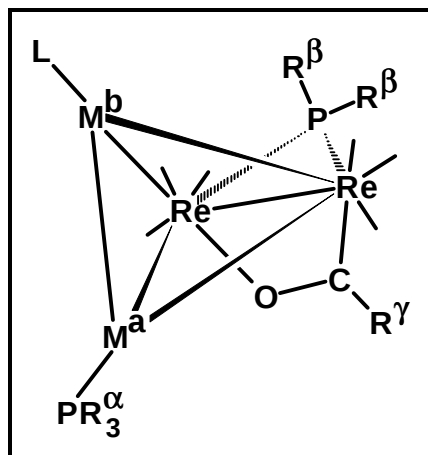


Rolf Siefert

Zur Einführung chiraler Auxiliare in asymmetrische Rhenium-Gold-Clusterkomplexe



Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Eigenschaften asymmetrischer Metallclusterkomplexe. Um in solchen Verbindungen dynamische Prozesse zu unterdrücken, wurde außer einer Metallverklammerung durch einen Diorganylphosphidoliganden, die Einführung verschiedener zweiter Brückenliganden vorgenommen. Zur Darstellung phosphido- acylverbrückter Komplexe wurden mechanistische Teilschritte ihrer Entstehung bei Umsetzung des Eduktes $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit zwei Äquivalenten RLi ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$) untersucht. Dabei ergab eine Aurierungsreaktion des gebildeten Dianions mit ClAuPPh_3 Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6$ (vgl. Abb.). Ein hydridoverbrückter, anionischer Komplexotyp $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C(R)O})(\text{CO})_6]^-$, welcher beim Dialkyladdukt in einem Luftoxidationsprozess entstand, konnte für $\text{R} = \text{Bu}$ röntgenographisch abgesichert werden. Seine Übertragung auf die relativ schwächeren Sauerstoff- und Stickstoffnucleophile gelang durch Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{THF})$ mit einem Äquivalent Alkoxid bzw. Amid. Durch Aurierungsreaktionen des genannten Anionenkomplextyps mit ClAuPPh_3 wurden neue, trinucleare Clusterkomplexe mit einem $\mu_3\text{-H}$ -verkappenden Proton gewonnen (Abb.: $\text{MP}^\alpha_3 = \text{H}$).

Die chirale Modifizierung der Acylbrückenliganden (Abb.: R^γ) in den genannten C_1 -symmetrischen Komplextypen erfolgte durch den Einsatz von (S)-2-Methoxymethylpyrrolidinamid als Reagenz für den nucleophilen Angriff. Weiterhin

gelang die Einführung chiraler Gruppen in die Diorganylphosphidoverbrückung (Abb.: R^β) durch Einsatz des Edukts $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_8$. Schließlich wurde als Modellverbindung für chiral derivatisierte, terminale Phosphane $\text{Re}_2(\text{HgPPh}_2\text{Men})(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ synthetisiert, in dem zwei einwertige Au-Metallkomplexfragmente durch die zweiwertige Hg-Gruppierung ersetzt sind. Die Bildung von Diastereomerenpaaren konnte dabei an entsprechenden Signalaufspaltungen in ^{31}P -NMR-Spektren belegt werden. Zum Beispiel betrug diese 2,5 ppm für das $\mu\text{-P}$ -Atom im Cluster $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$, der in Lösung einen de-Wert von 27 % aufwies. Ein Kristall dieser Verbindung enthielt wie röntgenstrukturanalytisch bewiesen wurde, aber allein das (C)-Gerüst. Diese Ergebnisse fanden ihre Erklärung in einer permanenten Gerüstisomerisierung in Lösung. Die Substitution von PPh_3 gegen PCy_3 als goldkoordiniertem Phosphan setzte die Isomerisierungsgeschwindigkeit insoweit herab, daß neben einer chromatographischen Trennung der Diastereomeren auch eine Bestimmung der Aktivierungsparameter möglich wurde. Der Wert der Aktivierungsenthalpie beträgt 84(2) kJ/mol. Die zugehörige Inversion des Acylbrückenliganden ist konzertiert.

Ein neu entwickelter Syntheseweg zur Einführung anderer Dreielektronenliganden als μ -Acyl, nutzte die photochemische Transformation von zunächst terminal am Rheniumatom gebundenen Substituenten in die verbrückende Form. So konnten für einen Vergleich mit dem asymmetrischen Acylgerüst wertvolle, symmetrisch-carboxylatverbrückte Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-OC}(\text{R})\text{O})(\text{CO})_6$, mit unterschiedlichen Resten R dargestellt werden. Als chirale Gruppen wurden (+)-Camphanat und (-)-Prolinat eingeführt. ORD-Messungen der chiralen modifizierten Tetrahedrancluster zeigten deutlich größere optische Rotationsstärken als die der eingesetzten Auxiliare; Beispielsweise betrug $\Phi_D^{20} = -1277^\circ\text{cm}^2\text{ kmol}^{-1}$ für $\text{Re}_2(\text{AuPCy}_3)_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ gegenüber $\Phi_D^{20} = -92^\circ\text{cm}^2\text{ kmol}^{-1}$ für (-)-Menthylchlorid. Die Bestimmung von Cotton-Effekten durch ORD-Messung im CT-Absorptionsbereich des Metallgerüsts war wegen zu geringer Durchlässigkeit für die verwendete UV-Strahlung nicht durchführbar.

Die Erweiterungsmöglichkeit für photochemische Einrichtungen von Ligandverbrückungen wurde mit Halogeno- und Phthalimidokomplexen sowohl für Metallatetrahedrane, als auch den $\mu_3\text{-H}$ -verkappten Verbindungstyp aufgezeigt.

In Hinblick auf eine heterometallische Modifizierung der Tetraedrancluster gelang es, das Metallkomplexfragment $[\text{HgMoCp}(\text{CO})_3]$ zum Aufbau von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(\text{Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ einzusetzen. Dabei resultierte eine deutlich höhere Regioselektivität des Metalleinbaus in die Positionen M^a und M^b (vgl. Abb.), als für die bisher verwendeten reinen Gruppe 11-Elementkombinationen.