

**Zur Metallerweiterung von Zweikernkomplexen der Gruppe 7
auf der Grundlage von PH-aciden Liganden:
Synthese, Strukturen, Eigenschaften und Katalyse**

Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik

der Universität Paderborn vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von Diplom-Chemiker

Peter Haferkamp

Paderborn 2001

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von Mai 1998 bis Oktober 2001 unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

- „Synthesis of $\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8$ – the first compound containing a spirocyclic phosphorus atom in a Re_2Fe_2 -Core“
P. Haferkamp, H.-J. Haupt, U. Flörke, IRIS IX Conference, Saarbrücken, Juli 2000
- H.-J. Haupt, R. Wittbecker, P. Haferkamp, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem. **627** (2001), 2359

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt
2. Referent: Prof. Dr. H. Marsmann

eingereicht am: 31.10.2001
Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2001

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt. Er gewährte der vorliegenden Dissertation den gebotenen Freiraum in der Bearbeitung der Thematik und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Bereitschaft zur Diskussion die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie danken.

Dank auch an Herrn Dr. U. Flörke für die Erstellung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine umfassenden, die Kristallographie betreffenden, Informationen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. H. Egold für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herzlich möchte ich mich bei meinen Arbeitskreiskollegen für das angenehme Arbeitsklima und ihre ständige Bereitschaft zur Hilfestellung und Diskussion bedanken.

Herzlichen Dank nicht zuletzt an alle anderen Mitarbeiter, die mich in irgendeiner Weise bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|----|
| 1 | <u>Einleitung und Zielsetzung</u> | 1 |
| 2 | <u>Diskussion der Versuchsergebnisse</u> | 5 |
| 2.1 | Darstellung phosphansubstituierter Übergangsmetall-Carbonylkomplexe der Nebengruppen 7 und 6 | 5 |
| 2.1.1 | Re ₂ (CO) ₉ (äq-PH ₃) 1 | 5 |
| 2.1.2 | Derivate Re ₂ (CO) ₉ (äq-PH ₂ Cy) 2 und Re ₂ (CO) ₉ (äq-PHCy ₂) 3 | 7 |
| 2.1.3 | MnM(CO) ₉ PH ₃ (M = Mn 4 , Re 5) und Mo(CO) ₅ PH ₃ 6 | 8 |
| 2.2 | Perfluorierte Diorganophosphanbrückengruppen in Re₂(μ-H)(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈ 7 und [PPh₄] [Re₂(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈] 8 | 10 |
| 2.3 | Modifizierung von funktionalen Phosphanliganden | 13 |
| 2.3.1 | Reaktion von Re ₂ (CO) ₉ (äq-PH ₃) 1 mit Aldehyden und Ketonen | 13 |
| 2.3.2 | Monometallierung von PH ₃ -Liganden in 1 zu Re ₂ (CO) ₉ (μ-PH ₂ MCp(CO) ₂) (M = Fe 13 , Ru 14) und Mo(CO) ₅ (μ-PH ₂ FeCp(CO) ₂) 15 | 17 |
| 2.3.3 | Monometallierung von terminalen PH ₂ Cy-Liganden in Re ₂ (CO) ₉ (äq-PH ₂ Cy) 2 zu Re ₂ (CO) ₉ (μ-PHCy(MCp(CO) ₂)) (M = Fe 17 , Ru 18) | 23 |
| 2.3.4 | Dimetallierung terminaler PH ₃ -Liganden in Re ₂ (CO) ₉ (äq-PH ₃) 1 zu Re ₂ (CO) ₉ (μ ₃ -PH(FeCp(CO) ₂) ₂) 19 und Re ₂ (CO) ₉ (μ ₃ -PH(Fe(cis-Cp)CO) ₂ (μ-CO)) 20 | 26 |
| 2.4 | Eigenschaften von dargestellten metallierten hydrido-phosphidoverbrückten Dirheniumcarbonylen | 30 |
| 2.4.1 | Re ₂ (μ-H)(μ ₃ -PH(MCp(CO) ₂))(CO) ₈ (M = Fe 21 , Ru 22) aus 13 und 14 | 31 |
| 2.4.2 | Verfahren zur Gewinnung von Re ₂ (μ-H)(μ ₃ -PCy(MCp(CO) ₂))(CO) ₈ (M = Fe 23 , Ru 24) | 34 |
| 2.4.3 | Vergleichende Übersicht von ³¹ P-NMR-Daten und ¹ J _{PH} -Kopplungskonstanten der neuen Verbindungen 13 , 14 , 17 , 18 , 21 , 22 , 23 und 24 | 38 |
| 2.4.4 | Photochemisches Produkt Re ₂ (μ-H)(μ ₄ -P(FeCpCO) ₂ (μ-CO))(CO) ₈ aus 19 oder 20 | 39 |
| 2.4.5 | Isolierung des Anions [PPh ₄] [Re ₂ (μ ₄ -P(Fe(cis-Cp)CO) ₂ (μ-CO))(CO) ₈] 27 | 42 |

| | |
|--|----|
| 2.5 Aurierung von synthetisierten hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbylen | 42 |
| 2.5.1 Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-P(C ₆ F ₅) ₂)(CO) ₈ 28 | 43 |
| 2.5.2 Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ ₃ -PCy(FeCp(CO) ₂))(CO) ₈ 29 | 44 |
| 2.5.3 Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ ₄ -P(Fe(cis-Cp)CO) ₂ (μ-CO))(CO) ₈ 30 | 44 |
| 2.5.4 Vergleich der ³¹ P-NMR-Daten von dargestellten hydrido- phosphido- verbrückten Clusterkomplexen, einschließlich der Anionen und erhaltener Produkte mit Re ₂ Au-Komplexfragmenten..... | 47 |
| 2.6 Clustererweiterung von dargestellten Anionen der hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbyle mit Rh(COD)⁺ | 48 |
| 2.6.1 Umsetzung von [PPh ₄] [Re ₂ (μ ₄ -P(Fe(cis-Cp)CO) ₂ (μ-CO))(CO) ₈] 27 mit [Rh(COD)Cl] ₂ unter CO-Atmosphäre | 48 |
| 2.6.2 Umsetzung von [PPh ₄] [Re ₂ (μ-P(C ₆ F ₅) ₂)(CO) ₈] 8 mit [Rh(COD)Cl] ₂ unter CO-Atmosphäre..... | 53 |
| 2.7 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Verbindungen 13, 19, 20 und 26..... | 53 |
| 2.8 Homogenkatalytische Hydroformylierung von Cyclohexen | 59 |
| 2.8.1 Re ₂ Rh(μ-PCy ₂)(μ-CO) ₂ (CO) ₈ | 60 |
| 2.8.2 Re ₂ Rh(μ ₄ -P(Fe(cis-Cp)CO) ₂ (μ-CO))(μ-CO) ₂ (CO) ₈ 31 | 62 |
| 3 <u>Experimenteller Teil</u> | 65 |
| 3.1 Analysen- und Meßmethoden..... | 65 |
| 3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen | 66 |
| 3.3 Darstellung phosphansubstituierter Übergangsmetall – Carbonylkomplexe der Nebengruppen 7 und 6 | 68 |
| 3.3.1 Darstellung von Re ₂ (CO) ₉ (äq-L) (L = PH ₃ 1 , PH ₂ Cy 2 , PHCy ₂ 3) | 68 |
| 3.3.2 Darstellung von MnM(CO) ₉ PH ₃ (M = Mn 4 , M = Re 5)..... | 69 |
| 3.3.3 Darstellung von Mo(CO) ₅ PH ₃ 6 | 70 |
| 3.3.4 Synthese von Re ₂ (μ-H)(μ-P(C ₆ F ₅) ₂)(CO) ₈ 7 | 71 |

| | | |
|------------|--|----|
| 3.3.5 | Isolierung des Anions $[PPh_4] [Re_2(\mu-P(C_6F_5)_2)(CO)_8]$ 8 | 72 |
| 3.4 | Modifizierung terminaler Phosphanliganden | 72 |
| 3.4.1 | Synthese von $Re_2(CO)_9PH_2CRR'OH$ ($R, R' = CH_3$ 9 ; $R, R' = H$ 10 ; $R = H, R' = CH_3$ 11 ; $R = CH_3, R' = C_2H_5$ 12) | 72 |
| 3.4.2 | Monometallierung von terminalen PH_3 -Liganden in 1 zu $Re_2(CO)_9(\mu-PH_2(MCp(CO)_2))$ ($M = Fe$ 13 , Ru 14) und $Mo(CO)_5(\mu-PH_2FeCp(CO)_2)$ 15 | 74 |
| 3.4.3 | Monometallierung von terminalen PH_2Cy -Liganden in 2 zu $Re_2(CO)_9(\mu-PHCy(MCp(CO)_2))$ ($M = Fe$ 17 , Ru 18)..... | 76 |
| 3.4.4 | Dimetallierung von terminalen PH_3 -Liganden in 1 zu $Re_2(CO)_9(\mu_3-PH(FeCp(CO)_2)_2)$ 19 und $Re_2(CO)_9(\mu_3-PH(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))$ 20 | 77 |
| 3.5 | Darstellung metallierter hydrido- phosphidoverbrückter Dirheniumcarbyne | 78 |
| 3.5.1 | $Re_2(\mu-H)(\mu_3-PH(MCp(CO)_2))(CO)_8$ ($M = Fe$ 21 , Ru 22) | 78 |
| 3.5.2 | $Re_2(\mu-H)(\mu_3-PCy(MCp(CO)_2))(CO)_8$ ($M = Fe$ 23 , Ru 24)..... | 79 |
| 3.5.3 | $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(FeCpCO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ | 80 |
| 3.5.4 | Isolierung des Anions $[PPh_4] [Re_2(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8]$ 27 | 81 |
| 3.6 | Aurierung von synthetisierten hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbynen | 82 |
| 3.6.1 | Darstellung von $Re_2(\mu-AuPPh_3)(\mu-P(C_6F_5)_2)(CO)_8$ 28 | 82 |
| 3.6.2 | Darstellung von $Re_2(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-PCy(FeCp(CO)_2))(CO)_8$ 29 | 83 |
| 3.6.3 | Darstellung von $Re_2(\mu-AuPPh_3)(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ 30 | 83 |
| 3.7 | Umsetzung von $[PPh_4] [Re_2(\mu_4-P(FeCpCO)_2(\mu-CO))(CO)_8]$ mit $[Rh(COD)Cl_2]$ unter CO-Atmosphäre | 84 |
| 4 | Zusammenfassung | 86 |
| 5 | Literaturverzeichnis | 89 |
| 6 | Abkürzungen und Symbole | 93 |

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Entwicklung und Anwendung katalytischer Verfahren ist in der chemischen Industrie und Forschung von herausragender Bedeutung [1]. Solche Konzepte bilden die Grundlage für eine effiziente Nutzung von Rohstoff- und Energieressourcen auf der Welt [2]. Zur Klassifizierung von Katalyseverfahren werden generell die Aggregatzustände beteiligter Komponenten herangezogen. Ist das Reaktionssystem einphasig, wird der katalytische Reaktionsprozess als Homogenkatalyse und bei mehrphasigen Reaktionssystemen als Heterogenkatalyse bezeichnet. In der Technik überwiegen zur Herstellung industrieller Produkte Heterogenkatalysen [3]. Zu den bekannten Heterogenkatalysen gehört die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch (promotierter Eisenkatalysator) [4] und die Gewinnung von synthetischem Benzin aus Methanol (Zeolith ZSM-5) [5, 6]. Ein großer Vorteil heterogener Katalysen ist die leichte Abtrennbarkeit von Edukten und Produkten. Nachteilig wirkt sich jedoch aus, daß Heterogenkatalysen in der Regel höhere Drücke und Temperaturen erfordern, worunter sich meistens die Selektivität eines Reaktionsprozesses verringert [7]. Homogene Katalysatoren sind häufig molekulare Koordinationsverbindungen wie beispielsweise einkernige Organometallkomplexe. Sie gewinnen in neuerer Zeit ständig an Relevanz für die Generierung von industriellen Vorprodukten und Pharmaka [8]. Dieser Trend wird durch die Vergabe der Nobelpreise 2001 für die asymmetrische Hydrierung von prochiralen Substraten an Knowles, Noyori und Sharpless dokumentiert. Nachteil der Homogenkatalysatoren ist meistens die technisch aufwendige Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten. Andererseits haben sie jedoch den Vorteil einer hohen Selektivität, die sich über die Modellierung von Liganden am Reaktionszentrum der Komplexe gut steuern läßt. Schließlich setzt ihre katalytische Aktivität im Gegensatz zu heterogenen Katalysatoren bereits bei niedrigeren Temperaturen und Drücken ein [7]. Sowohl die Aktivität als auch die Selektivität sind die wichtigsten Kriterien für die Effizienz einer chemischen Reaktion nach dem Prinzip einer Katalyse. Die Selektivität unterscheidet zwischen der Chemoselektivität, der Regioselektivität und der Enantioselektivität. Erstere beschreibt den Umfang der verschiedenen Reaktionswege, welche mit demjenigen zum gewünschten Hauptprodukt konkurrieren. Die Regio- sowie Enantioselektivität machen Aussagen über Produktverhältnisse eines Reaktionsweges (Produktisomere). In dem Zusammenhang von besonderem Interesse sind sog. asymmetrische katalytische Reaktionen [9, 10]. Sie ermöglichen für einen chiralen Molekülkomplexkatalysator prinzipiell das Erreichen von einem Enantiomerenüberschuß für ein prochirales Substrat [11]. Das Spiegelbildverhalten derartiger Produkte ist essentiell für eine Reihe von Stoffwechselprozessen von Pflanzen,

Tieren und Menschen, weil viele Enantiomere sich nicht nur in ihren optischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem physiologischen Stoffwechselverhalten beim Menschen unterscheiden. Das problematisch bekannteste Beispiel dürfte das Thalidomid, besser bekannt unter dem Handelsnamen Contergan, sein. Das R-Isomer ist ein hochwirksames Schlafmittel, während das S-Isomer teratogene (fruchtschädigende) Eigenschaften zeigt [12]. Das erste Beispiel für eine enantioselektive Homogenkatalyse datiert aus dem Jahr 1966, als isomere Cyclopropanderivate durch eine Reaktion von Styrol mit Ethyldiazoacetat mit einem Enantiomerenverhältnis von 53 : 47 gefunden wurden [13]. Ein Jahr vorher wurde mit dem sog. Wilkinson-Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Hydrierkatalysator [14] einer der Meilensteine in der Entwicklung der Organometallkomplexkatalysatoren entdeckt. Dessen Ligandenvariation mit chiralen Phosphanen wie $\text{PMcPh}(\text{n-Propyl})$ durch Horner [15] und Knowles [16] im Jahre 1968 intensivierte die Entwicklung von enantioselektiven Hydrierungen prochiraler Olefine. Eine Verbesserung der Enantiomerenverhältnisse trat mit der Einführung chiraler chelatisierender Diphosphane in Rhodiumkomplexen im Jahr 1971 durch Kagan ein [17]. Seit dieser Zeit wird auf dem Gebiet der Entwicklung derartiger Liganden intensiv geforscht [18]. Eine für die vorliegende Arbeit interessante Anwendung des Wilkinson-Katalysators wurde 1968 entdeckt. So ist der bezeichnete Rhodiumkomplex in der Lage, bereits bei mittleren Drücken und Temperaturen Hydroformylierungsreaktionen zu katalysieren [19, 20]. Diese Hydroformylierungsreaktion wurde erstmals 1938 von O. Roelen (Ruhrchemie) mit Dicobaltoctacarbonyl konzeptioniert [7] und stellt heute einen der bedeutendsten homogenkatalytischen Prozesse in der chemischen Industrie dar. Jedes Jahr werden auf diesem Weg sechs Millionen Tonnen Aldehyde und Alkohole produziert [21]. Die Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktion durch Heck und Breslow [22] ergab die Beteiligung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$, welches unter den drastischen Reaktionsbedingungen [23] aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entsteht. Aufgrund der mildereren Reaktionsbedingungen bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung sind hier bessere Selektivitäten zu erzielen. Sowohl die Chemoselektivität (gewünschte Aldehydbildung vs. unerwünschte Isomerisierungs- bzw. Hydrierungsprodukte) als auch die Regioselektivität (lineare vs. verzweigte Aldehyde) lassen sich hier besser steuern [24]. Dabei spielen lineare Aldehyde eher eine Rolle als großtechnische Zwischenprodukte, wogegen die verzweigten Aldehyde aufgrund ihrer Chiralität für die pharmazeutische Industrie zur Wirkstoffsynthese von Interesse sind [25]. Die dafür notwendige asymmetrische Hydroformylierung ist ein Gebiet starker Forschungsaktivität [26].

Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet ist die Synthese katalytisch aktiver Clusterkomplexe [27]. Sie dienen beispielsweise als Modellverbindungen für die Produktentstehung an der Oberfläche heterogener Katalysatoren. Darüber hinaus sollten mehrkernige Clusterkomplexe zugleich im Bereich der Homogenkatalyse reizvoll sein, weil sie eine Nachbarschaft von unterschiedlichen metallischen Reaktionszentren ermöglichen. Dadurch sind stufenweise Reaktionsabläufe kooperativ zu vereinigen und zu steuern [28-30]. Solche Konzepte zielen auf die Durchführung komplexer Reaktionen als sog. Eintopfreaktionen. Sie lehnen sich an die Funktionsweise von mehrkernigen und käfigartigen Metalloenzymen an [31].

Der Komplex $[\text{Rh}_2(\text{nbd})_2\text{L}]^{2+}$ ($\text{nbd} = \text{Norbornadien}$, $\text{L} = \text{Tetraphosphanligand}$), eine Vorstufe eines Hydroformylierungskatalysators, zeigt bereits solche kooperativen Effekte. Ein dem „halbierten“ Komplex analoger einkerniger Komplex zeigt keine katalytische Aktivität mehr [28, 32, 33]. Auch im Bereich der Hydroformylierungskatalysatoren wird auf dem Gebiet derartiger heterometallischer Katalysatoren geforscht. Dazu gehören unter anderem gemischte Rhodium/Zircon-Clusterkomplexe [34] oder Kobalt/Ruthenium- bzw. Kobalt/Eisen-Clusterkomplexe [35]. Besonders die gezielte und selektive Synthese derartiger Katalysatoren stellt eine besondere Herausforderung dar.

Mehrkernige Clusterkomplexe lassen sich prinzipiell mit verschiedenen Synthesemethoden darstellen. Ein häufig beschrittener Weg besteht in der Erzeugung ungesättigter Fragmente aus ein- oder zweikernigen Komplexen durch photochemische Bestrahlung, Pyrolyse oder gezielte Ligandeneliminierung mit nachfolgender Verclusterung [36]. Derartige Herstellungsprozesse verlaufen nur in wenigen Fällen selektiv zu heteronuklearen Clustern. Zu deren Generierung sind sogenannte Redoxkondensationen vorteilhaft, welche auf definierten, entgegengesetzt geladenen, ionischen Edukten basieren [37]. Derartige Redoxkondensationen wurden im Arbeitskreis Haupt bereits zur Synthese katalytisch aktiver Clusterkomplexe herangezogen, indem phosphidoverbrückte bimetallische d^7 -Anionen mit Rh-Kationen kondensiert wurden [38, 39].

Zur Synthese von Übergangsmetallclustern dienen auch Phosphane, deren elektronische und sterische Eigenschaften zur Stabilisierung von Metall-Metall Bindungen in Form von terminalen oder verbrückenden Liganden ausgenutzt werden [36, 40]. Ein großer Vorteil der Verwendung von Phosphororganylen ist die ausgeprägte Variabilität der organischen Reste, wobei man bestimmte Eigenschaften der Cluster maßschneidern kann. Dabei ist die Verwendung von tertiären Phosphanen als Liganden weit verbreitet. Weniger gut erforscht sind dagegen Übergangsmetall-Verbindungen mit PR_2H -, PRH_2 - oder PH_3 - Liganden. Dabei handelt es sich bei diesen Liganden um toxische, selbstentzündliche Gase oder niedrig

siedende Flüssigkeiten, die präparativ schwierig zugänglich sind. Sie sind aufgrund der guten Donorfähigkeit des Phosphoratoms, des geringen sterischen Anspruchs der Liganden sowie der Reaktivität der PH-Bindung häufig von Interesse. So ergibt die Deprotonierung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ mit BuLi eine Folgereaktion mit RX zu Komplexen $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2\text{R}$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{PHR}_2$ [41]. Der isolobale Austausch von Wasserstoffatomen gegen Metallfragmente stellt einen Zugangsweg zu kleinen Heterometallclustern dar [42], welche im Arbeitskreis Haupt zur Darstellung von diastereomeren, enantiomeren und katalytisch wirksamen Clusterkomplexen interessieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung von Metallerweiterungsreaktionen auf der Basis von PH-Funktionen in dinuklearen Übergangsmetallcarbonylderivaten angestrebt. Derartige systematische Metallerweiterungen eines Zweikernkomplexes sollten zu Syntheseverfahren von mehrkernigen Clusterkomplexen mit neuen Metall-Metall Verknüpfungen in guten Ausbeuten führen. Das Studium der Eigenschaften von neuen erhaltenen Clusterkomplexen bezweckte vorrangig die Bestimmung der Strukturchemie, Aggregations- und Redoxeigenschaften sowie die Suche nach Katalysatortypen mit kooperativen Eigenschaften. Zur Realisierung dieser Zielsetzung wurde als Zweikernkomplex Dirheniumnonacarbonylphosphan $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ ausgewählt, dessen erstmalige Synthese im Arbeitskreis Haupt durchgeführt wurde [42]. Der PH_3 -Ligand ermöglicht ganz allgemein den Ersatz von drei Wasserstoffatomen gegen Übergangsmetalle. Hierfür wurden insbesondere wegen ihrer katalytischen Relevanz Eisen und das höhere Homologe Ruthenium herangezogen.

2 Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Darstellung phosphansubstituierter Übergangsmetall-Carbonylkomplexe der Nebengruppen 7 und 6

Im Arbeitskreis Haupt dienen hochfunktionalisierte Zweikernkomplexe als Synthonen für eine systematische Erweiterung der Zahl der Metallatome in Clusterkomplexen. Zu diesem Zweck dienen vielfach μ -H-Funktionalitäten und eine Modifizierung bzw. Dissoziation von CO-Liganden. Bei Nutzung von Nucleophilen entstehen dadurch anionische Zweikernkomplexe, deren Erweiterung mit kationischen Komplexen zu drei- und vierkernigen Heterometallclustern führt [43-45]. Auch die Verwendung einer Phosphinidenbrücke μ -PHR ($R = \text{org. Rest}$), welche Beispielsweise früher herangezogen wurde, ermöglichte die Metallerweiterung von $\text{FeCo}(\mu\text{-PHR})(\text{CO})_7$ mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ zu $\text{FeCo}_2(\mu_3\text{-PR})(\text{CO})_9$ [46]. In Kombination mit dem vorher genannten Syntheseprinzip wurden im Arbeitskreis Haupt insbesondere durch Schwefer grundlegende Metallierungen und Isomerisierungsmuster / Topomerisierung mit Zweikernkomplexen der Nebengruppe 7 untersucht [47]. Dabei waren die bifunktionellen Verbindungen $M_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHR})(\text{CO})_8$ ($M = \text{Mn, Re}$) maßgebende Edukte. Anschließend gelang Krampe in seiner Dissertation [48] die Darstellung von trifunktionellen Synthonen ausgehend von $M_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_8$ ($M = \text{Mn, Re}$). So ergab sich mit drei Äquivalenten ClAuPPh_3 der Clusterkomplex $M_2(\mu_5\text{-P}(\text{AuPPh}_3)_3)(\text{CO})_8$. Des Weiteren ging aus dieser Arbeit die Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ durch Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{MeCN}$ mit Tris(trimethylsilyl)phosphan TTMSP hervor. Das genannte terminale Phosphanderivat stellt das zentrale Edukt für die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit dar. Dazu musste erstmals eine selektive Synthesemethode für eines der beiden Isomere mit äq- bzw. ax-ständigem PH_3 -Liganden entwickelt werden.

2.1.1 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ 1

Die bekannte Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ [42] geht von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{MeCN}$ aus, welches durch Decarbonylierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Trimethylamin-N-oxid TMNO in THF in Anwesenheit von Acetonitril [49, 50] entsteht. Dabei wird ein Carbonylligand durch den schlechteren π -Akzeptor-Liganden Acetonitril substituiert. In einer zweiten Ligandenaustauschreaktion wird dieses labilierte Acetonitrilderivat mit TTMSP in Toluol bei 60°C umgesetzt. Es liefert nach einer Hydrolyse des TTMSP-Liganden mit Methanol dann $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ als Gemisch aus axial- und äquatorial substituiertem Isomer in einer

Ausbeute von 77 % (bez. auf $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{MeCN}$). Das Stoffgemisch besteht aus 93 % axialem und 7 % äquatorialem Isomer [42].

