

Selektive Darstellung, Strukturen und Reaktivität hydridochalkogenidoverbrückter Rheniumcarbonylkomplexe

Für einen systematischen Aufbau von Übergangsmetallcarbonylen muß eine Verbindung synthetisiert werden, die viele funktionelle Gruppen beinhaltet. Dafür eignen sich hydridoverbrückte Rheniumcarbonyle mit dem stabilisierenden Coliganden Schwefel (variable Elektronendonoreigenschaft, Affinität für Metalle) besonders gut. Die bis zur Aufnahme eigener Arbeiten zwei bekannten hydridosulfidoverbrückten Rheniumcarbonylcluster ließen keine geeignete Synthese erkennen.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Syntheseverfahren entwickelt, die diese Lücke schließen. Dafür wurde der labilisierte Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ mit Thiol RSH ($\text{R} = \text{org. R}$) in Toluol bei 80°C zu den hydridosulfidoverbrückten Rheniumkomplexe umgesetzt. Die gewonnenen Erfahrungen wurden erfolgreich auf Selenole und Tellurole adaptiert.

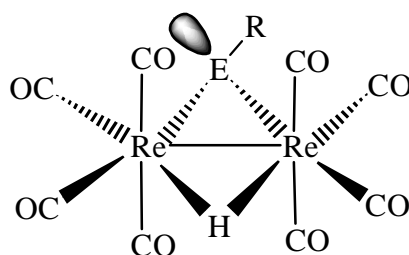


Abbildung 1: Hydridochalkogenidoverbrückte Rheniumcarbonylkomplexe $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Im nächsten Schritt wurde das Reaktionsverhalten gegenüber der Substitution von a) CO-Liganden und b) $\mu\text{-H}$ -Liganden an dem Stammsystem $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$ untersucht. Dabei wurden axial- und diaxial substituierte Clusterkomplexe synthetisiert. Die monosubstituierten Systeme zeigten in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Liganden ein dynamisches Verhalten (Inversion der Sulfidobrücke), welches mittels 2D-EXSY NMR-Messungen nachgewiesen wurde. Die Reaktivität des $\mu\text{-H}$ -Liganden in $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$ konnte anhand der Synthese der triangularen Clusterkomplexe mit den Münzmetallverbindungen ClMPPH_3 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ und Au) gezeigt werden.

Danach wurden durch Reaktion von reaktiven Metallcarbonylen mit $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ gezielt die seltenen spirocyclischen Verbindungen wie z.B. $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}(\text{CO})_6)$ synthetisiert.