Vorläuferkomplex schied damit aus.

Weil außerdem eine Überführung von verbrückten $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6]$ - Precursorkomplexen in Re_2Au_2 -Tetrahedrane bisher nicht gefunden wurde (vgl. Kap. 2.3.2), verblieb als einziger Weg, um dennoch zu neuen Ligandverbrückungen in Tetrahedranverbindungen des Typs (vii) zu gelangen, die Einführung des Phthalimidliganden

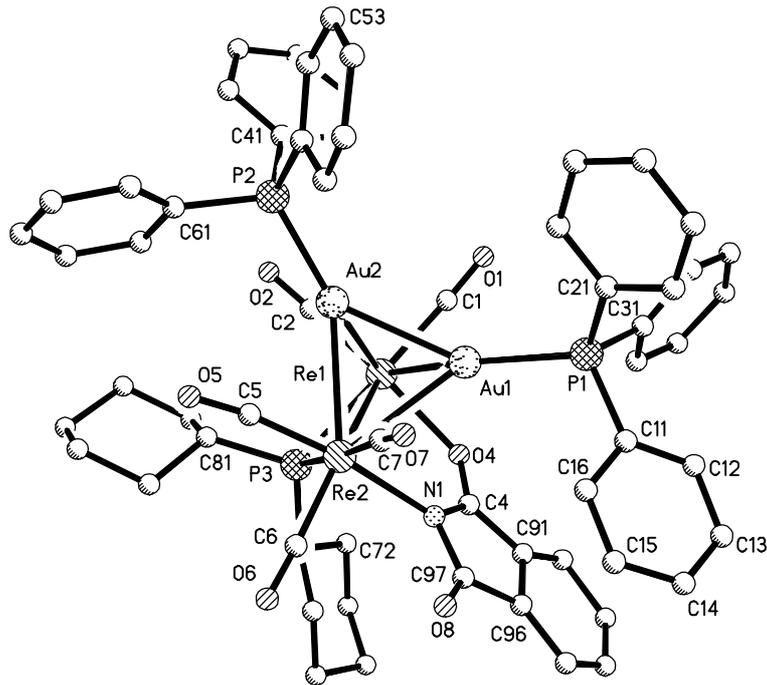
in aurierte Vorstufen durch Substitution mit einer direkt angeschlossenen photochemischen Ligandtransformation.

Eine Methode zielte zu diesem Zweck auf eine Verdrängung des Chlorids in den Metallkomplexen $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ und $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$, gegen die stärkeren Liganden Carboxylat und Phthalimid ab.

Für einen solchen Syntheseweg war bekannt, daß Substitutionsreaktionen im erstgenannten Anionenkomplex durch CO oder PPh₃ die Bildung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\eta\text{-PPh}_3)$ herbeiführt [19]. Somit wurde *in situ*-dargestelltes $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ jetzt mit Natriumacetat einerseits und Phthalimidkalium andererseits zur Reaktion gebracht. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte in beiden Fällen binnen Stunden die allmähliche Bildung der angestrebten Spezies $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ (X = OC(Me)O bzw. Pht) an Resonanzsignalen erkannt werden, die gegenüber dem Edukt leicht verschoben waren. Nach vollständigem Umsatz des Edukts, wurde die photochemische Ligandtransformation und die Vervollständigung des trinuklearen Anionenclusters zum Metalltetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6$ mit ClAuPPh₃ vorgenommen (vgl. Abbildung 2-19). Die Ausbeuten betragen für X = OC(Me)O 52 % und für X = Pht 44 %. Eine etwas bessere Ausbeute von 49 % ergab hier die Bestrahlung nach Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ mit Phthalimidkalium und anschließender Bestrahlung.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

Die Titelverbindung kristallisierte aus CHCl₃-Lösung in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Form oranger Rauten. Die triklin Elementarzelle der Raumgruppe P1 hatte die Gitterparameter: a = 11.959(3) Å, b = 15.508(4) Å, 17.296(4) Å, α = 93.54(2)°, β = 95.35(2)°, γ = 112.41(2)°, Z = 2. Der Molekülaufbau und Atomnummerierung sind in Abbildung 2-31 veranschaulicht und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in folgender Tabelle Tabelle 2-19 zusammengefaßt:



Der Molekülaufbau kann formal durch Austausch des symmetrischen μ -Carboxylatliganden im Metalltetrahedrantyp $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ gegen die asymmetrische Carbamoylverbrückung abgeleitet werden. Gegenüber beispielsweise dem beschriebenen Cluster mit $\text{R} = 3,4\text{-Dimethoxybezoat}$ werden dabei für das Metallgerüst bis auf eine verlängerte Re-Re-Bindung von $3.2213(13) \text{ \AA}$ gegenüber $3.1509(9) \text{ \AA}$, keine größeren Abweichungen für das C_1 -Symmetrische Molekül gefunden. Die Koordination des μ -Carbamoylliganden entspricht derjenigen in der zuvor beschriebenen Verbindung $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$. Entsprechend sind die Re-N-Abstände mit $2.205(14) \text{ \AA}$ und $2.17(2) \text{ \AA}$ sowie auch die Re-O Abstände mit $2.187(13) \text{ \AA}$ und $2.19(2) \text{ \AA}$ innerhalb ihrer Standardabweichungen gleich.

Als Alternative für die Darstellung der Intermediate $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ wurde nach einer Substitutionsmöglichkeit eines Carbonylliganden im leicht darstellbaren Trimetallacyclus $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ gesucht. Wegen der guten spektroskopischen Identifizierbarkeit gebildeter Produkte wurde auf PPh_3 als Ligand für Vorversuche zurückgegriffen. Die Entfernung eines CO-Liganden erfolgte einmal mittels UV-Licht-Bestrahlung, ein anderes Mal durch oxidative Eliminierung mit TMNO. Trotz der jeweils angewandten drastischen Reaktionsbedingungen (vgl. Exp. Teil), waren in beiden Fällen nur mäßige Ausbeuten an $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{äq-PPh}_3)$ zu erzielen. Somit kommt dieser Syntheseweg, nach weiterer Optimierung, erst dann in Frage, wenn der zuvor Besprochene undurchführbar sein sollte.

2.6 Hg-Komplexfragmente zur heterometallischen Modifizierung

Das Auftreten von Gerüstchiralität in bisher behandelten Metallclusterkomplexen war von der Nichtäquivalenz der Rheniumatome einerseits und der Goldkomplexfragmente andererseits bedingt. Erstere rührte von unsymmetrischer Konnektivität an Atome terminaler oder verbrückender Liganden her, während die Differenzierung der Münzmetallatome ursächlich auf die relative Anordnung zu eben diesen Liganden zurückzuführen war. Auf diese Weise gelang, trotz der Verwendung von nur zwei Metallen, der Aufbau C_1 -symmetrischer Metalltetrahedrane. Die Bewältigung zahlreicher Aspekte zur Synthese solcher Verbindungen sowie ihrer Dynamik, erlaubte endlich erste Mes-

sungen von chiroptischen Eigenschaften. Aufbauend auf diesen Kenntnisstand sind jetzt Variationen des Metallgerüsts von herausragendem Interesse, weil sie potentiell die Bestimmung von Metallinkrementen chiroptischer Meßgrößen zulassen. Dabei ist ein ausgeprägter Meßeffect für die tetraedrischen Gerüste zu erwarten, in denen augenscheinlich der Grad der Asymmetrie [62] im Zuge heterometallischer Modifizierung zunimmt.

Beim Aufbau eines tetraedrischen Cores $\text{Re}_2\text{M}^a\text{M}^b$ mit zwei verschiedenen Metallkomplexfragmenten M^a und M^b können bei der erwähnten Differenzierbarkeit der Positionen, zwei mögliche Konstitutionsisomere entstehen: Sie ergeben sich in den zweifach ligandverbrückten Metalltetrahedranen vom Typ $\text{Re}_2\text{M}^a\text{M}^b(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6$ durch die pseudotrans-Stellung von M^a und M^b zu den ungleichen Brückenliganden. Entsprechend der von Schwefer vorgeschlagenen Nomenklatur wird auch in dieser Arbeit das Metallkomplexfragment gegenüber der Phosphidobrücke zuerst genannt [18]. Ist X ein symmetrisch verbrückender Ligand (z.B. μ -Carboxylat oder μ -Halogenid), so behält das Tetrahedran C_s -Symmetrie, die erst bei heterometallischer Variation der Dirheniummetallachse zu C_1 übergeht.

Die Konstitutionsisomeren der Verbindungen $\text{Re}_2\text{M}^a\text{M}^b(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}$ mit $\eta^1\text{-X}$ -Liganden sind demgegenüber an der cis (trans)-Stellung von M^a und M^b relativ zu den rheniumkoordinierten Liganden X zu unterscheiden.

Untersuchungen zur Selektivität dieser Isomerie an den genannten Tetrahedransystemen erfolgten mit den Münzmetallkomplexfragmenten $[\text{MPPH}_3]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) einmal anhand von sukzessiven Clusteraufbaureaktionen [18], ein anderes Mal durch Metallausaustauschreaktionen [63]. Daraus gingen folgende Ergebnisse hervor:

Die geringste Präferenz für die Besetzung der Positionen M^a und M^b durch zwei verschiedene Metalle liegt in den acylverbrückten Systemen ($\text{X} = \text{C}(\text{R})\text{O}$) vor. Die Variation von R beeinflusste nur in geringem Umfang das zwischen eins und zwei liegende Isomerenverhältnis $\text{Re}_2\text{AuAg}/\text{Re}_2\text{AgAu}$. Das formiatverbrückte System ($\text{X} = \text{OC}(\text{H})\text{O}$) wies demgegenüber eine Bevorzugung des Isomeren Re_2AuAg von 25:1 auf. Streng regioselektiv erfolgte die Besetzung der Metallpositionen im $\eta^1\text{-X}$ -substituierten Metalltetrahedrantyp für die drei möglichen Münzmetallpaarungen.

Eine Trennung erhaltener Konstitutionsisomerengemische war nicht möglich. Die selektive Generierung eines der zwei Isomeren beim zweifach ligandverbrückten System, setzt demnach eine größere Verschiedenartigkeit der zu verwendenden Metallkomplex-

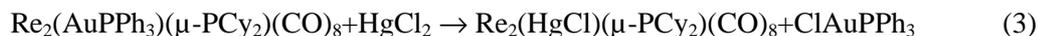
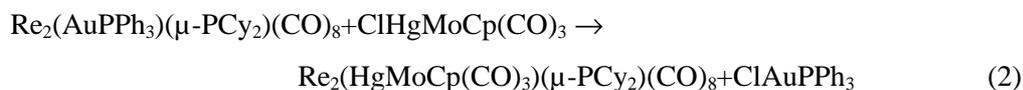
fragmente voraus. Ein solcher Ansatz nutzte die unterschiedliche Gruppenelektro negativität von $[\text{HgCF}_3]$ und $[\text{AuPPh}_3]$ [64]. Allerdings bedingten Zerfallsreaktionen der Tetraedranverbindungen $\text{Re}_2(\text{HgCF}_3)(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$, welche in zahlreichen Versuchen durch Wahl des organischen Restes und von verwendeten Lösungsmitteln nicht zu unterdrücken waren, eine mangelnde Eignung für spätere Diastereomerentrennungen [36].

Die Suche nach weiteren Metallkomplexfragmenten war daher notwendig. Im Gegensatz zum Fragment $[\text{HgCF}_3]$ mit denkbar höchster Elektronegativität [65] wurde in der Literatur die metallorganische Verbindung $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ gefunden, welche zur Stabilisierung oxidativ empfindlicher Metallkomplexanionen eingesetzt wird [66].

2.6.1 $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$

In ersten Experimenten zum Einbau der $[\text{HgMoCp}(\text{CO})_3]$ -Einheit wurden Metallaus tauschreaktionen an den tri-, tetra- und pentanuklearen Metallclusterverbindungen $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$, $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Ph}$ und Bu), $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ angestrebt. Mit dieser Methathesemethode, die häufig effektiv zur heteronuklearen Modifizierung von Metallclusterverbindungen verwendet wird [67], war auch die selektive Einführung der $[\text{HgCF}_3]$ -Gruppe am besten möglich gewesen [36]. Im Falle des trinuklearen Eduktes konnte IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch erst nach längerer Reaktionszeit eine geringfügige Bildung der Zielverbindung $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ erkannt werden. Daneben traten mit größerer Intensität die Signale von $\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ und ClAuPPh_3 auf [68].

Dieses Reaktionsverhalten ist folgendermaßen zu deuten (vgl. u.a. Reaktionsschema): Wegen der schwachen Elektrophilie der Quecksilber-Molybdän-Einheit findet eine Verdrängung von $[\text{AuPPh}_3]$, die bei Umsetzungen mit ClHgCF_3 oder HgCl_2 schnell und quantitativ verläuft, nur in kleinem Umfang statt (2). Weiterhin nimmt bei längerer Reaktionszeit die, auch Redistributionsreaktion genannte, Symmetrisierung der Quecksilberverbindung (1) Einfluß auf den Reaktionsverlauf, weil dadurch zwischenzeitlich HgCl_2 entsteht, das seinerseits Metathesereaktion eingeht (3). Es ergibt sich somit folgendes Reaktionsschema:

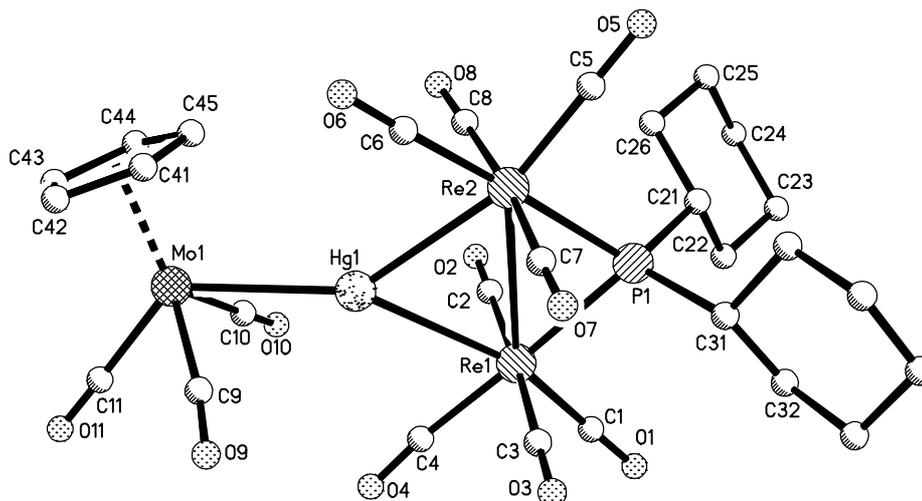


Bei äquimolarem Ansatz der Reaktanden hinterbleibt also der aurierte Metallclusterkomplex je nach Umfang der Redistributionsreaktion (1). Die drei Produkte wurden durch PSC getrennt und spektroskopisch identifiziert. Bei den tetra- und pentanuklearen Verbindungen konnte kein derartig eindeutiger Reaktionsablauf beobachtet werden. Primärprodukte, welche dort nach Austausch mit HgCl_2 entstehen können, sind nicht stabil [36]. Die gewünschte Metallaustauschreaktion blieb gänzlich aus.

Folglich war die Verwendung der neuen Quecksilber-Molybdäeinheit zum Aufbau der Rheniumkomplexsysteme nur in Reaktionen mit den reaktiveren Clusterkomplexanionen zu realisieren. In dieser Weise erfolgte zunächst durch Redoxkondensation von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ die Darstellung der triangularen Clusterkomplexverbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\text{CO})_8$, dessen Strukturaufbau röntgenstrukturanalytisch gesichert wurde.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$

Die Titelverbindung kristallisierte aus CH_2Cl_2 -Lösung nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Gegenwart von n-Pentan als gelbe Rauten. Die triklone Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P } \bar{1}$, mit den Gitterparametern $a = 9.404(2) \text{ \AA}$, $b = 13.149(3) \text{ \AA}$, $c = 14.722(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 65.65^\circ$, $\beta = 78.89^\circ$, $\gamma = 85.25(3)^\circ$ enthielt zwei Formeleinheiten. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abbildung 2-32 den Molekülaufbau einschließlich Atomnummerierungen und die ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Clusterkomplexes.

Abbildung 2-32: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ Tabelle 2-20: Bindungslängen und -winkel in $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °	
Re1-Re2	3.252(1)	Re1-Re2-Hg1	55.4(1)
Hg1-Mo1	2.7876(13)	Re2-Re1-Hg1	54.8(1)
Re1-Hg1	2.8520(13)	Re1-Hg1-Re2	69.81(3)
Re2-Hg1	2.8307(10)	Re1-P1-Re2	83.37(8)
Re1-P1	2.434(2)	Re1-Hg1-Mo1	142.93(3)
		Re2-Hg1-Mo1	144.01(3)

Das zentrale Strukturfragment der Titelverbindung ist eine trianguläre Re_2Hg -Anordnung. Jedes Re-Atom erhält durch Koordination an vier Carbonylliganden, ein μ -P-Atom und das Hg-Atom eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Das verbrückende μ -P-Atom liegt transständig zum Hg-Atom in der Metallebene. Die Geometrie am Hg-Atom zeigt dreifache Koordination durch die beiden Re-Atome und das Mo-Atom einer $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ -Einheit. IR-spektroskopisch dokumentiert sich ein +I-Effekt der Hg-Mo-Einheit in einer Verschiebung der Banden gegenüber denen von $\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ um durchschnittlich 8 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen [68]. Der röntgenstrukturanalytische Vergleich mit bisher bekannten Verbindungen triangulärer Re_2Hg -Anordnungen zeigt die bisher längsten Re-Hg-Abstände. Diese mit $2.8520(13) \text{ Å}$ und $2.8307(10) \text{ Å}$ in der Titelverbindung geringfügig unterschiedlichen

Bindungen sind deutlich länger als beispielsweise im letztgenannten Komplex mit 2.777(1) Å und 2.784(1) Å oder in $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Ph)O})(\text{CO})_6$ mit 2.757(1) [31]. Die Hg-Mo-Bindungslänge mit 2.7876(13) ist typisch für die $[\text{HgMoCp}(\text{CO})_3]$ -Einheit wie sie zum Beispiel auch in $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-H})(\text{CO})_{12}(\mu\text{-HgMoCp}(\text{CO})_3)]$ mit 2.790(1) Å [69] oder im Molekülfragment $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-HgMoCp}(\text{CO})_3)\}$ -einer höherkernigen Verbindung mit 2.764(1) Å [70], gegeben ist. Die beiden exocyclischen Winkel Re-Hg-Mo sind mit $142.93(3)^\circ$ und $144.01(3)^\circ$ nahezu gleich.

2.6.2 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$

Es verblieb die Aufgabe, die Hg-Mo-Einheit in stufenweiser Reaktionsführung zur Generierung der Metallatetrahedrancluster zu nutzen.