Das nächste Anliegen war festzustellen, ob sich die Darstellung so vereinfachen läßt, so daß sie zum einen als Eintopfsynthese durchgeführt werden kann und zum anderen nur eines der beiden Isomere liefert. Letzteres insbesondere deshalb, weil für die geplanten Metallierungsreaktionen dieses aus mechanistischen Überlegungen zweckmäßig war. Dazu wurde eine THF-Lösung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ unter Eiskühlung mit TMNO decarbonyliert. Dabei entsteht in Abwesenheit von anderen koordinierenden Liganden $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-THF})$ [51], wie in Abb. 2.1 gezeigt.

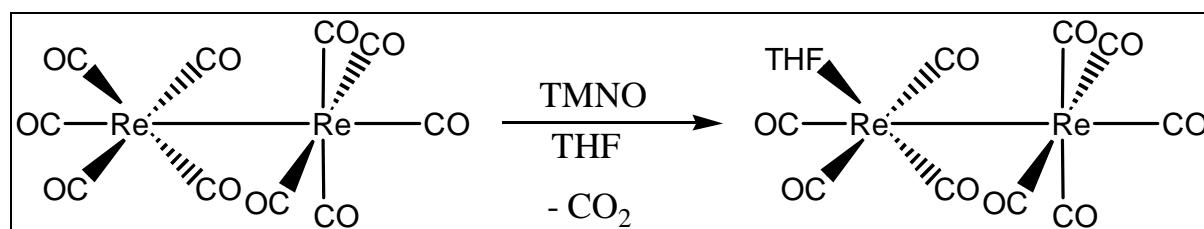


Abbildung 2.1: Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit TMNO in THF

Nach erfolgtem Ligandenaustausch wird für die Folgereaktion vom koordinierenden Lösemittel THF zum nicht koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 gewechselt. In diese Reaktionslösung erfolgt bei Raumtemperatur die Zugabe des Phosphans TTMSP, das ein besserer π -Akzeptor-Ligand als THF ist, so daß der THF- gegen den TTMSP-Ligand ausgetauscht wurde. Nach erfolgter Hydrolyse mit Methanol und entsprechender Aufarbeitung ergab sich $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** in einer Ausbeute von 72.8 % (Abb. 2.2), die Rückgewinnung vom Edukt $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ belief sich auf 6 – 10 %.

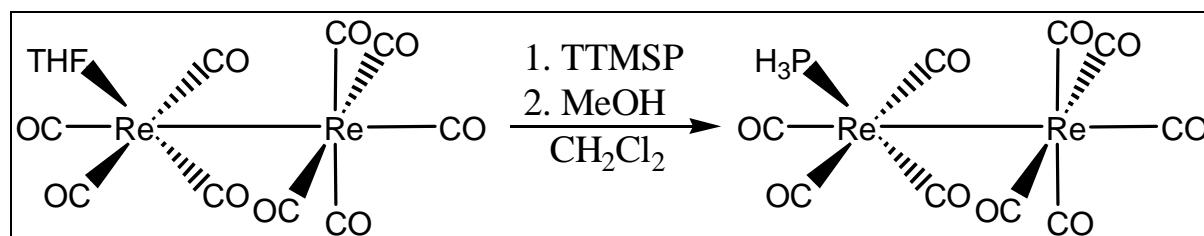


Abbildung 2.2: Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{THF}$ mit TTMSP / MeOH

Nach meinen Beobachtungen bildet sich das erhaltene $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Zerfall von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-THF})$ unter den Reaktionsbedingungen. Die Reinheit des Decarbonylierungsproduktes wurde vorher über IR-Spektroskopie in Lösung kontrolliert. Vormals wurde das $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{MeCN}$ zwischenisoliert und vollständig wasserfrei getrocknet. Hierdurch gelangten keine Spuren von Feuchtigkeit in den Ansatz, die eine Hydrolyse des

Phosphans bewirken konnten. Hierdurch entstand das erwähnte Isomerengemisch [42]. Bei der geschilderten Reaktionsführung ohne das bisherige Zwischenprodukt $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{MeCN}$ ergab sich durch die Zugabe von TMNO die Anwesenheit von unvermeidlichen Wasserspuren, die eine partielle Hydrolyse des nachfolgend zugegebenen TTMSPh während der Ligandenaustauschreaktion bewirken, so daß die sperrigen Trimethylsilylgruppen durch ein viel kleineres H-Atom ersetzt werden. Dadurch erhält das Phosphan einen sehr viel kleineren Kegelwinkel nach Tolman, wie es die Substanzfolge $\text{PPh}_3 \theta = 145^\circ$, $\text{PHPh}_2 \theta = 128^\circ$, $\text{PH}_2\text{Ph} \theta = 101^\circ$ und $\text{PH}_3 \theta = 87^\circ$ [52] veranschaulicht. Die Umlagerung in das axiale Isomer unterbleibt deshalb, so daß als einziges Produkt das äquatoriale Isomer beobachtet wird. Die Identifizierung des Substitutionsmusters erfolgte durch Vergleich der NMRspektroskopischen Daten mit den bekannten Daten des Isomerengemisches, insbesondere der IR-Daten und einem Vergleich mit anderen bekannten äquatorial substituierten Dirheniumnonacarbonylen [53] sowie die späteren Resultate von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Folgeprodukte von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ (siehe 2.3.2 und 2.3.4). Die Vorteile des modifizierten Reaktionswegs werden offensichtlich durch die erreichte Selektivität der Reaktion und die höhere Produktausbeute.

$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** zeigt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 -Lösung ein Quartett bei -177 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ Kopplungskonstanten von 354.7 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum spalten die Protonen des PH_3 -Liganden zu einem Dublett bei 4.41 ppm mit der gleichen $^1\text{J}_{\text{PH}}$ Kopplungskonstanten auf. Diese Werte differieren naturgemäß etwas gegenüber denjenigen Werten von Krampe für das Isomerengemisch (-175 ppm, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 375$ Hz im ^{31}P -NMR bzw. 4.35 ppm im ^1H -NMR) [48]. Das IR-Spektrum von **1** weist im ν_{CO} -Bereich die nachfolgend gemessenen sechs Banden 2106w , 2044m , 2015sh , 1994vs , 1967m , 1940m in Übereinstimmung mit der Literatur aus [53].

2.1.2 Derivate $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** und $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PHCy}_2)$ **3**

Zur Überprüfung der gefundenen Selektivität der entwickelten neuen Synthesemethode wurden die Titelverbindungen **2** und **3** mit einem difunktionellen sowie einem monofunktionellen Phosphan dargestellt. Die Wahl fiel dabei auf Monocyclohexyl- und Dicyclohexylphosphan, da beide kommerziell erhältlich sind. Die Komplexe wurden analog zu 2.1.1 durch Decarbonylierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in THF, Wechsel zu einem nicht koordinierenden Lösemittel und anschließender Zugabe des entsprechenden Phosphans dargestellt. Die angestrebten Komplexe **2** und **3** wurden in 81.6% bzw. 79.5% Ausbeute

zugänglich. Demzufolge scheint auch die nur partiell mögliche Hydrolyse von TTMSPh die Selektivität im Reaktionssystem zu gewährleisten.

In den neuen Komplexen liegt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ein Triplet von -71.6 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 341 Hz und bei **3** ein Dublett von -5.5 ppm ($^1\text{J}_{\text{PH}} = 340$ Hz) vor. Die Cyclohexylprotonen beider Komplexe erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Multiplett zwischen 1.2 und 2.2 ppm. Die Protonen der Phosphanliganden spalten ebenfalls charakteristisch auf: Im Fall des PH_2Cy -Liganden von **2** findet sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Doppeldublett bei 4.6 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 341 Hz für die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung und 5.6 Hz für die $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung. Der PHCy_2 -Ligand in **3** liefert dagegen nur ein Dublett bei 4.74 ppm mit $^1\text{J}_{\text{PH}} = 339$ Hz. Auch hier werden für **2** und **3** im IR-Spektrum sechs ν_{CO} -Absorptionsbanden gemessen (**2**: 2102m, 2040s, 2010sh, 1984vs, 1965s, 1932s; **3**: 2100m, 2034s, 2009s, 1988vs, 1967s, 1928s). Darüber hinaus wurde in **2** die äquatoriale Position des Phosphanliganden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Folgeproduktes bestätigt (siehe 2.3.3). Im Rahmen der üblichen Meßbedingungen für solche Spektren (Raumtemperatur) sind in den Aufnahmen keine äq/ax-Isomerisierungen zu beobachten.

2.1.3 $\text{MnM(CO)}_9\text{PH}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ **4**, Re **5**) und $\text{Mo(CO)}_5\text{PH}_3$ **6**

Die Titelverbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **4** und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** sind bereits seit längerem bekannt. Beide wurden sie von E.O. Fischer et al. im Fall des Dimangankomplexes 1972 [54] und des Molybdänskomplexes 1968 [55] synthetisiert. Die direkte Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit gasförmigem PH_3 erforderte eine spezielle Apparatur [56] mit mehreren Waschflaschen und Kühlfallen. In den Quarzglasreaktoren wurde in dem entsprechenden Metallcarbonyl durch Bestrahlung mit UV-Licht eine Koordinationslücke geschaffen, um das PH_3 einzuführen. Dabei wurden die Monophosphankomplexe nach einer säulenchromatographischen Reinigung in einer Ausbeute von 16.7 % ($\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_3)$) [55] bzw. 2 % ($\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)$) [56] erhalten. Demgegenüber wurde die Verbindung $\text{MnRe}(\text{CO})_9(\text{PH}_3)$ **5** nach Durchsicht der Chemical Abstracts Datenbank noch nicht in der Literatur beschrieben. Zur Gewinnung dieser Monophosphankomplexe bot sich deshalb eine Übertragung des Darstellungsverfahrens von **1** zur Synthese der genannten Titelverbindungen an. Dabei zeigte sich, daß zunächst im Fall des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ die Durchführung variiert werden mußte. Bei der Decarbonylierung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF-Lösung und dem anschließenden Wechsel des Lösemittels zerfielen entstandene $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}(\text{THF})_n$ -Komplexe, so daß nach erfolgter weiterer Reaktion mit TTMSPh und Aufarbeitung kein trennbares Produktgemisch

erhalten wurde. Deshalb wurde die Decarbonylierung direkt in dem nicht koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 durchgeführt, so daß zwischenzeitlich gebildete $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Fragmente ihre Koordinationslücke am Molybdän sofort mit TTMSP koordinativ sättigen konnten (Abb. 2.3). Nach erfolgter Hydrolyse mit Methanol und Aufarbeitung ergab sich tatsächlich $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** in einer guten Ausbeute von 56.7 %. Dies ist eine erhebliche Steigerung gegenüber der beschriebenen Ausbeute von 2 %. Das Verfahren hat den Vorteil, daß keine komplizierte Reaktionsapparatur notwendig ist, sondern normale Schlenkgeräte ausreichen, weil auf gasförmiges PH_3 verzichtet wurde.

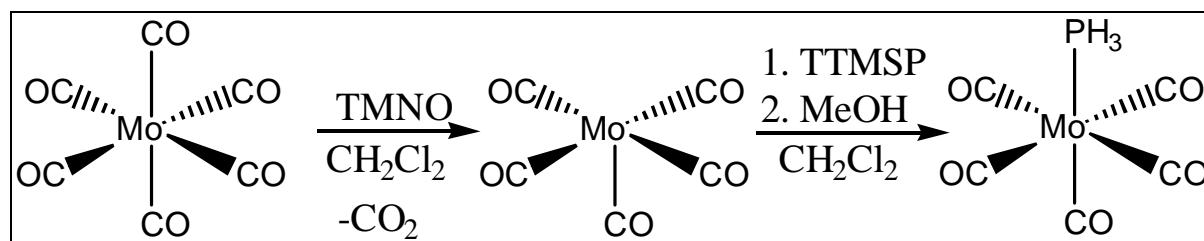


Abbildung 2.3: Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit TMNO und TTMSP / MeOH in CH_2Cl_2

Der terminale PH_3 -Ligand am Molybdän ergibt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 -Lösung ein Quartett bei einer chemischen Verschiebung von -158.3 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ Kopplung von 322.7 Hz. Diese Kopplung findet sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder, wo die Protonen des Phosphanliganden zu einem Dublett bei 3.71 ppm mit identischer Kopplung aufspalten. Diese Daten sind deckungsgleich mit den Literaturangaben [56, 57]. Dies gilt auch für die im ν_{CO} -Bereich gemessenen vier Banden.

Für die Reaktionssysteme $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{TTMSP}$ und $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}/\text{TTMSP}$ konnte die bisherige Verfahrensweise beibehalten werden. Dabei wurde $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **4** in 22.2 % Ausbeute erhalten. Dies ist zumindest eine geringe Steigerung der Ausbeute gegenüber der photochemischen Methode.

Es wurden vergleichbare spektrale Daten wie für **1** gemessen. So zeigte sich das charakteristische Quartett des PH_3 -Liganden im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei -99.9 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 342 Hz. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Signal, das zu einem Dublett aufgespalten ist. Es liegt bei 4.1 ppm mit der ^1J -Kopplung der Protonen und des Phosphors des Phosphanliganden von 342 Hz. Im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums von **4** sind ebenfalls die folgenden sechs Banden gemessen worden: 2090w , 2061w , 2021s , 1990vs , 1967m , 1945m . Leider konnte weder anhand der gemessenen spektralen Daten noch wegen der fehlenden bekannten Folgeprodukte entschieden werden, ob das äq- oder ax-Isomer vorlag.

Frühere Untersuchungen zur Ligandenaustauschreaktion am heteronuklearen $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ zeigten, daß mit dem Liganden $\text{P}(\text{OMe})_3$ die Substitutionsprodukte zu 90 % am Re und 10 % am Mn substituiert waren [58]. Beckers stellte in seiner Dissertation [38] die Verbindung $\text{MnRe}(\text{CO})_9(\text{äq-NCC(CH}_3)_3)$ dar, in der der sterisch recht anspruchsvolle Ligand Pivalonitril nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die äquatoriale Position besetzt. Es liegt deshalb nahe, für ein aus dem in 2.1.1 genannten Grund teilweise hydrolysiertes TTMSPh ebenfalls eine Besetzung der äquatorialen Position zu erwarten. Bei entsprechenden Umsetzungen von $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ ergab sich das Produkt **5** in der Ausbeute von 52.3 %. Die NMR-spektroskopischen Daten von **5** zeigen die typischen Meßwerte eines PH_3 -Komplexes: Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Resonanzsignal des Liganden als Quartett bei -168.6 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 359 Hz, das ^1H -NMR-Signal der PH_3 -Protonen spaltet zu einem Dublett bei 4.1 ppm mit der gleichen Kopplung von 359 Hz auf. Die chemische Verschiebung des Phosphanliganden spricht für eine Substitution am Rheniumatom in **5**. Durch Vergleich der Daten der homometallischen Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **1** ($\delta = -177.0$ ppm) und $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **2** ($\delta = -99.9$ ppm) läßt sich feststellen, daß sich die chemische Verschiebung in **5** deutlich dem Bereich des Rheniumkomplexes annähert. Der Einfluß der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Einheit auf die chemische Verschiebung des Phosphanliganden ist somit gering. Im IR-Spektrum werden die fünf folgenden Absorptionsbanden gemessen: 2096w, 2040s, 2000vs, 1961m, 1947m. Da die bisher beobachtete IR-Bandenanzahl von sechs Banden für eine äquatoriale Substitution nicht vorliegt, kann aus diesen Meßdaten keine Aussage zur Lage der ax-/äq-Position des PH_3 -Liganden getroffen werden.

2.2 Perfluorierte Diorganophosphanbrückengruppen in $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ **7** und $[\text{PPh}_4] [\text{Re}_2(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8]$ **8**

Die Synthese der Titelverbindungen interessierte im Hinblick auf die Erweiterungsmöglichkeit des Anions **8** mit kationischen Rhodium- und Iridiumkomplexfragmenten zu Dreiringkomplexen vom Typ $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$. Letztere Clusterkomplexe besitzen eine katalytische Aktivität und Selektivität für die Hydroformylierung des Substrats 1-Hexen nach dem Prinzip einer Homogenkatalyse, welche von der Art der R-Gruppen am Phosphorbrückenatom abhängig ist [59]. Nach bisherigen Untersuchungsergebnissen für eine Standard-Hydroformylierungsreaktion konnte für die Titelverbindungen mit elektronenziehenden R-Gruppen ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$) eine Steigerung der

Selektivität von Hydroformylierungs- gegenüber Isomerisierungsprodukten erhofft werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für derartige Reaktionsprozesse unter Aldehydbildung wurde die Olefinaddition erkannt, so daß ein Lewis-Säurezentrum am Rhodiumatom stabilere Olefinkomplexe gewährleisten sollte. Perfluorierte Liganden sind neuerdings von besonderem Interesse, da homogenkatalytische Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren in superkritischem Kohlendioxid [60] als Reaktionsmedium möglich wird. Weiterhin wird auch die Eignung von Katalysatoren, die perfluorierte Liganden tragen, als Homogenkatalysatoren in Gemischen aus perfluorierten und nicht fluorierten Lösemitteln studiert [61]. Letztere Reaktionssysteme zeigen, abhängig vom Temperaturbereich, eine vollständige bis zu einer teilweisen Mischbarkeit, so daß sie eine Möglichkeit der effizienten Separierung von Homogenkatalysator und Produkt über ein Zweiphasensystem bietet. Nach dem jetzigen Kenntnisstand eignen sich dabei auch Rhodiumkatalysatoren zur Hydroformylierung [62, 63]. Zur Gewinnung eines solchen Katalysators bot sich die Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ **7** an [64]. Die bisherige Darstellung von **7** durch Erhitzen von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ erschien für die katalytischen Zwecke nicht sinnvoll, da dadurch **7** nur in einer Ausbeute von 6 % zu erzielen war. Deswegen wurde zunächst nach alternativen Darstellungsmethoden für **7** gesucht. Als Alternative konnte die direkte Synthese aus $\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verworfen werden [64]. Als weitere Methode erschien jedoch die Verwendung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ [65] sinnvoll, weil sie sich bereits zur Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$) durch Reaktion von Thiolen RSH mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ bewährt hat [66]. Dazu wurde das Edukt $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ in Toluollösung mit der entsprechenden Menge $\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bei 80°C erwärmt. Reaktionsbegleitende IR-Spektren zeigten ein weit langsameres Fortschreiten der Reaktion im Fall dieses Phosphans im Vergleich zu den Thiolen. Naheliegenderweise würde die Verfügbarkeit von zwei freien Elektronenpaaren an Thiolen im Gegensatz zu einem im Phosphan dafür verantwortlich sein. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden war die Umsetzung beendet. Die chromatographische Produktabtrennung ergab die Reinsubstanz $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ **7** in einer Ausbeute von 48.8 %. Diese erhebliche Ausbeutesteigerung ermutigte zum Studium der Reaktivität von **7**. Eine zweite Fraktion bestand aus einem nicht getrennten Gemisch von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$, so daß der tatsächliche Umsatz noch höher ist. Ein mechanistischer Vorschlag zur Entstehung von **7** ist in Abbildung 2.4 schematisch skizziert.

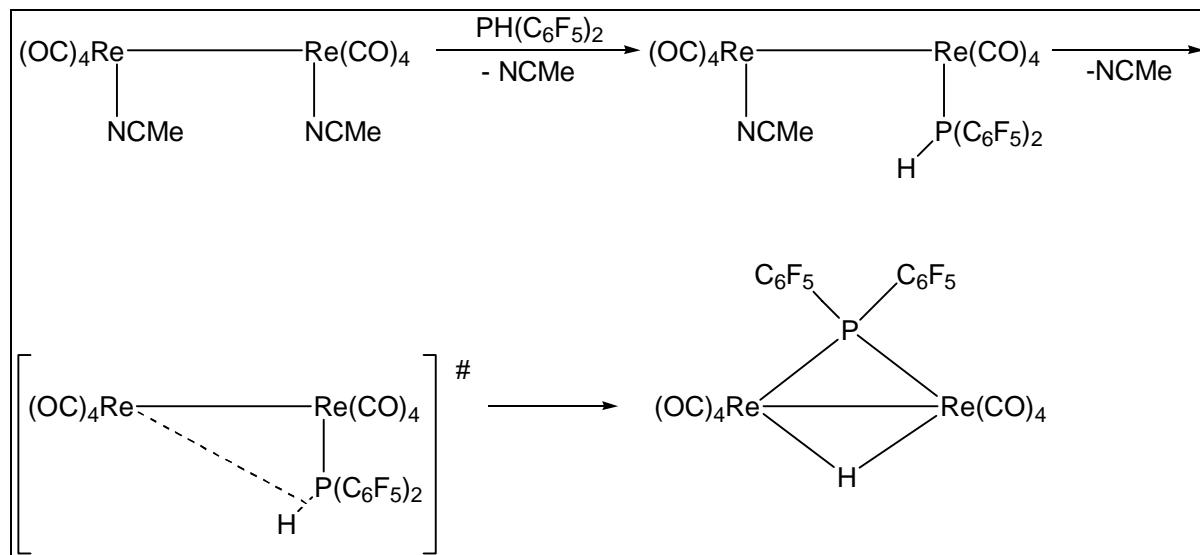


Abbildung 2.4: Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$

Danach erfolgt zunächst eine Koordination des Phosphans an eine vorhandene Koordinationslücke eines der Rheniumatome, die durch Verlust eines Acetonitrilliganden bei 80°C entstanden ist. Der weitere Verlauf der Reaktion würde über den Verlust des zweiten Acetonitrilliganden am anderen Rheniumatom erfolgen. Dieser veranlasst über die veranschaulichte Wechselwirkung mit einer benachbarten P-H Bindung in dem Liganden $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ den Bruch dieser Bindung und damit die Herstellung eines Komplexes, welcher die sog. EAN-Regel für die Rheniumatome erfüllt.

Die gemessenen spektroskopischen Daten der Verbindung **7** stimmen mit denen der röntgenographisch identifizierten Verbindung in [64] überein. Vergleicht man die Lagen der ν_{CO} -IR-Banden der perfluorierten Verbindung **7** (2116s, 2091s, 2016s, 1983s) [64] mit denen der nichtfluorierten Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ (2105w, 2080m, 2008vs, 1955s) [67], so wird die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen bei der perfluorierten Verbindung ersichtlich. Durch den starken Elektronenzug der fluorhaltigen Liganden, der sich bis auf Metallatome auswirkt, erfolgt eine Verringerung der Elektronendichte in den daran beteiligten Grenzorbitalen der CO-Liganden. Da es sich bei diesen Orbitalen um antibindende Orbitale handelt, erzwingt eine Abnahme der Elektronendichte eine Zunahme der Bindungsordnung der C-O Bindung. Sie verläuft entsprechend der beobachteten Zunahme der Wellenzahl zugehöriger CO-Schwingungsbanden.

Das bisherige Syntheseverfahren zur Gewinnung von katalytisch aktiven Clustern $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ vollzog sich über die Darstellung des Anions $[\text{PPh}_4^-][\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8]$ gefolgt von einer Redoxkondensation mit $\text{Rh}(\text{COD})^+$ [39]. In Anlehnung daran wurde das Anion $[\text{PPh}_4^-][\text{Re}_2(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8]$ **8** dargestellt. Dazu wurde die Verbindung **7** mit 1.5

Äquivalenten der nicht nucleophilen Base DBU in THF deprotoniert. Nach Zugabe von PPh₄Cl und Wechsel von THF zu Methanol als Lösemittel wurde das entstandene Anion als Salz durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit CH₂Cl₂ und Wasser und anschließendem Trocknen der CH₂Cl₂-Phase mit Na₂SO₄ extrahiert. Nach vollständiger Trocknung konnte [PPh₄] [Re₂(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈] **8** in 98.9 % Ausbeute nahezu quantitativ isoliert werden. Verbindung **8** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Resonanzsignale: Das Signal des [PPh₄]⁺-Kations erscheint bei 23.9 ppm, daß der Phosphidobrücke bei -36.8 ppm, beide jeweils als Singulett. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde nur ein Multiplett zwischen 7.6 und 7.9 ppm beobachtet, das den Phenylprotonen des [PPh₄]⁺-Kations zuzuordnen ist. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Phosphidobrücke des Anions **8** und der nicht deprotonierten Verbindung **7** beträgt 33.6 ppm. Eine solche Wertedifferenz liegt im Bereich anderer nicht perfluorierte Paare Re₂(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₈ [67] und [NEt₄] [Re₂(μ-PPh₂)(CO)₈] [68]. Hier beträgt die Differenz 46 ppm. Im Bereich der ν_{CO}-Absorptionsbanden des IR-Spektrums zeigt Verbindung **8** das Auftreten von sechs Banden: 2060w, 2006s, 1957vs, 1930m, 1903m, 1888m.

2.3 Modifizierung von funktionalen Phosphanliganden

2.3.1 Reaktion von Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1** mit Aldehyden und Ketonen

Bei der Darstellung von Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1** nach dem in 2.1.1 beschriebenen Verfahren wurden in der Anfangsphase zur Produktabtrennung unterschiedliche Laufmittelgemische getestet. Dabei wurde beobachtet, daß trotz gleichem Erscheinungsbild der Chromatographieplatte die Produktfraktion mit niedrigerem R_f-Wert der beiden Fraktionen nach Maßgabe der NMR-Daten eine andere Komponente enthielt. Nach Untersuchung aller durchgeführten Umsetzungen von Edukten wurde festgestellt, daß solche Abweichungen dann auftauchten, wenn Aceton oder CH₂Cl₂ einer bestimmten Herkunft benutzt wurde. Weiterhin zeigte sich, daß derartige Unregelmäßigkeiten durch das Chromatographieren bedingt waren. Beides ließ vermuten, daß die unbeabsichtigte Reaktion zwischen dem Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1**, dem Kieselgel der Chromatographieplatten und dem Aceton bzw. einer Verunreinigung im CH₂Cl₂ stattfindet. Diese Überlegung wurde bestätigt, als Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1** in Acetonlösung bei Raumtemperatur unter Hinzufügen von Kieselgel gerührt wurde. Jetzt lag als Produkt die bis dahin unbekannte Substanz vor. Die gemessenen spektroskopischen Daten der erhaltenen Produkte dürften durch einen primären nucleophilen Angriff des

Phosphidoliganden an der Carbonylgruppe des Acetons getriggert werden, wodurch der Typ eines α -Hydroxyphosphanliganden entstand (Abb. 2.5).

Die zweite bisher unbekannte Verbindung resultierte bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösemittel. Es bildete sich ein zu **9** analoges Produkt aus der Reaktion von Formaldehyd mit **1**. Damit ist offensichtlich, daß Formaldehyd ein Spurenbestandteil [69] des verwendeten CH_2Cl_2 ist. Zur Verallgemeinerung dieses Reaktionsmusters wurde daraufhin die Umsetzung in analoger Verfahrensweise mit Acetaldehyd, Methyl-Ethyl-Keton bzw. wässriger Formaldehydlösung in THF vorgenommen. Auch dabei wurde in jedem Fall die Entstehung von analogen Produkten in Ausbeuten von 28.8 % bis zu 78.3 % beobachtet. Diese sind in Abb. 2.5 gezeigt. Die phosphansubstituierten Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** und $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PHCy}_2)$ **3** zeigen dieses Reaktionsmuster nicht, weil für einen nucleophilen Angriff die Reaktivität am Phosphoratom herabgesetzt ist.

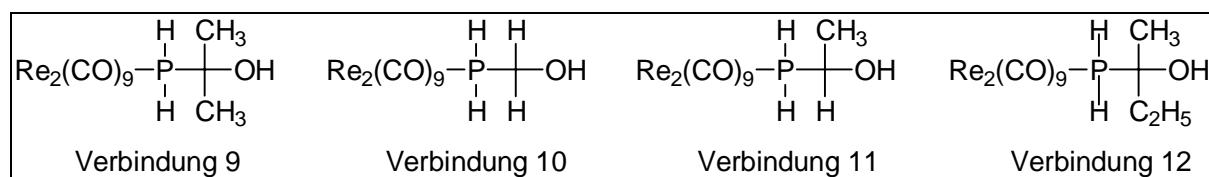


Abbildung 2.5: Produkte der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ mit den org. Carbonylverbindungen

Die beobachtete ungewöhnliche heterogene Reaktion beginnt mit einer Deprotonierung des Phosphanliganden an der Kieselgeloberfläche. Das entstehende Phosphidanion reagiert dann mit dem Kohlenstoffatom der organischen Carbonylgruppe nach dem Muster einer nucleophilen Additionsreaktion an einem Carbonyl ab. Der Umfang dieser Umsetzung wird durch eine Reprotonierung durch beispielsweise vorhandene Feuchtigkeitsspuren in den verwendeten Lösemitteln eingeschränkt. Der Vorschlag zum Mechanismus der Reaktion ist in Abb. 2.6 angeführt.

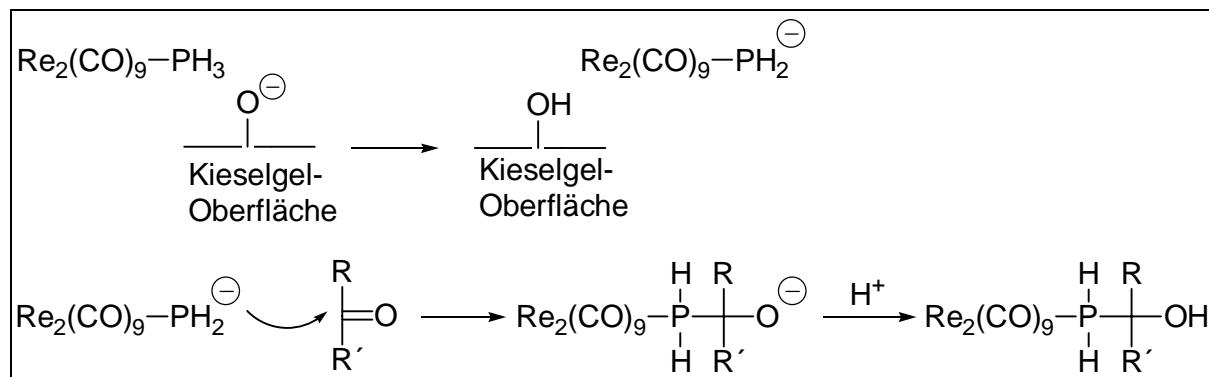


Abbildung 2.6: Mechanismus der Bildung eines α -Hydroxyphosphanliganden

Nach Literaturrecherchen werden in einem US-Patent [70] analoge Verbindungen für die Komplexe $M(CO)_5PH_3$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Aceton beschrieben. Dort erfolgt die Darstellung aber direkt (ohne Gegenwart von Kieselgel) durch gezielte Deprotonierung der Komplexe durch Zusatz von NaOH.

Verbindung **9** zeigt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett von Heptetts bei -41.0 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 339.9 Hz für die $^1J_{PH}$ -Kopplung und 14 Hz für die $^3J_{PH}$ -Kopplung. Diese Größen der Kopplungskonstanten finden sich auch im 1H -NMR-Spektrum wieder: Die einzelnen Protonen der Methylgruppen spalten zu einem Dublett bei 1.67 ppm mit $^3J_{PH} = 14.8$ Hz auf, die Protonen des Phosphoratoms zu einem Dublett bei 5.05 ppm mit einer $^1J_{PH}$ -Kopplung von 339.6 Hz. Im gleichen Bereich werden auch die Kopplungskonstanten für den bekannten Chromkomplex $Cr(CO)_5PH_2C(CH_3)_2OH$ gefunden [70]: Für seine P-H Kopplung wurden Werte von 318.5 Hz für die Protonen am Phosphoratom gefunden und die Methylprotonen zeigen ebenfalls eine Kopplung von 14 Hz. Ein Resonanzsignal für das Proton der OH-Gruppe konnte bei den Substanzen **9 - 12** in keinem Fall beobachtet werden, der Grund liegt in dem schnellen H-D-Austausch mit den üblichen deuterierten Lösemitteln für die NMR-Spektroskopie. Die Lagen der ν_{CO} -Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Verbindungen **9 - 12** zeigen aufgrund der Ähnlichkeit der Substituenten keine ausgeprägten Unterschiede untereinander. Auch im Vergleich zu $Re_2(CO)_9(\text{äq}-PH_3)$ **1** sind keine großen Unterschiede festzustellen, so daß sich eine weitere Diskussion solcher Daten erübriggt (Meßdaten in Kap. 3.4.1, Tabelle 3.9).

Für die Verbindung **10** wird eine chemische Verschiebung im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von -98.1 ppm mit einer Aufspaltung zum Triplett und einer $^1J_{PH}$ -Kopplung = 347.7 Hz gemessen. Die Methylenprotonen erscheinen im 1H -NMR-Spektrum als Dublett von Triplets mit einer chemischen Verschiebung von 2.05 ppm. Dabei findet sich eine $^2J_{PH}$ -Kopplung von 7.6 Hz sowie eine $^3J_{HH}$ -Kopplung von 6.8 Hz. Die $^2J_{PH}$ -Kopplung wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht aufgelöst. Ebenfalls als Dublett von Triplets erscheinen die Phosphidoprotonen bei 4.76 ppm. Die $^1J_{PH}$ -Kopplung beträgt 346.5 Hz, für die $^3J_{HH}$ -Kopplung wird ebenfalls 6.8 Hz gemessen. Der Wert für die $^2J_{PH}$ -Kopplung stimmt mit Werten für geminale P-C-H Kopplungen in verschiedenen Verbindungen überein, die im Bereich von 2 bis 20 Hz gefunden werden [71]. Von Verbindung **11** liegt nur ein entkoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum vor, das Resonanzsignal findet sich als Singulett bei -62.6 ppm. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts: Eins im Bereich von $1.1 - 1.8$ ppm, das andere Multiplett im Bereich $3.7 - 5.5$ ppm. Für das erste Multiplett sind das Proton an der substituierten Methylengruppe sowie die der Methylgruppe verantwortlich. Diese koppeln sowohl

untereinander als auch mit dem Phosphoratom sowie den Protonen an dem Phosphoratom. Bei diesen Phosphidoprotonen handelt es sich zusätzlich noch um diastereotope Protonen, die durch die unterschiedliche Substitution an dem dem Phosphor benachbarten Kohlenstoff hervorgerufen werden und die im Bezug auf ihre Lage im NMR-Spektrum nicht äquivalent sind. Aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen NMR-aktiven Kerne und Kopplungen gelang die Zuordnung von Kopplungskonstanten nicht. Ähnliches gilt für die Protonen am Phosphoratom. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **12** findet sich ein Dublett von Triplets bei -47.6 ppm mit den Kopplungskonstanten von 340.2 Hz für die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung und 12.6 Hz für die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung. Theoretisch sollte hier ein komplizierteres Aufspaltungsmuster vorliegen, da es sich auch hier bei den Protonen des Phosphors um diastereotope Wasserstoffatome handelt. Da der Unterschied zwischen einer Methyl- und einer Ethylgruppe aber nicht besonders groß zu sein scheint, dürfte auch der Unterschied zwischen den Protonen des Phosphors nicht so groß sein, um das Erscheinungsbild des Spektrums wesentlich zu beeinflussen. Eine weitere Aufspaltung durch die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung ist im Spektrum nicht zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** erscheint bei 1.08 ppm das Resonanzsignal der Methylgruppe des Ethylrestes als Triplet, hervorgerufen durch eine $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.5 Hz. Die Methylengruppe des Ethylrestes erscheint als Multiplett zwischen 1.8 und 2.0 ppm. Für die einzelne Methylgruppe wird ein Dublett bei 1.60 ppm erhalten, die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung hat einen Wert von 15.4 Hz. Für die Protonen am Phosphor wird schließlich ein Dublett bei 5.00 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 340.3 Hz gefunden. Vergleicht man die spektroskopischen Daten dieser vier Verbindungen, stellt man eine gute Übereinstimmung der Größen der gemessenen Kopplungen untereinander fest. Auch der Verlauf der gemessenen Werte für die chemischen Verschiebungen der Substanzen **9**, **10** und **11**, bei denen als Substituenten bei **9** zwei Methylgruppen, bei **10** zwei Protonen und bei **11** eine Methylgruppe und ein Proton vorliegen, nähert sich einem linearen Verlauf (Abb. 2.7).

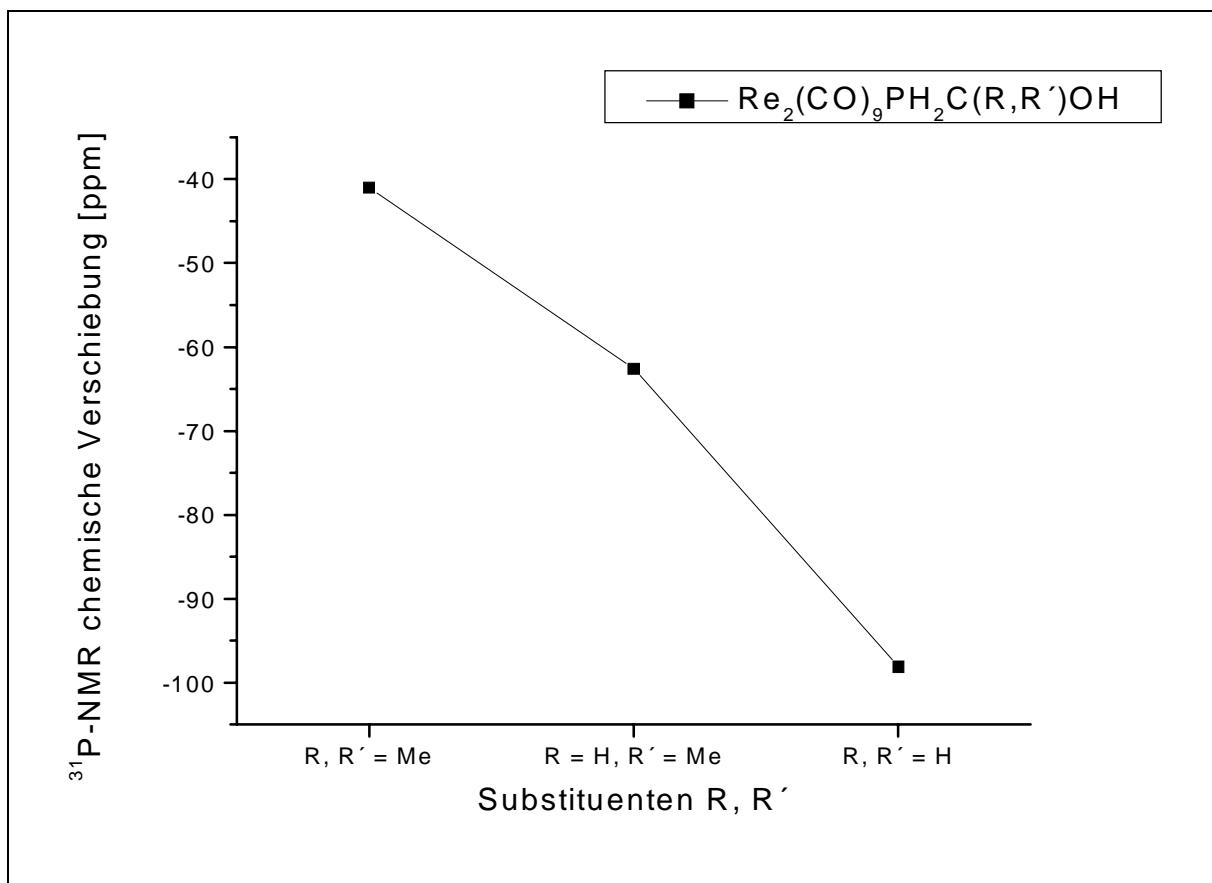


Abbildung 2.7: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von den Substituenten R, R'

Solche beschriebenen Substanzen sind von Interesse, da sie durch thermische Zersetzung zum Aufbringen von metallischen Schichten auf feste Substrate [70] dienen können. Darüber hinaus würde ein Entfernen von derartigen Phosphanliganden aus der Koordinationssphäre des Metalls durch Behandeln mit erhöhtem CO-Druck [72] die Synthese von freien α -Hydroxyphosphanen ermöglichen. Chirale Hydroxyphosphane sind als Liganden für die asymmetrische Homogenkatalyse von Interesse [73]. Schließlich würden Hydroxyphosphonium Salze, die aus derartigen Phosphanen zu gewinnen sind, eine Verwendung als Substanzen zur Untersuchung mechanistischer Aspekte der Wittig-Reaktion bzw. als Substanzen mit synthetischem Nutzen eine Anwendung erlauben [74].

2.3.2 Monometallierung von PH_3 -Liganden in 1 zu $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{MCp}(\text{CO})_2)$ ($\text{M} = \text{Fe}$ 13, Ru 14) und $\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ 15

Die in Kap. 2.1 erwähnten trifunktionellen Verbindungen $\text{M}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) sollten eine starke Tendenz zur Bildung von heterometallischen Clustern zeigen, wenn sie selektiv mit DBU zu deprotonieren wären, so daß eine selektive Umsetzung der Anionen mit

ClAuPPh_3 zustande kommt. Nach dem Studium von Krampe ist eine solche wünschenswerte stufenweise Produktbildung zur Erweiterung der Re_2 -Aggregate nicht erreichbar. Seine Versuche ergaben keine Isolierbarkeit von Zwischenprodukten. Letztlich bildet sich stets der thermodynamisch stabilste Clusterkomplex $\text{Re}_2(\mu_5\text{-P}(\text{AuPPh}_3)_3)(\text{CO})_8$ [48]. Ältere Experimente von W.A. Herrmann et al. zur Deprotonierung von $\text{MnCp}^*(\text{CO})_2\text{PH}_3$ mit KH ergaben ein Anion, welches sich mit $\text{IFeCp}(\text{CO})_2$ zu $\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ umsetzt [75]. Daraus ergaben sich erste Hinweise, daß solche Deprotonierungen auch selektiv erfolgen können. Meine Auswahl für die Metallierungsexperimente von **1** fiel zum einen auf Eisen, weil Versuche mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ für solche Zwecke erfolgreich waren. In Analogie bot sich für meine Untersuchungen auch das $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ mit dem höheren Homologen Ruthenium an. Außerdem waren solche Experimente reizvoll, weil Ruthenium ein katalytisch aktives Metall ist.

Im einzelnen wurde $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** mit $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$) umgesetzt. Daneben wurde das Umsetzungsverhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **4** und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ in THF-Lösung untersucht. Zur angeführten Metallierung wurden die entsprechenden Phosphankomplexe in THF gelöst und mit einem Äquivalent des Reaktanden $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ vereinigt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf -60°C wurde zur selektiven Deprotonierung ein Äquivalent DBU zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 Stunden gerührt. Nach einer dickschichtchromatographischen Produkttrennung ergaben sich die monometallierten Titelverbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **13**, Ru **14**) sowie $\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ **15** als gelbe Substanzen in Ausbeuten um 85 % (Dirheniumedukte) und 68.4 % für die Molybdänverbinding. Die Reaktion ist schematisch in Abb. 2.8 dargestellt. Erwähnenswert für die Produktbildung von **13** ist das Nebenprodukt $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)\text{CH}_2\text{OH})$ **16**, welches in Spuren in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Seine Entstehung resultierte aus geringen Verunreinigungen von **1** mit $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ **10**.

Für $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** erfolgt die Reaktion nach einem analogen Muster. Sowohl von **13** als auch von **14** konnten Einkristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

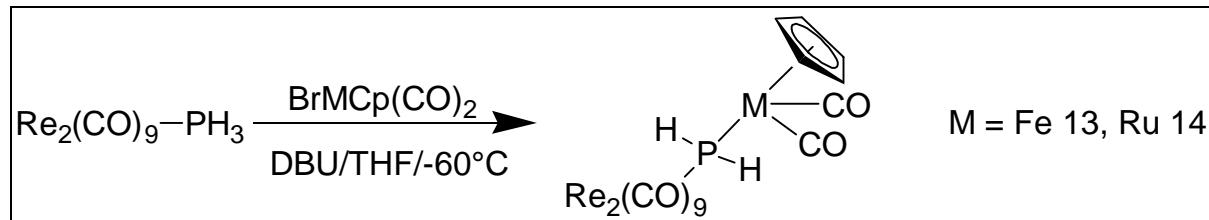


Abbildung 2.8: Metallierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** mit DBU und $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$

Bei analoger Verfahrensweise scheiterte die versuchte Metallierung von **4**. Auf der Chromatographieplatte ergab sich eine ausgeprägte Braunsteinbildung für das angestrebte Dimanganderivat. Ein möglicher Auslöser für den Zerfall würde eine Redoxreaktion des Paars Mn(0) / Fe(II) sein. Sie scheint unter Inertgasbedingungen schon bei der Zugabe der Reaktionspartner einzusetzen, wobei radikalische Spezies einen autokatalytischen Zerfall begünstigen würden. Diese Argumentation ist schlüssig, weil nach dem Aufbringen der Produkte in Gegenwart von Luftsauerstoff keine breite Verteilung der oxidierten Produkte über die Chromatographieplatte auftrat.

$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2(\text{FeCp}(\text{CO})_2))$ **13** zeigt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum für den monometallierten Phosphor mit den beiden Protonen das zu erwartende Triplet mit einer chemischen Verschiebung von -181.5 ppm und einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 297 Hz. Durch die Metallierung mit dem Eisenfragment $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ erfolgt also gegenüber dem PH_3 -Liganden eine Verschiebung der Lage des Resonanzsignals um 4.5 ppm zu höherem Feld. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale: Ein Dublett bei 3.27 ppm mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 297 Hz für die Protonen des Phosphoratoms sowie ein Dublett bei 5.08 ppm, das durch eine $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung mit 1.9 Hz aufgespalten ist und den Cp-Protonen zugeordnet wird. Diese Kopplung wird auch von Herrmann in dem Komplex $\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ mit der fast identischen Kopplung von 1.8 Hz gefunden [75]. Wird statt mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ mit $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ metalliert, so verschiebt sich die Lage des Resonanzsignals des Phosphors in der entstehenden Verbindung **14** im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu -218.7 ppm, d.h. um 41.7 ppm zu höherem Feld. Es handelt sich dabei um ein Triplet mit einer Kopplung von 306 Hz ($^1\text{J}_{\text{PH}}$). Diese Kopplung wird auch im ^1H -NMR-Spektrum gefunden, in dem die Phosphidoprotonen zu einem Dublett bei 3.26 ppm mit dieser Kopplung aufgespalten sind. Die Cp-Protonen erscheinen in diesem Fall nur als Singulett bei 5.51 ppm. Die Aufspaltung aufgrund einer $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung wie bei **13** konnte hier nicht beobachtet werden. Die nur als Nebenprodukt erhaltene und NMR-spektroskopisch charakterisierte Verbindung **16** zeigt große Ähnlichkeit mit **13** im Vergleich der NMR-Daten. Für den zweifach substituierten Phosphor mit einem verbliebenen Proton findet sich bei -101.2 ppm im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 294 Hz. Auch hier wird das Signal durch die Metallierung gegenüber der Ausgangsverbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ **10** hochfeldverschoben, und zwar um 3.1 ppm, also in durchaus vergleichbarem Umfang. Im ^1H -NMR-Spektrum liegt eine kompliziertere Aufspaltung vor. Da es sich bei den beiden Protonen der Methylengruppe um diastereotope Protonen handelt, zeigen sie sich in Form von Multipletts bei 1.98 ppm und 2.42 ppm, bewirkt durch die Kopplung untereinander, mit dem

Phosphor sowie dem Phosphidoproton, Aussagen zu Kopplungskonstanten erlauben die erhaltenen Meßdaten nicht. Das Proton am Phosphor erscheint im Spektrum als Dublett von Doppeldubletts bei 4.0 ppm. Dabei wird eine $^1J_{PH}$ -Kopplung von ebenfalls 294 Hz gefunden, ausserdem weist die Signalgruppe zwei Kopplungen in der Größe von 7.8 Hz und 2.3 Hz auf, die sich nicht ohne weiteres zuordnen lassen. Für die Cp-Protonen findet sich hier wieder ein Dublett bei 5.14 ppm mit einer $^3J_{PH}$ -Kopplung von 1.5 Hz. Durch Vergleich der Daten von **13**, **14** und **16** stellt man fest, daß gegenüber dem jeweiligen Edukt bei der Metallierung des Phosphanliganden eine Hochfeldverschiebung, dessen Höhe abhängig vom Metall ist, stattfindet. Die Größe der Kopplungskonstante der $^1J_{PH}$ -Kopplung zeigt ebenfalls einen charakteristischen Verlauf, sie wird bei erfolgter Metallierung um ca. 50 – 60 Hz kleiner, dieser Betrag wird auch für den Komplex in [75] gefunden. Möglicherweise verhindert eine vorhandene Dynamik innerhalb der Cp-Ringe, die im Zeitrahmen der NMR-Spektroskopie nicht bei allen Substanzen aufgelöst wird, die Beobachtung der Kopplung der Cp-Protonen mit dem Phosphor. Der Vorschlag, daß terminale Phosphane zu einer meßbaren Phosphor – Wasserstoffkopplung mit den Cp-Protonen führen, verbrückende Phosphane dies jedoch nicht tun [76], führt bei diesen und anderen im Zuge dieser Arbeit dargestellten Verbindungen (siehe 2.3.3, 2.3.4, 2.4.1, 2.4.2 und 2.4.4) nicht zum Erfolg.

Die Metallierung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ führte zur entsprechenden Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-}\text{PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ **15**. Diese Verbindung zeigt im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls ein Triplet bei –154.3 ppm ($^1J_{PH} = 273.1$ Hz). Dies ist im Vergleich zum Edukt eine Verschiebung der Lage des Signals um 4 ppm zu tieferem Feld, d.h. gegenüber den Rheniumphosphankomplexen in die andere Richtung der Skala der chemischen Verschiebung. Die Größe der $^1J_{PH}$ -Kopplung nimmt aber im gleichen Umfang, nämlich um 49.6 Hz ab. Die Phosphidoprotonen ergeben im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei 2.8 ppm mit einer Kopplung von 271 Hz. Für die Cp-Protonen wird hier wieder ein Dublett beobachtet, dessen chemische Verschiebung 5.01 ppm beträgt und mit einer $^3J_{PH}$ -Kopplung von 1.7 Hz aufgespalten ist. Die Größe der Kopplung ist also vergleichbar mit denen in Verbindung **13** und **16**.