Zur Synthese wurde das Diacyldianion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Bu)O})_2(\text{CO})_6]^{2-}$ mit $\text{CpHgMoCp}(\text{CO})_3$ zur Reaktion gebracht. An IR- und ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen wurde die Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ erkannt (s. Abbildung 2-33), dessen Isolierung als PPh_4 -Salz aus Methanollösung möglich war. Im ^{31}P -NMR-Spektrum traten keine ^{199}Hg -Satellitenpeaks des Phosphidosignals auf. Entgegen einer denkbaren trans-Anordnung, die eine Kopplung dieser beiden Kerne erkennen lassen sollte, ist daher eine Y-förmige Anordnung der drei Verbrückungen $\mu\text{-P}$, $\mu\text{-Acyl}$ und $\mu\text{-Hg}$, um die Dirheniumachse in diesem Anion anzunehmen. An der Verschiebung der IR-Carbonylschwingungsbanden um durchschnittlich 10 cm^{-1} zu niedrigeren Werten gegenüber der analogen aurierten Stufe zeigte sich einmal mehr der ausgeprägte +I-Effekt des Hg-Mo-Metallkomplexfragmentes.

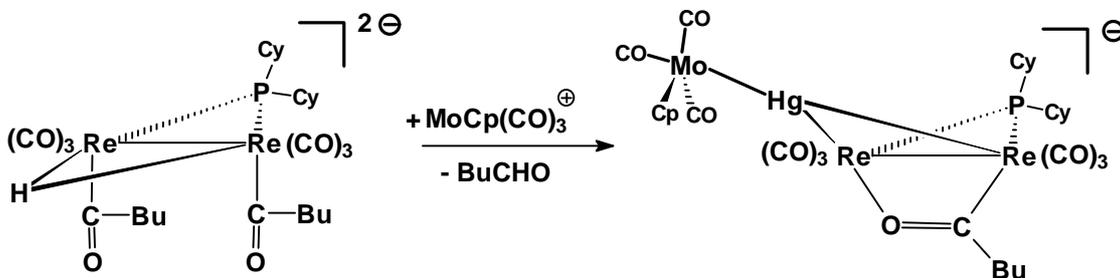


Abbildung 2-33: Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$

Durch Umsetzung des erhaltenen trinuklearen Anions mit ClAuPPh₃ in Chloroformlösung konnte zum angestrebten Metallatetrahedran vervollständigt werden. ¹⁹⁹Hg-Satellitenpeaks der PPh₃-Signale waren hilfreich beim ³¹P-NMR-spektroskopischen Nachweis seiner Identität: Die Kopplungskonstanten zweier auftretender Konstitutionsisomere von 508 Hz bzw. 453 Hz bestätigten das Vorliegen einer Quecksilber-Gold-Bindung (vgl. Re(HgCF₃)(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆: ²J(¹⁹⁹HgP) = 671 Hz [18]). Nach Integration der ³¹P-NMR-Signale lagen die Konstitutionsisomere Re₂AuHg und Re₂HgAu in einem Verhältnis von 9:1 vor. Die Regioselektivität aller bisherigen Münzmetallkombinationen in acylverbrückten Tetrahedranen wurde also deutlich getroffen.

Als erstes röntgenstrukturanalytisch vermessenes Beispiel der behandelten Metallatetrahedransysteme wiesen erhaltene Einkristalle eine konstitutionsisomerenreine Anordnung mit drei verschiedenen Metallatomsorten auf, nämlich allein das Isomer Re₂AuHg.

Molekülstruktur von Re₂(AuPPh₃)(HgMoCp(CO)₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆

Die orangefarbenen Einkristalle wurden aus CH₂Cl₂ nach Überschichten einer Dichlormethanolösung mit n-Pentan bei 5°C erhalten. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe P2₁/c mit den Gitterparametern a = 14.580(5) Å, b = 12.518(3) Å, c = 29.127(9) Å, β = 91.12(2)° enthielt vier Formeleinheiten. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt Abb.2-32 den Molekülaufbau einschließlich Atomnummerierungen und folgende Tabelle ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Metallatetrahedrans.

Tab. 2-21: Strukturdaten von Re₂(AuPPh₃)(HgMoCp(CO)₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆

Bindungslängen /Å		Bindungswinkel /°	
Re1-Re2	3.113(2)	Re1-Au1-Re2	64.81(4)
Re2-Au1	2.854(2)	Re1-Re2-Hg1	60.31(4)
Au1-Re1	2.953(2)	Re2-Au1-Hg1	63.28(2)
Re1-Hg1	3.044(2)	Au1-Hg1-Re2	60.16(4)
Re2-Hg1	2.939(2)	Re1-Hg1-Re2	62.68(4)
Au1-Hg1	2.745(2)	Re1-Re2-Au1	59.14(4)
Hg1-Mo1	2.747(2)	Re2-Re1-Au1	56.05(4)
Re2-C7	2.15(2)	C7-Re2-P1	82.0(6)
Re1-O7	2.19(2)	Re1-P1-Re2	78.4(2)
C7-O7	1.33(3)		

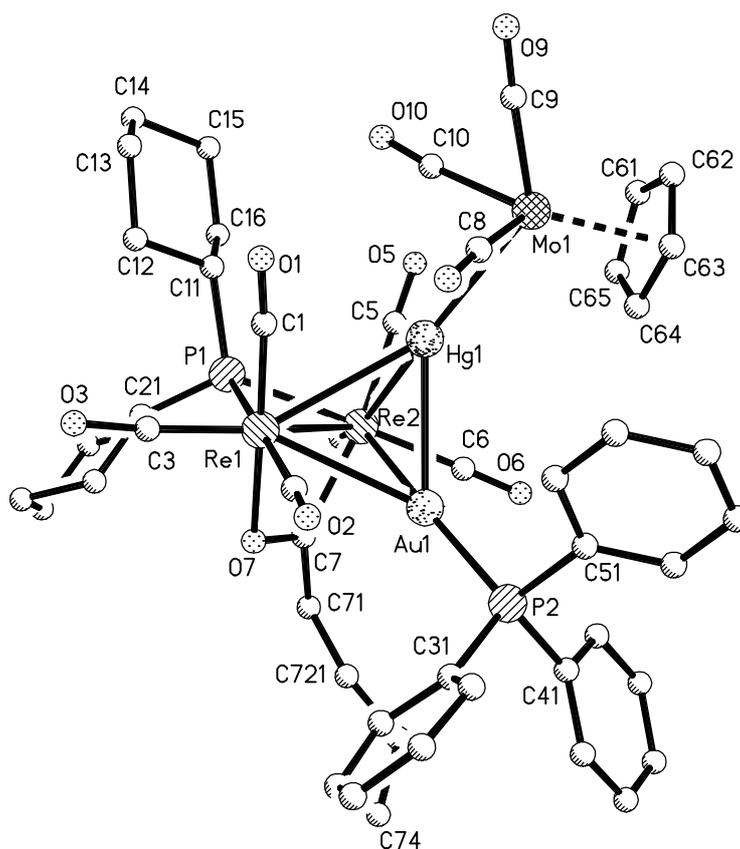


Abb. 2-34: Molekülaufbau von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

Das zentrale Molekülfragment der Titelverbindung ist ein Metalltetraeder, der aus zwei Re-Atomen, einem Au- sowie einem Hg-Atom aufgebaut ist. Die Re_2 - Bindung ist von einem μ -Phosphido- und einem μ -Acylliganden verkappt. Das Au-Atom liegt dabei transständig zum μ -P, das Hg-Atom annähernd in trans-Position zum μ -Acylliganden. Die Geometrie am Hg-Atom kann als stark verzerrt tetraedrisch durch Koordination mit den Metallen der Re_2Au -Ebene und einem Mo-Atom beschrieben werden. Die Bindungslängen der triangularen Re_2Au -Einheit entsprechen völlig denjenigen in bekannten Re_2Au_2 -Tetrahedranen. Beispielsweise ergibt ein Vergleich mit der Verbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Py}^*)\text{O})(\text{CO})_6$ (s.o): $\text{Re-Re} = 3.124(2) \text{ \AA}$ gegenüber $3.113(2) \text{ \AA}$; $\text{Re1-Au1} = 2.854(2) \text{ \AA}$ gegenüber $2.835(2) \text{ \AA}$ und $\text{Re2-Au1} = 2.953(2) \text{ \AA}$ gegenüber $2.979(2) \text{ \AA}$. Zum Vergleich der Hg-Abstände zu den Metallen der Re_2Au -Ebene bietet sich die Verbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\text{HgCF}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ an [36]. Dabei kommen der Titelverbindung deutlich längere Re-Hg Bindungen zu. So steht den Re-Hg-Abständen von $3.044(2) \text{ \AA}$ und $2.939(2) \text{ \AA}$ eine solche von $2.8680(9)$ in der Vergleichsverbindung gegenüber. Dies entspricht genau den Verhältnissen, welche auch für

$\text{Re}_2(\text{HgL})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ beim Übergang von $\text{L} = \text{Cl}$ zu $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ gefunden wurden. Während im $\text{Re}_2\text{Au}_2(\text{HgCF}_3)$ -Gerüst eine nahezu symmetrische Überdachung durch das Hg-Atom gegeben ist, der Hg-Au-Abstand beträgt $2.8692(10) \text{ \AA}$, ist die Hg-Au Bindungslänge mit $2.745(2)$ in der Titelverbindung deutlich kürzer als die Hg-Re-Bindungen mit $3.044(2) \text{ \AA}$.

Zum Aufbau des am Rhenium terminal chlorierten Metalltetrahedrantyps mit der Hg-Mo-Gruppierung erfolgte zuerst die Reaktion von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_7]$ mit $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ zum chlorierten, triangularen Clusterkomplexanion $[\text{Re}_2(\text{MgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_7\text{Cl}]$, welches IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Der Versuch zur Clustererweiterung durch Reaktion mit ClAuPPh_3 zum Tetrahedran blieb jedoch bisher erfolglos. Die Abspaltung des Chloroliganden als einleitender Schritt von Zerfallsreaktionen (vgl. $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$) wird hier vermutlich vom Elektronendruck der $\text{HgMoCp}(\text{CO})_3$ -Einheit erleichtert.

Die festgestellte Regioselektivität bezüglich der unterschiedlichen Metallpositionen im acylverbrückten Tetrahedran macht die metallorganische Verbindung $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ zum Aufbau heterometallischer, zweifach ligandverbrückter potentiell wertvoll. Weiterhin ist ihr Einsatz gegenüber den Münzmetallen Silber und Kupfer vorzuziehen, weil damit eine nachteilige Redoxchemie und photochemischer Zerfall in deutlichem Maße unterdrückt werden. Ausgehend vom heterometallisch modifizierten Edukt $\text{ReMn}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ sollten außerdem in weiterführenden Synthesen zum Aufbau eines Cores mit vier verschiedenen Metallatomen, die bisher beobachteten guten Kristallisationseigenschaften bei Anwesenheit des Hg-Mo-Fragmentes in den angestrebten Metallclusterkomplexen hilfreich sein.

3 Experimenteller Teil

Analysen und Meßmethoden

Elementaranalysen: Die quantitative C-,H-,N-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit Gerät AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard für die ^1H -NMR-Spektroskopie wurde Tetramethylsilan und für die ^{31}P -NMR-Spektroskopie 85 % Phosphorsäure verwendet. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Protonen-Breitband-Entkopplung erstellt. Zur Auswertung der Spektren (Fourier-Transformation, Peaklagen, Integration) wurde das Programm WIN-NMR der Firma Bruker verwendet.

IR-Spektroskopie: Die Messungen von IR-Spektren wurden mit dem FTIR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet durchgeführt. Es wurden Küvettenfenster aus NaCl verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software PCIR der Firma Nicolet. Die Lagen der infrarotaktiven Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen der Einheit cm^{-1} angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit den Diffraktometern P4 der Firma Bruker AXS bei 293 K und bei 200 K vorgenommen. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-GH Paderborn* erhältlich.

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 15 der Firma Perkin Elmer / PC-Steuerung durch die Software PECSS aufgenommen.

Polarimetrie: Drehwerte wurden mit dem Polarimeter Modell 241MC der Firma Perkin Elmer gemessen. Es kam eine thermostatisierbare Küvette aus Quarzglas der Länge 1 dm zum Einsatz.

GC-MS: Es wurde das Massenspektrometer der Firma Finnigan MAT, Modell Magnum, Ion-Trap mit EI (80eV) verwendet. Als GC war das Modell 3400 der Firma Varian mit Split-splitlos-Injektoreinheit angekoppelt. Es wurde die Säule DB5_{MS}(60m) mit He als Trägergas eingesetzt. Multiplier: 1800V.

HPLC: HPLC-System der Firmen Merck-Hitachi (Intelligent Pump L-6200, UV-detektor L-4000 (254 nm), Chromato-Integrator D-2500). Es wurde ein Lobar Injektorsystem mit 0,5 mL Probenschleife und eine Kieselgel 60-Lobar-Säule (Merck) verwendet. Zur Elution dienten mittels Ultraschall entgaste Lösungsmittelgemische von CH₂Cl₂/n-Hexan in Verhältnissen von 1/1 bis 1/10 bei Volumenströmen um 10 mL/min.

Chemikalien und Reaktionsapparaturen

Nachstehende Chemikalien wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen:

THF-d₈, CDCl₃, Aceton-d₆, CD₂Cl₂, D₂O (Fa. Deutero-GmbH); HgCl₂, PPh₃, Et₄NCl, Kieselgel 60 F₂₅₄₊₃₆₆/Gips (Fa. Merck); AgBF₄, DBU, TBD, Et₄NBr, NPPCl, Ph₄Cl, PPh₄I, 1,6 M BuLi-Lösung in n-Hexan, t-BuLi und PhLi-Lösung in Cyclohexan/Ether, NaOEt, 0,5M NaOMe-Lösung in Methanol, 1M LiOEt-Lösung in THF, MeI, ZnCl₂, CF₃COOH, CF₃COOD, (Cp)₂, (S)-2-Methoxymethylpyrrolidin, Pyrrolidin (Fa. Fluka); Re₂(CO)₁₀, 15-Krone-5, DPPE (Fa. Janssen Chimica); HAuCl₄ (Fa. Degussa); HPCy₂, (Fa. Strem Chemicals).

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Verfahren dargestellt:

Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ [71], ClAuPPh₃ [72], [(PPh₃Au)₃O]BF₄ [73], MeAuPPh₃ [74], ClHgMoCp(CO)₃ [75], PPh₂Men [76].

Für die Bereitstellung des HPMen₂ bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr.T.Seshadri.

DPCy₂ wurde mir freundlicherweise von Herrn Dipl. Chem C. Gohlke überlassen.

Die handelsüblichen Lösungsmittel wurden nach Literaturmethoden [77] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Die dickschichtchromatographischen Auftrennungen erfolgten mittels selbstgefertigten PSC-Platten, die in 1 und 1,5 mm Dicke mit einem Kieselgel 60 F₂₅₄₊₃₆₆/Gips-Gemisch beschichtet wurden. Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasgefäßen durchgeführt, die vor direktem Lichtein-

fall geschützt wurden. Die Umsetzungen mit RLi (R = Bu, Ph, OMe, OEt, Pyr, Pyr*) erfolgten in Schlenkgefäßen bei tiefen Temperaturen, welche mit fl.N₂/Ethanol-Kältebädern realisiert wurden.

Die verwendeten Glaseinschlußrohre aus Duran-Glas hatten eine Länge von 160 mm, einen Innendurchmesser von 10 mm, und eine Wandstärke von 4 mm. Sie wurden vor der Beschickung ausgeheizt, evakuiert und mit Argon belüftet. Der Beschickung mit Edukten folgte das Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren und Abschmelzen.

Die UV-Licht-Bestrahlungen wurden mit einer Tauchlampe Modell TQ150 der Firma Heraeus vorgenommen. Es wurden Quarzglas-Schlenkgefäße verwendet, die während der Bestrahlung mittels Wasserkühlung auf 18°C temperiert wurden.

3.1 Umsetzungen mit **Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈**

Re₂(μ-D)(μ-PCy₂)(CO)₈. a) NEt₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] wurde analog Lit. [41] dargestellt und intensiv für mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. 600 mg (0.649 mmol) dieser Verbindung wurden in etwa 5 mL absolutem THF gelöst und mit μL Trifluoressigsäure-d₁ versetzt. Nach 15-stündigem Rühren unter Entfärbung der zuerst gelben Reaktionslösung wurde das THF im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der weiße Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Säulenchromatographische Reinigung mit Kieslgel 60 und CH₂Cl₂/Hexan = 1:5 ergab 486 mg (94%) Produkt. Der Deuterierungsgrad betrug nach Integration der μ-P- ³¹P-NMR-Signale von μ-H und μ-D- Verbindung 83 %.

b) Reine Titelverbindung konnte durch Umsetzung von DPCy₂ mit Re₂(CO)₁₀ im Glaseinschlußrohr in Abwandlung von Ref. [71] erhalten werden.

Re₂(μ-D)(μ-PCy₂)(CO)₈: ³¹P-NMR (CDCl₃): 62.54 (s, 1P, μ-P); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.2-2.2 (m, 22H, Cy). IR(CH₂Cl₂): 2100w, 1975 s, 2000 vs, 1957 s.

3.1.1 Komplexe mit Acylbrückenliganden

3.1.1.1 Mechanistische Untersuchungen an Precursorkomplexen

Diacyldianionen.(a) 150 mg (0,189 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ wurden in genau 10 mL THF gelöst und bei -90°C mit 236 mL 1,6 M PhLi (BuLi)- Lösung (0,378 mmol) tropfenweise versetzt. Innerhalb von etwa 30 min erwärmten sich die Reaktionsansätze auf Raumtemperatur. Eine unter Argon befüllte IR-Küvette diente zur Messung der IR-Daten der Reaktionslösungen. ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessungen zeigten jeweils ein einziges $\mu\text{-P}$ -Signal an (zu δ vgl.[18]).

(b) Eine Lösung von (0.189 mmol) $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{C}(\text{Ph})\text{O})]$ in etwa 8 mL THF wurde entsprechend [19] hergestellt und auf Raumtemperatur gebracht. Nach Abkühlen auf -60°C erfolgte dann das Zutropfen von 118 μL (0,189 mmol) einer 1,6 M BuLi -Lösung; IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessung wie unter (a).

(a) $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Bu})\text{O})_2(\text{CO})_6]$: IR (THF): 1994 s, 1965 m, 1886 s, 1871 vs, 1857 sh, 1541 w.

$\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Ph})\text{O})_2(\text{CO})_6]$: IR (THF): 1996 s, 1971 m, 1899 s 1871 vs, 1861 sh, 1514 w.

(b) $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Bu})\text{O})(\text{C}(\text{Ph})\text{O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 50.3 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (THF/THF- d_8): -14.2 (s, breit, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.8-2.3 (m, 31H, Cy, Bu); 7.2-7.5 (m, 5H, Ph).

IR (THF): 1995s, 1970 s, 1896 s, 1873 vs, 1859 sh, 1542 w, 1514w

Alkylierungsreagenzien. Nach (a) erhaltene Reaktionslösungen wurden jeweils mit zweifachmolaren Mengen (0,378 mmol) an Alkylierungsmitteln, 28 mg Me_3OBF_4 , 24 μL $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OEt}$ oder 24 μL ClSiMe_3 versetzt und erneut ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Bis auf die Signale von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{R}))(\text{CO})_6]$ R = Bu, Ph, wurden dabei zahlreiche nicht reproduzierbare Peaks gefunden, die nicht zugeordnet werden konnten.