Molekülstrukturen von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{MCp}(\text{CO})_2)$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **13**, Ru **14**)

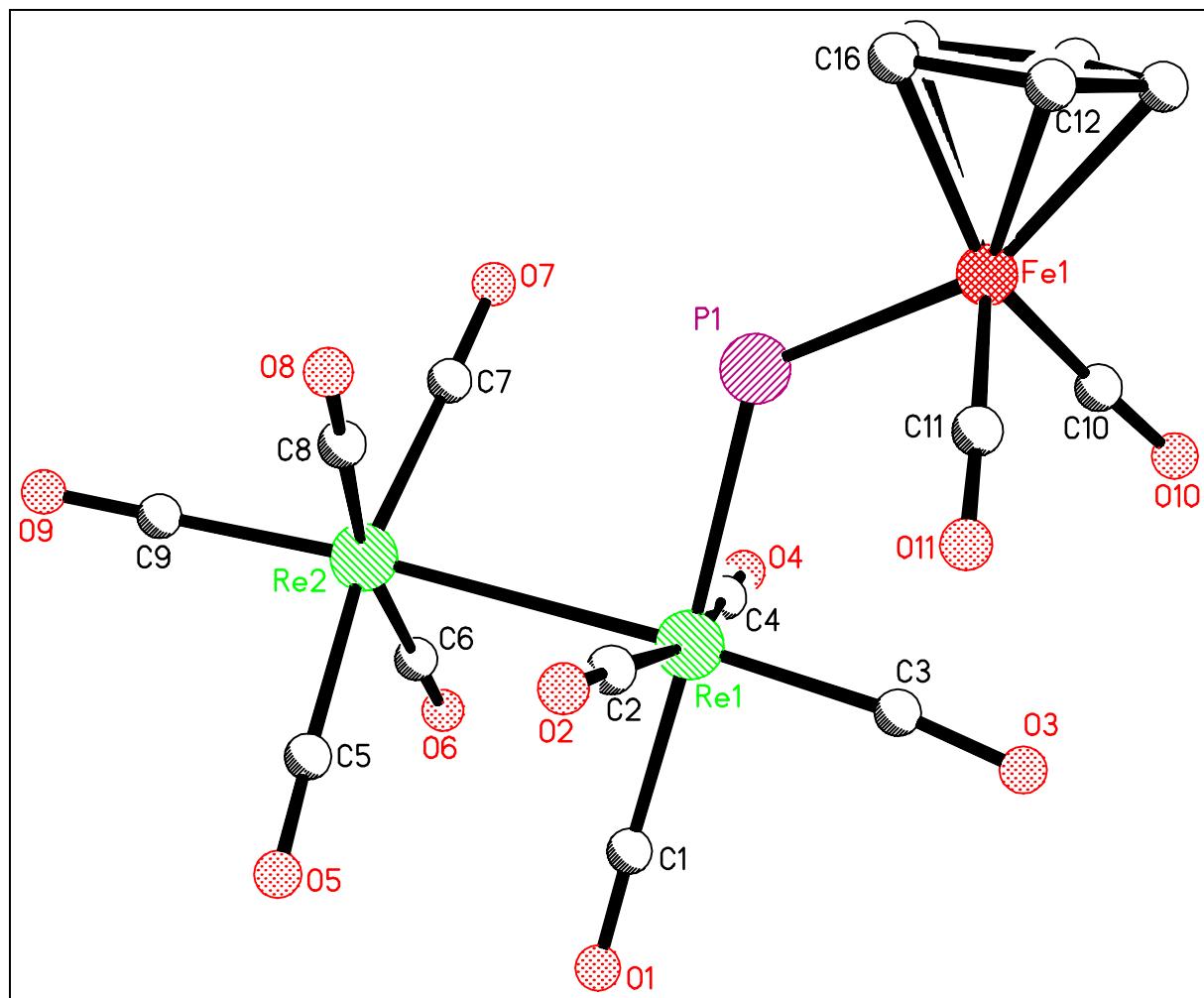
Die Strukturen der Titelverbindungen **13** und **14** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt, für die Kristalle aus CH_2Cl_2 und n-Pantan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei 5°C erhalten wurden. In Abb. 2.9 ist stellvertretend für diesen Strukturtyp das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ **13** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Beide Clusterkomplexe kristallisierten im monoklinen Kristallsystem und realisierten die Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$. Sie weisen je Elementarzelle vier Formeleinheiten auf. Die Gitterparameter ergeben sich für die Verbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{MCp}(\text{CO})_2)$ wie folgt: $\text{M} = \text{Fe}$: $a = 8.711(3) \text{ \AA}$, $b = 12.807(3) \text{ \AA}$, $c = 19.426(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.95(2)^\circ$; $\text{M} = \text{Ru}$: $a = 8.773(2) \text{ \AA}$, $b = 12.724(2) \text{ \AA}$, $c = 19.760(7) \text{ \AA}$, $\beta = 99.48(2)^\circ$. Die Messungen erfolgten jeweils bei $203(2) \text{ K}$.

Die Molekülstruktur der Titelverbindungen leitet sich von der des Dirheniumdecacarbonyls ab [77], es liegt wie dort eine gestaffelte Konformation der äquatorialen Carbonylliganden vor. Einer der äquatorialen Carbonylliganden ist gegen den $\text{PH}_2\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Liganden ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) substituiert. Der Phosphor ist dabei fast tetraedrisch koordiniert (Re1-P1-M1 Winkel für $\text{M} = \text{Fe}$ $125.70(12)^\circ$, für $\text{M} = \text{Ru}$ $125.79(9)^\circ$). Die Phosphidoprotonen konnten nicht lokalisiert werden. Ihre Anwesenheit ergibt sich aber zwingend aus dem beschrittenen Syntheseweg sowie den gemessenen spektroskopischen Daten der protonengekoppelten ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren.

Die Bindungslängen der Re-Re Bindungen sind mit $3.0621(7) \text{ \AA}$ für $\text{M} = \text{Fe}$ und $3.0608(5) \text{ \AA}$ für $\text{M} = \text{Ru}$ gegenüber dem Wert von $3.0413(11) \text{ \AA}$ in $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ etwas aufgeweitet. Die Re-P Bindungen sind für beide Verbindungen mit $2.488(3) \text{ \AA}$ für $\text{M} = \text{Fe}$ und $2.487(2) \text{ \AA}$ für $\text{M} = \text{Ru}$ gleich lang. Im Vergleich zu dem ebenfalls äquatorial substituierten $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PPh}_2)$ mit einer Re-P Bindungslänge von $2.440(7) \text{ \AA}$ [67] ist der Wert etwas größer. Die P-M Bindung ist für $\text{M} = \text{Fe}$ $2.268(3) \text{ \AA}$ lang, für $\text{M} = \text{Ru}$ beträgt die Länge $2.370(2) \text{ \AA}$. Für die Verbindung $\text{MnCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ wird ein Wert für die Fe-P Bindungslänge von $2.291(2) \text{ \AA}$ gefunden [75]. Der Wert für die Ru-P Bindung liegt im Bereich typischer Bindungslängen [78].

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslänge [Å] | M = Fe | M = Ru |
|--------------------|------------|-----------|
| Re1 – Re2 | 3.0621(7) | 3.0608(5) |
| Re1 – P1 | 2.488(3) | 2.487(2) |
| P1 – M1 | 2.268(3) | 2.370(2) |
| M1 - Cp | 1.730(10) | 1.906(8) |
| Bindungswinkel [°] | M = Fe | M = Ru |
| P1 – Re1 – Re2 | 91.28(7) | 91.67(5) |
| M1 – P1 – Re1 | 125.70(12) | 125.79(9) |
| O3 – C3 – Re1 | 173.4(11) | 177.7(8) |

**Abbildung 2.9: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$**

Weitere Versuche $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** mit anderen Metallfragmenten wie $\text{ICo}(\text{CO})_4$, INiCpCO , $\text{ClMoCp}(\text{CO})_3$ und $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ nach dieser Methode zu metallieren, scheiterten.

2.3.3 Monometallierung von terminalen PH_2Cy -Liganden in $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** zu $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **17**, Ru **18**)

Nach der Synthese der in 2.3.2 beschriebenen Substanzen sollte geprüft werden, ob sich auch die PH-funktionellen Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** und $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PHCy}_2)$ **3** für eine derartige Metallierung eignen. Zu diesem Zweck wurden die Komplexe **2** und **3** analog umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß nur der Komplex **2** für derartige Metallierungen zugänglich ist. Der Reaktionsablauf ist in Abb. 2.10 gezeigt. Die Produktkristalle von **18** erlaubten die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

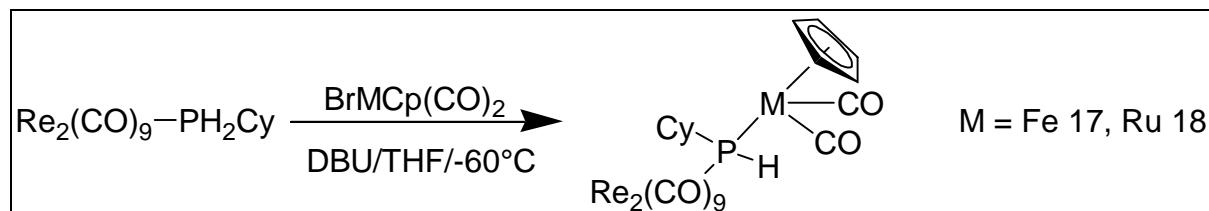


Abbildung 2.10: Metallierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** mit DBU und $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$

Die Reaktivität von **2** gegenüber einer Metallierung mit Eisen und seinem höheren Homologen Ruthenium zeigt Unterschiede. Bei der Reaktion mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ entsteht **17** in 86.5 % Ausbeute, entsprechend derjenigen von **1** zu 83.2 %. Als Nebenprodukt wird nur 2.5 % nicht umgesetztes Edukt **2** gefunden. Wird dagegen $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ eingesetzt, entsteht **18** nur noch in einer Ausbeute von 43.8 % und es wird 41.6 % $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ als weiteres Produkt gefunden. Letzterer Verbindungstyp wird auch durch Deprotonierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ mit PhLi und Röhren ohne Gegenwart eines Abfangreagens als $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PH}_2)(\text{CO})_8$ beobachtet [48]. Die geringere Reaktivität von $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ begünstigt offensichtlich eine solche Nebenproduktbildung. Die intramolekulare Bildung der HP-Verbindung ist folglich gleich schnell wie die intermolekulare Bildung des gewünschten Produktes **18**. Die Trends in den gemessenen NMR-spektroskopischen Daten, die sich bei beiden Metallierungen der PH_3 -Liganden abzeichnen, werden auch beim Wechsel zum PH_2Cy -Liganden gefunden. Betrachtet man $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))$ **17**, so erscheint die Phosphidogruppierung im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Dublett bei -76.3 ppm, wobei die Größe der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung 293 Hz beträgt. Gegenüber dem Edukt verschiebt sich die Lage des NMR-Signals also um 4.7 ppm zu höherem Feld. Dies stimmt sehr gut mit

dem Wert von 4.5 ppm überein, der bei **13** vorliegt. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich drei Signale: Die Cyclohexylprotonen erscheinen als Multiplett im Bereich von 1.2 – 2.3 ppm, das am Phosphor gebundene Proton ergibt ein Resonanzsignal bei 4.12 ppm, das zu einem Dublett mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 294 Hz aufspaltet und die Cp-Protonen ergeben ein Singulett bei 5.21 Hz. Die zu erwartende $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung des Phosphidoprotons wird im Spektrum nicht aufgelöst. Für **18** ergibt sich ein ähnliches Bild. Das Resonanzsignal des Phosphors erscheint als Dublett bei –99.8 ppm mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 301.8 Hz. Hier beträgt die Differenz zum Signal des Eduktes nur noch 28.2 ppm Hochfeldverschiebung, im Gegensatz zu dem Wert von 41.7 ppm im Fall von **14**. Die Abnahme der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten um ca. 50 Hz wie bei den Verbindungen **13** und **14** findet sich auch hier wieder. Die Lage der Cyclohexylprotonen in **18** stimmt mit denen in **17** überein. Für das Phosphidoproton ergibt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein Doppeldublett mit einer chemischen Verschiebung von 4.33 ppm. Die Kopplungen werden zu 299.4 Hz für die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung und 1.2 Hz für die $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung, die im Spektrum von **17** nicht aufgelöst war, gefunden. Das Resonanzsignal der Cp-Protonen erscheint bei 5.62 ppm als Singulett.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{RuCp}(\text{CO})_2))$ **18**

Die Titelverbindung kristallisierte aus CH_2Cl_2 -Lösung in Gegenwart von n-Pantan bei 5°C nach dem Prinzip der Dampfdruckausgleichsmethode. Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls ergab eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe C2/c mit $Z = 8$. Folgende Gitterparameter wurden gefunden: $a = 20.198(2)$ Å, $b = 10.231(1)$ Å, $c = 26.638(2)$ Å, $\beta = 98.70(1)^\circ$. Die Messung erfolgte bei 293(2) K. Den Molekülaufbau veranschaulicht Abb. 2.11. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2.2 angegeben.

Die Molekülstruktur leitet sich vom Dirheniumdecacarbonyl [77] ab, wobei ein äquatorialer Carbonylligand gegen den PCyRuCp(CO)₂-Liganden ausgetauscht ist (Winkel Re2-Re1-P1 94.23(4)°). Der Phosphor in diesem Liganden ist fast tetraedrisch konfiguriert, wobei für die Winkel Re1-P1-Ru1 bzw. Re1-P1-C31 Werte von 119.62(8)° bzw. 111.7(2)° gefunden werden. Der Winkel Ru1-P1-C31 beträgt 112.8(2)°. Das Phosphidoproton konnte nicht lokalisiert werden, seine Anwesenheit ergibt sich aus dem Syntheseweg und den NMR-Daten. Die Länge der Re1-Re2 Bindung beträgt 3.0687(5) Å. Sie ist also im Vergleich mit der von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 3.0413(11) Å [77] etwas aufgeweitet. Für den Re1-P1 Abstand wird ein Wert von 2.5250(17) Å beobachtet, d.h. gegenüber 2.487(2) Å in $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{RuCp}(\text{CO})_2)$ **14** bzw. 2.440(7) Å [67] für $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PPh}_2)$ ebenfalls eine Vergrößerung der

Bindungslänge. Der Abstand Ru1-P1 wird zu $2.4103(17)$ Å gemessen, im Vergleich dazu wird in **14** ein Wert von $2.370(2)$ Å gefunden.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| Re1 – Re2 | 3.0687(5) | P1 – Re1 – Re2 | 94.23(4) |
| Re1 – P1 | 2.5250(17) | Ru1 – P1 – Re1 | 119.62(8) |
| P1 – Ru1 | 2.4103(17) | Re1 – P1 – C31 | 111.7(2) |
| Ru1 - Cp | 1.917(5) | Ru1 – P1 – C31 | 112.8(2) |
| | | Re1 – C1 – O1 | 174.9(8) |

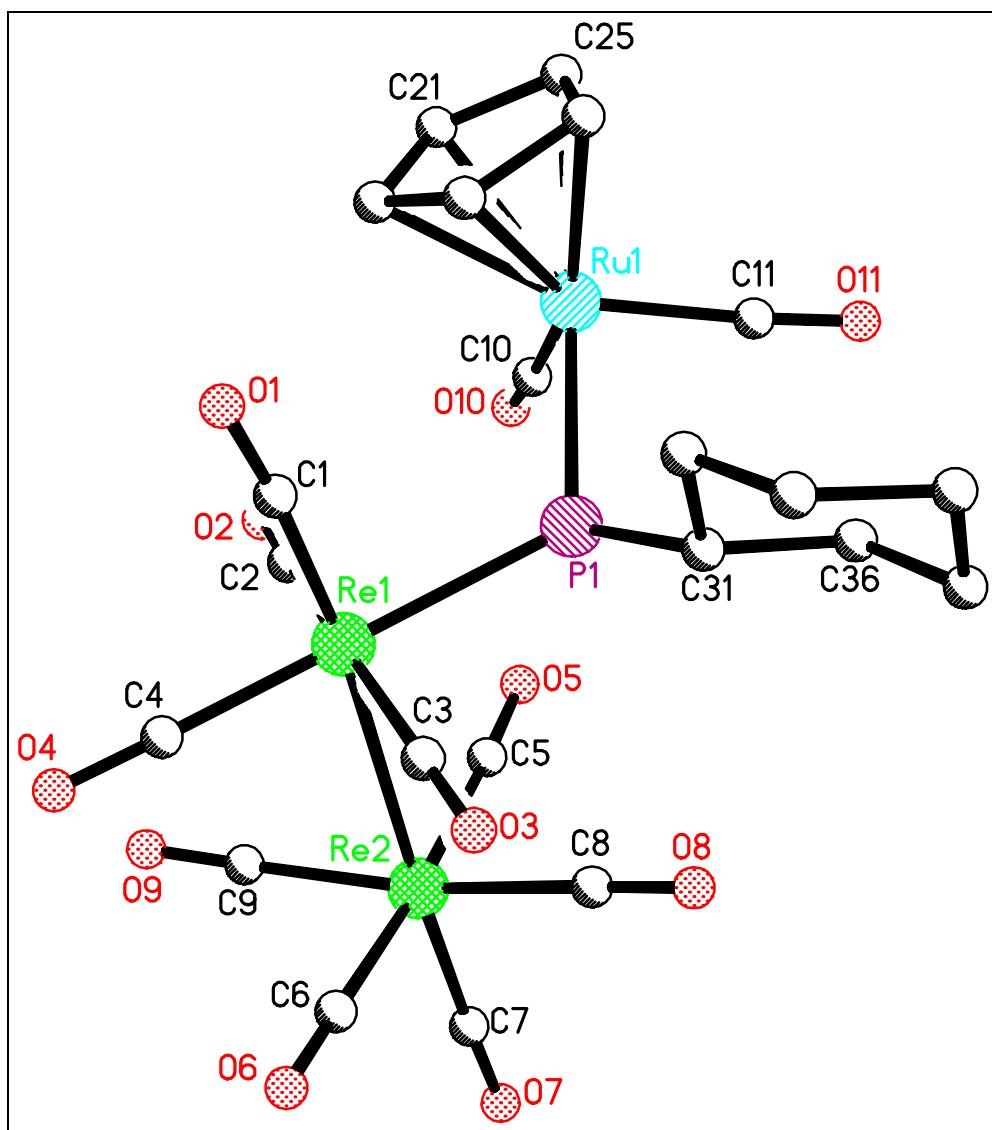


Abbildung 2.11: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{RuCp}(\text{CO}))_2)$

2.3.4 Dimetallierung terminaler PH₃-Liganden in Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1** zu Re₂(CO)₉(μ₃-PH(FeCp(CO)₂)₂) **19** und Re₂(CO)₉(μ₃-PH(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO)) **20**

Aufgrund der in 2.3.2 und 2.3.3 gemachten Erfahrungen mit der Monometallierung PH-acider Liganden war es nun von Interesse auszuloten, ob eine weitere stöchiometrische Metallierung anhand des bisherigen Verfahrens erreichbar ist. Naheliegenderweise wurden dafür Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1** und Re₂(CO)₉(äq-PH₂Cy) **2** herangezogen. Diese wurden in der bekannten Weise mit DBU und BrMCp(CO)₂ umgesetzt. Dabei erfolgte die Zugabe der Base sowie des Metallierungsreagenz in Stoffmengen von zwei bzw. drei Äquivalenten, bezogen auf die Stoffmenge von **1** und **2**. Die unternommenen Experimente ergaben, daß bei Verwendung von **2** als Edukt weder bei zwei noch bei drei Äquivalenten Base und BrFeCp(CO)₂ eine mehrfache Metallierung bei dem primären Phosphan eintrat. Überraschenderweise blieb die Reaktion auf der Stufe der Monometallierung stehen. Nach meinem Dafürhalten dürfte die Ursache eine sterische Hinderung am Phosphor sein. Deshalb wurde auf derartige Versuche bei **2** mit der rutheniumanalogen Verbindung verzichtet. Dagegen konnte bei Verwendung von **1** mit drei Äquivalenten DBU / BrFeCp(CO)₂ die gewünschte zweifache Metallierung beobachtet werden. Allerdings lagen nach Aufarbeitung der Reaktionslösung zwei dimetallierte Produkte Re₂(CO)₉(μ₃-PH(FeCp(CO)₂)₂) **19** in 50.8 % und Re₂(CO)₉(μ₃-PH(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO)) **20** in 17.7 % Ausbeute vor. Wurde diese Reaktion mit dem naheliegenderen Molverhältnis von zwei Äquivalenten Base / Metallierungsreagenz vorgenommen, entstanden die Verbindungen **19** und **20** zwar ebenfalls, aber **19** war durch die monometallierte Spezies **13** verunreinigt. Durch getrennte Experimente fanden sich leider keine Reaktionsbedingungen, welche selektiv nur zu einem dieser Produkte führten. Der Reaktionsablauf zur Bildung von **19** und **20** ist in Abb. 2.12 skizziert. Kristalle von **20** erlaubten eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zur Bestimmung der Molekülstruktur.

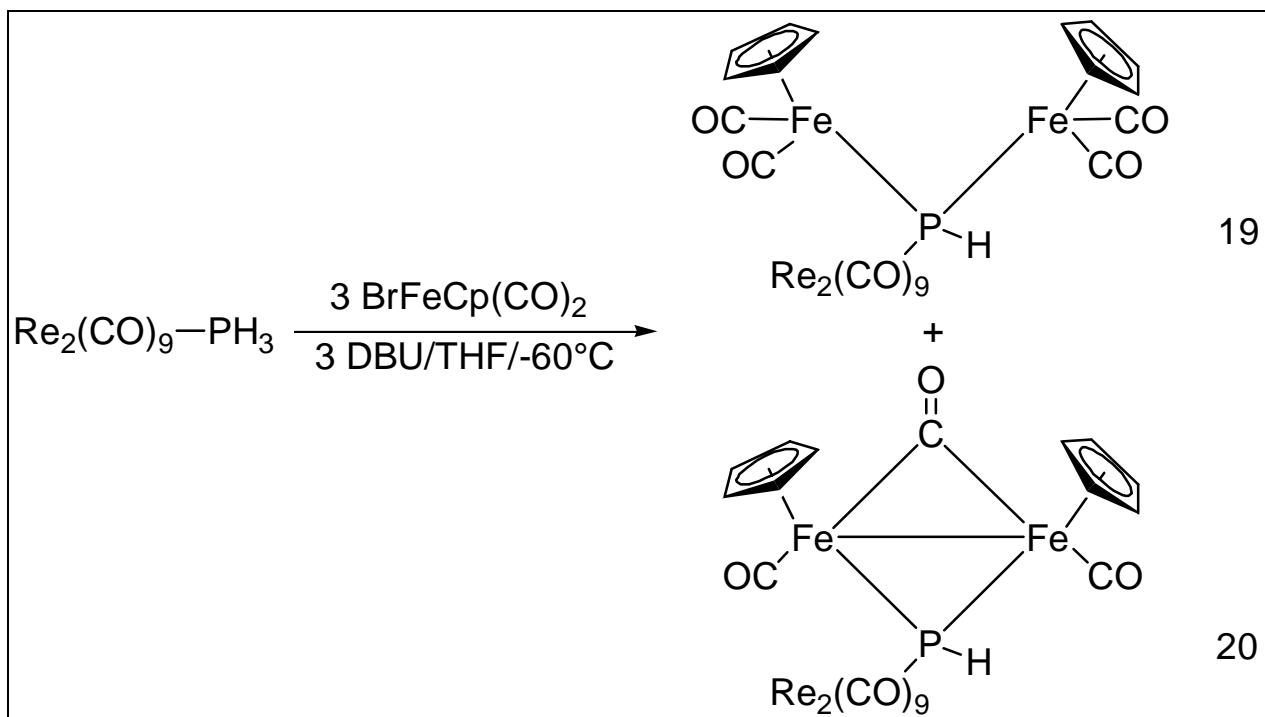


Abbildung 2.12: Bildung von 19 und 20

Die Verbindung **19** entsteht durch stufenweise Deprotonierung des Phosphanliganden und nucleophile Substitution des Halogens in dem Metallfragment unter Ausbildung der Phosphor-Metall Bindung. Die Umwandlung von **19** in **20** wird später behandelt. Die skizzierte Orientierung der Cp-Liganden als cis-ständige Liganden wurde durch das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von **20** bestätigt. Demgegenüber sind die beiden Cp-Liganden in $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ im Festkörper trans-ständig [79]. In der Strukturabbildung 2.13 ist die große Nähe des Eisen-Fragments zum $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ -Fragment zu erkennen. Dadurch sollte die cis-Orientierung der Cp-Ringe begünstigt werden. Außer den dimetallierten Verbindungen lag als Nebenprodukt $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ vor. Letzteres weist auf eine Nebenreaktion des Dirheniumanions unter Elektronenübertragung auf das $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ hin. Eine Dimetallierung konnte bei Verwendung von $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ nicht festgestellt werden. Demnach sind die nucleophilen Eigenschaften der anionischen monometallierten Spezies **14** zu schwach, um Bromid aus $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ zu verdrängen.

Der Strukturvorschlag von **19** in Abbildung 2.12 verdeutlicht, daß sich die beiden Verbindungen **19** und **20** durch eine zusätzliche Eisen-Eisen Bindung unterscheiden. Diese Metall-Metall Bindung wird durch einen CO-Brückenliganden überspannt. **19** und **20** unterscheiden sich durch den Wegfall eines CO-Liganden in **20**. Die Forderung zum Vorhandensein dieser Bindung in **20** entspricht der EAN-Regel. Sie spiegelt sich wieder in den NMR-Signalen für den Phosphor in jeder der beiden betrachteten Verbindungen. Im

protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** liegt ein Dublett bei -126.1 ppm mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 249 Hz vor. Sie findet sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder. Das Phosphidoproton in **19** zeigt ein Dublett mit dieser Kopplungskonstanten bei dem δ -Wert von 4.23 ppm. Die zugehörigen Cp-Protonen liegen als Singulett bei 5.03 ppm vor. Dagegen ist in **20** das ^{31}P -Signal ein Dublett bei 187.8 ppm mit einer kleineren $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 234 Hz. Das Resonanzsignal des Phosphidoprotons ergibt im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls ein Dublett, welches aber jetzt bei 8.34 ppm mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 234 Hz zu finden ist. Für die Cp-Protonen wird ebenfalls ein Singulett erhalten, es liegt bei 4.89 ppm. Die beobachtete Differenz in den Lagen der beiden Phosphorsignale von 314.7 ppm ergibt sich durch die typische Tatsache, daß der Phosphor einmal im Fall von **20** eine Metall-Metall Bindung direkt verbrückt und bei **19** ohne diese Bindungseigenschaft vorliegt. Analoge Zusammenhänge sind zwischen den Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ mit Phosphidobrücke und Metall-Metall Bindung einerseits und $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy})_2(\text{CO})_8$ ohne Metall-Metall Bindung dokumentiert. Solche Phosphorsignale differieren um 207.8 ppm [67].

Der frühere Trend, daß eine Metallierung des Phosphors die Größe der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung um ca. 50 Hz verringert, setzt sich hier fort. Gegenüber der monometallierten Spezies **13** erniedrigt sich die Kopplungskonstante durch die zweite Metallierung nochmals um 48 bzw. 63 Hz. Das Vorhandensein des μ -CO-Liganden in **20** bei 1801 cm^{-1} ist mit einer Absorptionsbande im typischen Bereich für verbrückende CO-Liganden vereinbar. Alle diese Meßdaten untermauern den Strukturvorschlag von **19**.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))$ **20**

Die nach der Dampfdruckausgleichsmethode aus CH_2Cl_2 über n-Pantan gezüchteten Kristalle enthielten je vier Formeleinheiten pro monokliner Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$. Die Elementarzelle ist durch folgende Gitterparameter charakterisiert: $a = 13.633(2)$ Å, $b = 13.598(2)$ Å, $c = 15.417(2)$ Å und $\beta = 112.79(1)^\circ$. Die Messung erfolgte bei $203(2)$ K. Die röntgenographisch ermittelte Struktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))$ **20** ist in Abb. 2.13 wiedergegeben, Tabelle 2.3 zeigt ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel.

Die Molekülstruktur der Titelverbindung leitet sich von der des bekannten Dirheniumdecacarbonyls ab [77], in dem einer der äquatorialen Carbonylliganden phosphansubstituiert ist (Winkel $\text{P}1 - \text{Re}1 - \text{Re}2 = 94.45(4)^\circ$). Dieses Phosphoratom ist gleichzeitig das Phosphorbrückenatom für das Dieisenfragment $(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO})$. Das

Vorhandensein eines phosphorgebundenen H-Atoms ist durch $^1\text{H-NMR}$ - und protonengekoppelte $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie abgesichert.

Die Re-Re Bindungslänge beträgt 3.0783(6) Å. Sie ist weitergehender als in den monometallierten Verbindungen **13** und **14** gegenüber derjenigen in $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [77] aufgeweitet. Der Wert für die Re1 – P1 Bindungslänge von 2.479(16) Å deckt sich mit den Werten aus **13** und **14**. Die Bindungen von P1 zu Fe1 bzw. Fe2 sind mit Längen von 2.2367(19) Å bzw. 2.2342(18) Å gegenüber einer Länge von 2.268(3) Å in **13** verkürzt. Für die Fe1 – Fe2 Bindung wird eine Bindungslänge von 2.6027(13) Å gemessen. Diese Größe wird mit 2.615(2) Å [80] auch in dem Komplex $\text{Fe}_2\text{Cp}(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2)$ gefunden. In $[\text{Fe}(\text{cis-Cp})(\text{CO})_2]_2$ beträgt dieser Wert 2.531(2) Å [81], es wird also durch den Übergang vom μ -CO-Liganden zum μ -P-Liganden eine Verlängerung der Bindung gefunden. Dabei erfolgt die Verbrückung der Fe-Fe Bindung in **20** sowohl durch den Carbonylliganden als auch durch die Phosphidobrücke annähernd symmetrisch. Die Koordination der Fe-Atome am Phosphor ist gegenüber einer tetraedrischen Koordination stark verzerrt: Der Bindungswinkel Fe1 – P1 – Fe2 in **20** beträgt nur 71.20(6) $^\circ$ und die Winkel Re1 – P1 – Fe1 und Re1 – P1 – Fe2 haben Werte von 129.17(7) $^\circ$ bzw. 128.89(7) $^\circ$.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [$^\circ$] | |
|---------------------|------------|-----------------------------|-----------|
| Re1 – Re2 | 3.0783(6) | P1 – Re1 – Re2 | 94.45(4) |
| Fe1 – Fe2 | 2.6027(13) | Fe1 – P1 – Fe2 | 71.20(6) |
| Re1 – P1 | 2.4791(16) | Fe1 – P1 – Re1 | 129.17(7) |
| P1 – Fe1 | 2.2367(19) | Fe2 – P1 – Re1 | 128.89(7) |
| P1 – Fe2 | 2.2342(18) | Re1 – C1 – O1 | 173.8(6) |
| Fe1 – Cp1 (C21-C25) | 1.741(5) | Fe1 – C12 – Fe2 | 84.6(3) |
| Fe2 – Cp2 (C31-C35) | 1.763(6) | | |
| Fe1 – C12 | 1.938(7) | | |
| Fe2 – C12 | 1.928(7) | | |

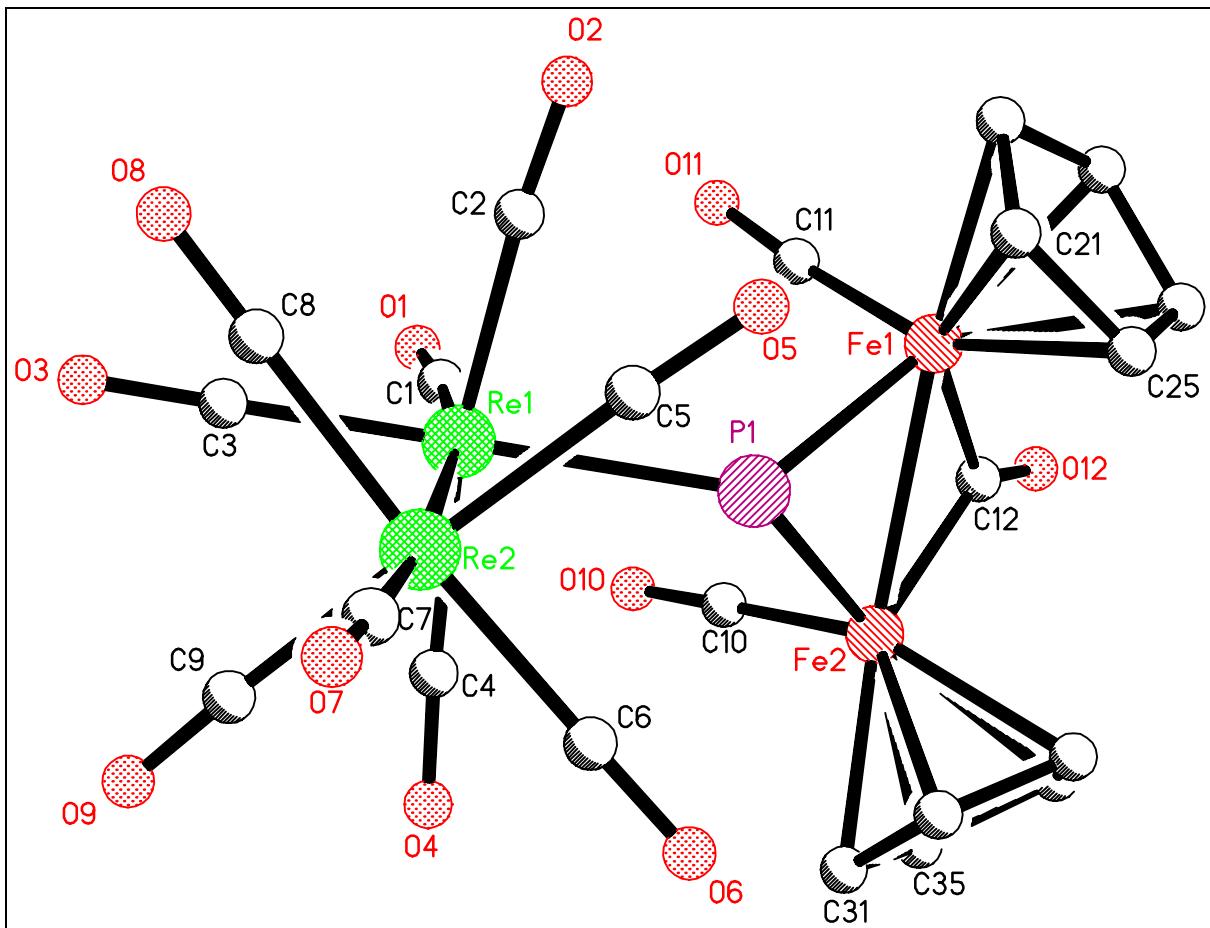


Abbildung 2.13: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$

Der stufenweise Reaktionsverlauf zu **19** und **20** wurde durch die Umsetzung der monometallierten Verbindung **13** mit einem Äquivalent DBU und $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ nachgewiesen. Dieser Befund legte nahe, daß es so auch möglich sein sollte, Verbindungen mit drei verschiedenen Übergangsmetallen darzustellen. Entsprechende Versuche erfolgten dazu ausgehend von **13** zunächst mit $\text{BrRuCp}(\text{CO})_2$ ohne Erfolg. Deswegen wurden auch weitere Versuche mit den Komplexen INiCpCO und $\text{ICo}(\text{CO})_4$ analog durchgeführt. Diese Metalle haben einen ähnlichen Kovalenzradius wie Eisen (Fe: 125 pm, Co: 126 pm [82], Ni: 121 pm [83]), aber dieser Sachverhalt erlaubte den gewünschten Ausbau des Metallaggregats in **13** nicht.

2.4 Eigenschaften von dargestellten metallierten hydrido-phosphidoverbrückten Dirheniumcarbonylen

Das folgende Studium kennzeichnet das Reaktionsverhalten dargestellter metallierter Clusterkomplexe unter Bestrahlung mit UV-Licht im Quarzglasreaktor bei 18°C und unter Thermolysebedingungen. Für derartige thermische Versuche kommt prinzipiell das Erhitzen

im offenen Reaktionssystem oder im geschlossenen Reaktionssystem unter Verwendung von Glaseinschlußrohren in Frage. Alle drei Varianten wurden untersucht. Solche Experimente sollten die Neigung dieser Clusterkomplexe zur Bildung größerer Metallaggregate aufzeigen. Die durchgeführten Versuche ergaben generell keine Unterschiede bei den entstandenen Produkten. Lediglich die Produktausbeuten änderten sich. Aus den beschriebenen photochemischen Umsetzungen gingen jeweils die besten Ausbeuten hervor. Die thermischen Umsetzungsversuche erfolgten im offenen System durch Erwärmen der Edukte in Toluollösung unter Rückfluß innerhalb von 18 Stunden. Diese Zeitspanne entsprach einem minimalen Zerfall von Produkten in Lösung. Für die Umsetzung der Edukte im Glaseinschlußrohr wurde die Xylollösung für 20 Stunden bei 120°C erhitzt. Höhere Temperaturen bedingten nur Zersetzungprodukte. Vergleichende Versuche mit der Molybdänverbindung **15** lieferten in allen drei Fällen nur metallische Zersetzungspodukte.

2.4.1 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **21**, Ru **22**) aus **13** und **14**

Es wurden zunächst die monometallierten Clusterkomplexe **13** und **14** im Quarzglasreaktor in 2 mL THF gelöst und mit Hexan auf 30 mL aufgefüllt. Die Bestrahlung erfolgte innerhalb einer Zeitspanne von 2 – 4 Minuten. Währenddessen wurde der Fortschritt der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie detektiert. Nach der Produktaufarbeitung wurden neben nicht umgesetztem Edukt in ca. 8 % die beiden Titelverbindungen **21** und **22** in Ausbeuten von 55.3 % und 68.6 % erhalten. Der Verlauf der Produktentstehung ist schematisch in Abb. 2.14 illustriert. Die Molekülstruktur von **22** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geklärt.

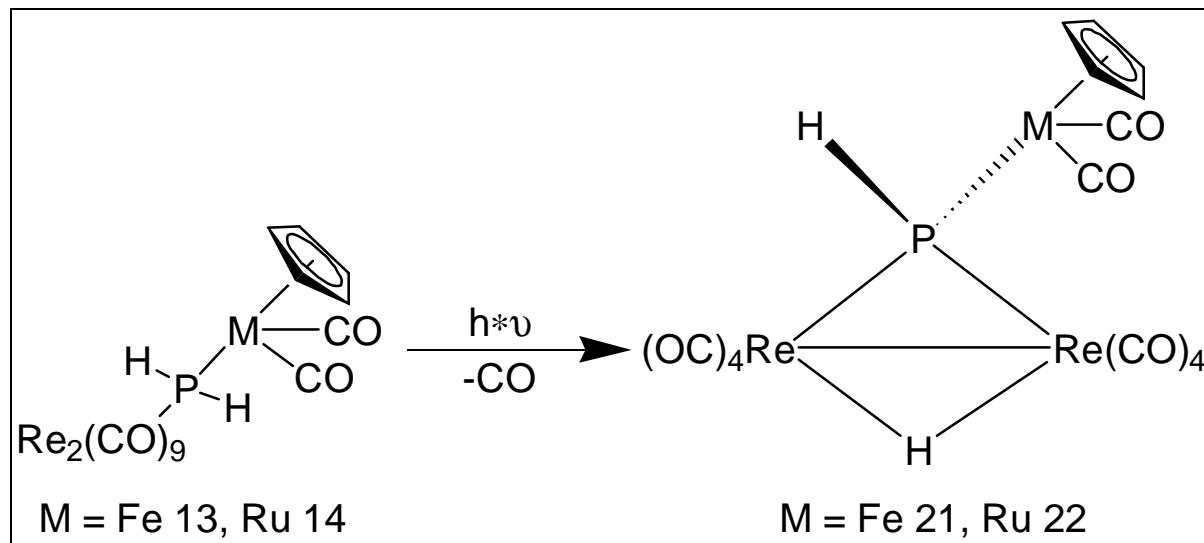


Abbildung 2.14: Darstellung der Verbindungen **21** und **22**

Spektroskopische Messungen der Produkte ergaben folgende Interpretationen.

Gegenüber den metallierten terminalen Phosphanliganden in den Verbindungen **13** und **14** erfolgt beim Übergang zu verbrückenden Phosphanliganden in **21** und **22** eine Verschiebung der δ -Signallagen zu tieferem Feld. Für **21** wird das Resonanzsignal des μ_3 -Phosphors im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Dublett bei -139.6 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 273 Hz beobachtet. Die Tieffeldverschiebung von **21** zu **13** beträgt demnach 41.9 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich drei Signalgruppen. Ein Dublett bei -15.21 ppm, das dem μ -H zugeordnet wird. Die $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt hier 6.5 Hz. Diese Werte stehen im Einklang mit denen, die für $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ gemessen werden. Dort liegt das Signal für das μ -H bei -15.65 ppm mit einer $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 7 Hz [84]. Das Proton der Brücke erscheint als Dublett bei 2.73 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 273 Hz für die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung. Gegenüber der Kopplung im terminalem Phosphan der Verbindung **13** hat die Größe der Kopplung um 24 Hz abgenommen. Bei 5.14 ppm liegt ein Singulett vor, welches durch die Cp-Protonen hervorgerufen wird.

Die μ_3 -Phosphidobrücke in **22** zeigt sich im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls als Dublett, und zwar bei -182.5 ppm mit der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 285 Hz. Im Vergleich mit dem terminalen Phosphan in **14** liegt das Signal um 36.2 ppm zu tieferem Feld verschoben, was der Änderung der Verschiebung in der eisenanalogen Verbindung sehr ähnlich ist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt prinzipiell die gleichen Signale wie die eisenanaloge Verbindung **21**. Das μ -H Signal erscheint bei -15.16 ppm mit der $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung von 6.7 Hz. Das Proton der μ_3 -Phosphidobrücke ergibt ein Dublett bei 2.68 ppm, wobei die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung 285 Hz beträgt. Vergleicht man diesen Wert der Kopplung mit dem der Verbindung **14** ergibt sich, daß der Wert um 21 Hz abgenommen hat, sich also im gleichen Umfang wie bei den Verbindungen **13** und **21** verringert.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH}(\text{RuCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ **22**

Von der Titelverbindung konnten aus CH_2Cl_2 -Lösung nach der Dampfdruckausgleichsmethode mit n-Pentan bei 5°C Einkristalle erhalten werden. Sie kristallisierten in einer monoklinen Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$ mit $Z = 4$. Die Gitterparameter der Elementarzelle sind: $a = 12.660(5)$ Å, $b = 10.239(3)$ Å, $c = 16.149(4)$ Å und $\beta = 103.56(3)^\circ$. Die Messung erfolgte bei $203(2)$ K. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2.15 illustriert. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 2.4.

Das zentrale Fragment dieser Verbindung ist ein planarer Re_2P -Dreiring, der über das Phosphor-Brückenatom mit einem $\text{RuCp}(\text{CO})_2$ -Fragment verbunden ist. Jedes Rheniumatom

zeigt eine verzerrt oktaedrische Umgebung aus jeweils vier CO- und zwei cis-ständigen Hydrido- und Phosphidoliganden. Die Phosphidobrücke trägt neben dem RuCp(CO)₂-Fragment ein Proton, welches röntgenographisch nicht lokalisiert werden konnte. Gleches gilt für die Wasserstoffbrücke. Die Existenz beider H-Atome ist über die Daten der NMR-spektroskopischen Messungen belegt. Die Länge der Re1-Re2 Bindung beträgt 3.1556(9) Å und liegt damit zwischen den Werten, die für Re₂(μ-H)(μ-PR₂)(CO)₈ (R = Cy: 3.165(1) Å, R = Ph: 3.142(1) Å) gefunden werden [67]. Für die Längen der Re-P Bindungen werden 2.4661(16) Å für Re1 – P1 und 2.4717(16) Å für Re2 – P1 gemessen, sie sind also gegenüber 2.427(3) Å in Re₂(μ-H)(μ-PPh₂)(CO)₈ [67] länger. Der P1 – Ru1 Abstand beläuft sich auf 2.3834(17) Å und liegt damit in einem ähnlichen Bereich, wie er in **14** mit 2.370(2) Å gefunden wird.

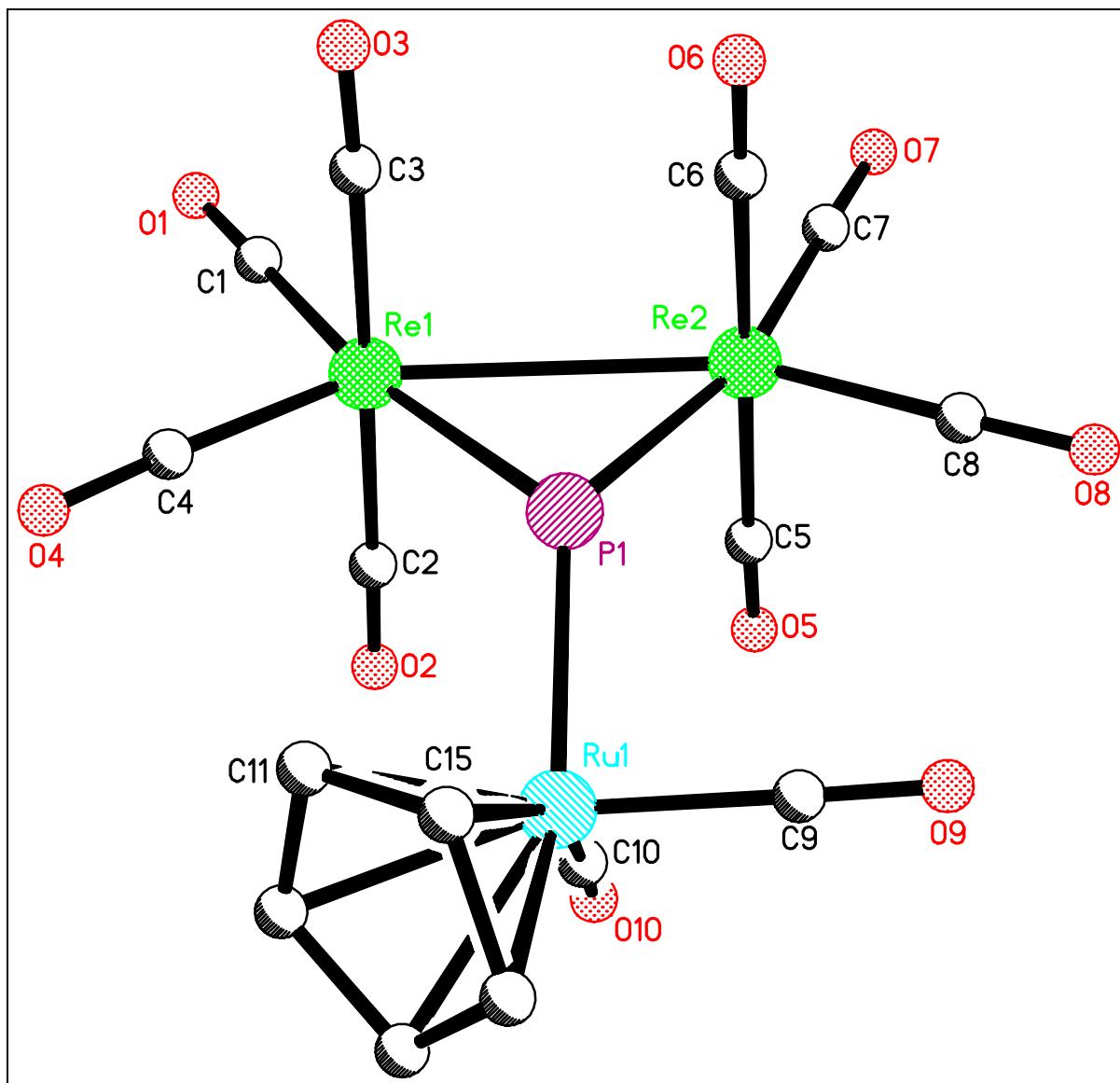


Abbildung 2.15: Molekülstruktur von Re₂(μ-H)(μ₃-PH(RuCp(CO)₂))(CO)₈

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|---------------------|------------|--------------------|-----------|
| Re1 – Re2 | 3.1556(9) | Re1 – P1 – Re2 | 79.45(5) |
| Re1 – P1 | 2.4661(16) | Ru1 – P1 – Re1 | 125.78(6) |
| Re2 – P1 | 2.4717(16) | Ru1 – P1 – Re2 | 131.39(6) |
| Ru1 – P1 | 2.3834(17) | | |
| Ru1 – Cp1 (C11-C15) | 1.913(7) | | |

2.4.2 Verfahren zur Gewinnung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Fe}$ 23, Ru 24)

Die Darstellung dieser Verbindungen gelang zunächst durch Photolyse von **17** bzw. **18**. Die vorliegende unbefriedigende Ausbeute (< 20 %) führte zur Untersuchung der Herstellungsmöglichkeit über den Reaktionsweg ausgehend von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ [84] und $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$). Er lieferte bessere Ausbeuten. Zu dieser Synthese der Titelverbindungen wurde $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ in THF gelöst und bei -100°C mit PhLi-Lösung deprotoniert. Dabei erfolgt eine selektive Deprotonierung an der Phosphidobrücke [84]. Nach 30 Minuten Rührdauer bei dieser Temperatur wurde die äquimolare Menge $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) zugegeben. Das Rühren wurde weitere 30 Minuten bei Temperaturen zwischen -90°C und -60°C fortgesetzt. Die Reaktionslösung konnte sich dann auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 12 Stunden erfolgte die dickschichtchromatographische Produktabtrennung. Sie lieferte die Titelverbindungen **23** und **24** in Ausbeuten von 64.6 % ($\text{M} = \text{Fe}$) und 43.9 % ($\text{M} = \text{Ru}$) neben nicht umgesetztem Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$. Im Fall der Umsetzung für $\text{M} = \text{Fe}$ waren es 14.7 % und für $\text{M} = \text{Ru}$ 28.1 %. Der bisherige Trend, daß sich die Addition von Eisen am Phosphor leichter als beim Ruthenium ereignet, bestätigte sich wiederum. Die Synthese der Titelverbindungen ist in Abb. 2.16 gezeigt. Einkristalle zur röntgenographischen Messung konnten sowohl von **23** als auch von **24** erhalten werden.