Deuterierungsexperimente und Aldehyd-Quantifizierung. Zum Nachweis des Aldehydprotons und zur quantitativen Bestimmung von Benzaldehyd wurden folgende Lösungen bereitet:

- (c) 19,1 μL (0,189 mmol) Benzaldehyd in 10 ml THF
- (d) Analog (a): 0,189 mmol $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H(D))}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Ph)O})(\text{CO})_7][19]$ in 10 mL THF mit Zusatz von 187 mg (0,378 mmol) ClAuPPh_3
- (e) Analog (a): $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H(D))}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(R)O})_2(\text{CO})_6]$ in 10 mL THF-Lösung unter Zusatz von 187 mg (0,378 mmol) ClAuPPh_3
- (f) Analog a): $\text{Li}_2[\text{Re}_2(\mu\text{-H(D))}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Ph)O})_2(\text{CO})_6]$ in 10 mL THF-Lösung unter Zusatz von 10 μL H_2O (D_2O) (reinst) und Rühren an Luft

Die Ergebnisse IR-spektroskopischer Vermessungen dieser Lösungen in Bezug auf den freigesetzten Benzaldehyd sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle 3-1: IR-Untersuchung der Aldehydprotonenherkunft im Aldehyd

Lösungsbez.	(d)		(e)		(f)	(f)
Edukte	($\mu\text{-H}$)	($\mu\text{-D}$)	($\mu\text{-H}$)	($\mu\text{-D}$)	($\mu\text{-H}$) und D_2O	($\mu\text{-D}$) und H_2O
$\nu(\text{CO})$	1704	1689	1704	1689	1689	1704

PhCHO : $\nu(\text{CO}) = 1704 \text{ cm}^{-1}$ Lösung f); PhCDO : $\nu(\text{CO}) = 1689 \text{ cm}^{-1}$ [24]

Zur quantitativen Bestimmung des Benzaldehyds in o.a. Ansätzen wurde jeweils 1,0 μL der Reaktionslösungen auf die GC-MS-Kopplung aufgegeben [Einstellungen: Injektion: splitlos, Split geöffnet nach 40 s; He-Strom = 20 cm/s; Ofen: 100°C, 1 min isotherm, Rampe 10°/min bis 280°C, 5 min isotherm]. Die Retentionszeit des Benzaldehyds wurde mit Lösung (f) zu 596 s ermittelt. Die MS-Ionenraten dienen zur Quantifizierung. Diese sind in Relation zu den Ausbeuten der durch PSC-Trennungen gewonnenen Metalltetrahydrocluster zu betrachten. Eine Unterscheidung von PhCHO und PhCDO bei diesen Messungen war leider nicht möglich: Das Aldehydproton wurde primär bei der Ionisierung abgespalten, so daß $e/m = 105 (\text{PhO}^\bullet)$ der prominente Peak war.

Durch Vergleich mit Daten einer angeschlossenen Literaturliteraturdatenbank (NIST, Standard Reference Data Base 1A) wurden neben Benzaldehyd, auch Biphenyl (Retention: 1144 s) und Diphenylcarbinol (Retention: 1414 s) als Hauptbestandteile der Chromatogramme identifiziert. Die letztgenannte Verbindung entsteht durch Angriff überschüssigen Phyllithiums auf Benzaldehyd, wie durch eine Umsetzung von Lösung (f) mit PhLi getrennt nachgewiesen wurde. Die Ionenraten der jeweiligen Spaltprodukte sind in fol-

gender Tabelle aufgelistet (Anmerkung: allein spaltenweise Vergleiche sind zulässig, weil die Ionisierung substanzspezifisch ist).

Tabelle 3-2: MS-Ionenraten I der Spaltprodukte

	I(Benzaldehyd) /10 ⁶	I(Biphenyl) /10 ⁶	I(Diphenylcarbinol) /10 ⁶	Ausbeute der Clusterkomplexe
(c)	9,9	-	-	-
(d)	10,4	2,8	-	94 % Re ₂ Au ₂ C*
(e)	8,1	4,1	0,2	85 % Re ₂ Au ₂ (acPh)**
(f)	6,3	3,4	-	[Re ₂ (μ-acPh)]***
(c) + PhLi	-	2,3	13,4	-

*Re₂Au₂Cl = Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl

**Re₂Au₂(acPh) = Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆

***[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆] quantitativ lt. IR und ³¹P-NMR

Reaktivität von Li[Re₂(μ-PCy₂)(C(Bu)O)(C(Ph)O)(CO)₆].

a. Zu einer Reaktionslösung (3.1.1.1.b) wurden 187 mg (0.378 mmol) ClAuPPh₃ gegeben. Ein anschließend gemessenes ³¹P-NMR-Spektrum ließ einzig die Signale von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)₂(μ-C(Ph)O)(CO)₆ erkennen [18].

b. Rühren einer Lösung (3.1.1.1.b) an Luft ergab gemäß einer ³¹P-NMR-Messung ein Gemisch des Clusterkomplexes Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(R)O)(CO)₆] mit R = Ph und R = Bu. Ihr Verhältnis, bestimmt durch Integration der μ-P-Signale, betrug: 1,0 (Ph) : 0,59 (Bu).

Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆] über Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇(THF):

150 mg (0,189 mmol) Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ wurden in etwa 8 mL THF gelöst und portionsweise mit mg TMNO unter Eiskühlung versetzt. Nach 3h Rühren wurde auf vollständigen Umsatz zu Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇ (IR) geprüft. Es erfolgte bei -100°C das Zutropfen von 118 μL (0,189 mmol) PhLi-Lösung. Sofort entnommene Reaktionslösung zeigte in IR-spektroskopischer Vermessung allein die Banden der Titelverbindung. Die Daten sind nachfolgend mit der NMR-Charakterisierung angegeben.

Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): 101.3 (s, 1P μ-P)
IR(CH₂Cl₂): 2000 m, 1977 vs, 1896 vs, 1987 vs, 1877 vs.

Re₂(μ₃-H)(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆. Die zuvor erhaltene Reaktionslösung wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in 3 mL CHCl₃ wieder aufgenommen. Der Zugabe von 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh₃ folgte eine PSC-Reinigung mit dem Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/n-Hexan = 1:2, mit der die Zielverbindung als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 182 mg (74 %) isoliert wurde.

Re₂(μ₃-H)(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆: (M = 1303.14 g mol⁻¹): ³¹P-NMR (CDCl₃): 52.0 (s, 1P, PPh₃); 125.2 (s, 1P, μ-P). ³¹P-NMR (protonengekoppelt, CDCl₃): 52.0 (d, ²J(PH) = 55 Hz, 1P, PPh₃). ¹H-NMR (CDCl₃): -8.51 (d, ²J(HP) = 57 Hz, 1H, μ-H); 0.8-2.2 (m, 22 H, Cy); 7.1-7.5 (m, 15H, Ph).
IR (CH₂Cl₂): 2020 m, 1996 vs, 1927 s, 1908 sh.

PPh₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(R)O)(CO)₆] R = Bu und Ph. Gemäß (i) dargestellte Reaktionslösungen wurden im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt und in Methanol erneut aufgenommen. Nach der Zugabe von 71 mg (0,189 mmol) PPh₄Cl erfolgte Filtration durch Papier und tropfenweise Zugabe von bidest. H₂O. Die Titelverbindung fiel dabei für R = Bu als schwach gelblicher (R = Ph: gelber) Feststoff an. Der Abtrennung auf einer Keramikfritte und Waschen mit H₂O sowie Pentan folgte Trocknung im Ölpumpenvakuum. Ausbeuten: 174 mg (79 %) (R = Bu); 206 mg (92 %) (R = Ph).

Für R = Bu konnten nach der Dampfdruckausgleichsmethode aus CHCl₃ Mutterlaugen mit n-Pentan bei 5°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden: Daten in Kap.2.2.1.

PPh₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆]: Re₂C₄₇H₅₂P₂O₇ (M = 1163.22 g mol⁻¹) C 48,46 (ber. 48,53) H 4,61 (4,51) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 23.9 (s, 1P, PPh₄); 103.0 (s, 1P μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -10.3 (d, ²J(PH) = 8.3 Hz 1H, μ-H); 0.9-2.2 (m, 31H, Cy, Bu); 7.6-7.9 (m, 20H, PPh₄).

IR(CH₂Cl₂): 2002 m, 1975 vs, 1896 vs, 1987 vs, 1873 vs.

PPh₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(Ph)O)(CO)₆]: (M = 1182.20 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 23.9 (s, 1P, PPh₄); 97.2 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -10.0 (d, ²J(PH) = 7.9 Hz 1H, μ-H); 7.5-7.9 (m, 20H, PPh₄).

IR(CH₂Cl₂): 2000 m, 1975 vs, 1896 vs, 1987 vs, 1873 vs.

Reaktivität von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$. Lösungen von 0,189 mmol $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6]$ wurden analog (i) bereitet.

Nucleophile Reagenzien. Jeweils nach Zugabe von 250 μL (0,4 mmol) 1,6 M BuLi-Lösung, 150 μL (1 mmol) TMEDA, 250 μL (0,4 mmol) 1,6 M t-BuLi-Lösung, 15 minütiger Erwärmung auf 50 °C, wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Es trat keine Veränderung des Edukt- $\mu\text{-P}$ Signals auf.

Elektrophiler Angriff. Nach Zugabe von 120 μL (0,204 mmol) einer 1,7 M HCl/THF-Lösung (hergestellt durch Einleiten von HCl-Gas in THF; Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein) folgte eine ^{31}P -NMR spektroskopische Vermessung der Reaktionslösung, welche unverändert das Resonanzsignal des Eduktes anzeigte. Nach Zugabe von weiteren 2 mL der HCl/THF-Lösung (2,4 mmol) konnte in reaktionsbegleitenden ^{31}P -NMR-Spektren, neben unbekanntem Signalen, die allmähliche Bildung von $(\text{trans})\text{-Re}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HPCy}_2)_2(\text{CO})_6$ beim Rühren binnen 7d erkannt werden. Nach Filtration kristallisierten aus der auf 3 mL eingeeengten Reaktionslösung (36 %) farblose, kubische Kristalle dieser Verbindung.

$(\text{trans})\text{-Re}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PHCy}_2)_2(\text{CO})_6$: $\text{Re}_2\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{O}_6$ (M = 1007,96 g/mol) C 35,6 (ber. 35,8) H 4,53 (4,60) %. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 14,9 (s, 2P, HPCy) ^1H -NMR (CDCl_3): (dt, $^1\text{J}(\text{PH}) = 330$ Hz, $^3\text{J}(\text{HH}) = 3,8$ Hz, 2H, HPCy); 0,9-2,5 (m, 44H, Cy). IR(CH_2Cl_2): 2046 w, 2029 vs, 1934 s, 1909 s. (Röntgenstrukturdaten: [27]).

3.1.1.2 $\text{Re}_2(\text{HgL})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ (L = PPh₂Men, DPPE)

PPh₂Men. 150 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ wurden in THF gelöst und bei -80°C mit 236 μL BuLi Lösung versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 51 mg (0,189 mmol) HgCl_2 in 4 mL THF Lösung zugetropft. Die quantitative Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ wurde IR-spektroskopisch sichergestellt. Der Zugabe von 62 mg (0,189 mmol) PPh₂Men zur grünlichen Reaktionslösung erfolgte nach 15 minütigem Rühren, Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und Aufnahme des Rückstandes in CHCl_3 .

DPPE. Eine wie o.a. hergestellte THF-Lösung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ wurde zur Trockne eingeeengt, der dunkelgrüne Rückstand in etwa 10 mL CHCl_3 aufgenommen und langsam zu einer Lösung von 75,5 mg (0,189 mmol) DPPE in CHCl_3 getropft.

In beiden genannten Umsetzungen wurde das Produkt durch PSC-Reinigung mit dem Laufmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$ als gelber Feststoff erhalten.

$\text{Re}_2(\text{HgPPh}_2\text{Men})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$: Ausbeute: 213 mg (92 %). ($M = 1223.60$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): **A**: 112.1 (s, d $^2J(^{199}\text{HgP}) = 502$ Hz, 1P, PPh_2Men); 166.4 (s, 1P $\mu\text{-P}$); **B**: 112.5 (s, d $^2J(^{199}\text{HgP}) = 462$ Hz, 1P, PPh_2Men); 164.9 (s, 1P $\mu\text{-P}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.6-2.3 (m, Cy, Men, Bu); 7.3-7.9 (m, 10H, Ph).

IR(CH_2Cl_2): 2004 m, 1979 vs, 1911 s, 1892 sh.

$\text{Re}_2(\text{HgDPPE})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6$: Ausbeute 204 mg (76 %). ($M = 1421.90$) $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 15.8 (s, 2P, DPPE); 171.6 (s, 1P $\mu\text{-P}$).

IR(CH_2Cl_2): 2000 w, 1977 vs, 1906 s, 1886 sh

3.1.1.3 Komplexe mit Acylbrücken des Typs $(\mu\text{-C(R)O})$ ($\text{R} = \text{Pyr}$ und Pyr^*)

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(R)O})(\text{CO})_7]$ ($\text{R} = \text{Pyr}$, Pyr^*). Lösungen von (0,189 mmol) 15 μL Pyrrolidin (25 μL 2-S-Methoxymethylpyrrolidinamid) wurden bei -50°C mit 118 μL (0,189 mmol) einer 1,6 M -BuLi-Lösung versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und 30 minütigem Rühren ergab sich eine gelbe Reaktionslösung.

Zu einer Lösung von 150 mg (0,189 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in 5 mL THF wurde bei -50°C die zuvor beschriebene LiPyr (LiPyr *)-Lösung zupipettiert, das Reaktionsgemisch für 15 min gerührt und auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiterem 60 minütigem Rühren wurde eine gelbe Reaktionslösung mit folgenden IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten erhalten:

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Pyr)O})(\text{CO})_7]$: $^{31}\text{P-NMR}$ (THF/THF- d_8): 59.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$).

IR (THF): 2077 w, 1990 m, 1977 m, 1970 sh, 1928 s, 1903 m, 1880 vs.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Pyr}^*\text{)O})(\text{CO})_7]$: $^{31}\text{P-NMR}$ (THF/THF- d_8): 59.4 (s, breit, 1P, $\mu\text{-P}$). IR (THF): 2075 w, 1990 m, 1977 m, 1970 sh, 1928 s, 1905 s, 1882 vs.

Reaktionen von **$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Pyr)O})(\text{CO})_7]$** .

Hydrolyse. Die o.a. $^{31}\text{P-NMR}$ -Probe wurde 20 minütigem Luftzutritt ausgesetzt. Danach ergab erneute Vermessung nurmehr das $\mu\text{-P}$ -Signal des Edukts $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$.

UV-Bestrahlung. Die Reaktionslösung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Pyr})\text{O})(\text{CO})_7]$ wurde 1h mit UV-Licht bestrahlt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte danach die Peaks von $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ und $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr})\text{O})(\text{CO})_8]$ (s.u.) mit einem Integralverhältnis von 20:1.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$ (R = Pyr, Pyr*)

Lösungen von (0,4 mmol) 32 μL Pyrrolidin (53 μL 2-S-Methoxymethylpyrrolidinamid) wurden bei -50°C mit 250 μL (0,4 mmol) einer 1,6 M -BuLi-Lösung versetzt und nach Erwärmung auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Die so bereiteten Lösungen wurden jeweils zu einer zweiten Lösung von 150 mg (0,189 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in 5 mL THF pipettiert, wobei Vertiefung der gelben Farbe auftrat. Nach Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde für 15 min weitergerührt und IR- sowie ^{31}P -NMR-Daten bestimmt. Es erfolgte die Zugabe von 184 mg (0,378 mmol) ClAuPPh_3 , Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des orangen Rückstandes in CH_2Cl_2 und PSC-Aufarbeitung mit Aceton/n-Hexan = 1:4 als Laufmittelgemisch. 156 mg (47 %, R = Pyr); 109 mg (32 %, R = Pyr*) der Titelverbindungen wurden als gelbe Feststoffe isoliert.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Pyr})\text{O})(\text{CO})_6$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 60.3 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 26$ Hz, 13 Hz, 1P, PPh₃); 65.1 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 26$ Hz, 9 Hz 1P, PPh₃); 149.9 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 13$ Hz, 9 Hz, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 1.0-2.3 (m, 30H, Cy, Pyr); 7.2-7.5 (m, 30H, PPh₃).

IR(CH_2Cl_2): 1984 w, 1963 vs, 1888 m (breit). Röntgenstrukturdaten: [27].

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 59.5 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 27$ Hz, 13 Hz, 1P, PPh₃); 64.4 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 27$ Hz, 9 Hz 1P, PPh₃); 152.4 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 13$ Hz, 9 Hz, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.8-3.8 (m, 34H, Cy, Pyr*); 7.1-7.5 (m, 30H, PPh₃). IR(CH_2Cl_2): 1992 w, 1963 vs, 1891 m (breit). Röntgenstrukturdaten: Kap.2.2.4.

$\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]$ (R = Pyr, Pyr*). Eine wie in vorheriger Umsetzung bereitete Lösung von 0,189 mmol LiPyr (LiPyr*) in THF wurde zu einer Lösung von 0,189 mmol $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ [35] in 5 mL THF bei -50°C pipettiert, wobei schlagartige Verfärbung zu orange-gelb eintrat. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 71 mg (0,189 mmol) PPh_4Cl versetzt, und im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt. Nach Aufnahme in etwa 6 mL MeOH und Papierfiltration erfolgte die Ausfällung der Titelverbindung durch tropfenweise Zugabe von bidest. Wasser. Der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeuten: R = Pyr: 174.0 (78.3 %); R = Pyr*: 144 mg (62.2 %).

$\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr)O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 81.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$), 23.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -9.91 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 6.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.9-2.4 (m, 30H, Cy, Pyr); 7.5-7.8 (m, 20H, PPh_4).

IR (CH_2Cl_2): 1996 m, 1971 s, 1886 vs, 1876 s, 1863 s.

$\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr*)O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 82.7 (s, 1P, $\mu\text{-P}$), 23.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (THF-d_8): -10.18 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.9$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.9-2.4 (m, 30H, Cy, Pyr); 7.5-7.8 (m, 20H, PPh_4).

IR (THF): 1996 m, 1971 s, 1888 vs, 1878 s, 1865 s.

$\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr*)O})(\text{CO})_6$

Einer Lösung von 120 mg $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr*)O})(\text{CO})_6]$ in 5 mL CHCl_3 wurden bei Raumtemperatur 92 mg ClAuPPh_3 zugesetzt. Nach 10 minütigem Rühren wurden IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessungen der Reaktionslösung vorgenommen. Das Produkt wurde chromatographiert über eine 5 cm Säule mit neutralem Aluminiumoxid als stationärer- und $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/2$ als mobiler Phase.

$\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr*)O})(\text{CO})_6$: A: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 52.9 (s, 1P, PPh_3); 104.4 (s, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -8.45 (dd, $^2\text{J}(\text{HP}[\text{PPh}_3]) = 68.3$ Hz, $^2\text{J}(\text{HP}[\mu\text{-P}]) = 7.1$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$). **B:** ^{31}P -NMR (CDCl_3): 52.7 (s, 1P, PPh_3); 104.6 (s, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -8.61 (dd, $^2\text{J}(\text{HP}[\text{PPh}_3]) = 68.3$ Hz, $^2\text{J}(\text{HP}[\mu\text{-P}]) = 7.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.7-2.5 (m, 34H, Cy, Pyr*); 7.2-7.5 (m, 15H, PPh_3)

IR(CH_2Cl_2): 2013 vw, 1992 vs, 1957 s, 1917 s (breit).

3.1.2 Carboxylatverbrückte Komplexe

3.1.2.1 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ -Synthesen mit Alkoxiden.

Umsetzungen mit LiOMe, NaOEt, NaOMe. 150 mg (0.189 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ wurden in 8 mL THF gelöst und jeweils mit 0,189 mmol, 378 μL 0.5 M NaOMe/MeOH-Lösung (13 mg NaOEt) (189 μL 1M LiOEt/THF-Lösung) bei -80°C versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und 5h Rühren wurden IR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen gemessen. Das jeweils entstandene Hauptprodukt ist im folgenden angegeben. Nur der Einsatz der Natrium-Alkoholate ergab einen vollständigen Umsatz des Edukts, die Li-Verbindung führte hingegen zu keiner Reaktion.

$\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Me)O})(\text{CO})_7]$: ^{31}P -NMR (THF): 62.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)

IR durch Subtraktion (THF): 2083 m, 1988 s, 1979 vs, 1965 s, 1925 m, 1896 vs, 1886 s.

$\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(Et)O})(\text{CO})_7]$: ^{31}P -NMR (THF): 62.7 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)

Ein aliquoter Teil von jeweils 1mL der Reaktionslösung wurde entnommen und mit 30 mg (0,06 mmol) ClAuPPh_3 versetzt. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum belegte die selektive Bildung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ [18].

Die verbliebenen Reaktionslösungen zeigten nach portionsweiser Zugabe von insgesamt 1,5 mmol NaOR R = Me, Et bei Variation der Reaktionstemperaturen zwischen 22°C und 60°C , ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Abfolge mehrerer Intermediate mit unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen. Reproduzierbare Signale ($\delta = 101.2$ von war $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ durchgängig mit kleiner Intensität vorhanden):

R = Me: δ ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 62.9—82.6—88,7/2,7—67.8—80.1—77.2—76.7

R = Et: δ ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 62.7—82.9—88,7/3.0—77.1—76.4

Nachdem im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Fortgang der Reaktion mehr beobachtet wurde (δ nahezu ausschließlich 76.4 und 101.2), führte die Zugabe von 184 mg (0,189 mmol) ClAuPPh_3 , Einengen des Reaktionsansatzes auf etwa 2ml und PSC-Aufarbeitung mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$ als Laufmittel, zur Isolierung von 13 mg (6 %) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [41] und 76 mg (27 %, bezogen auf 0.165 mmol Edukt) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(H)O})(\text{CO})_6$ [53].

Na[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(OH)O)(CO)₆].

Zu einer Lösung von 150 mg (0,189 mmol) Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ in 5 ml THF-d₈ wurden 50 mg (1,25 mmol) NaOH gegeben und für 2h auf 60°C erwärmt. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Vermessung der entstandenen gelben Suspension ergab, neben einem sehr kleinen Signal von [Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] (δ = 101.1), nur den Peak der Titelverbindung. Filtration über eine Umkehrfritte (III) führte zu einer klaren Reaktionslösung. Eine analoge Umsetzung mit 100 mg (2,38 mmol) LiOH·H₂O führte laut IR-Reaktionskontrolle zu keinem Umsatz.

Na[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(OH)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF-d₈): 76.4 (s, 1P μ-P). ¹H-NMR (THF-d₈): -10.48 (d, ²J(HP) = 9.0 Hz, 1P, μ-H); 0.9-2.2 (m, 22H, Cy).

IR(CH₂Cl₂): 1992 m, 1965 s, 1881 vs, 1871 s, 1845 m.

Reaktionslösungen nach der beschriebenen Präparation wurden für nachfolgende Umsetzungen verwendet.

Thermische und photochemische Reaktionsbedingungen. Die Reaktionslösung wurde für 2d am Rückfluß gekocht. Ein ³¹P-NMR-Spektrum zeigte allein das Edukt-signal. Ebenso führte eine UV-Licht-Bestrahlung von 3h zu keiner Veränderung.

CO-Druck. Die Reaktionslösung wurde in einem Autoklaven bei Raumtemperatur unter 5 bar CO-Druck für 2d gerührt. Ein ³¹P-NMR-Spektrum zeigte allein das Edukt-signal.

HCl und CF₃COOH. Eine THF/HCl-Lösung wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in THF bereit. Ihr Gehalt wurde titrimetrisch zu 1,2 mol/L bestimmt. Dem Zufügen von 200μL (0,24 mmol HCl) dieser Lösung zum Ansatz von Na[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(OH)O)(CO)₆] folgte IR- und ³¹P-NMR-spektroskopische Vermessung der Reaktionslösung in schwach basischem Milieu, die außer dem Edukt das Vorliegen von Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇(THF), δ ³¹P-NMR (THF/THF-d₈) = 77.2 [35] anzeigte. Die Zugabe eines weiteren Milliliters THF/HCl-Lösung (1,2 mmol) ergab laut ³¹P-NMR Spektrum den vollständigen Umsatz zu vorgenannter Verbindung und Na[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl] (s. Kap. 3.1.3.1). Nach einer Rührdauer von 15 h war außer sehr intensitätsschwachen Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten, als Hauptsignal nur δ = 70.2 für die letztgenannte Verbindung vorhanden.

Eine ähnliche Umsetzung unter Zusatz von 50 μL (0,65 mmol) CF_3COOH ergab bei Raumtemperatur innerhalb von 4h Reaktionsdauer $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\eta^1\text{-CF}_3\text{CO}_2)]$, wie mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie anhand $\delta = 75.1$ (Lit: $\delta = 75.3$ [78]) festgestellt wurde. Auch hier war ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Zwischenstufe $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ erkennbar.

MeI. Zugabe von 100 μL (1,08 mmol) MeI ergab nach ^{31}P -NMR-Daten innerhalb von etwa 1h vollständigen Umsatz zu $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{I}]$ $\delta =$ (s. Kap. 3.1.3.1).

ZnCl₂ (wasserfrei). Nach Umsetzung mit 55mg (0,4 mmol) wasserfreiem ZnCl_2 zeigte ein ^{31}P -NMR-Spektrum nach 2h Rühren bei Raumtemperatur außer einigen nicht zuzuordnenden Signalen geringer Intensität, $\delta = 70.4$ für $\text{Na}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (s. Kap. 3.1.3.1) an.

ClAuPR₃, R = Ph, Cy (Synthese von $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$): Die tropfenweise Zugabe von 0,189 mmol (94 mg) ClAuPPh_3 (97 mg ClAuPCy_3) in 5ml THF ergab eine tiefgelbe Reaktionslösung, welche ^{31}P -NMR-spektroskopisch die selektive Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]$ anzeigte. Nach der Zugabe von weiteren 0,189 mmol ClAuPR_3 wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mittels PSC aufgetrennt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$). Es resultierte $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(H)O})(\text{CO})_6$ in einer Ausbeute von 287 mg (89 %) für $\text{R} = \text{Ph}$ und 321 mg (94 %) für $\text{R} = \text{Cy}$. Als Nebenprodukt wurde $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ für $\text{R} = \text{Ph}$ mit 12 mg (5 %) und für $\text{R} = \text{Cy}$ mit 10 mg (4 %) erhalten.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF): 87.3 (s, 1P, $\mu\text{-P}$); 147.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$).

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF): 104.1 (s, 1P, PPh_3); 150.9 (s, 1P, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3): 6.72 (d, $^4\text{J}(\text{PH}) = 2.5$ Hz, 1H, $\mu\text{-OC(H)O}$); 0.9-2.4 (m, 55H, Cy).

$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$: $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{C}_{55}\text{H}_{89}\text{O}_8\text{P}_3$ (M = 1737.57 g/mol) C 38,26 (ber. 38,0) H 4,99 (5,16) %. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 80.9 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 26$ Hz, 8Hz, 1P, PPh_3); 81.9 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 26$ Hz, 6 Hz 1P, PPh_3); 141.7 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 8$ Hz, 6 Hz, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.9-2.4 (m, 88 H, Cy); 7.42 (s, 1H, $\mu\text{-OC(H)O}$).

IR(CH_2Cl_2): 1992 vw, 1969 vs, 1898 s, 1873 s, 1574 w. Röntgenstrukturdaten: [27].

Fragmentierung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$. 100 mg (0,079 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ wurden in etwa 2 mL THF gelöst und bei -70°C mit 50 μL (0,08 mmol) einer 1.6 M PhLi-Lösung versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und 15 minütigem Rühren erfolgte ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessung der Reaktionslösung.

^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): PhAuPPh₃: 44.0 (s, 1P, PPh₃). Li[$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$]: 87,3 (s, 1P, PPh₃); 148.1(s, 1P, $\mu\text{-P}$).

NPP[$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$]. Eine THF-Lösung der Verbindung Li[$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$] wurde in einem weiteren Ansatz wie oben beschrieben generiert. Der Zugabe von 108,5 mg (0,189 mmol) NPPCl folgte Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Neuaufnahme des Rückstandes in MeOH. Tropfenweises Zufügen von bidestilliertem Wasser führte zur Ausfällung des Produktes, welches auf einer Fritte mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wurde. Ausbeute: 196 mg (77 %).

NPP[$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$]. ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 21.7 (s, 2P, NPP); 103.4 (s, 1P, PPh₃); 151.2 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 6.84 (d, $^4\text{J}(\text{PH}) = 2.5$ Hz, 1H, $\mu\text{-OC(H)O}$); 0.8-2.4 (m, 55H, Cy); 7.3-7.7 (m, 20H, NPP)
IR(CH_2Cl_2): 1969 m, 1938 vs, 1853 s (breit), 1581 m.

Deuterierungsexperimente. NaOD wurde durch Hydrolyse von Na in einer THF/ D_2O -Lösung und Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum dargestellt. Der Deuterierungsgrad betrug nach MS-spektroskopischer Bestimmung 69 %. Er wurde anhand der Ionenraten der Peaks $e/m = 41$ (NaOD), $e/m = 39$ (NaOH) ($\neq 40$ durch Kalibrierung auf ganzzahlige Massen) bestimmt. Nach Einsatz dieses Edukts zur Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(H/D)O})(\text{CO})_6$ gemäß o.a. Vorschrift, wurden aus Toluol/Pentan-Mutterlaugen erhaltene Kristalle ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei ergab sich ein Integrationsverhältnis des ($\mu\text{-OC(H)O}$)-Protons zu 88 Cyclohexylprotonen von 1:388, was einem Deuterierungsgrad der Clusterformiatbrücke von 77 % entspricht.

Weiterhin wurden Kristalle der genannten Verbindung ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen, dessen Vorläuferkomplex durch Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit NaOH dargestellt wurde. Es ergab sich ein Integrationsverhältnis von 1H ($\mu\text{-OC(H)O}$) /88 H (Cy) = 1/91(also keine Deuterierung).

Re₂(HgPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆

Eine Lösung von 0,189 mmol Na[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(μ-C(OH)O)(CO)₆] wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 51 mg (0,189 mmol) HgCl₂ in 3 mL THF versetzt. Es resultierte eine fahlgrüne Suspension, die IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen wurde. Die Zugabe von 50 mg (0,189 mmol) PPh₃ führte zu einem Farbumschlag nach gelb. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. PSC-Reinigung ergab 106 mg (45 %) der Titelverbindung als gelben Feststoff.

Na[Re₂(HgCl)(μ-PCy₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): 124.8 (s, 1P, μ-P). IR (THF): 2009 m, 1984 vs, 1909 s, 1898 s.

Re₂(HgPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆: Re₂HgC₃₇H₃₈P₂O₈ (M = 1245.65) C 35,32 (ber. 35,68) H 3,12 (3,07) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 107.0 (s, (breit) 1P, PPh₃); 145.82 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.9-2.45 (m, 22 H, Cy); 6.65 (d, ²J(HP) = 3.3 Hz 1H, μ-OC(H)O), 7.4-7.75 (m, 15H, μ-OC(H)O).

IR(CH₂Cl₂): 2011 w, 1986 vs, 1915 s, 1900 s, 1574 m, 1352vw.

Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.2.4.

NEt₄[HgRe₄(μ-PCy₂)₂(μ-OC(H)O)(CO)₁₄]

50 mg (0.039 mmol) Re₂(HgPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆ wurden in 3ml CH₂Cl₂ gelöst und eine äquimolare Menge Et₄N[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] (36 mg) zugegeben. Nach Rühren für 15 Minuten wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und zur Abtrennung von freigesetztem PPh₃ dreimal intensiv mit n-Pentan gewaschen. Umkristallisieren aus Aceton/Toluolgemischen in Gegenwart von n-Pentan ergab 62 mg (82 %) kristallines Produkt.

NEt₄[HgRe₄(μ-PCy₂)₂(μ-OC(H)O)(CO)₁₄]: ³¹P-NMR (Aceton-d₆): 141.2 (s, 1P, μ-P); 142.3 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (Aceton-d₆): 1.1-2.4 (m, 44 H, Cy); 6.89 (d, ²J(HP) = 2.6 Hz 1H, μ-OC(H)O).

IR(CH₂Cl₂): 2077 vw, 2046 s, 1994 vs, 1965 s, 1942 m, 1886 s(breit), 1574 w.

Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.2.4.

Na[Re₂(μ-H)(μ-C(OMe)O)(μ-PCy₂)(CO)₆]: Zugabe von 17 mg (0,23 mmol) TMNO zu 8 mL einer THF-Lösung von 150 mg Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ ergab binnen 3h bei Eiskühlung quantitativ Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇(THF) (IR-Kontrolle). Sodann wurden 50 μL (0,2 mmol) 15-Krone-5 zugegeben. Es erfolgte bei Eiskühlung das Zutropfen von 500 μL (0,25 mmol) einer 0,5 M NaOMe-Lösung in Methanol. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 30 minütigem Rühren ergaben IR- und ³¹P-NMR-spektroskopische Messungen folgende Daten: δ = 80,1 und 82,4 (Integralverhältnis: 3:1). IR (THF/MeOH): intensivste Banden: 2003 m, 1979 vs, 1896 vs, 1886 vs, 1871 vs. Ein aliquoter Teil dieser Reaktionslösung von 1mL zeigte 3h nach Zugabe von 100 μL 1,2 M THF/HCl-Lösung nahezu ausschließlich das Signal von [Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl] bei δ = 70,4. Der Rest der Reaktionslösung wurde mit 150 mg (0,303 mmol) ClAuPPh₃ versetzt und erneut ein ³¹P-NMR-Spektrum gemessen. Es wurden vor allem die Signale von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇Cl [18] gefunden. Ein intensitätsschwaches μ-P-Signal bei δ = 140,6 (Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)-(CO)₆ ?) konnte nach PSC-Trennung mit dem Laufmittel CH₂Cl₂/n-Pentan = 1:1 in keiner Produktfraktion wiedergefunden werden.

3.1.2.2 Synthesen von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(R)O)(CO)₆ mittels photochemisch initiiertes Carboxylatverbrückungen

Darstellung über Na[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(η¹-OC(Me)O)(CO)₆]. Eine Lösung von 0,189 mmol Li[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl] wurde wie in [18] angegeben bereitet. Dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Aufnahme des Rückstandes in MeOH folgte IR- sowie ³¹P-NMR-spektroskopische Vermessung. Sodann wurden 20,5 mg (0,25 mmol) wasserfreies Natriumacetat zugegeben. Nach einer Reaktionsdauer von 20 h bei 40°C zeigte ein ³¹P-NMR-Spektrum die nahezu vollständige Bildung von Na[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(η¹-OC(Me)O)] an. Ein erneuter Wechsel des Lösungsmittels erfolgte durch Einengen zur Trockne und Aufnahme des Rückstandes in THF (³¹P-NMR-Kontrolle). Es wurde dann 1h mit UV-Licht bestrahlt. IR- und ³¹P-NMR-spektroskopische Messung belegten die Bildung von Na[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆]. Die Zugabe von 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh₃ führte zu Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆, welches aus einer PSC-Reinigung (Laufmittel: Aceton/n-Hexan = 1/4) mit 168 mg (52 %) gewonnen wurde.

Li[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl]: ³¹P-NMR (CD₃OD/MeOH): 88.8 (d, ³J(PP) = 9 Hz, 1P, PPh₃); 166.8 (d, ³J(PP) = 7 Hz, 1P, μ-P).

IR (MeOH): 2049 w, 1981 s, 1959 vs, 1948 s, 1915s, 1888 s, 1880 s.

Na[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(η¹-OC(Me)O)]: ³¹P-NMR (THF): 84.7 (d, ³J(PP) = 9 Hz, 1P, PPh₃); 162.8 (d, ³J(PP) = 9 Hz, 1P, μ-P).

IR (THF): 2044 m, 1971 s, 1954 vs, 1936 s, 1900 s, 1874 s, 1859 s, 1641s

IR (MeOH): 2044 w, 1971 s, 1954 vs, 1936 s, 1899 s, 1874 s, 1859 s, 1641 s.

Na[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): 85.4 (s, 1P, PPh₃); 151.2 (s, 1P, μ-P).

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆: C₅₆H₅₅Au₂O₈P₃Re₂ (1715,32) C 39,14 (ber. 39,21) H 3,41 (3,23) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 62,0 (dd; ³J(PP)= 29 Hz, ³J(PP)= 7 Hz; 1P, PPh₃), 64,5 (dd; ³J(PP)= 29 Hz, ³J(PP)= 9 Hz; 1P, PPh₃), 141,7 (dd; ³J_{PP}= 9 Hz, ³J_{PP}= 7 Hz; 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0-2,3 (m; 25H, Cy, Me), 7,2-7,5 (m; 30H, Ph)

IR (CH₂Cl₂): 1996 w, 1973 vs, 1905 s, 1874 s, 1552 w, 1437 w.

Fragmentierungsreaktionen acetat-substituierter Metallatetrahedrane.

(μ-OC(Me)O). 100 mg (0,058 mmol) Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆ wurden in 3 mL THF gelöst und bei -50°C mit 36 μl (0,058 mmol) einer 1,6 M PhLi-Lösung versetzt. Es folgte Erwärmung auf Raumtemperatur und 15 minutiges Rühren. Nach ³¹P-NMR-spektroskopischer Vermessung der Reaktionslösung wurden im Ölpumpenvakuum die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Messung von ¹H-NMR-Daten in CDCl₃ aufgenommen:

Li[Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(μ-OC(Me)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF-d₈/THF): 44.0 (s, 1P, PhAuPPh₃); 86.8 (s, 1P, PPh₃); 151.1 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 6.84 (d, ⁴J(PH) = 2.5 Hz, 1H, μ-OC(H)O); 0.8-2.4 (m, 55H, Cy); 7.3-7.7 (m, 20H, NPP).

IR(CH₂Cl₂): 1970 m, 1944 vs, 1866 vs, 1857 vs, 1581 m.

(η¹-OC(Me)O). Eine Lösung von 50 mg (0,029 mmol) Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)-(η¹-OC(Me)O)(CO)₇ in THF wurde bei Raumtemperatur mit einer Spatelspitze TBD versetzt und ³¹P-NMR- sowie IR-spektroskopisch vermessen:

[AuPPh₃-TBD_n][Re₂(AuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(η¹-OC(Me)O)]: ³¹P-NMR(THF):30 (breit, (TBD)_n[AuPPh₃]); 84.0 (d, ³J(PP) = 10 Hz, 1P, PPh₃); 161.5 (dd, ³J(PP) = 11 Hz, 1P, μ-P). IR (THF): 2044 m, 1971 s, 1954 vs, 1936 s, 1900 s, 1874 s, 1859 s, 1641 s, 1383 vw.