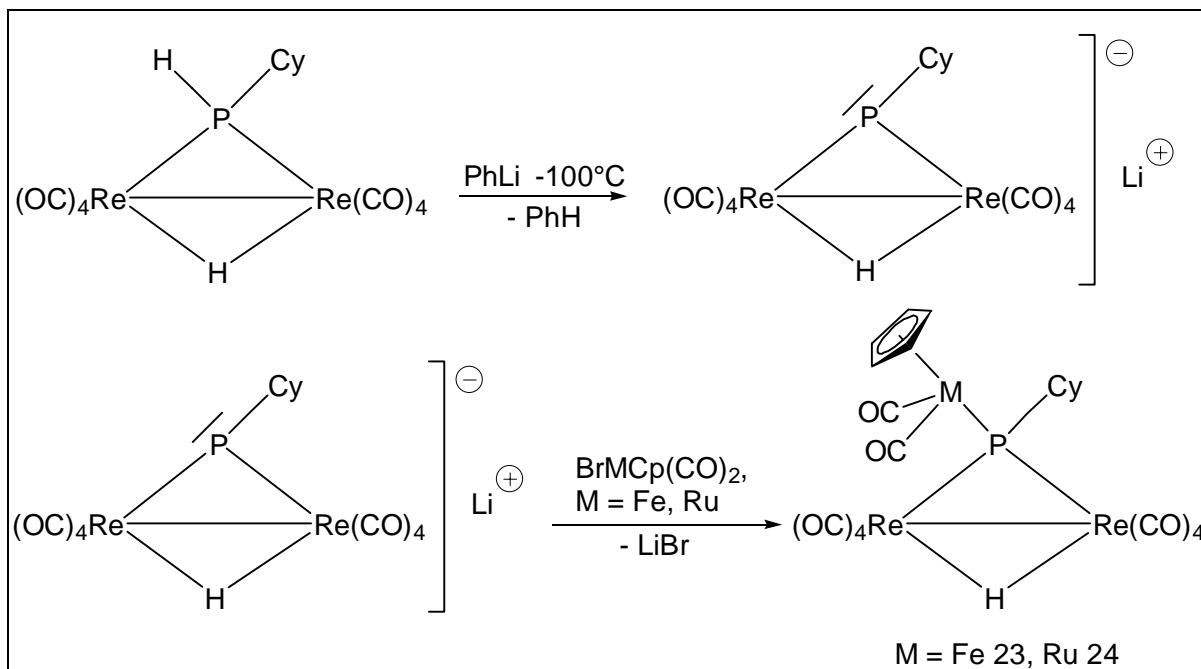


Abbildung 2.16: Synthese von **23 und **24****

Einen Strukturvorschlag für die erhaltenen Produkte lieferten die spektroskopischen Messungen. Im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum der Substanz **23** erscheint die μ_3 -Phosphidobrücke als Singulett bei -4.9 ppm. Dies entspricht einer Veränderung der chemischen Verschiebung um 71.4 ppm in Richtung zu tieferem Feld, verglichen mit **17**. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Aussehen. Das μ -H Atom taucht als Dublett bei -14.29 ppm mit der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 6.5 Hz auf. Die Cyclohexylprotonen ergeben ein Multiplett zwischen 1.22 und 2.19 ppm und die Cp-Protonen zeigen ein Singulett bei 5.24 ppm. Die Signale der NMR-Spektren der Verbindung **24** zeigen ein analoges Aussehen. Das Resonanzsignal des μ_3 -Phosphors zeigt sich als Singulett bei -36.0 ppm, was einer Tieffeldverschiebung des Signals um 63.8 ppm gegenüber Verbindung **18** entspricht. Für das μ -H wird ebenfalls ein Dublett gefunden, es liegt bei -14.27 ppm und weist eine $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 6.6 Hz auf. Das Multiplett der Cyclohexylprotonen findet sich zwischen 1.26 und 2.25 ppm, das Singulett der Cp-Protonen bei 5.66 ppm. Bei beiden Verbindungen bestätigt sich der Trend, daß beim Übergang vom terminalen Phosphanliganden zum verbrückenden Liganden eine Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanzsignale erfolgt.

Molekülstrukturen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **23**, Ru **24**)

Die Strukturen der Titelverbindungen **23** und **24** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt, für die Kristalle aus CH_2Cl_2 und n-Pantan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei 5°C erhalten wurden. Stellvertretend für diesen Strukturtyp ist das Resultat der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ **23** in Abb. 2.17 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Beide Titelverbindungen kristallisierten im triklinen Kristallsystem und realisierten die Raumgruppe P-1, wobei jede Elementarzelle $Z = 2$ Formeleinheiten enthielt. Die Gitterparameter ergeben sich für die Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCyMCp}(\text{CO})_2)(\text{CO})_8$ wie folgt: $\text{M} = \text{Fe}$: $a = 9.101(3)$ Å, $b = 9.457(2)$ Å, $c = 16.431(2)$ Å, $\alpha = 77.21(1)^\circ$, $\beta = 79.88(2)^\circ$, $\gamma = 66.29(2)^\circ$; $\text{M} = \text{Ru}$: $a = 9.079(4)$ Å, $b = 9.521(4)$ Å, $c = 16.525(5)$ Å, $\alpha = 76.43(2)^\circ$, $\beta = 78.85(2)^\circ$, $\gamma = 66.03(2)^\circ$. Für **23** erfolgte die Messung bei $293(2)$ K, für **24** bei $203(2)$ K.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslänge [Å] | $\text{M} = \text{Fe}$ | $\text{M} = \text{Ru}$ |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| Re1 – Re2 | 3.1253(8) | 3.1269(14) |
| Re1 – P1 | 2.4938(15) | 2.5059(18) |
| Re2 – P1 | 2.5082(14) | 2.4905(18) |
| P1 – M1 | 2.3408(15) | 2.4289(18) |
| M1 - Cp | 1.746(4) | 1.930(7) |
| Bindungswinkel [°] | $\text{M} = \text{Fe}$ | $\text{M} = \text{Ru}$ |
| Re1 – P1 – Re2 | 77.34(4) | 77.49(6) |
| M1 – P1 – Re1 | 123.35(5) | 122.66(7) |
| M1 – P1 – Re2 | 122.11(5) | 122.69(6) |

Beide Clusterkomplexe leiten sich formal von der Stammverbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ durch Ersatz eines R-Liganden gegen ein MCp(CO)₂-Fragment ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) ab. Das zentrale Molekülfragment ist jeweils ein Re_2P -Dreiring, dessen Phosphidobrücke neben einem Cyclohexyl- noch einen MCp(CO)₂-Rest trägt. Die Rheniumatome beider Verbindungen sind verzerrt oktaedrisch von sechs Nichtmetall-Ligandatomen umgeben. Beide Ringmetallatome weisen jeweils vier terminale Carbonylliganden sowie je ein gemeinsames verbrückendes P- und H-Atom auf. Letzteres konnte in den beiden Verbindungen nicht lokalisiert werden. Die

entsprechenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum stellen das Vorhandensein der jeweiligen Hydridobrücke sicher. Für die Re-Re Bindungsabstände werden Werte von 3.1253(8) Å (M = Fe) bzw. 3.1269(14) Å (M = Ru) gefunden, welche mit den Werten anderer μ -H, μ -P-verbrückter Dirheniumcarbonyle [85] vergleichbar sind. Von den beiden gemessenen Re-P Bindungslängen innerhalb eines Rings ist jeweils eine geringfügig länger als die andere. Die Bindungslängen der P1 – M1 Bindungen (M = Fe, Ru) sind mit 2.3408(15) Å in **23** bzw. 2.4289(18) Å in **24** gegenüber denen in **13** und **14** deutlich größer geworden. Die Re1 – P1 – Re2 Winkel beider Titelverbindungen sind mit Werten von $77.34(4)^\circ$ für M = Fe und $77.49(6)^\circ$ für M = Ru gleich und liegen im typischen Bereich für derartige Re_2P -Ringe [85].

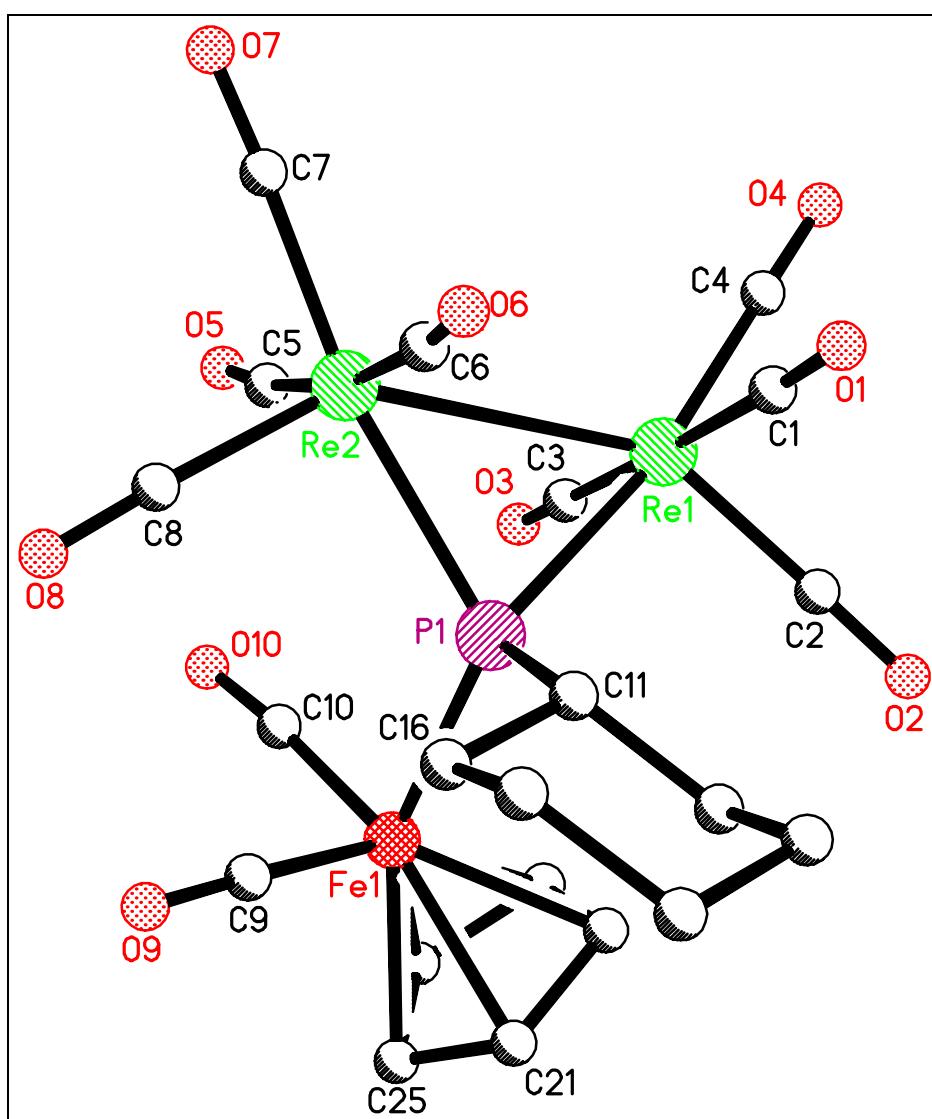


Abbildung 2.17: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$

2.4.3 Vergleichende Übersicht von ^{31}P -NMR-Daten und $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der neuen Verbindungen 13, 14, 17, 18, 21, 22, 23 und 24

Die in den Kapiteln 2.3.2, 2.3.3. sowie 2.4.1 und 2.4.2 erfolgte Diskussion der chemischen Verschiebungen und der $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der Titelverbindungen wird in den Tabellen 2.6 und 2.7 nochmals veranschaulicht. Die Tabelle 2.6 zeigt dabei die gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne sowohl für Phosphorliganden mit verbrückter Metall-Metall Bindung (Beispiele B und D) als auch für solche ohne diese Verbrückung (Beispiele A und C).

Tabelle 2.6: ^{31}P -NMR chemische Verschiebungen der monometallierten Phosphanliganden

| Substanz | $\delta^{31}\text{P}, \text{M} = \text{Fe, [ppm]}$ | $\delta^{31}\text{P}, \text{M} = \text{Ru, [ppm]}$ | $\Delta\delta^{31}\text{P} [\text{ppm}]$ |
|--|--|--|--|
| A: $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{M})$ | -181.5 | -218.7 | 37.2 |
| B: $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHM})(\text{CO})_8$ | -139.6 | -182.5 | 42.9 |
| C: $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCyM})$ | -76.3 | -99.8 | 23.5 |
| D: $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCyM})(\text{CO})_8$ | -4.9 | -36.0 | 31.1 |

Daraus folgt, daß die δ -Werte der betrachteten Substanzen, die Ruthenium enthalten, immer unter denen der entsprechenden Eisenverbindungen liegen. Die sogenannten verbrückenden Phosphanliganden (B und D) weisen ganz allgemein eine größere chemische Verschiebung auf, als die entsprechenden Phosphanliganden in A und C. Die Differenz in der chemischen Verschiebung der jeweiligen Eisen- und Rutheniumverbindungen untereinander ist bei den analogen Verbindungen annähernd konstant. Beim Übergang vom zweiprotonigen Phosphanliganden zu dem mit einem Proton und einer Cyclohexylgruppe wird dieser Unterschied deutlich kleiner, bleibt jedoch auch annähernd konstant. Die chemischen Verschiebungen der Eisenverbindungen zeigen dabei näherungsweise einen linearen Verlauf, während die Rutheniumverbindungen B und C eine stärker geänderte Steigung im Kurvenverlauf aufweisen.

Die gemessenen $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungstypen A, B und C sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

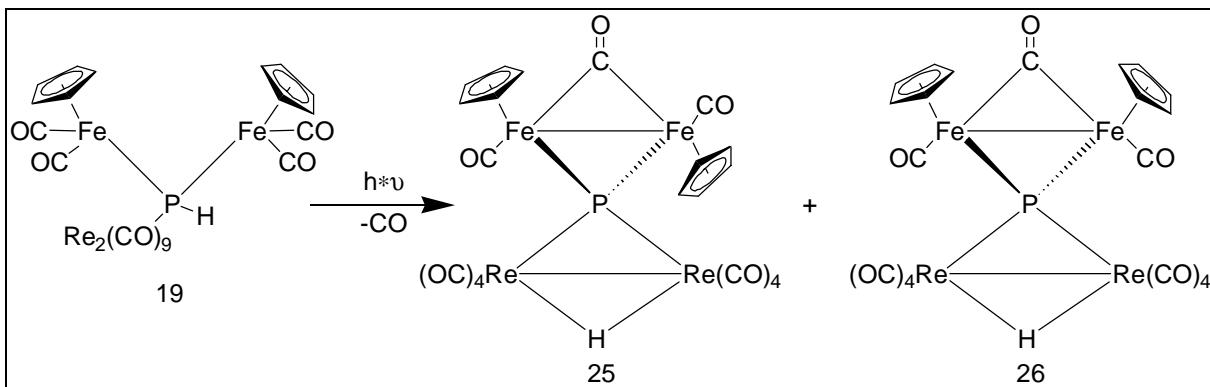
Tabelle 2.7: $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten der monometallierten Phosphanliganden

| Substanz | $^1J_{PH}$, M = Fe, [Hz] | $^1J_{PH}$, M = Ru, [Hz] | $\Delta ^1J_{PH}$, [Hz] |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| A: $Re_2(CO)_9(\mu-PH_2M)$ | 297 | 306 | 9 |
| B: $Re_2(\mu-H)(\mu-PHM)(CO)_8$ | 273 | 285 | 12 |
| C: $Re_2(CO)_9(\mu-PHCyM)$ | 293 | 300 | 7 |

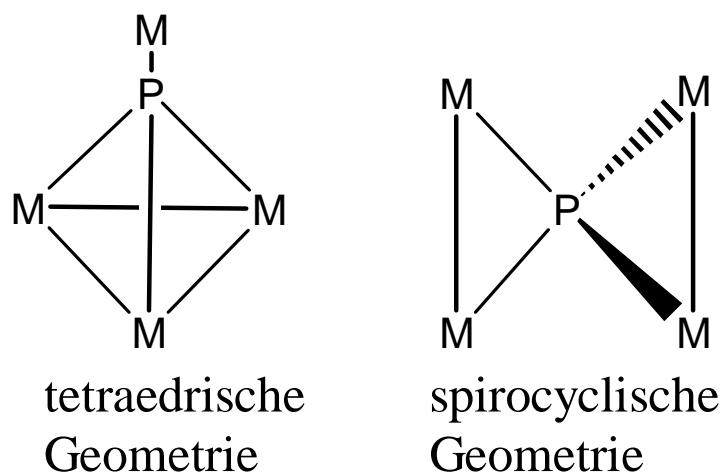
Die an den jeweiligen Phosphanliganden der genannten Verbindungstypen ausgetauschten homologen Übergangsmetalle liefern jeweils vergleichbare Beiträge zur Abnahme der Kopplungskonstante.

2.4.4 Photochemisches Produkt $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(FeCpCO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ aus 19 oder 20

Aufgrund des in 2.4.1 beschriebenen Reaktionsmusters der monometallierten Substanzen, bei der Photolyse mit UV-Licht unter Ausbildung eines verbrückenden Phosphanliganden sowie einer Hydridobrücke zu reagieren, wurden auch die dimetallierten Spezies **19** und **20** einer entsprechenden Photolyse unterzogen. Dazu wurde **19** bzw. **20** in ca. 2 mL THF im Quarzglasreaktor gelöst und mit Hexan auf ca. 35 mL aufgefüllt. Während der zwei bis fünf Minuten andauernden Bestrahlung wurde das Fortschreiten der Reaktion mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Abhängig vom Edukt wurden bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung zwei isomere Produkte gefunden. Bei Verwendung von $Re_2(CO)_9(\mu_3-PH(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))$ **20** zur Bestrahlung wurde als einziges Produkt $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ **26** in einer Ausbeute von 86 % erhalten. Wurde dagegen $Re_2(CO)_9(\mu_3-PH(FeCp(CO)_2)_2)$ **19** photolysiert, wurden die beiden Isomere $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(Fe(trans-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ **25** (Ausbeute 9.9 %) und $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ **26** (Ausbeute 48.1 %) gefunden. Die Bildung von **25** und **26** aus $Re_2(CO)_9(\mu_3-PH(FeCp(CO)_2)_2)$ **19** ist in Abb. 2.18 dargestellt. Die in Abb. 2.18 skizzierte Orientierung der Cp-Ringe in **26** wurde aufgrund von Einkristall-Röntgenstrukturanalysenresultaten von Folgeprodukten dieser Verbindung gesichert (siehe 2.5.3).


 Abbildung 2.18: Bildung der beiden isomeren Produkte **25** und **26**

$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ **20** hat cis-konfigurierte Cp-Ringe, welche entlang dem Vektor einer Eisen-Eisen Bindung koordiniert sind (siehe Kapitel 2.3.4). Bei Bestrahlung mit UV-Licht entsteht durch Spaltung einer P-H Bindung in **19** jeweils eine Phosphido- und Hydridobrücke. Durch diese photochemisch initiierte Reaktion ist primär das Dirheniumfragment betroffen. Nachrangig vollzieht sich auf der Grundlage der EAN-Regel der Aufbau einer Eisen-Eisen Bindung, welche eine verbrückende CO-Gruppe aufweist. Als bevorzugtes Isomer wird **26** mit cis-ständigen Cp-Ringen gebildet, welches aus sterischen Überlegungen folgt. Der in den Produkten **25** und **26** vorliegende μ_4 -Phosphor ist strukturell bemerkenswert, da er nicht nur vier Metalle verbindet, sondern auch noch als spirocyclisches Phosphoratom vorliegt. Derartige Koordinationsgeometrien sind beim Phosphor selten. In Abb. 2.19 sind die beiden alternativen Koordinationsgeometrien für ein μ_4 -Phosphoratom und vier Metallfragmente skizziert.


 Abbildung 2.19: Mögliche Koordinationsgeometrien für ein μ_4 -Phosphoratom

Nachfolgend werden einige bekannte Verbindungsbeispiele für die tetraedrische (i) und sämtliche mit spirocyclischer (ii) Koordinationsgeometrie vorgestellt: (i): $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-PMnCp}(\text{CO})_2)$ [86] bzw. $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PFe}(\text{CO})_4)]^-$ [87] und (ii): $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})(\mu_4\text{-PFe}_2(\text{CO})_8)$ **A**: X = Cl [88], **B**: X = Br [89] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{CO})_4)(\text{W}(\text{CO})_5))$ **C** in Abb. 2.20 [89]. Die mit **A** bis **C** bezeichneten Substanzen entstanden unselektiv beim Erhitzen von PX_3 (X = Cl, Br) bzw. $\text{W}(\text{CO})_5\text{PBr}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Weiterhin sind noch die Verbindungen **D** [90] und **E** [91] mit spirocyclisch koordiniertem P-Atom beschrieben.

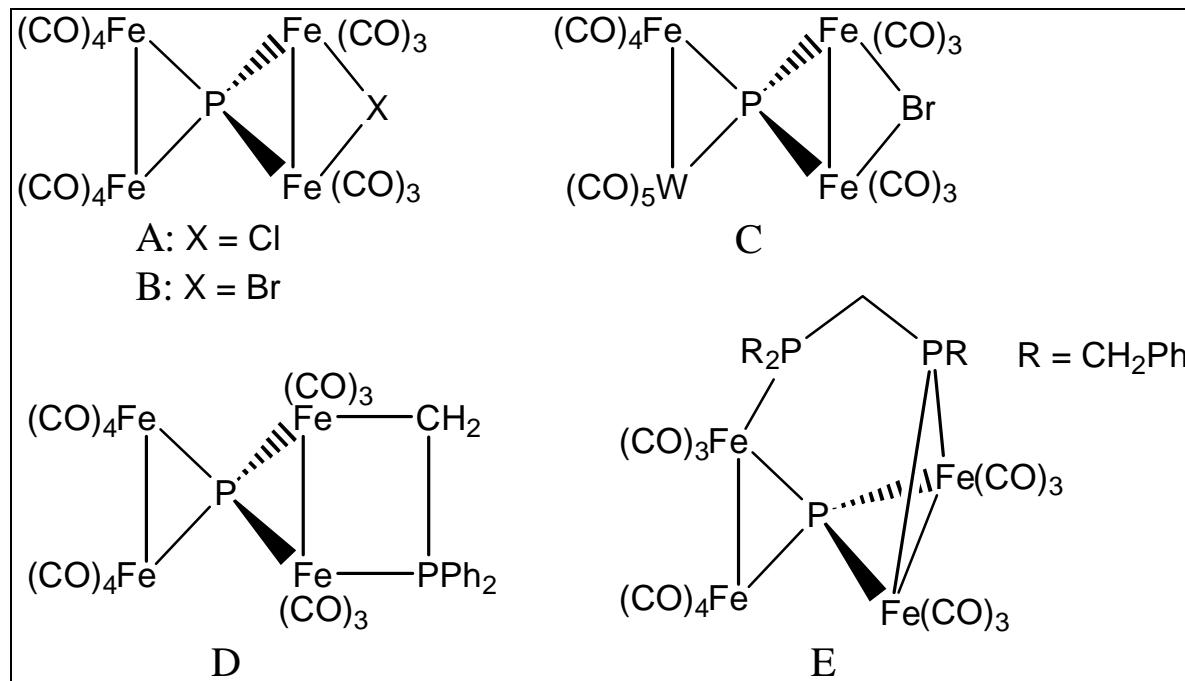


Abbildung 2.20: Literaturbekannte Verbindungen mit μ_4 -Phosphoratom

Die Neuheit der dargestellten Verbindungen **25** und **26** besteht darin, daß sie die ersten mit spirocyclischem Phosphoratom sind, welches zwei unterschiedliche Metalle in Form eines $\text{M}_2(\mu_4\text{-P})\text{M}'_2$ -Core verknüpft.