Photochemisch induzierte Carboxylatverbrückung in Metallatetrahedranen

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(μ-OC(R)O)(CO)₆ (R = H (a); Me (b); CF₃ (c); Ph (d); 3,4-(OMe)₂C₆H₃ (e); (+)-Camphanat (f); (-)-Prolinat (g). Es wurden jeweils Lösungen von 0,05 mmol (a- e) in 10 mL THF gemäß [23] hergestellt. Diese wurden bei 18°C für 20 Minuten der Bestrahlung einer Quecksilberdampfampe ausgesetzt. Dabei vertiefte sich die gelbe Farbe der Reaktionslösungen, welche anschließend über Celite filtriert und im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt wurden. Nach Aufnahme der festen Rückstände in wenig CH₂Cl₂ konnten die gelben Clusterkomplexe vom carboxylatverbrückten Typ nach dickschichtchromatographischer Reinigung mit dem Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/n-Hexan (1/1) in folgenden Ausbeuten erhalten werden: (a) 36,1 mg (42 %), (b) 51,5 mg (60 %), (c) 57,5 mg (65 %), (d) 56,0 mg (63 %), (e) 46,9 mg (51 %), (f) 57,5 mg (62 %), 34 mg (37 %) (g). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Toluollösungen nach der Dampfdruckausgleichsmethode mit Pentan gewonnen.

(a): C₅₅H₅₃Au₂O₈P₃Re₂ (1701,29) C 38,6 (ber. 38,83) H 3,42 (3,14) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 61,9 (dd; ³J_{PP}= 28 Hz, ³J_{PP}= 7 Hz; 1P, PPh₃), 65,5 (dd; ³J_{PP}= 28 Hz, ³J_{PP}= 10 Hz; 1P, PPh₃), 141,7 (dd; ³J_{PP}= 10 Hz, ³J_{PP}= 7 Hz; 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9-2,3 (m; 23H, Cy, H), 7,2-7,5 (m; 30H, Ph).

IR (CH₂Cl₂): 1998 w, 1975 vs, 1907 s, 1876 s, 1570 m, 1351 w.

(b): s. Abschnittsanfang

(c): C₅₆H₅₂Au₂F₃O₈P₃Re₂ (1769,29) C 37,88 (ber. 38,02) H 3,05 (2,96) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 61,4 (dd; ³J_{PP}= 29 Hz, ³J_{PP}= 7 Hz; 1P, PPh₃), 65,5 (dd; ³J_{PP}= 29 Hz, ³J_{PP}= 10 Hz; 1P, PPh₃), 141,6 (dd; ³J_{PP}= 10 Hz, ³J_{PP}= 7 Hz; 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1-2,2 (m; 22H, Cy), 7,2-7,6 (m; 30H, Ph).

IR (CH₂Cl₂): 2002 w, 1979 vs, 1913 s, 1882 s, 1645 w, 1437 w.

(d): C₆₁H₅₇Au₂O₈P₃Re₂ (1777,39) C 41,23 (ber. 41,22) H 3,27 (3,23) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 62,1 (dd; ³J_{PP}= 28 Hz, ³J_{PP}= 6 Hz; 1P, PPh₃), 65,2 (dd; ³J_{PP}= 28 Hz, ³J_{PP}= 10 Hz; 1P, PPh₃), 143,6 (dd; ³J_{PP}= 10 Hz, ³J_{PP}= 6 Hz; 1P, μ-P). δ-¹H-NMR (CDCl₃) (ppm): 0,6-2,3 (m; 22H, Cy), 7,1-7,5 (m; 35H, Ph).

IR (CH₂Cl₂): 1994 w, 1973 vs, 1905 s, 1874 s, 1543 w, 1404 w.

(e): $C_{63}H_{61}Au_2O_8P_3Re_2$ (1837,44) C 41,06 (ber. 41,18) H 3,37 (3,35) %. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$) (ppm): 62,2 (dd; $^3J_{PP}= 28$ Hz, $^3J_{PP}= 6$ Hz; 1P, PPh_3), 64,9 (dd; $^3J_{PP}= 28$ Hz, $^3J_{PP}= 10$ Hz; 1P, PPh_3), 144,1 (dd; $^3J_{PP}= 10$ Hz, $^3J_{PP}= 6$ Hz; 1P, μ -P). 1H -NMR ($CDCl_3$) (ppm): 0,8-2,4 (m; 22H, Cy), 3,77 (s; 3H, OMe), 3,83 (s; 3H, OMe), 6,59 (d; $^3J_{HH}= 8,5$ Hz; 1H, $(OMe)_2C_6H_3$), 7,06 (d; $^4J_{HH}= 1,9$ Hz; 1H, $(OMe)_2C_6H_3$), 7,1-7,6 (m; 31H, Ph, $(OMe)_2C_6H_3$).

IR (CH_2Cl_2): 1994 w, 1973 vs, 1903 s, 1873 s, 1537 w, 1392 m.

(f): ($M = 1853.48$ g mol $^{-1}$): ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 60.5 (dd, $^3J(PP) = 28$ Hz, 7Hz, 1P, PPh_3); 66.8 (dd, $^3J(PP) = 28$ Hz, 10 Hz 1P, PPh_3); 141.5 (dd, $^3J(PP) = 10$ Hz, 7 Hz, 1P μ -P). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.23 (s, 3H, Me); 0,55(s, 3H, Me); 0.81 (s, 3H, Me); 0.9-2.4 (m, 26H, Cy, Cam); 7.17-7.55 (m, 30H, Ph).

IR (CH_2Cl_2): 1998 w, 1975 vs, 1907 s, 1876 s, 1780 m, 1579 w.

(g): ($M = 1814,42$): IR (CH_2Cl_2): 1996 w, 1973 vs, 1905 s, 1874 s, 1558 w, 1375 vw.

3.1.2.3 $[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(R)O)(CO)_6]$ ($R = H, Me, Ph$)

und $Re_2(\mu_3-H)(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(R)O)(CO)_6$ ($R = Me, Ph$)

Lösungen von (0,189 mmol) $Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7(\eta^1-O(R)O)]$ ($R = H$ (a), Ph (b); Me (c)) in 10 ml THF wurden in zu [19] analoger Weise bereitet. Es erfolgte Bestrahlung der Reaktionsansätze mit einer Quecksilberdampfampe für 30 min. ^{31}P -NMR- und IR-Vermessungen der resultierenden Reaktionslösungen ergaben folgende Daten:

$Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(H)O)(CO)_6]$: ^{31}P -NMR (THF- d_8 /THF): 61.7 (s, 1P, μ -P)

IR (THF): 2008 m, 1982 s, 1894 vs, 1884 vs 1585 w.

$Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(Ph)O)(CO)_6]$: ^{31}P -NMR (THF- d_8 /THF): 63.9 (s, 1P, μ -P).

IR (CH_2Cl_2): 2006 m, 1981 s, 1892 vs, 1880 s, 1571 w.

$Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(Me)O)(CO)_6]$: ^{31}P -NMR (THF- d_8 /THF): 63.7 (s, 1P, μ -P)

IR (THF): 2006 m, 1981 s, 1892 vs, 1878 vs, 1572 w.

Reaktion mit BuLi oder Phosphazenebase. Zur THF-Reaktionslösung von $Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(\mu-OC(Me)O)(CO)_6]$ erfolgte die Zugabe von 75 μ L (0,5 mmol) TMEDA und 250 μ L (0,4 mmol) 1,6 M BuLi-Lösung. Nach 15 minütiger Erwärmung auf 50 °C wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Es lag allein das μ -P Signal des Eduktes vor. Zu einem analogen Reaktionsansatz wurden 94 mg

ClAuPPh₃ und 200 µL (0,2 mmol) 1M Phosphazenen-Base-P₄-t-Bu/Hexan-Lösung gegeben. Nach 3d Rühren trat im ³¹P-NMR-Spektrum als µ-P Signallage nur diejenige des Edukts auf. Auch Erwärmung auf 50°C für 2d führte zu keiner Veränderung.

Isolierung. Der Clusteranionenkomplex wurde analog der Vorgehensweise für PPh₄[Re₂(µ-H)(µ-PCy₂)(µ-C(R)O)(CO)₆] R = Bu und Ph (s. Abschnitt 3.1.1.1), als NPP- und PPh₄-Salz aus methanolischen Lösungen ausgefällt. Dabei resultierte das Produkt als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 214 mg (85 %) für NPP und 163 mg (76 %) für PPh₄.

NPP[Re₂(µ-H)(µ-PCy₂)(µ-OC(Me)O)(CO)₆]: (M = 1336.41 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 21.7 (s, 2P, NPP); 65.0 (s, 1P, µ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -6.92 (d, ²J(PH) = 7.4 Hz, 1H, µ-H); 0.9-2.6 (m, 25H, Cy, Me); 7.3-7.8 (m, 20H, Ph).

IR(CH₂Cl₂): 2008 m, 1981 s, 1892 vs, 1876 sh, 1562 w

Re₂(µ₃-H)(AuPPh₃)(µ-PCy₂)(µ-OC(R)O)(CO)₆ (R = Me, Ph)

Die o.a. Reaktionslösungen (b) und (c) wurden im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen. Nach Zugabe von 94 mg ClAuPPh₃ wurde die Titelverbindungen durch PSC-Reinigung mit dem Laufmittel CH₂Cl₂/n-Hexan = 1/2, als gelbe Feststoffe erhalten. Ausbeuten: R = Me: 152 mg (64 %); R = Ph: 129 mg (52 %). Einkristalle für R = Me wurden nach der Dampfdruckausgleichsmethode aus Toluol-Lösung in Gegenwart von n-Pentan erhalten.

Re₂(µ₃-H)(AuPPh₃)(µ-PCy₂)(µ-OC(Ph)O)(CO)₆: (M = 1319.21 g mol⁻¹).

IR(CH₂Cl₂): 2023 w, 2000 vs, 1925 s, 1907 s, 1542 w, 1406 w.

Re₂(µ₃-H)(AuPPh₃)(µ-PCy₂)(µ-OC(Me)O)(CO)₆: (M = 1257.14 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 52.1 (s, 1P, PPh₃); 91.9 (s, Hz, 1P, µ-P). ³¹P-NMR (**prot. gek.** CDCl₃): 52.1 (d, ²J(PH) = 63 Hz), 1P, PPh₃); 91.9 (s, Hz, 1P, µ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -6.63 (dd, ²J(PH) = 63,4 Hz, ³J(PH) = 8.2 Hz, 1H, µ₃-H); 0.7-2.3 (m, 25H, Cy, Me); 7.3-7.8 (m, 15H, PPh₃). IR(CH₂Cl₂): 2023 w, 2000 vs, 1928 s, 1908 s, 1556 w, 1481 vw.

Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.3.2.

Reaktion mit starken Aurierungsreagenzien. 100 mg (0,08 mmol) $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})\text{-(AuPPh}_3\text{)}(\mu\text{-PCy}_2\text{)}(\mu\text{-OC(Me)O)}(\text{CO})_6$ wurden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 2 mL einer Lösung von 44,4 mg (0,03 mmol) $[\text{AuPPh}_3]_3\text{OBF}_4$ in CH_2Cl_2 versetzt. Nach Rühren für 1h lag laut ^{31}P -NMR-Spektrum nahezu ausschließlich das Edukt vor. Längere Reaktionsdauer (bis 2d) führte zur Bildung zahlreicher unbekannter Lagen.

In einem weiteren Versuch wurden (0,12 mmol) **MeAuPPh₃** aus 59 mg ClAuPPh_3 durch Umsetzung mit 75 μL 1,6M (0,12 mmol) MeLi-Lösung bei -40°C in THF dargestellt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Wechsel des Lösungsmittels zu CH_2Cl_2 wurde diese Lösung durch einen Papierfilter zu einer Lösung von 100 mg (0,08 mmol) $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})\text{-(AuPPh}_3\text{)}(\mu\text{-PCy}_2\text{)}(\mu\text{-OC(Me)O)}(\text{CO})_6$ in 3 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 3h Reaktionsdauer waren im ^{31}P -NMR-Spektrum allein die Eduktsignale ($\delta = 63,6$ (Clusteranion) und 47,5 ($\text{CH}_3\text{AuPPh}_3$)) vorhanden. Erwärmen auf 45°C führte zu unselektivem Zerfall.

3.1.3 Rheniumkoordinierte Halogenidoliganden

3.1.3.1 Terminale Halogenidoliganden

Synthese und Eigenschaften von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ (X = Cl, Br, I). Eine Lösung von 0,189 mmol $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ wurde durch Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit einer äquimolaren Stoffmenge TMNO (15 mg) unter Eiskühlung bereitet. Es erfolgte die Zugabe von 0,189 mmol (32 mg NEt_4Cl ; 71 mg PPh_4Cl ; einer Spatelspitze LiCl). IR-spektroskopisch wurde innerhalb von 14 h die Bildung der Titelverbindung (X = Cl) verfolgt. Abdestillieren des THF's im Ölpumpenvakuum ergab jeweils einen weißen Feststoff. Mehrfaches Umkristallisieren von $\text{Et}_4\text{N}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ aus CHCl_3 /Pentan -Lösungen bei Raumtemperatur nach der Dampfdruckausgleichsmethode führte zu nadeligen Kristallen, welche eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten (Kap. 2.5.1). Ausbeute: 170 mg (97 %).

Analoge äquimolare Umsetzungen von (0,189 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit 40 mg NEt_4Br bzw. 88 mg PPh_4I in THF-Lösung bei Raumtemperatur ergaben die entsprechende bromierte bzw. iodierte Verbindung.

Die o.a. Li und PPh_4 -Salze von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ wurden in jeweils 3mL CDCl_3 gelöst und mit 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh_3 versetzt. Nach 30 minütigem Rühren zeigten ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren allein die Eduktsignale.

NEt₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl]: (M = 932,47 g mol⁻¹) C 35,01 (ber. 34,80) H 4,86 (4,65) %. ³¹P-NMR (CDCl₃): 70.4 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -11.9 (d, ²J(PH) = 8.1 Hz, 1H, μ-H); 0.9-2.4 (m, 42H, Cy, Et). IR (CH₂Cl₂): 2080 m, 2000 s, 1981 vs, 1970 sh, 1925 s, 1900 s, 1863 m.

NEt₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇Br]: ³¹P-NMR(CDCl₃): 65.8 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): -12.6 (d, ³J(PH) = 8.22 Hz, 1H, μ-H); 1.1-2.3 (m, 42 H, Cy, Et) IR(CH₂Cl₂): 2079 m, 2000 vs, 1981 vs, 1967 sh, 1927 s, 1901 vs, 1871 s.

PPh₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇I]: ³¹P-NMR(THF/THF-d₈): 23.7 (s, 1P, PPh₄); 56.3 (s, 1P, μ-P). IR (THF): 2077 m, 2000 vs, 1979 s, 1969 sh, 1927 s, 1907 s, 1869 s.

NPP[Re₂(HgCF₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl].

150 mg Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ wurden in ca. 5 mL THF gelöst und mit 118 μL einer 1.6 M PhLi-Lösung tropfenweise versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur (15 min) erfolgte innerhalb von 30 min das Zutropfen einer Lösung von 58,5 mg (0,189 mmol ClHgCF₃) in etwa 5 mL THF-Lösung. IR und ³¹P-NMR-Spektren zeigten die quantitative Bildung von Li[Re₂(HgCF₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl] an. Zur Isolierung des Clusteranions wurden 92 mg (0,189 mmol) NPPCl zugefügt und 10 min gerührt. Einengen zur Trockne im Ölpumpenvakuum hinterließ einen blaßgelben Rückstand. Dieser wurde in wenig kaltem CH₂Cl₂ aufgenommen und zur Abtrennung von gebildetem LiCl durch Papier filtriert. Eindiffundieren von Pentan bei 5°C ergab amorphe Produktfraktionen. Nach mehrfachem Dekantieren der Mutterlauge wurden schließlich Einkristalle erhalten. Die Ausbeute betrug insgesamt 173 mg (54 %).

NPP[Re₂(HgCF₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl]: (M = 1694.26 g mol⁻¹) ³¹P-NMR (CDCl₃): 21.7 (s, 2P, NPP); 160.2 (s, 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.7-2.3 (m, 22H, Cy); 7.3-7.7 (m, 20H, NPP). IR (CH₂Cl₂): 2074 m, 1999 vs, 1983 vs, 1971 s, 1931 s, 1910 s, 1877 s. Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.2.1.

3.1.3.2 Halogenidoverbrückte Komplexe

NEt₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₆(μ-Cl)].

56 mg (0,06 mmol) NEt₄[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl] wurden in 10 mL THF gelöst und 20 Minuten der Bestrahlung einer Quecksilberdampflampe ausgesetzt. Das THF wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Nach Aufnahme des weißen Rückstandes in CDCl₃ ergaben IR- und ³¹P-NMR-Vermessungen der Reaktionslösung die Daten von

$\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})]$. Nach Zusatz von 30 mg (0,06 mmol) ClAuPPh_3 zeigte ein ^{31}P -NMR-Spektrum außer einigen nicht zuzuordnenden Peaks kleiner Intensität die Eduktsignale.

$\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})]$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 21.7 (s, 2P, NPP); 46.5 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -9.35 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); 1.2-2.3 (m, 22H, Cy); 7.4-7.8 (m, 22H, NPP). IR (CH_2Cl_2): 2011 m, 1988 s, 1901 vs, 1882 vs.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6$

100 mg (mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ wurden in 10 mL THF gelöst und mit UV-Licht bestrahlt. Nach 45 Minuten konnte IR-spektroskopisch kein Fortgang der Reaktion mehr erkannt werden. Einengen der Reaktionslösung auf 2 mL und anschließende PSC-Trennung ergaben neben 21 mg (21%) Edukt, 61 mg (62 %) der Titelverbindung als intensiv orangen Feststoffs.

Fragmentierung. 50 mg (0,03 mmol) des Produktes wurden bei -40°C in THF-Lösung mit 20 μL 1,6 M PhLi-Lösung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die IR- und ^{31}P -NMR-Daten von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6]$ bestimmt.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6$: $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{P}_3\text{O}_6\text{Cl}$ ($M = 1691.72$ g mol^{-1}) C 38,41 (ber. 38,34) H 3,22 (3,10) %. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 58.6 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 29$ Hz, 18 Hz, 1P, PPh_3); 60.3 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 29$ Hz, 15 Hz 1P, PPh_3); 99.0 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 18$ Hz, 15 Hz, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.75-2.3 (m, 22 H, Cy); 7.1-7,6 (m, 30 H, PPh_3). IR(CH_2Cl_2): 1992 vw, 1969 vs, 1898 s, 1873 s, 1574 w. Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.5.1.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 75.8 (s, 1P, PPh_3); 82,3 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). IR (THF): 1955 s, 1942 s, 1874 sh, 1857 vs.