Aus den gemessenen NMR-spektroskopischen Daten beider isomerer Verbindungen ergibt sich eine große Tieffeldverschiebung der Signallagen der spirocyclischen Phosphoratome. Sie finden sich im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei 375.5 ppm für die Verbindung **25** mit trans-ständigen Cp-Ringen und 370.4 ppm für das sog. cis-Isomer **26**. Auch die Substanzen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})(\mu_4\text{-PFe}_2(\text{CO})_8)$ (X = Cl, Br) zeigen ähnlich stark tieffeldverschobene Signale bei 433 ppm [88] für X = Cl und 439 ppm [89] für X = Br. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen für beide Substanzen jeweils zwei Signale. Das Resonanzsignal der Hydridobrücke der Substanz **25** erscheint bei -13.03 ppm als Dublett und weist eine $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 5.7 Hz auf. Die Hydridobrücke der isomeren Verbindung **26** zeigt ebenfalls ein Dublett bei -13.29 ppm mit einer Kopplung gleicher Größe wie **25**. Die Cp-Protonen geben im Fall von **25** ein

Dublett bei 4.93 ppm mit einer $^3J_{PH}$ -Kopplung von 0.8 Hz. Im Fall von **26** wird diese Kopplung nicht aufgelöst, so daß die Cp-Protonen nur als Singulett bei 4.99 ppm vorliegen. Das Vorhandensein der μ -CO Gruppierung beweist das Vorliegen einer ν_{CO} -Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 1795 cm^{-1} , welche typisch für verbrückende CO-Liganden ist. Bei Raumtemperatur ergab sich für erhaltene Isomere in CDCl_3 -Lösung aufgrund von NMR-Messungen keine enantiotrope Umwandlung.

2.4.5 Isolierung des Anions $[\text{PPh}_4]^- [\text{Re}_2(\mu_4\text{-P(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]^-$ **27**

Aus den in 2.2 genannten Gründen wurde die Darstellung der Titelverbindung angestrebt. Dazu wurde $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **26** in THF-Lösung über Nacht mit überschüssigem DBU bei Raumtemperatur deprotoniert. Anschließend wurde PPh_4Cl zur Fällung des gebildeten Anions zugegeben und das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde in 50 mL Methanol aufgenommen und 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 4 mL Wasser wurde das Methanol im Ölpumpenvakuum abdestilliert und das Anion separierte sich als grobes Pulver. Die Produktabtrennung ergab die Titelverbindung in 77.4 % Ausbeute als rot-braunes Pulver. Im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum weist sie zwei Signale auf: Eins bei 23.9 ppm, das andere Signal bei 446.7 ppm. Das erste Signal ist durch Vergleich dem PPh_4 -Kation zuzuordnen, das zweite Signal dem μ_4 -Phosphor. Auch hier gilt, daß das Resonanzsignal des Phosphors beim Übergang von der protonierten Form zum Anion zu tieferem Feld verschoben wird (siehe 2.2). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls zwei Signale: Die Cp-Protonen erscheinen als Singulett bei 4.79 ppm, die Phenylprotonen des Kations zeigen sich als Multiplett zwischen 7.6 und 7.9 ppm. Der μ -CO-Ligand erscheint im ν_{CO} -IR-Spektrum bei 1772 cm^{-1} .

2.5 Aurierung von synthetisierten hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbylen

Eine bekannte Reaktion der hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbyle ist der Austausch der Hydridobrücke gegen ein AuPPh_3 -Fragment, wobei ein Re_2Au -Dreiring entsteht [44]. Es war deshalb von Interesse, ob auch die perfluorierte Verbindung **7**, die monometallierte Verbindung **23** und die dimetallierte Verbindung **27** eine derartige Reaktion eingehen. Zudem konnte diese Reaktion als Test dienen, ob es möglich ist, eine Redoxkondensation eines entsprechenden Anions mit $\text{Rh}(\text{COD})^+$ durchzuführen.

Dies sollte den Aufbau von Substanzen gestatten, die analog dem Verbindungstyp $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ sind, welche für olefinische Substrate in Hydroformylierungsreaktionen katalytisch wirksam sind [39].

2.5.1 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ 28

In THF-Lösung wurde $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ 7 mit ClAuPPh_3 in Gegenwart von DBU bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der dickschichtchromatographischen Produktabtrennung lag neben nicht umgesetztem ClAuPPh_3 (26.7 %) das gewünschte Produkt $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ 28 in 32.4 % Ausbeute vor. Der Reaktionsablauf ist in Abb. 2.21 illustriert.

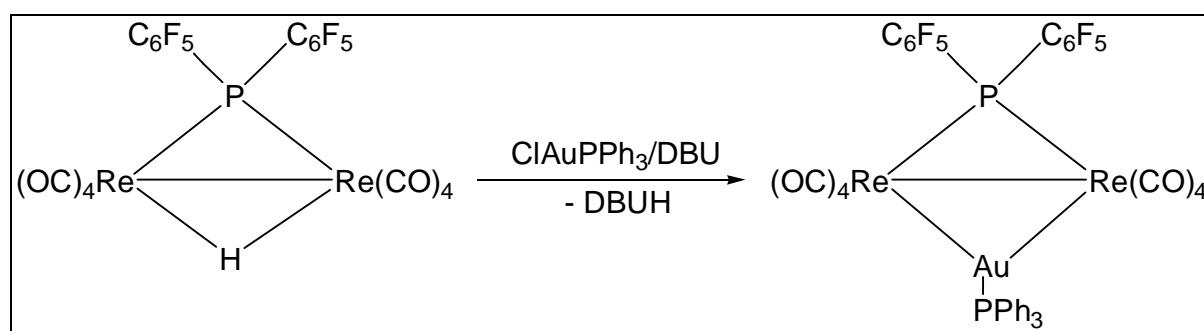


Abbildung 2.21: Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ 28

Auffällig ist dabei, daß die unsubstituierten Kohlenwasserstoffreste in $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ die deutlich höhere Ausbeute gewährleisten [44]. Damit verringert ein starker $-I$ -Effekt der Substituenten der Phosphidobrücke den Umsatz der sog. Redoxkondensation unter Ausbildung des Dreirings. 28 zeigt im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum das typische Muster für derartige Re_2Au -Dreiringe. Es finden sich zwei Dubletts: Eins bei 79.3 ppm mit einer $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 22 Hz, welches dem Phosphor an der Goldphosphanbrücke zugeordnet wird und das Zweite bei 8.3 ppm mit $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 19 Hz für das Phosphorbrückenatom. Im ^1H -NMR-Spektrum sind nur die Phenylprotonen als Multiplett zwischen 7.48 und 7.58 ppm zu sehen.

Vergleicht man die Signallagen des Phosphorbrückenatoms in den Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ ($\delta = 43$ ppm) [92] mit der Signallage in der aurierten Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ ($\delta = 119.5$ ppm) [44] ergibt sich eine Tieffeldverschiebung der Signale um 76.5 ppm. Für die gleichen Verbindungstypen mit den perfluorierten Resten verschiebt sich die Lage des Resonanzsignals des Phosphidobrückensatoms um den fast identischen Betrag von 78.7 ppm zu tieferem Feld.

2.5.2 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ 29

Wie in 2.5.1 beschrieben wurde die monometallierte Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ 23 mit ClAuPPh_3 und DBU zur Reaktion gebracht. Dabei entstand die Titelverbindung als einzige Fraktion in einer Ausbeute von 62.4 %. Dieser Wert für die Produktausbeute dokumentiert eine wesentlich bessere Reaktivität der Hydridobrücke gegenüber Deprotonierung und Bildung des Re_2Au -Dreirings als bei der analogen Umsetzung von 7. Damit begünstigen elektronenschiebende R-Reste am P-Brückenatom den Umsatz solcher Clustererweiterungsreaktionen. Die Bildung von 29 ist in der Abb. 2.22 skizziert.

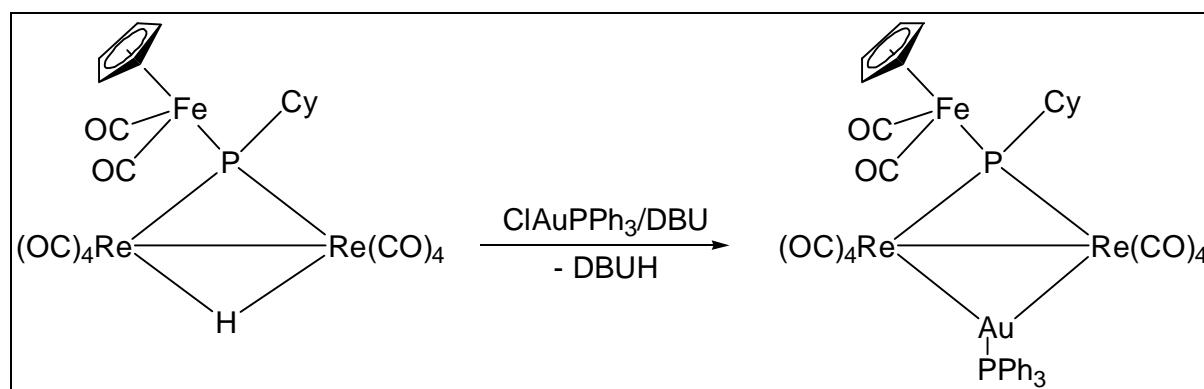


Abbildung 2.22: Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ 29

Für das Phosphidobrückennatom dieser Verbindung zeigt sich im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei 79.6 ppm mit einer $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 9.8 Hz. Das Phosphoratom des Goldphosphanliganden ergibt ein Dublett bei 85.6 ppm mit der Kopplung von 10 Hz. Die Zuordnung dieser Signale zu den aufgeführten Strukturelementen ist aufgrund des geringen Unterschieds der Signallagen schwierig. Sie beruht lediglich auf folgenden Beobachtungen: Beim Übergang von der Hydridobrücke zur Goldphosphanbrücke verschiebt sich die Lage des Phosphidobrückensignals um ca. 77 ppm zu tieferem Feld (siehe 2.5.1). Bei einer Signallage des Edukts von -4.9 ppm ergäbe sich eine Lage von ca. 72 ppm für das erwartete Produkt. Außerdem werden die Signallagen für derartige Goldphosphanbrücken im Bereich von 83 ppm gefunden [68]. Solche Sachverhalte unterstützen die getroffene Zuordnung.

2.5.3 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ 30

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde direkt das bereits dargestellte Anion $[\text{PPh}_4] \cdot [\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]$ 27 in CH_2Cl_2 gelöst und mit ClAuPPh_3 bei Raumtemperatur innerhalb sechs Stunden umgesetzt. Nach der Produktabtrennung mittels Dickschichtchromatographie ergaben sich zwei Fraktionen. Die Eine bestand aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ 26 (16.2 %), welches durch Reprotonierung des

Anions entstanden ist. Die zweite Fraktion enthielt das erwartete Produkt $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **30**, welches in 58.5 % Ausbeute isoliert wurde. Von dieser Substanz konnten Einkristalle zu Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Bildung von **30** ist in Abb. 2.23 schematisch dargestellt.

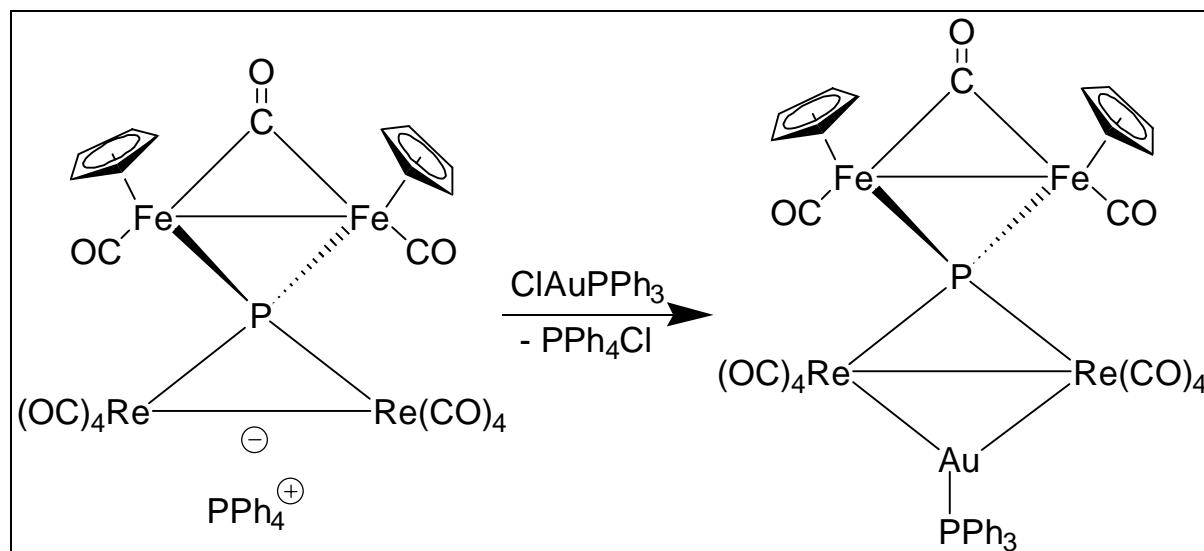


Abbildung 2.23: Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **30**

Die beiden Resonanzsignale der Phosphoratome dieser Verbindung erscheinen im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils als Dublett mit einer $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 13 Hz. Dabei befindet sich das Signal des μ_4 -Phosphors bei 460.7 ppm, das der Goldphosphanbrücke bei 78.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Signale. Die Cp-Protonen ergeben ein Singulett bei 5.00 ppm und die Phenylprotonen ein Multiplett zwischen 7.5 und 7.6 ppm. Für die $\mu\text{-CO}$ -Gruppe wird im IR-Spektrum eine Strettschwingungsbande bei 1791 cm^{-1} gemessen.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **30**

Kristalle der Titelverbindung wurden aus CH_2Cl_2 -Lösung über n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei 5°C erhalten. Die Substanz kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem mit folgenden Gitterparametern: $a = 19.028(2) \text{ \AA}$, $b = 15.019(2) \text{ \AA}$, $c = 27.877(4) \text{ \AA}$. Sie besaß 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und realisierte die Raumgruppe Pbca . Die Messung wurde bei $203(2) \text{ K}$ durchgeführt. Abb. 2.24 illustriert den Molekülaufbau, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2.8 genannt.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|---------------------|-----------|-----------------------------|------------|
| Re1 – Re2 | 3.1516(5) | Re1 – P1 – Re2 | 79.06(7) |
| Fe1 – Fe2 | 2.619(2) | Fe1 – P1 – Fe2 | 70.53(9) |
| Re1 – P1 | 2.489(3) | Re1 – Au1 – Re2 | 68.482(16) |
| Re2 – P1 | 2.463(2) | Fe1 – C11 – Fe2 | 87.1(5) |
| P1 – Fe1 | 2.278(3) | Fe1 – P1 – Re1 | 127.47(11) |
| P1 – Fe2 | 2.258(3) | Fe1 – P1 – Re2 | 131.87(10) |
| Au1 – Re1 | 2.7633(6) | Fe2 – P1 – Re1 | 126.56(11) |
| Au1 – Re2 | 2.8368(7) | Fe2 – P1 – Re1 | 130.32(10) |
| Au1 – P2 | 2.325(3) | | |
| Fe1 – Cp1 (C51-C55) | 1.763(8) | | |
| Fe2 – Cp2 (C61-C65) | 1.760(7) | Re1-P1-Re2 / Fe1-P1- Fe2 | 85.7 |

Zentrales Molekülfragment in **30** ist ein Re_2PAu -Vierring, bei dem alle vier Atome annähernd in einer Ebene liegen. Das Phosphoratom verbrückt gleichzeitig ein $(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO})$ -Fragment, so daß dieser Phosphor eine spirocyclische Koordination erhält. Der Dihedralwinkel der Ebenen Re1–P1–Re2 und Fe1–P1–Fe2 beträgt 85.7° . Die beiden Rheniumatome besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die Re-P1 Bindungen schliessen einen Winkel von $79.06(7)^\circ$, die der P1-Fe Bindungen einen von $70.53(9)^\circ$ ein. In $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})(\mu_4\text{-PFe}_2(\text{CO})_8)$ wird ein Wert von $73.8(1)^\circ$ für einen derartigen P-Fe Winkel gemessen [88]. Für den Winkel zwischen Au1 und den Re-Atomen ergibt sich ein Wert von $68.482(16)^\circ$. Die Re-Re Bindungslänge beträgt $3.1516(5)$ Å und ist somit wesentlich kleiner als die von $3.225(2)$ Å, die in $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ gefunden wird [44]. Der Abstand der Fe-Atome zueinander beläuft sich auf $2.619(2)$ Å. Er ist also annähernd so groß wie in $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ **20** mit $2.6027(13)$ Å, aber deutlich kürzer als in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})(\mu_4\text{-PFe}_2(\text{CO})_8)$, wo 2.73 Å gefunden werden [88]. Die Au-Re Bindungen zeigen einen auch schon früher [84] beobachteten signifikanten Unterschied ihrer Bindungslängen. Gleiches gilt für die Re-P1 und Fe-P1 Abstände, die ebenfalls untereinander eine geringfügig abweichende Bindungslänge aufweisen. Letztere zeigen eine Verlängerung gegenüber den Werten in $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ **20**.

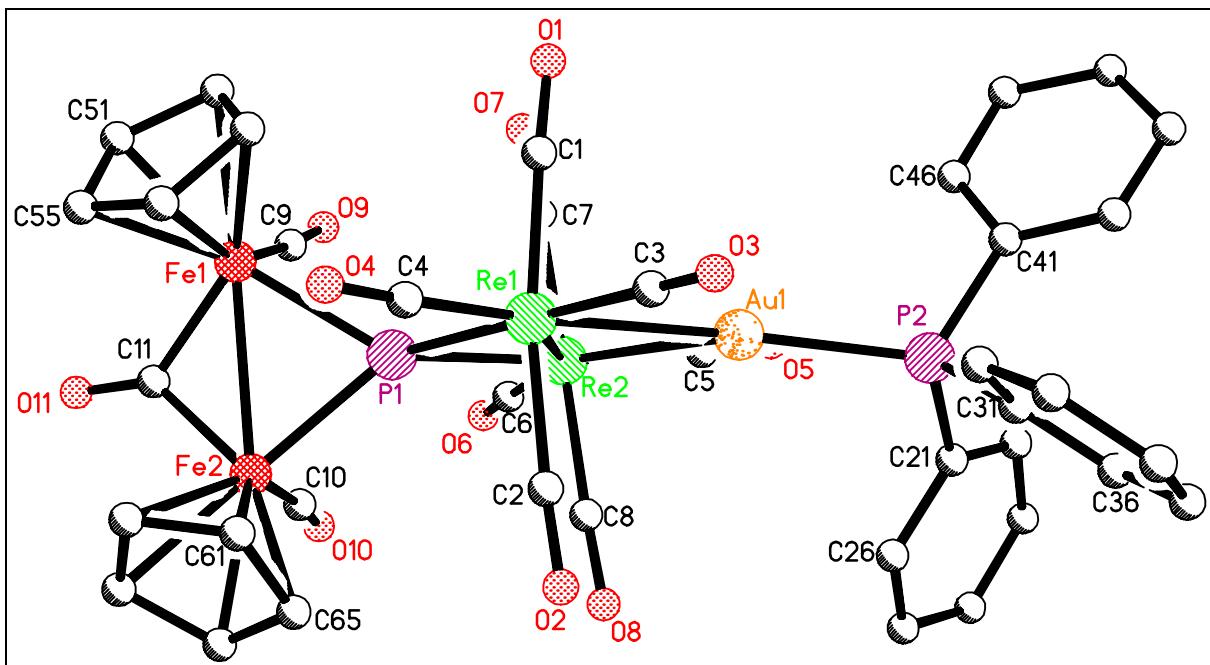


Abbildung 2.24: Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$

2.5.4 Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von dargestellten hydridophosphidoverbrückten Clusterkomplexen, einschließlich der Anionen und erhaltener Produkte mit Re_2Au -Komplexfragmenten

Die ^{31}P -NMR-Daten der Phosphidobrückensubstanzen der in den Kapiteln 2.5.1 bis 2.5.3 beschriebenen Substanzen sind in Abb. 2.25 graphisch aufgetragen. Zum Vergleich wurden die bekannten Daten der Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$, $[\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8]^-$ und $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ herangezogen. Für die beobachteten Substanztypen gelten die Bezeichnungen **A** bis **C**: **A**: $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PRR}')(\text{CO})_8$, **B**: $[\text{Re}_2(\mu\text{-PRR}')(\text{CO})_8]^-$, **C**: $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PRR}')(\text{CO})_8$.

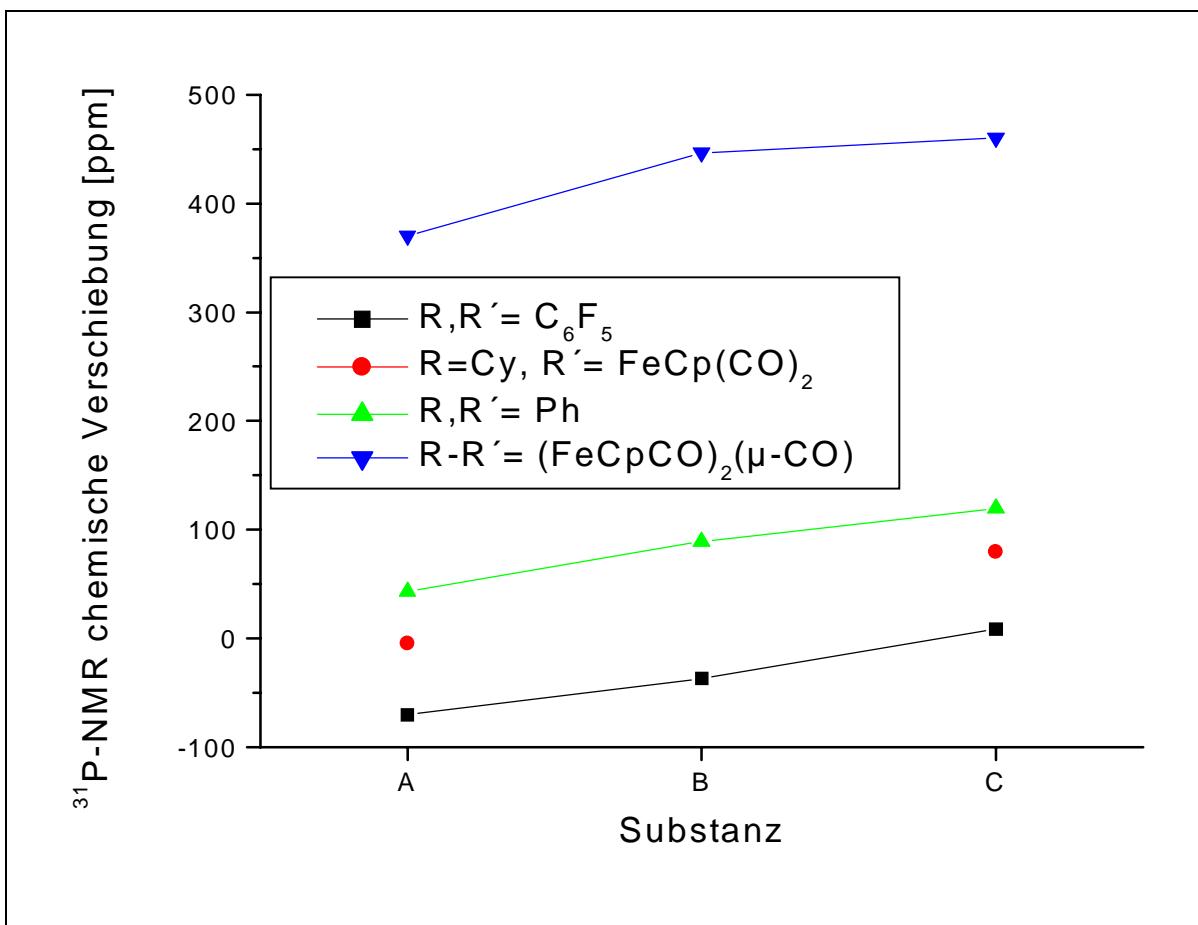


Abbildung 2.25: Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten der Substanzgruppen A - C

Dabei zeigt sich für die Substanzen mit dem C_6F_5 - bzw. Ph-Liganden an der Phosphidobrücke ein annähernd linearer Verlauf der chemischen Verschiebungen mit der gleichen Steigung. Auch für die gemischten Liganden $\text{R} = \text{Cy}$ und $\text{R}' = \text{FeCp}(\text{CO})_2$ lässt sich ein linearer Verlauf vermuten. Dem gegenüber findet sich im Verlauf der chemischen Verschiebungen der Substanzen mit der μ_4 -Phosphidobrücke eine Abweichung vom Verhalten der zuvor genannten Verbindungen.

2.6 Clustererweiterung von dargestellten Anionen der hydrido-phosphidoverbrückten Dirheniumcarbonyle mit $\text{Rh}(\text{COD})^+$

2.6.1 Umsetzung von $[\text{PPh}_4] [\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]$ 27 mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ unter CO-Atmosphäre

Im Rahmen seiner Dissertation untersuchte Wittbecker [59] das Reaktionsverhalten der Anionen $[\text{PPh}_4] [\text{M}^1\text{M}^2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8]$ ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Mn, Re}$; $\text{R} = \text{Ph, Cy}$) in Lösung bezüglich einer sog. Redoxkondensation mit $\text{Rh}(\text{COD})^+$ in Gegenwart einer CO-Atmosphäre. Die

erhaltenen Verbindungen vom Typ $M^1M^2Rh(\mu-PR_2)(\mu-CO)_2(CO)_8$ wurden auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität zur Hydroformylierung eines olefinischen Substrats untersucht. Zur Entwicklung neuer Katalysatortypen interessierte, ob sich ein Anion **27** mit $Rh(COD)^+$ umsetzt.