3.1.4 Carbamoylverbrückte Komplexe

$\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

Zu einer Lösung von 150 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in 8ml THF wurden 118 μL (0,189 mmol) einer 1,6 M PhLi-Lösung bei -100°C getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 37 mg (0,25 mmol) Phthalimid zugegeben. Rühren bei 60°C ergab innerhalb von 16 h eine orangefarbene Reaktionslösung. IR- und ^{31}P -NMR-

spektroskopische Daten zeigten die quantitative Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$ an. Zur ^1H -NMR-spektroskopischen Vermessung wurden die Lösungsmittel abdestilliert und in CDCl_3 aufgenommen. Nach erneutem Wechsel des Lösungsmittels zu THF erfolgte halbstündige Bestrahlung der Reaktionslösung. IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt, trat dabei die Umsetzung zu $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6]$ ein. Einengen zur Trockne und Aufnahme des Rückstandes in CHCl_3 ging der Zugabe von 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh_3 voraus, was unter Farbvertiefung zur Bildung der Titelverbindung führte. Diese wurde durch PSC mit dem Laufmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/2$ in einer Ausbeute von 132 mg (52 %) als oranger Feststoff gewonnen. Die Zucht von Einkristallen gelang aus CHCl_3 -Lösung nach der Dampfdruckausgleichsmethode mit Pentan.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$: ^{31}P -NMR (THF): 67.0 (s, 1P, $\mu\text{-P}$); ^{31}P -NMR (CDCl_3): 67.3 (s, 1P $\mu\text{-P}$); ^1H -NMR (CDCl_3): -12.3 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.1$ Hz, 1P, $\mu\text{-P}$); 0.9-2.4 (m, 22H, Cy); 7.27-7.96 (m, 4H, Ph).

IR(CH_2Cl_2): 2075 m, 2002 vs, 1975 s, 1963 sh, 1927 vs, 1905 s, 1878 s, 1645 m.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF): 61.4 (s, 1P $\mu\text{-P}$).

IR(THF): 2008 m, 1982 s, 1896 vs, 1886 vs, 1614 vw, 1593 w.

$\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$: (M = 1344.09 g mol $^{-1}$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 52.9 (s, 1P, PPh_3); 87.8 (s, 1P $\mu\text{-P}$); ^{31}P -NMR (protonengekoppelt, CDCl_3): 52.9 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 67.2$ Hz, 1P, PPh_3); 87.8 (s, 1P $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -7.49 (dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 67.7$ Hz, 5.8 Hz, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.6-2.2 (m, 22H, Cy); 7.2-7.6 (m, 19H, Pht, PPh_3)

IR(CH_2Cl_2): 2025 w, 2002 vs, 1932 s, 1913 s, 1591 m.

Röntgenstrukturdaten in Kap.2.5.2

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$

(a) Eine Methanollösung von (0,189 mmol) $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ wurde wie in Kap. 3.1.2 beschrieben bereitet. Nach Zugabe von 46 mg (0,25 mmol) Phthalimidkalium wurde unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 3d die Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$ ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Methanol wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der orangefarbene Rückstand in THF wieder aufgenommen.

(b) Eine THF-Lösung von 125 mg (0,073 mmol) $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{Cl}$ wurde mit 20 mg (0,108 mmol) Phthalimidkalium versetzt und die Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$ binnen 2 Wochen beobachtet.

Die Lösungen (a) und (b) wurden für 45 Minuten einer UV-Licht-Bestrahlung ausgesetzt. Zu Lösung (a) wurden nach IR-spektroskopischer Vermessung 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh_3 gegeben. Es erfolgte Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und Aufnahme der Rückstände in CHCl_3 zu anschließender PSC mit dem Laufmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 2/1$. Die Titelverbindung wurde als tieforanger Feststoff erhalten: (a) 149 mg (44 %); (b) 167 mg (49 %).

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{Pht})]$: ^{31}P -NMR (CD_3OD): 83.5 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10$ Hz, 1P, PPh_3); 152.5 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10$ Hz, 1P, $\mu\text{-P}$); ^{31}P -NMR (THF): 80.3 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10$ Hz, 1P, PPh_3); 150.7 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10$ Hz, 1P $\mu\text{-P}$).

IR(THF): 2040 m, 1967 s, 1950 vs, 1934 s, 1900 s, 1878vs, 1840 s 1645 m.

IR(MeOH): 2038 m, 1971 s, 1950 vs, 1934 s, 1900 s, 1882vs, 1865 s 1637 m.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6]$:

IR(THF): 1977 m, 1948 vs, 1871s (breit), 1851 sh

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Pht})(\text{CO})_6$: ($M = 1802,40 \text{ g mol}^{-1}$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 65.1 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 27$ Hz, 10 Hz, 1P, PPh_3); 63.0 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 27$ Hz, 5 Hz, 1P, PPh_3); 138.7 (dd, $^3\text{J}(\text{PP}) = 9$ Hz, 5 Hz, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.8-2.4 (m, 22H, Cy); 7.0-7.6 (m, 30H, PPh_3); 7.7-7.9 (m, 4H, Pht).

IR(CH_2Cl_2): 1997 w, 1975 vs, 1909 s, 1878 s, 1589 w.

IR(THF): 1996 w, 1977 vs, 1913 s, 1901 m, 1882 s, 1589 w.

Röntgenstrukturdaten in Kap. 2.5.2.

Synthese von $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ -Stufen aus $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$.

(a). 100 mg (0,08 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ wurden in 10 mL THF gelöst, mit 31,5 mg (0,12 mmol) PPh_3 versetzt und 3h UV-Licht-Bestrahlung ausgesetzt. Einengen der Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum auf 2 mL und PSC-Aufarbeitung $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$ ergaben 65 mg (65 %) Edukt und 21 mg (18 %) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{äq-PPh}_3)$ [19]. (b). 100 mg (0,08 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ wurden in 10 mL CHCl_3 gelöst, mit 31,5 mg (0,12 mmol) PPh_3 und 30 mg (0,4 mmol) TMNO versetzt und 14h auf 50°C erwärmt. Nach Einengen des Ansatzes auf 2 mL im Ölpumpenvakuum und PSC-Trennung wurden 35 mg (35 %)

Edukt, 56 mg (47 %) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{äq-PPh}_3)$ [63] und 8 mg (5 %) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_3(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ [16a] erhalten.

3.1.5 Einführung des Metallkomplexfragmentes $[\text{HgMoCp}(\text{CO})_3]$

3.1.5.1 Metallaustauschversuche

Jeweils 100 mg (0,08 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$, 88 mg, (0,05 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$, und 96 mg (0,05 mmol) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$ wurden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst mit einer äquimolaren Stoffmenge $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ 38,5 mg (25 mg) versetzt. Die Reaktionsverläufe wurden über mehrere Tage ^{31}P -NMR spektroskopisch verfolgt.

Nur im Falle von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ waren selektive Reaktionsschritte erkennbar. Die PSC-Aufarbeitung dieser Reaktionslösung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$) erbrachte nach fallendem R_F -Wert geordnet folgende Fraktionen.

25 mg (45 %) (gelb) $\text{Hg}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ [79]; 10 mg (10 %) (gelb) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6$; 7,5 mg (7,6%) (gelb) $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$; 43 mg (52 %) (farblos) $\text{Re}_2(\text{HgCl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [68]; 18 mg $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ und ClAuPPh_3 .

3.1.5.2 $\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$

100 mg (0,108 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ wurden in ca. 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit einer äquimolaren Stoffmenge (52 mg) $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ versetzt. Rühren für 2h folgte PSC-Reinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 111 mg (83 %) erhalten. Röntgenstrukturdaten in Kap.2.6.1.

$\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$: ($M = 1239,4 \text{ g mol}^{-1}$) ^{31}P -NMR (CDCl_3): 139.1 (s, 1P $\mu\text{-P}$) ^1H -NMR (CDCl_3): 0,9-2,2 (m, 22H, Cy); 5.1 (s, 5H, Cp).

IR (CH_2Cl_2): 2060 s, 2000 vs, 1981 s, 1957 s, 1898 m, 1869 m.

3.1.5.3 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

Eine Lösung von 150 mg (0,189mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ in ca. 8 mL THF wurde bei -80°C mit 236 μL (0,378 mmol) 1,6 M BuLi-Lösung tropfenweise versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur ergab Zutropfen einer Lösung von 91 mg (0,189 mmol) $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ in 5 mL THF eine ockerfarbene Reaktionslösung. Diese wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

Zwei solcher Ansätze wurden auf verschiedene Arten weitergeführt:

(a) Dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum folgte Aufnahme des Rückstandes in Methanol und Zugabe von 71 mg (0,189 mmol) PPh_4Cl . Nach Rühren für 20 min wurden ungelöste Bestandteile mittels Papierfiltration entfernt, bevor tropfenweise Zugabe von bidestilliertem Wasser zur Ausfällung von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ führte. Abnutschen und Trocknung im Ölpumpenvakuum erbrachte 197 mg (65 %) Produkt.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$: ($M = 1607,8 \text{ g mol}^{-1}$). ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): 152.4 (s, 1P $\mu\text{-P}$)

$\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 154.7 (s, 1P, $\mu\text{-P}$) ^1H -NMR (CDCl_3): 0.7-2.3 (m, 31H, Cy, Bu); 5.2 (s, 5H, Cp); 7.7-8.0 (m, 20H, PPh_4). IR (CH_2Cl_2): 1970 s, 1948 s, 1896 s, 1869 s, 1850 sh.

(b) Zutropfen einer Lösung von 94 mg (0,189 mmol) ClAuPPh_3 in 4 mL THF ergab eine tieforange Suspension. Abdestillieren des THF's im Ölpumpenvakuum und Aufnahme des Rückstandes in CHCl_3 gingen einer PSC-Reinigung voraus. Diese ergab mit dem Laufmittelgemisch ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan} = 1/1$) die Titelverbindung in kräftig oranger Fraktion zu 205 mg (62 %). Kristallisation des Produktes gelang durch Überschichten einer Chloroformlösung mit n-Pentan und Kühlung auf 5°C . Röntgenstrukturdaten in Kap.2.6.2.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$: $\text{Re}_2\text{AuHgMoC}_{49}\text{H}_{51}\text{P}_2\text{O}_{10}$ ($M = 1727.73 \text{ g mol}^{-1}$) C 33,99 (ber. 34,06) H 3,04 (2,98) %. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 59.8 (d;d, $^2\text{J}(^{199}\text{HgP}) = 508 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, 1P, PPh_3); 153.8 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, 1P, $\mu\text{-P}$) ^1H -NMR (CDCl_3): 0.5-2.4 (m, 31H, Cy,Bu); 5.1(s, 5H, Cp); 7.2-7.6 (m, 15H, PPh_3). IR (CH_2Cl_2): 2009 w, 1986 vs, 1907 s (breit).

$\text{Re}_2(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$: ^{31}P -NMR (CDCl_3): 68.2 (d;d, $^2\text{J}(^{199}\text{HgP}) = 453 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, 1P, PPh_3); 150.2 (d, $^3\text{J}(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, 1P $\mu\text{-P}$) ^1H -NMR (CDCl_3): 0.5-2.4 (m, 31H, Cy, Bu); 5.2 (s, 5H, Cp); 7.2-7.6 (m, 15H, PPh_3)

3.2 Clusterexpansionen ausgehend von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$

3.2.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$

600 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0.92 mmol) wurden in einem Glaseinschlußrohr mit einem Überschuß von etwa 500 μL HPMen_2 (1.61 mmol) (pipettierbar bei 70°C) und 2 mL Xylol für 22 h bei 175 °C zur Reaktion gebracht. Nach dem Öffnen des Rohres wurden 52 mg (8.7 %) auskristallisiertes $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ abgetrennt und der restliche Inhalt im Vakuum einer Ölpumpe zur Trockne eingeeengt. PSC mit dem Laufmittel n-Hexan/n-Pentan = 1/2 ergab 487 mg (58.4 %) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ in der Fraktion höchsten R_f -Wertes, 180 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{HPMen}_2)(\text{CO})_7$, in der mittleren Fraktion, vermischt mit zuvor genannter Verbindung, sowie weitere 42 mg (7 %) unumgesetztes $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in der unteren Fraktion.

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$: ($M = 907 \text{ g mol}^{-1}$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 26.3 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): -14.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.6 \text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, Me); 0.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 6H, Me); 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, Me); 1.1 (m, 2H, CH); 2.5 (m, 2H, CH); 3.0 (m, 2H, CH); 0.87-1,4 (m, 14H, Men). IR (CH_2Cl_2): 2100 m, 2075s, 2000 vs, 1988 sh, 1955 s.

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{HPMen}_2)(\text{CO})_7$: ($M = 1189.5 \text{ g mol}^{-1}$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 35.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 61\text{Hz}$, 1P, $\mu\text{-P}$); -54.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62\text{Hz}$, 1P, HPMen). ^1H -NMR (CDCl_3): -14.56 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.2 \text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$); 0.7-3.0 (m, 76H, Men) 6.2 (d, $^1J_{\text{PH}} = 338 \text{ Hz}$, 1P, HPMen). IR (CH_2Cl_2): (durch Spektrensubtraktion): 2083 m, 2027 m, 1980 vs, 1940 s, 1921 s, 1905 sh.

3.2.2 $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph, Cy}$)

172 mg (0,189mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ wurden in 8 ml THF gelöst und bei -80°C mit 118 μL einer 1,6 M RLi -Lösung (0,189 mmol) ($\text{R} = \text{Ph, Bu}$) tropfenweise versetzt. Unter zunehmender Gelbfärbung erwärmte sich der Ansatz nach Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur. Die allmähliche Umsetzung des Eduktes wurde IR-spektroskopisch binnen 1h verfolgt. Eine abschließende IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionsstufe ergab, neben intensitätsschwachen, unbekanntem Bestandteilen, folgende Daten für die diastereomeren Monoacylanionen:

Li[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(C(Ph)O)(CO)₇]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): **A**: 33.4 (s, 1P, μ-P); **B**: 39.9 (s, 1P, μ-P)*. IR (THF): 2077 m, 1992 s, 1975 m, 1967 sh, 1927 s, 1896 s, 1882 vs, 1545w.

Li[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(C(Bu)O)(CO)₇]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): **A**: 32.7 (s, 1P μ-P); **B**: 38.5 (s, 1P μ-P)*. IR (THF): 2077 m, 1992 s, 1977 m, 1967 sh, 1925 s, 1894 s 1877 vs, 1537w.

Dem Zutropfen von 0,189 mmol ClAuPR₃ (R = Ph: 94 mg; R = Cy: 97 mg) in THF-Lösung folgte die erneute spektroskopische Vermessung des Reaktionsansatzes, anhand dessen die Umsetzung zum Dreiringclusteranion zu erkennen war:

Li[Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(CO)₇Cl]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): **A**: 80.3 (d, ³J_{PP} = 13.1 Hz, 1P, PPh₃); 125.2 (s, 1P, μ-P); **B**: 80.5 (d, ³J_{PP} = 12.7 Hz, 1P, PPh₃); 131.3 (s, 1P, μ-P)*. IR (THF): 2046 m, 1973 vs, 1955 vs, 1936 s, 1898 s, 1874 s, 1865 s.

Li[Re₂(AuPCy₃)(μ-PMen₂)(CO)₇Cl]:

IR (THF): 2050 m, 1988 s, 1961 vs, 1923 s, 1901 s, 1888sh, 1871s.

Im Anschluß an die Zugabe von weiteren 0,189 mmol ClAuPR₃ (R = Ph: 94 mg; R = Cy: 97 mg), konnte die Bildung von Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(CO)₇Cl in THF-Lösung anhand einer ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle nur für R = Ph erkannt werden. Demgegenüber entzog sich der analoge Reaktionsansatz mit R = Cy durch vollständigen Produktzerfall (unter Dunkelbraunverfärbung) weiteren Abtrennungsversuchen.

Im ersteren Fall wurde das Lösemittel zur Aufarbeitung im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch PSC mit dem Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/n-Hexan = 2/1 ergab, nach fallendem R_f-Wert geordnet, drei Fraktionen:

Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(äq-PPh₃)(CO)₇: 4mg (1.3 %) (gelb);

Re₂(AuPPh₃)₃(μ-PMen₂)(CO)₆: 16 mg (4.0 %) (braun);

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(CO)₇Cl: 141 mg (41 %) (intensiv gelb).

Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(äq-PPh₃)(CO)₇: Re₂AuP₃O₇C₆₅H₉₃ (M = 1648.75 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 85.4 (s (breit), 1P μ-P); 75.5 (s, 1P, AuPPh₃); 15.8 (d, ²J_{PP} = 60.6 Hz, 1P, PPh₃). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.70-2.1 (m, 38 H, Men); 6.8-7.7 (m, 30 H, Ph). IR (CH₂Cl₂): 2050 m, 1996 s, 1957 vs, 1911 vs.

Re₂(AuPPh₃)₃(μ-PMen₂)(CO)₆: Re₂Au₃P₄O₆C₇₁H₈₃ (M = 2119.60 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 66.1 (s (breit), 1P, äq-AuPPh₃); 70.3 (s (breit), 1P, ap-AuPPh₃); 157.6 (s (breit), 1P, μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.70-2.2 (m, 38 H, Men); 6.8-7.2 (m, 45 H, Ph). IR (CH₂Cl₂): 1971 m, 1950 vs, 1886 s, 1861 s.

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(CO)₇Cl: Re₂Au₂P₃O₇ClC₆₃H₆₈ (M = 1831.95 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): 55.0; 56.8 (2d, ³J_{PP} = 11 Hz, 1P PPh₃); 61.1 (2d, ³J_{PP} = 12 Hz, 1P, PPh₃); 105.6, 107.3 (2s, 1P, μ-P). ³¹P-NMR (CDCl₃): 55.3; 57.0 (2d, ³J_{PP} = 11 Hz, 1P PPh₃); 60.7; 60.9 (2d, ³J_{PP} = 12 Hz, 1P, PPh₃); 107.2; 108.9 (2s, 1P, μ-P)*. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.71-2.7 (m, 38 H, Men); 7.2-7.8 (m, 30 H, Ph). IR (CH₂Cl₂): 1952 m, 1992 vs, 1969 vs, 1957 sh, 1930 s, 1915 sh, 1874 s

* Diastereomerenverhältnisse in Tabelle 2-9.

3.2.3 Re₂(AuPR₃)₂(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆, (R = Ph, Cy, (o-Tol))

3.2.3.1 Synthese und Eigenschaften

Zu einer Lösung von 172 mg (0,189 mmol) Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(CO)₈ in 8 ml THF wurden bei -80°C 236 μL einer 1,6M BuLi-Lösung (0,378 mmol) getropft. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur trat ab -20°C zunehmende Gelbfärbung auf. Nach einer Rührdauer von einer Stunde bei Raumtemperatur, wurden durch ³¹P-NMR-spektroskopische Vermessung die Hauptkomponenten des Reaktionsgemisches erfaßt: cis-Diacyldianion, trans-Diacyldianion, Li[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆], (s. 3.2.4) und wenig Monoacylanion Li[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(C(Bu)O)(CO)₇] (s. 3.2.2).

cis/trans-Li₂[Re₂(μ-PMen₂)(C(Bu)O)₂(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF/THF-d₈): 50.6 (s, 1P, μ-P, cis-Isomer); 18.9 (s; μ-P, trans-Isomer). IR (THF): (durch Spektrensubtraktion): 1992 s, 1984 s, 1967 s, 1957 s, 1894 sh, 1874 s, 1859 vs, 1846 sh, 1576 w, 1558 w, 1539 w.(vgl. bzgl. der Zuordnung Kap. 2.1.2.3.2.2.5.2)

Die weiteren Syntheseschritte entsprachen weitgehend denjenigen zuvor beschriebener Metallatetrahedrane: Jeweils ein Äquivalent (0,189 mmol) ClAuPR₃, (R = Ph: 94 mg; R = Cy: 97 mg; R = (o-Tol): 101 mg) wurde in THF-Lösung zugetropft, und ein Zweites als Feststoff zugegeben. Zur anschließenden Produktabtrennung erfolgte das Abdestillieren der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstandes in CH₂Cl₂ und PSC-Reinigung mit Laufmittelgemischen CH₂Cl₂/n-Hexan = 1/1 bis 2/1.

Die spektroskopischen Daten der dreikernigen, anionischen Zwischenstufen aus reaktionsbegleitenden ^{31}P -NMR und IR-Kontrollen, sowie dementsprechende Charakterisierungen und Ausbeuten der Produkte sind nachfolgend aufgeführt.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): **A**: 79.0 (s, 1P, PPh₃); 148.0 (s (breit), 1P, μ -P); **B**: 80.4 (s, 1P, PPh₃); 152.8 (s (breit), 1P, μ -P). IR (THF): 1967 m, 1940 s, 1869 vs, 1849 vs.

$\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{o-Tol})_3)(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$: ^{31}P -NMR (THF/THF- d_8): **A**: 70.2 (s, 1P, PPh₃); 156.4 (s, 1P, μ -P); **B**: 72.1 (s, 1P, PPh₃); 159.3 (s, 1P, μ -P). IR (THF): 1969 m, 1940 s, 1871 vs, 1849 vs, 1383 w.

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$: 280.9mg (80.2 %). $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{P}_3\text{O}_7\text{C}_{67}\text{H}_{77}$ (M = 1853.53) ber. C 43.42; H 4.19 gef. C; H. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , **298 K**): 57.6 (s (breit) 1P, PPh₃); 58.6 (s (breit) 1P, PPh₃); 62.1 (s (breit) 1P, PPh₃, Übergangszustand); 64.6 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 12\text{Hz}, 22\text{Hz}$, 1P, PPh₃); 65.9 (s (breit), 1P, PPh₃); 150.1; 147.6 (2s (breit); 1P, μ -P). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , **250 K**): **A**: 57.4 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 15\text{ Hz}, 23\text{ Hz}$, 1P, PPh₃); 65.3 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 11\text{ Hz}, 23\text{ Hz}$, 1P, PPh₃); 151.3 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 11\text{ Hz}, 15\text{ Hz}$, 1P, μ -P); **B**: 58.5 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 15\text{ Hz}, 23\text{ Hz}$, 1P, PPh₃); 63.6 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 12\text{ Hz}, 23\text{ Hz}$, 1P, PPh₃); 148.8 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 12\text{Hz}, 15\text{Hz}$, 1P, μ -P). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.2-2.6 (m, 47H, Men, Bu); 7.1 (m, 30H, Ph). IR (CH_2Cl_2): 1988 w, 1967 vs, 1903 sh, 1888 s, 1878 sh

$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$: 252 mg (71 %). $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{P}_3\text{O}_7\text{C}_{67}\text{H}_{113}$ (M = 1889.8) ber. C 42.58; H 6.03 ber. C; H. ^{31}P -NMR (CDCl_3): **A**: 73.4 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 15\text{ Hz}, 19\text{ Hz}$, 1P, äq-PPh_3); 83.9 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 9\text{ Hz}, 20\text{ Hz}$, 1P, ap-PPh_3); 126.6 (s (breit), 1P, μ -P); **B**: 73.9 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 13\text{ Hz}, 19\text{ Hz}$, 1P, äq-PPh_3); 85.0 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 7\text{ Hz}, 19\text{ Hz}$, 1P, ap-PPh_3); 134.7 (s, 1P, μ -P). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.6-2.5 (m, 113H, Men, Cy, Bu). IR (CH_2Cl_2): 1994 w, 1959 vs, 1894 sh 1880 s, 1867 sh

$\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{o-Tol})_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$: 59 mg (16 %). $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{P}_3\text{O}_7\text{C}_{73}\text{H}_{89}$ (M = 1937.80 g mol⁻¹): ber. C 45.25; H 4.59 gef C; H. ^{31}P -NMR (CDCl_3): 52.5 (s (breit), 1P, PPh₃); 59 (sehr breites Signal, 1P, PPh₃); 120.9; 128.8 (2s (breit), 1P, μ -P). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.5-3.0 (m, 65H, Men, Me, Bu); 6.9-7.7 (m, 24H, Toly). IR (CH_2Cl_2): 1992 w, 1969 vs, 1909 sh, 1888 s, 1876 sh.

Fragmentierungsreaktion von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$

TBD. 50 mg (0,026 mmol) der Titelverbindung wurden in 2 mL THF gelöst und ^{31}P -NMR-sowie IR-spektroskopisch vermessen. Es erfolgte dann bei Raumtemperatur die Zugabe von TBD im Überschuß, woraufhin binnen 2h durch reaktionsbegleitende IR-Spektren die fortlaufende Fragmentierung des Tetrahedrans am Rückgang der Eduktbanden bei gleichzeitigem Auftreten derjenigen des $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ -Anions verfolgt werden konnte. Als kein weiterer Umsatz mehr erkennbar war, ergab ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Resonanzsignale des Eduktes und des Clusteranions in einem geschätzten Verhältnis von 1:1, neben ($\delta = 21,5$ ppm (breit), $[(\text{TBD})_n\text{-AuPPh}_3]$).

PhLi. Die quantitative Umsetzung zum dreikernigen Clusteranion trat, wie durch ein weiteres ^{31}P -NMR-Experiment festgestellt wurde, mit dem Reagenz PhLi ein. Dies wurde nach Zutropfen einer äquimolaren Menge zu o.g. Edukt in THF-Lösung bei -50°C und Erwärmen auf Raumtemperatur ^{31}P -NMR-spektroskopisch festgestellt. Das Spaltprodukt PhAuPPh_3 wurde dabei an seinem Signal bei 44 ppm erkannt.

Reaktion unter CO-Druck.

In einem Autoklaven wurden 50 mg $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ in 4 mL THF gelöst und mit 5bar CO-Druck beaufschlagt. Ein IR-Spektrum nach 7d Reaktionszeit zeigte allein die Banden des Edukts.

3.2.3.2 Kinetik der Gerüstisomerisierung von **$\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$**

(a) Zur ^{31}P -NMR-kinetischen Untersuchung der Isomerisierung von $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ wurden nach einer PSC- Trennung ca. 80 mg des Isomeren höheren R_f -Wertes bei -10°C in CDCl_3 gelöst und anschließend bei 298 K in zeitlichen Abständen NMR-spektroskopisch vermessen. Die Meßzeit pro Spektrum betrug 13 min. Eine weitere Messung für die Erfassung des Gleichgewichtszustandes wurde nach 48 h vorgenommen. Zur Auswertung wurden die $\mu\text{-P}$ -Signale sowie die Signale derjenigen AuPPh_3 -Einheit tieferen Feldes mit der Software WIN-NMR der Firma Bruker integriert und daraus die zugehörigen Molenbrüche der Diastereomeren berechnet. Die Extrapolation auf die Zeit t_0 der Kinetik ergibt sich aus Gl. (3c) in Kap.2.2.7 mit $x(t_0) = 1$. Es resultierte damit folgende Wertetabelle:

t	x	de-Wert	ln(x-x _{AG})
1183s	0,975	95	-1,357
2983 s	0,937	87,5	-1,516
6583 s	0,874	74,8	-1,855
10183 s	0,8575	71,5	-1,966
17383 s	0,7925	58,5	-2,590
26083 s	0,7525	50,5	-3,352
48 h	0,7175	43,5	

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} wurden die Gleichungen des Abschnitts 2.2.7 verwendet. Ergebnisse in Tab. 2-10. Nachfolgend angegeben ist die mit linearer Regression ermittelte Steigung s und der Achsenabschnitt a mit den zugehörigen Fehlern $F(a)$ und $F(s)$ sowie der Korrelationskoeffizient. Mit $F(a)$ und $F(s)$ wurden die Fehler für k_1 und k_{-1} nach dem Gaußschen-Fehlerfortpflanzungsgesetz unter Zugrundelegung der Gl (4a) und (4b) berechnet.

Lineare Regression der Auftragung $\ln(x_A - x_{AG})$ gegen t/s :

$$\mathbf{T = 298\ K: N = 6} \quad a = -1,26408, s = -7,85 \cdot 10^{-5}$$

$$F(a) = \pm 0,04413, F(s) = \pm 3,2015 \cdot 10^{-6}, r = -0,99669$$

(b) Zur Aufnahme polarimetrisch verfolgter Kinetiken wurde zuerst eine Korrelation zwischen Drehwert und Molenbrüchen der Diastereomeren hergestellt. Dazu wurden de-Werte von 4 verschieden angereicherten PSC-Fraktionen zunächst ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt und dann die zugehörigen spezifischen Drehwerte bei $\lambda = 589\text{ nm}$ von Lösungen im Konzentrationsbereich von 10 mg/ml bei 298 K gemessen. (Außer zum Zeitpunkt der Messung wurden diese Lösungen auf -10°C temperiert aufbewahrt). Das Ergebnis ist in Abb. 2-12 illustriert. Die lineare Regression ergab:

$$\alpha / ^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1} = 7,265 - 104,443 \cdot x, r = -0,99962$$

Es wurden dann CHCl_3 -Lösungen des durch PSC angereicherten Isomeren mit Konzentrationen im Bereich von 10 mg/ml angesetzt. Das Anfangsdiastereomerenverhältnis wurde nochmals zur Kontrolle ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt, bevor polarimetrisch die Änderung des Drehwertes bei der Meßwellenlänge $\lambda = 589\text{ nm}$ bis zur Gleichgewichtseinstellung zeitlich verfolgt wurde. Die verwendete Küvette hatte eine

Länge von 1 dm und wurde mit einem Kryostaten auf die nachfolgend angegebenen Temperaturen thermostatisiert. Nach Umrechnung der erhaltenen Drehwerte in Molbruchteile mit o.a. Korrelation erfolgte die Auswertung völlig analog zu (a). Im folgenden sind die Ergebnisse von linearen Regressionen von N Meßpunkten der Auftragungen $\ln(x_A - x_{AG})$ gegen t/s , die mittleren Fehler, sowie die Regressionskoeffizienten angegeben:

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 288 K: N = 14} & & a = -1,281, s = -2,553 \cdot 10^{-5} \\ F(a) = 0,01102, F(s) = 4,0743 \cdot 10^{-7}, r = -0,99848 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 298 K: N = 6} & & a = -1,254, s = -9,61 \cdot 10^{-5} \\ F(a) = 0,02512, F(s) = 2,6745 \cdot 10^{-6}, r = -0,99846 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 303 K: N = 19} & & a = -1,2417, s = -1,493 \cdot 10^{-4} \\ F(a) = 0,03632, F(s) = 2,3176 \cdot 10^{-6}, R = -0,99796 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 308 K: N = 16} & & a = -1,22895, s = -2,66 \cdot 10^{-4} \\ F(a) = 0,01442, F(s) = 3,1226 \cdot 10^{-6}, R = -0,99904 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 313 K: N = 13} & & a = -1,21599, s = -4,43 \cdot 10^{-4} \\ F(a) = 0,03071, F(s) = 7,2816 \cdot 10^{-6}, R = -0,99852 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T = 318 K: N = 10} & & a = -1,20365, s = 7,09 \cdot 10^{-4} \\ F(a) = 0,06054, F(s) = 2 \cdot 10^{-5}, R = -0,99536 \end{aligned}$$

3.2.4 Acyl-dimethylphosphidoverbrückte Hydridclusterkomplexe

Wie unter 3.2.3.1 beschrieben, wurde ein Reaktionsgemisch aus cis/trans-Diacyldianion, Monoacylanion (und den unbekanntem Nebenprodukten) in THF-Lösung hergestellt. Durch intensives Rühren bei Luftzutritt und Raumtemperatur konnte während 1h die allmähliche Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6]$ verfolgt werden, welches anhand seines charakteristischen IR-Spektrums erkannt wurde. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessung der Reaktionslösung ergab für dieses Anion eine $\mu\text{-P}$ -Resonanz bei 84,1 ppm, neben der des Monoacylanions und weiteren, neuen unbekanntem Signalen. Eine Isolierung des acylverbrückten Clusteranions gelang in einer zu 3.1.1 analogen Präparation als PPh_4 -Salz in einer Menge von 172 mg, welches mit geringfügigen Mengen unbekannter Verbindungen verunreinigt war.

PPh₄[Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (CDCl₃): 86.3 (s, 1P μ-P); 23.9 (s, PPh₄). ¹H-NMR (CDCl₃): -9.9 (s (breit), 1H μ-H); 0,8-2.2 (m; 38H; Men); IR (CH₂Cl₂): 2002 s, 1975 s, 1896 vs, 1886 vs, 1871 vs, 1437vw.

Die so gewonnene Vorstufe wurde in 3 mL CDCl₃ gelöst und mit 93 mg (0,189 mmol) ClAuPPh₃ versetzt. Ein ³¹P-NMR-Spektrum zeigte keinerlei Reaktion der nebeneinander vorliegenden Edukte. Nach Abtrennung von PPh₄Cl durch eine Säulenchromatographie mit neutralem Aluminiumoxid als Festphase, und einem 1:1 Gemisch von CH₂Cl₂-n-Hexan als Elutionsmittel, konnten 27 mg (10,2 %) Re₂(μ₃-H)(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆ als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Re₂(μ₃-H)(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-C(Bu)O)(CO)₆: (M = 1395.29 g mol⁻¹) **A**: ³¹P-NMR (CDCl₃): 52.7 (s, 1P, PPh₃); 102.9 (breit, 1P, μ-P); ¹H-NMR (CDCl₃): 8.8 (dd, ²J(PH) = 69.1 Hz, ³J(PH) = 6.9 Hz, 1H, μ-H) **B**: 53.0 (s, 1P, PPh₃); 102.9 (breit, 1P, μ-P); ¹H-NMR (CDCl₃): 8.3 (d, ²J(PH) = 63.6 Hz, 1H, μ-H). IR (CH₂Cl₂): 2020 w, 1999 vs, 1920 vs, 1904 vs, 1587 w.

3.2.5 Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆

Zu einer Lösung von 172 mg (0,189 mmol) Re₂(μ-H)(μ-PMen₂)(CO)₈ in 8 mL THF wurden ca. 50 mg NaOH (1,25 mmol) gegeben und für 5h bei 50°C gerührt. Nach Filtration über eine Umkehrfritte wurde die gelbe Reaktionslösung IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen:

Na[Re₂(μ-PMen₂)(μ-C(OH)O)(CO)₆]: ³¹P-NMR (THF): 52.1 (s, 1P, μ-P)

Es folgte die Zugabe von 187 mg (0,378 mmol) ClAuPPh₃. Lösungsmittelentfernung im Ölpumpenvakuum, Aufnahme in CH₂Cl₂ und anschließende PSC-Trennung (Laufmittel CH₂Cl₂/n-Hexan = 1/1) ergab folgende, nach fallendem R_f-Wert geordnete Fraktionen:

Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-OC(H)O)(CO)₈: (gelb): 48 mg (19 %)

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆: (gelb): 77 mg (23 %)

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PMen₂)(μ-OC(H)O)(CO)₆: (M = 1813.5 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): .61.0 (dd, ³J_{PP} = 23 Hz, 5 Hz, 1P, PPh₃); 63.3. (dd, ³J_{PP} = 23 Hz, 11 Hz, 1P, PPh₃); 112.6 (dd, breit). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.92 (d, ³J(HH) = 6.0, 6H, Me); 1.05 (d, ³J(HH) = 6.7, 6H, Me); 1.10 (d, ³J(HH) = 6.8, 6H, Me); 0.65-1.9 (m, 16H, Men); 2.55 (m, 2H, CH); 3.10 (m, 2H, CH). 7.15-7.55 (m, 30 H, PPh₃).

IR (CH₂Cl₂): 1992 w, 1971 vs, 1901 m, 1874 m, 1608 w.

Re₂(AuPPh₃)(μ-PMen₂)(μ-OC(H)O)(CO)₈: (M = 1365.3 g mol⁻¹). ³¹P-NMR (CDCl₃): 77.4 (d, ³J(PP) = 15 Hz, PPh₃); 109.8 ((breit), 1P μ-P). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.80 (d, ³J(HH) = 6.5, 6H, Me); 0.95 (d, ³J(HH) = 6.4, 6H, Me); 1.08 (d, ³J(HH) = 6.5, 6H, Me); 0.75-1.9 (m, 16H, Men); 2.65 (m, 2H, CH); 3.21 (m, 2H, CH). 7.4-7.65 (m, 15H, PPh₃).

IR(CH₂Cl₂): 2039 s, 1982 vs, 1952 s, 1923 s.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Untersuchung von Eigenschaften asymmetrischer Metallclusterkomplexe. Zusätzlich zu einer Diorganophosphidobrücke wurde die Einführung eines verklammernden Acylliganden zur Erhöhung der Rigidität von dargestellten chiralen Metalltetrahedranen vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ vorgenommen. Dazu erfolgte ausgehend vom Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ die Umsetzung mit zwei Äquivalenten RLi ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$). Den gemessenen spektroskopischen Daten zufolge wurde die dabei entstandene Additionsverbindung als ein cis-diaxial substituiertes Dianion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{C(R)O})_2(\text{CO})_6]^{2-}$ identifiziert. Dieses Intermediat vollzog einerseits in einer Aurierungsreaktion mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 unter Entstehung des Metalltetrahedrans $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$, andererseits in einem Luftoxidationsprozess den Acylbrückenschluß. Im letztgenannten Falle entstand das dreifachverbrückte Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]^-$. Durch Einsatz des deuterierten Eduktes $\text{Re}_2(\mu\text{-D})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ konnte gezeigt werden, daß bei der Aurierungsreaktion allein die Insertion des hydridischen Protons in die Re-C-Bindung zur Abspaltung von (deuteriertem) Aldehyd führt. Demgegenüber wird diese Abgangsgruppe beim Luftoxidationsprozess nur bei Zugabe eines Protonierungsmittels ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) infolge einer intermolekularen Reaktion freigesetzt. Diese Erkenntnis erlaubte die alternative Darstellung der Komplexe $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]$ durch nucleophilen Angriff mit Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffnucleophilen auf $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$, in welchem das labil gebundene Lösungsmittelmolekül beim Acylbrückenschlag leicht verdrängt wird. Die acylverbrückten Anionen, deren Molekülstrukturbestimmung am Beispiel $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Bu)O})(\text{CO})_6]$ gesichert werden konnte, ergaben in Aurierungsreaktionen mit ClAuPPh_3 neue, $\mu_3\text{-H}$ verbrückte Verbindungen $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Pyrrolidinyl (Pyr)}$). Die drei erhaltenen Clusterkomplextypen Metalltetrahedran, acylverbrücktes Anion, und $\mu_3\text{-H}$ Cluster wurden auf mögliche Derivatisierungen durch chirale Auxiliare untersucht:

So wurde bei Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit 2 Äquivalenten Lithium-2-S-Methoxymethylpyrrolidinamid (LiPyr^*) und Aurierung das Metalltetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyr}^*\text{)O})(\text{CO})_6$ erhalten. Diese Verbindung zeigte ^{31}P -NMR-Signale nur eines Diastereomeren. Gemäß einer Röntgenstrukturanalyse lag im Kristall allein das Isomer mit (C) -Konfiguration des Gerüsts vor. Reaktion von

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit einem Äquivalent Li-2-S-Methoxymethylpyrrolidinamid ergab diastereomere Anionen $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Pyr}^*)\text{O})(\text{CO})_6]$. Die unsymmetrische Acylverbrückung, welche C_1 -Symmetrie im Molekül hervorruft, dokumentierte sich in einer Diastereomerenaufspaltung zugehöriger ^{31}P -NMR-Signale. Weiterhin wurde erstmals eine chirale Derivatisierung der Diorganylphosphidoverbrückung mit dem Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$ realisiert. Das daraus in mehreren Syntheseschritten aufgebaute Metalltetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ ließ in Lösungs- ^{31}P -NMR-Spektren wiederum zwei Diastereomere erkennen, deren chromatographische Separierung zunächst erfolglos blieb. Hingegen wurde im Kristall röntgenstrukturanalytisch allein das (C)-Isomer gefunden. Dieses überraschende Ergebnis fand seine Erklärung in einer permanenten Epimerisierung in Lösung. Durch Einführung des sperrigen, elektronenreichen Phosphans PCy_3 zur Goldkoordination, gelang die Herabsetzung der Isomerisierungsgeschwindigkeit soweit, daß einerseits die chromatographische Trennung der Diastereomeren, andererseits die Bestimmung von Aktivierungsparametern der Gerüstisomerisierung vorgenommen werden konnte. Aufgrund der Größe mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Polarimetrie bestimmten Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 84(2)$ kJ/mol war die Umwandlung der Diastereomeren ineinander auf eine Dynamik des Acylbrückenliganden zurückzuführen. Für den mechanistischen Verlauf wurde der Vorschlag einer konzertiert ablaufenden Inversion dieser Gruppierung entwickelt, die wahrscheinlich metallassistent verläuft.

Als Modellverbindung zur Einführung chiraler Auxiliare in die Position der terminalen Phosphane wurde $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_2\text{Men})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ synthetisiert. Eine Diastereomerenaufspaltung der Phosphorsignale im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte auch hier beobachtet werden.

Um den acylverbrückten Metalltetrahedranen Vergleichsverbindungen mit symmetrischem Gerüst zur Seite zu stellen, wurde die Synthese von carboxylatverbrückten Clusterkomplexen des Typs $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-O}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$ untersucht. Formiatverbrückte Komplexe ($\text{R} = \text{H}$) entstanden bei der Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit Sauerstoffnucleophilen und anschließender Aurierungsreaktion mit ClAuPPh_3 . Als unmittelbarer Precursorkomplex der auf diesem Wege gebildeten Metallclusterkomplexe wurde $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{OH}[\text{D}])\text{O})(\text{CO})_6]$ sowohl spektroskopisch, als auch anhand seiner chemischen Reaktionen gefunden. Die Generierung der deuterierten Spezies durch Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit NaOD bewies, daß das Formiatproton nach Metallierung dieses Intermediates allein aus dem

Hydroxid stammt. Die chirale Modifizierung formiatverbrückter Metallatetrahedrane an der Phosphidobücke gelang auch hier ausgehend vom Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMen}_2)(\text{CO})_8$. Eine Übertragung des gefundenen Reaktionsweges zum Aufbau einer Acetatbrücke durch Umlagerung des Intermediats $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(OMe)O})(\text{CO})_6]$, erwies sich als undurchführbar. Demgegenüber erlaubten photochemische Ligandumwandlungen η^1 -gebundener Carboxylatliganden von Clustern $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\eta^1\text{-OC(R)O})$ in die μ -verbrückende Form unter Eliminierung eines Carbonylliganden, zu umfangreichen Derivatisierungsmöglichkeiten. So wurden die Metallatetrahedrane $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC(R)O})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}, 3,4\text{-Dimethoxybenzoat}$) gewonnen und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Als chirale Reste R wurden dann (+)-Camphanat und (-)-Prolinat eingeführt. In ORD-Spektren der chiral modifizierten Metallatetrahedrane zeigten die asymmetrisch-acylverbrückten und die symmetrisch-carboxylatverbrückten Verbindungen Rotationsstärken von vergleichbarer Größenordnung. Die molaren Drehwerten waren mit z.B. $1333 \text{ }^\circ\text{cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$ für $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMen}_2)(\mu\text{-OC(H)O})(\text{CO})_6$ oder $218 \text{ }^\circ\text{cm}^2 \text{ kmol}^{-1}$ für $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(Pyridine*)O})(\text{CO})_6$ um Faktoren von 14 bzw. 87 größer, als die der eingesetzten Auxiliare. ORD-Messungen im Bereich der CT-Banden des Metallgerüsts waren aufgrund großer Extinktionskoeffizienten der Verbindungen mit dem verwendeten Polarimeter nicht möglich. So sind für zukünftig Messungen erwarteter sehr hoher Drehwerte und von Cotton-Effekten in diesem Bereich sehr starke Lichtquellen und kurze Küvettenlängen als apparative Voraussetzung erforderlich.

Der photochemisch induzierte Carboxylatbrückenschluß in Verbindungen des Typs $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Formiat}, \text{Acetat}, \text{Benzoat}$) ergab dreifachverbrückte Anionenkomplexe $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_6]$, die als C_s -symmetrische Komplexe den acylverbrückten Anionen gegenüberzustellen sind. Nach Aurierungsreaktion mit ClAuPPh_3 gelang hier erstmalig eine Röntgenstrukturanalyse des erwähnten trinuklearen, $\mu_3\text{-H}$ verkappten Clustertyps an der Verbindung $\text{Re}_2(\mu_3\text{-H})(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-OC(Me)O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$. Die Möglichkeit der Ausweitung photochemischer Einrichtung von Dreielektronenligandbrücken wurde einerseits an der Darstellung des chloroverbrückten Tetrahedrans $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_6$, und andererseits durch $\mu\text{-}\eta^2$ -gebundenes Phthalimid, sowohl in dem $\mu_3\text{-H}$ -Verbindungstyp als auch im Metallatetrahedran, aufgezeigt.

Unter dem Aspekt einer neuen heterometallischen Modifizierung der Metallatetrahedrane wurde die Verbindung $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ herangezogen. In stufenweisem Aufbau

wurde als angestrebte Tetrahedranverbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)-(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ synthetisiert. Hier zeigte sich im Vergleich mit früher verwendeten Münzmetallkombinationen eine bedeutend bessere Regioselektivität beim Einbau der Metallkomplexfragmente. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte im Kristall ein einziges Konfigurationsisomer. Auch in Lösung war die Verbindung sehr beständig gegen Zerfallsreaktionen.

Nach der Einführungen von chiralen Auxiliaren lagen die C_1 -symmetrischen, zweifachligandverbrückten Metalltetrahedrane zur Trennung ihrer spiegelbildisomeren Gerüste vor. Gleichzeitig machten diese Modifizierungen erstmals auf die Möglichkeit von Gerüstisomerisierungen auch für zweifach ligandverbrückte Metalltetrahedrane aufmerksam. Folglich ist bei zukünftigen Synthesen von Metalltetrahedranen dieses Typs auch die Unterdrückung dynamischer Prozesse zu beachten. Dafür ergaben sich mehrere Ansatzpunkte: Einerseits ist, wie bei der Substitution von $R = \text{Ph}$ gegen $R = \text{Cy}$ in $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{H})\text{O})(\text{CO})_6$ gezeigt wurde, die Einflußnahme durch Wahl des terminalen Phosphanliganden am Gold in Betracht zu ziehen. Andererseits hat die elegante photochemische Umwandlung von η^1 -Liganden in die verbrückende Form generell eine Synthesemethode zur Einrichtung neuer rigiderer Brückenliganden eröffnet. Diese für die beschriebenen Clusterkompeze neu aufgefundene Syntheseroute ist potentiell wertvoll, um ausgehend von heterometallisch modifizierten Dimetalledukten $\text{M}^a\text{M}^b(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$, einen Zugang für Metallatomclusterkomplexe mit drei und vier verschiedenen Metallatomen zu ermöglichen. Nach meinem Dafürhalten, sollten für weiterführende Experimente auf diesem Gebiet die carboxylatverbrückten Metalltetrahedrane besonders geeignet sein, weil sie sowohl hohe Stabilität, als auch Regioselektivität beim Einbau der Metallkomplexfragmente, und nicht zuletzt ausgedehnte Variationsbreite für den Carboxylatrest zur chiralen Derivatisierung aufweisen.

5 Abkürzungen und Symbole

äq	äquatorial
ax	axial
Bu	Butyl
Cam	Camphanat
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
DPPE	Bis-(diphenylphosphino)-ethan
$\Delta\delta_{\text{Dia}}$	Differenz der chemischen Verschiebung zweier Diastereomere
de	Diastereomenüberschuß
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
Et	Ethyl
G	Index: Gleichgewicht
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
Men	Menthyl
o-Tol	ortho -Tolyl
Ph	Phenyl
Pht	Phthalimid
Pro	Prolinat
PSC	Präparative Schichtchromatographie
Pyr	Pyrrolidinyl
Pyr*	(S)-2-Methoxymethylpyrrolidinyl
R	organischer Rest
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
THF	Tetrahydrofuran
x	Molenbruch

Polarimetrie:

α	spezifischer Drehwert
Φ	molarer Drehwert
D	Index: Natrium-D-Linie

IR-Spektroskopie:

w	schwach	m	mittel
s	stark	vs	sehr stark
sh	Schulter	v	Valenzschwingung

NMR-Spektroskopie:

δ	chemische Verschiebung	J	Kopplungskonstante
s	Singulett	d	Dublett
t	Triplet	dd	Dublett von Dublett
t; d	Triplet mit Satellitenpeaks	d; d	Dublett mit Satellitenpeaks

6 Literaturverzeichnis

- [1] J.L. Carlos, *J.Chem. Educ.* **45** (1968), 248.
- [2] F.A. Cotton, *Chemical Applications Of Group Theory*, Third Edition (1990), John Wiley & Sons.
- [3] J. Dale *Stereochemistry and conformational analysis*, (1978), Verlag Chemie, New York.
- [4] *From weak Bosons to the α -Helix*, Rudolf Janoschek (Ed.), Springer-Verlag, Heidelberg (1992).
- [5] W. Hieber *Adv. Organometal. Chem.*, **8** (1970), 1.
- [6] a) E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew.Chem.* **76** (1964), 645.
b) E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew.Chem.* **86** (1976), 651.
- [7] E.O. Fischer, *Chem. Labor Betr.* **25** (1974), 1.
- [8] H. Brunner, H.D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **24** (1979), C7.
- [9] B. C. Gates, *Angew.Chem.* **105** (1993), 240.
- [10] a) B. Walther, *Zeitschrift f. Chemie* **29** (1989), 117.
b) H.-J. Haupt, R. Wittbecker, U. Flörke *J. Organomet. Chem.* **518** (1996), 213.
- [11] F.Richter, H.Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92** (1982), 494.
- [12] F.Richter, H.Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115**, (1982), 3243.
- [13] a) G.F. Schmidt, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989), 179.
b) G. Süß-Fink, T. Jenke, H.Heitz, *J. Organomet. Chem.* **379** (1990), 351.
- [14] W. Doering, W.R. Roth, *Angew. Chem.* **98** (1963), 27.
- [15] a) D. Mali, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Catal.* **29** (1985), 305.
b) K.A. Sutin, J.W. Kolis, M. Mlekuz, P. Bougeard, B.G. Sayer, M.A. Quilliam, R.Faggiani, C.J.L. Lock, M.J. McGlinchey, G. Jaouen, *Organometallics* **6** (1987), 439.
- [16] a) H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **29** (1990), 2955.
b) H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, U.Jüptner, *Z. Anorg. Allg.* **608** (1992), 100.
c) J.A. Iggo, M.J. Mays, P.R. Raithby, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984), 633.

- d) H.-J. Haupt, O. Krampe, U. Flörke, Zeitschrift f. anorg. u. anal. Chem. **622** (1996), 807.
- [17] a) H.-J. Haupt, M. Schwefer, U. Flörke, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995), 1098.
b) H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem. **36** (1997), 184.
- [18] M. Schwefer, Dissertation, Uni-GH Paderborn (1994).
- [19] H. Egold, Dissertation, Uni-GH Paderborn (1997).
- [20] W. Lindner, Chromatographia, **24** (1987), 97.
- [21] D. Petters, Diplomarbeit, Uni-GH Paderborn (1996).
- [22] H.-J. Haupt, D. Petters, U. Flörke, J. Organomet. Chem. **558** (1998), 81.
- [23] H.-J. Haupt, H. Egold, R. Siefert, U. Flörke, Z. allg., anorg. Chem. in Druck.
- [24] M.J. Tomaszewski, J. Warkentin, N.H. Westiuk, Aust. J. Chem. **48** (1995), 291.
- [25] K.-L. Lu, H.-H. Lee, C.-M. Wang, Y.-S. Wen, Organometallics **13** (1994), 593.
- [26] a) J. Banford, M.J. Mays, P.R. Raithby, J. Chem. Soc. Dalton Trans.(1985), 1355.
b) C.P. Horwitz, D.F. Shriver, Adv. Organomet. Chem., **23** (1984), 219.
- [27] U. Flörke, H.-J. Haupt, R. Siefert, Unveröffentlicht, Uni-GH Paderborn.
- [28] H. Egold, persönliche Mitteilung.
- [29] a) H. Schmidtbaur, W. Graf, G. Müller, Angew. Chem. **100** (1988), 439.
b) H. Schmidtbaur, Goldbull. **23** (1990), 11.
- [30] H.-J. Haupt, U. Flörke, A.Merla, Z. Anorg. Allg. Chem. **620** (1994), 999-1005.
- [31] U. Flörke, H.-J. Haupt, R. Siefert, Zeitschrift für Kristallographie **211**(1996), 695.
- [32] H. Kagan, Stereochemie, Grundlagen und Methoden, Thieme Verlag (1977).
- [33] a) R.S. Cahn, C.Ingold, V. Prelog, Experienta **12** (1956), 81.
b) R.S. Cahn, C.Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. **78** (1966), 413.
- [34] IUPAC, Nomenklatur in der anorganischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim (1990).
- [35] D. Schwarze Diplomarbeit, Uni-GH Paderborn (1997).
- [36] R.Siefert, Diplomarbeit, Uni-GH Paderborn (1994).
- [37] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4 Aufl. Verlagsgesellschaft Chemie (1982) Weinheim.
- [38] U. Flörke, persönliche Mitteilung.
- [39] a) W.H. Glaze, C.M. Selman, J. Org. Chem. **33** (1968), 1987.
b) W.H. Glaze, C.H. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **91** (1967), 7198.
- [40] R. Szostak, C.R. Strouse, H.Kaez, J. Organomet. Chem. **191** (1980), 243.

-
- [41] C. Heinekamp, Dissertation Uni-GH-Paderborn (1990).
- [42] G. Süss-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio
J. Organomet. Chem. **379** (1989) 311.
- [43] U. Flörke, H.-J. Haupt, T. Seshadri, Zeitschr. f. Kristallographie **204** (1993), 299.
- [44] C. A. Tolman, Chem. Reviews, Vol.77, No.3 (1977), 313-348.
- [45] A.A. Frost, R. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer
Reaktionen, Verlag Chemie, (1967) Weinheim.
- [46] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie 3.Aufl, Verlag Chemie,
Weinheim (1987).
- [47] H. Kessler, Angew. Chem. Heft 6, (1970), 237.
- [48] H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem. **34** (1995), 5461.
- [49] G. Pilcher, H.A. Skinner in F.R. Hartley, S. Patai (Editors), The Chemistry of the
metal carbon bond, Vol.1, J. Wiley & Sons (1982), New York.
- [50] A.E. Friedman, P. C. Ford, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 7851.
- [51] H.J. Haupt, D. Petters, U. Flörke, J. Organomet. Chem. **553** (1998) 497.
- [52] a) P.A. Koz'min, M.D. Surazhskaya, T.B. Larina, Zh. Strukt.Khim. **64** (1974) 15.
b) M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1979), 409.
c) M.J. Bennett, W.K. Bratton, F.A. Cotton, W.R. Robinson,
Inorg. Chem. **7** (1968), 1570.
- [53] C. Gohlke, Diplomarbeit, Uni-GH Paderborn (1992).
- [54] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal alkoxides,
Academic Press (1978), London, New York, San Francisco.
- [55] T. Beringhelli, G. Ciani, G.D'Alfonso, A. Sironi, M. Freni,
J. Organomet. Chem. **233** (1982), C46.
- [56] R. D. Adams, Z. Dawoodi, D.F. Foust, B.E. Segemüller, Organometallics, **2**
(1983), 315.
- [57] R. Schwesinger, H.Schlemper, Angew.Chem. **99** (1987), 1212.
- [58] T. Lothert, Dissertation, Uni-GH Paderborn (1994).
- [59] a) I.D. Salter, F.G.A. Stone, J. Organomet. Chem. **260** (1984), C71.
b) M.I. Bruce, B.K. Nicholson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982), 1141.
- [60] G. Snetzke in: B. Schröder, J. Rudolph (Hrsg.), Physikalische Methoden in der
Chemie, VCH -Verlagsgesellschaft Weinheim.
- [61] A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie

- 91.-100. Auflage, (1985) de Gruyter.
- [62] A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow, *Angew. Chem.* **104** (1992), 1012.
- [63] H.-J. Haupt, C. Gohlke, unveröffentlicht, Uni-GH Paderborn.
- [64] J.E. Huheey, B.Reuter, B. Sarry, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, (1988) Berlin, New York.
- [65] L.H. Gade, *Angew. Chem.* **105** (1993), 25.
- [66] a) R. Reina, O. Rossel, M. Seco, *J. Organomet. Chem.* **398** (1990), 285.
b) R. Reina, O. Rossel, M. Seco, *J. Organomet. Chem.* **415** (1991), 101.
- [67] a) H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **370** (1989), 65.
b) H. Vahrenkamp, *Comments on Inorg. Chem.* **4** (1985), 253.
c) I.D. Salter, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985), C17.
d) S.S.D. Brown, I.D. Salter, *J. Organomet. Chem.* **377** (1988), C31.
e) M.J. Freeman, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983), 1332.
- [68] A. Merla, Dissertation, Uni-GH Paderborn (1992).
- [69] O Rossel, M. Seco, G. Segales, S. Alvarez, *Organometallics* **13** (1994), 2205.
- [70] J.Wang, M. Sabath, C.P. Horwitz, D.F. Shriver, *Inorg.Chem.* **27** (1988), 552.
- [71] H. Schnieder, Dissertation Uni-GH-Paderborn (1990).
- [72] G. Brauer, *Handbuch d. Präp. Anorg. Chem.*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [73] B.K. Nicholson, M.I. Bruce, O. Shawkataly, *Inorg. Synthesis* **26** (1989), 326.
- [74] A. Tamaki, S.A. Magennis, J.K.Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974), 6140.
- [75] M.J.Mays, J.D. Robb, *J. Chem. Soc.(A)*, (1968), 329.
- [76] a) H.W. Krause, A. Kinting, *Journal f. prakt. Chemie*, Bd. 322, Heft3 (1980), 485.
b) J.D. Morrison, W.F. Malser, *J. Org. Chem.*, **39,2** (1974), 270.
- [77] *Organikum*, Autorenkollektiv, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990).