Dazu wurde das Anion **27** in CH_2Cl_2 gelöst und eine Lösung von $Rh(COD)ClO_4$, dargestellt durch Röhren von $[Rh(COD)Cl]_2$ und $AgClO_4$, bei Raumtemperatur zugetropft. Während der Reaktion wurde ein leichter CO-Gasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung achtzehn Stunden gerührt. Bei der dickschichtchromatographischen Produktabtrennung wurde neben $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ **26** in 13.3 % durch Reprotonierung des Anions auch die angestrebte Verbindung $Re_2Rh(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(\mu-CO)_2(CO)_8$ **31** in einer Ausbeute von 47.3 % erhalten. Von dieser Verbindung konnten Einkristalle gezüchtet werden, so daß die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich war. Die Abb. 2.26 zeigt die Entstehung von **31** in Anlehnung an den bekannten Mechanismus [59].

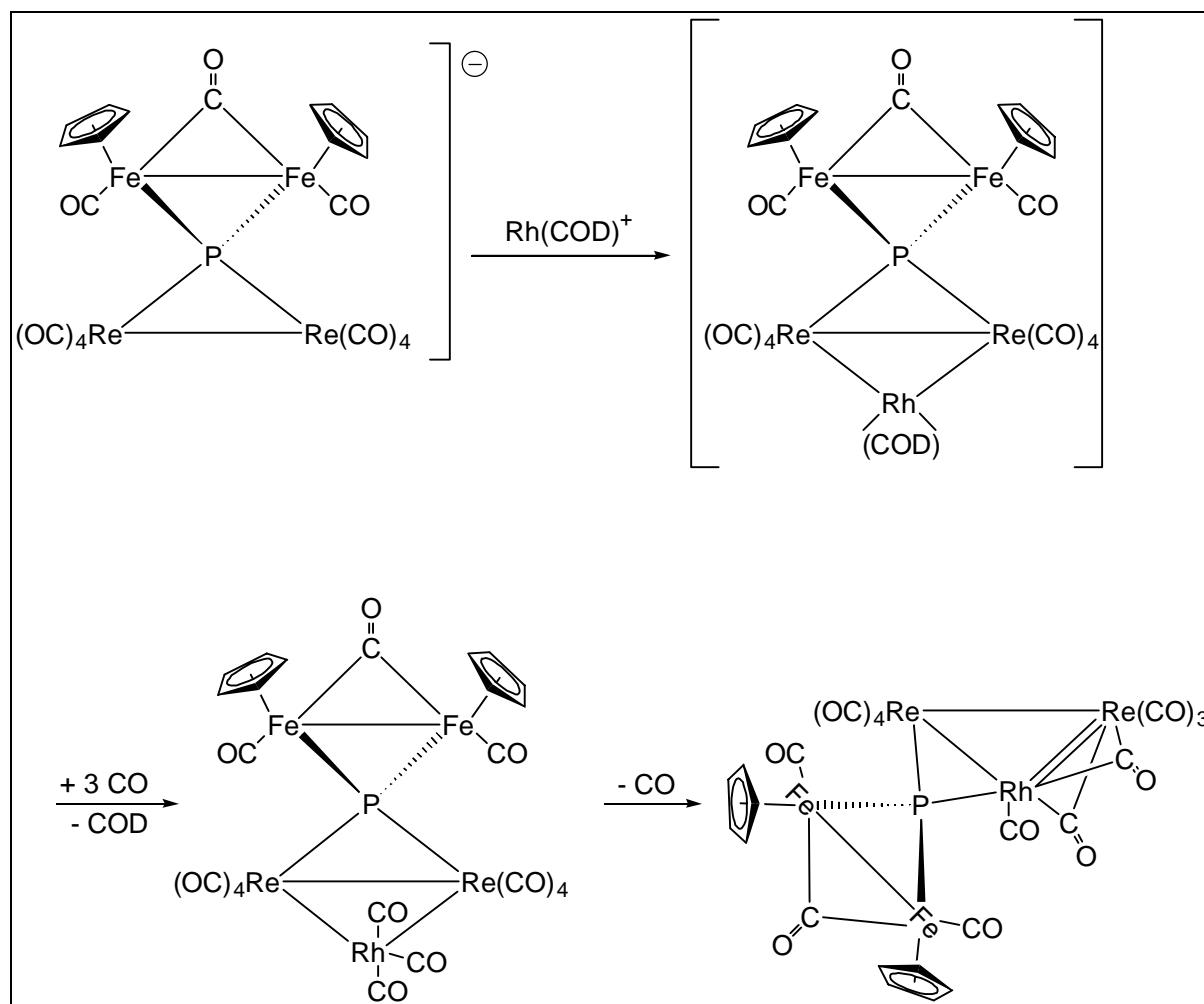


Abbildung 2.26: Entstehung von $Re_2Rh(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(\mu-CO)_2(CO)_8$ **31**

Auch in dieser Substanz ist das strukturelle Merkmal des spirocyclischen μ_4 -Phosphoratoms besonders bemerkenswert. Nach meinem Wissen handelt es sich um das erste Beispiel für eine μ_4 -P-Koordination mit drei unterschiedlichen Metallen. **31** besitzt C_S -Symmetrie. Bei einer Metallierung mit vier verschiedenen Metallen am spirocyclischen Phosphor wäre die Verbindung chiral, da sie dann C_1 -Symmetrie besitzen würde. Dies könnte vor allem für asymmetrische Katalysen von Interesse sein. Bislang werden zu diesem Zweck einkernige Rhodiumkomplexe mit chiralen Phosphanliganden benutzt, darunter auch solche, deren Chiralität auf einem Spirozentrum beruht [93].

Das protonenentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **31** zeigt für den μ_4 -Phosphor ein Dublett bei 632.2 ppm. Es ist aufgrund der $^1J_{PRh}$ -Kopplung mit 111 Hz aufgespalten. Die Veränderung der Größe der chemischen Verschiebung des Phosphors korreliert gut mit der bereits von Wittbecker dargestellten Verbindung $Re_2Rh(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2(CO)_8$. Die Phosphidobrücke der zugrundeliegende Verbindung $Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_8$ zeigt ein Signal bei 63 ppm, nach erfolgter Redoxkondensation und Bildung von $Re_2Rh(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2(CO)_8$ findet sich das Resonanzsignal der Phosphidobrücke bei 302 ppm [39]. Dies entspricht einer Änderung der chemischen Verschiebung um 239 ppm zu tieferem Feld. Der Unterschied zwischen den Phosphidobrückensignalen der Verbindungen $Re_2(\mu-H)(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(CO)_8$ **26** und $Re_2Rh(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(\mu-CO)_2(CO)_8$ **31** beträgt 262 ppm. Auch die Größe der $^1J_{PRh}$ -Kopplung in **31** von 111 Hz stimmt gut mit dem Wert von 125 Hz in $Re_2Rh(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2(CO)_8$ überein. Die Cp-Protonen der Verbindung **31** erscheinen als Singulett bei 5.02 ppm im 1H -NMR-Spektrum. Das Vorhandensein der beiden unterschiedlichen Arten von μ -CO Liganden in diesem Molekül zeigt sich ebenfalls im IR-Spektrum dieser Verbindung, das sowohl eine Bande bei 1874 cm^{-1} als auch eine bei 1809 cm^{-1} aufweist. Die letztere Bande ist dabei dem μ -CO Liganden zuzuordnen, der die Eisen-Eisen Bindung verbrückt, da in der entsprechenden HP-Verbindung **26** diese Bande bei 1795 cm^{-1} erscheint. Die Bande bei 1874 cm^{-1} ist den μ -CO Liganden zuzuordnen, die die Rhenium-Rhodium Doppelbindung verbrücken. In $Re_2Rh(\mu-PCy_2)(\mu-CO)_2(CO)_8$ liegt diese Bande bei 1880 cm^{-1} [39].

Molekülstruktur von $Re_2Rh(\mu_4-P(Fe(cis-Cp)CO)_2(\mu-CO))(\mu-CO)_2(CO)_8$ **31**

Die zur Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse benötigten Kristalle konnten aus CH_2Cl_2 -Lösung über n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode bei $5^\circ C$ erhalten werden. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 9.620(3)\text{ \AA}$, $b = 10.430(3)\text{ \AA}$, $c = 14.845(4)\text{ \AA}$, $\alpha = 92.06(2)^\circ$, $\beta = 106.72(2)^\circ$, $\gamma = 104.64(2)^\circ$

beinhaltete $Z = 2$ Formeleinheiten. Die Messung erfolgte bei 203(2) K. Die Molekülstruktur veranschaulicht Abb. 2.27, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.9 genannt.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel

| Bindungslängen [Å] | | Bindungswinkel [°] | |
|---------------------|------------|-----------------------------|-----------|
| Re1 – Re2 | 3.1112(12) | Fe1 – P1 – Fe2 | 72.77(15) |
| Re1 – Rh1 | 2.8552(17) | Rh1 – P1 – Re1 | 73.81(12) |
| Re2 – Rh1 | 2.6792(17) | Re2 – Rh1 – C10 | 129.8(6) |
| Re1 – P1 | 2.458(4) | Fe1 – C13 – Fe2 | 84.2(7) |
| Rh1 – P1 | 2.292(4) | Re1 – Re2 – Rh1 | 58.52(4) |
| Fe1 – Fe2 | 2.613(3) | Re2 – Rh1 – Re1 | 68.32(4) |
| Fe1 – P1 | 2.201(5) | Rh1 – Re1 – Re2 | 53.15(4) |
| Fe2 – P1 | 2.204(5) | Rh1 – C8 – Re2 | 82.3(9) |
| Fe1 – Cp1 (C21-C25) | 1.743(15) | Rh1 – C9 – Re2 | 78.7(7) |
| Fe2 – Cp2 (C31-C35) | 1.740(14) | Re1-P1-Rh1 / Fe1-P1- Fe2 | 92.5 |

Die einfach ungesättigte Titelverbindung hat nach der EAN-Regel 46 Valenzelektronen. Es handelt sich um einen Re_2Rh -Dreiring, dessen längere Re-Rh Kante durch eine Phosphidobrücke überkappt wird. Dieses Phosphoratom verbrückt gleichzeitig ein $(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO})$ -Fragment, wodurch der Phosphor eine spirocyclische Koordinationsgeometrie erhält. Wegen der unterschiedlichen Bindungslängen (Re1 – P1 2.458(4) Å, Rh1 – P1 2.292(4) Å) ist die Verbrückung unsymmetrisch. Dagegen sind die Fe1 – P1 und Fe2 – P1 Bindungen gleich lang. Der Dihedralwinkel der Ebenen Re1-Rh1-P1 und Fe1-P1-Fe2 beträgt 87.5°. Die Re-Rh π -Bindung ist entlang der Re2 – Rh1 Bindung lokalisiert, wie dem deutlich verkürzten Abstand von 2.6792(17) Å gegenüber der Re1 – Rh1 Bindungslänge von 2.8552(17) Å entnommen werden kann. Diese π -(Re-Rh)-Bindung wird zusätzlich durch zwei Carbonylliganden verbrückt. Die Re-Re Bindungslänge ist mit 3.1112(12) Å im Vergleich zur ebenfalls nicht verbrückten Bindung im $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, wo diese Bindungslänge 3.0413(11) Å beträgt [77], deutlich aufgeweitet. Sie ist allerdings deutlich kürzer als die Re-Re Bindungslänge in $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ mit 3.1623(8) Å [59]. Unter Vernachlässigung der Re-Rh Bindungen besitzen die Rheniumatome jeweils eine verzerrt oktaedrische, das Rhodiumatom eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie.

Auffällig ist die starke Verkleinerung des Re2 – Rh1 – C10 Bindungswinkels auf 129.8(6) $^{\circ}$ gegenüber einem Wert von 159.2(3) $^{\circ}$ in $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ [59]. Ursache dürfte das Ausweichen des Carbonylliganden vor der Raumerfüllung der beiden Cp-Liganden sein, die beide in seine Richtung orientiert sind. Sowohl das spirocyclische Phosphoratom als auch der terminale Carbonylligand des Rhodiums liegen nahezu in der Ebene des Re_2Rh -Dreirings. Der Fe1 – Fe2 Abstand ist mit 2.613(3) Å genauso groß, wie der in **20** und **30** gemessene. Aufgrund der im Vergleich mit der Re-Re Bindung in **30** kürzeren Re-Rh Bindung in der Titelverbindung ist der Winkel am Phosphor mit 73.81(12) $^{\circ}$ deutlich kleiner als in **30** (Re1 – P1 – Re2 79.06(7) $^{\circ}$). Der Fe1 – P1 – Fe2 Winkel ist mit 72.77(15) $^{\circ}$ gegenüber 70.53(9) $^{\circ}$ in **30** annähernd gleich geblieben.

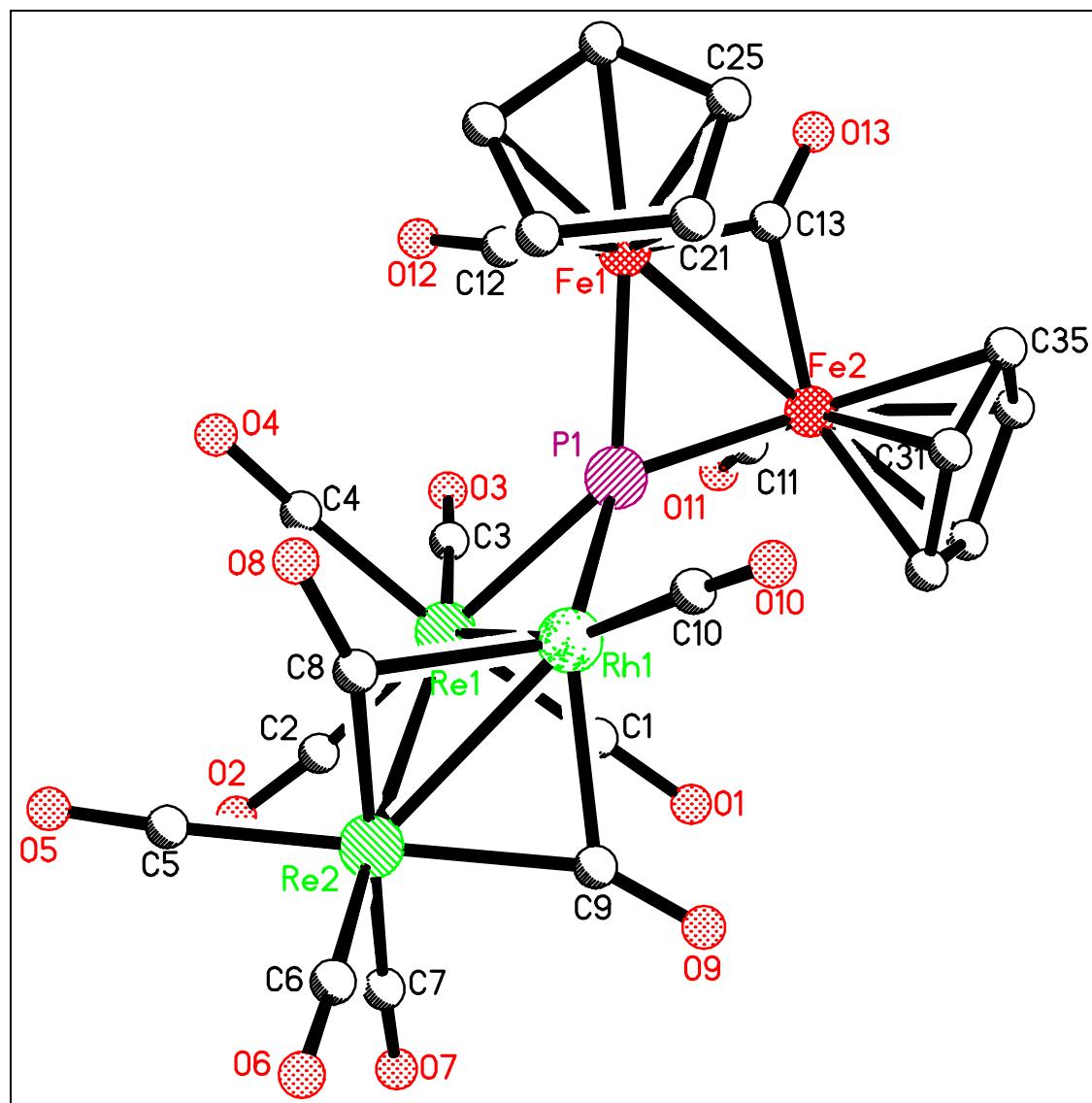


Abbildung 2.27: Molekülstruktur von $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis}\text{-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$

2.6.2 Umsetzung von $[PPh_4][Re_2(\mu-P(C_6F_5)_2)(CO)_8]$ 8 mit $[Rh(COD)Cl]_2$ unter CO-Atmosphäre

Aus den in 2.2 erläuterten Gründen sollte versucht werden, mit dem perfluorierten Anion $[PPh_4][Re_2(\mu-P(C_6F_5)_2)(CO)_8]$ 8 ebenfalls die beschriebene Redoxkondensation durchzuführen. Dazu wurde 8 analog der in 2.6.1 beschriebenen Verfahrensweise umgesetzt. Beim Zutropfen veränderte sich die Farbe von gelb zu orange, so wie es auch früher beobachtet wurde. Diese Farbänderung wird durch die erfolgte Redoxkondensation verursacht. Eine NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte das Vorhandensein eines Produkts, das aufgrund der bei bisherigen Umsetzungen festgestellten Änderungen der chemischen Verschiebung von ca. 250 ppm nach erfolgter Redoxkondensation, dem zu erwartenden Produkt zugewiesen werden sollte. Beim Auftragen der Komponenten der Reaktionslösung auf die Dickschichtchromatographieplatte trat jedoch bereits ein Zerfall ein, welcher sich an einer Farbänderung von orange nach braun zeigte. Letztlich wurde eine Fraktion erhalten, die laut ^{31}P -NMR-Spektrum aus sieben verschiedenen phosphorhaltigen Komponenten bestand. Eine davon war $Re_2(\mu-H)(\mu-P(C_6F_5)_2)(CO)_8$. Die anderen Komponenten konnten nicht identifiziert werden. Der I-Effekt der Pentafluorphenylgruppen am P-Brückenatom scheint der Auslöser für die starke Zerfallsneigung des Re_2Rh -Dreirings zu sein. Deshalb wurde versucht, statt Rhodium das stärker bindende höhere homologe Iridium einzukondensieren, aber auch diese Umsetzung scheiterte.

2.7 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Verbindungen 13, 19, 20 und 26

Verbindungen, die FeCp- bzw. FeCpCO-Einheiten enthalten, sind in der Regel cyclovoltammetrisch gut erforscht. Dazu gehört Ferrocen, dessen reversibler Elektronenübergang Ferrocen / Ferricinium-Kation sogar als interner Standard für elektrochemische Messungen dient [94]. Der Cluster $[FeCpCO]_4$ weist drei reversible Elektronenübergänge auf [95]. Demgegenüber liegen in dem Zweikernkomplex $[FeCp(CO)_2]_2$ sowohl reversible als auch irreversible Elektronenübergänge vor [96]. Zur Charakterisierung der Redoxeigenschaften der neuen Verbindungen mit $FeCp(CO)_2$ -Fragmenten lag es deshalb nahe, exemplarisch einige der erhaltenen Clusterkomplexe cyclovoltammetrisch zu vermessen. Diese Messungen erfolgten in Acetonitrillösung in Gegenwart des Leitsalzes Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) im Potentialbereich von -1.5 V bis 1.2 V. Die Konzentration der untersuchten Substanz betrug jeweils $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Alle Potentiale sind auf die Bezugselektrode Silber/Silberchlorid

bezogen. Es wurde jeweils mit einer Scangeschwindigkeit von 20, 50, 100 und 200 mV/s gemessen. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte nur graphisch nach den von Nicholson und Shain eingeführten diagnostischen Kriterien [97].

$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ 13

Das gemessene Cyclovoltammogramm von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ 13, das in Abb. 2.28 gezeigt ist, weist zwei Peaks auf.

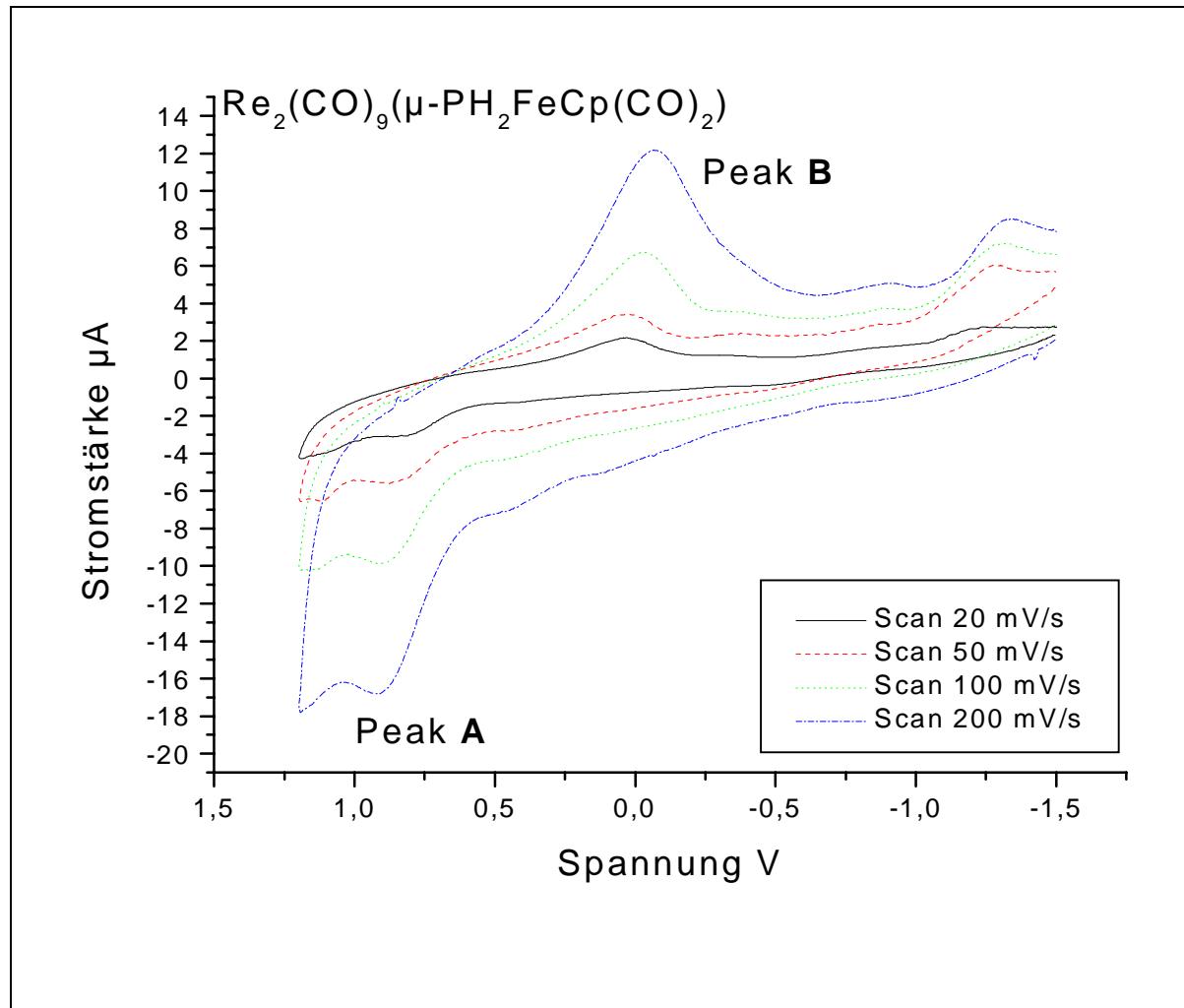


Abbildung 2.28: Cyclovoltammogramm von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$ 13

Der irreversible Peak A wird dem Oxidationsprozess zum Kation $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)]^+$ zugeordnet. Dabei wird diese Oxidation in dem HOMO dieser Verbindung erfolgen. Für die Verbindungen vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ besteht dieses HOMO aus Orbitalen, die am Rhenium und Phosphor lokalisiert sind [98, 99] und bindenden Charakter besitzen. Auch für das phosphansubstituierte Dirheniumdecacarbonylderivat besteht meines Erachtens nach eine Beteiligung dieser Orbitale, so daß das HOMO auch in diesem Fall am Rhenium und Phosphor lokalisiert ist.

Das Maximum des Peakpotentials $E_{p,ox}$ liegt bei 0.914 V. Es handelt sich um einen irreversiblen Elektronenübergang, da die Peakstromfunktion cf (current function) als konstant anzusehen ist und das Peakpotential eine Funktion der Scangeschwindigkeit ist, wie es die diagnostischen Kriterien für einen derartigen Übergang erfordern [97]. Aufgrund des bindenden Charakters des HOMOs wird durch eine Einelektronenoxidation die Metall-Metall Bindung geschwächt und die Metall-Carbonyl Bindungen labilisiert. Aus diesem Grunde sind Einelektronenoxidationen vieler zwei- und dreikerniger edelgaskonfigurierter Übergangsmetallatomcluster irreversibel [100, 101].

Für den Reduktionsablauf liegen ein exakt auswertbarer (Peak B) und zwei virtuelle Peaks vor. Der Peak B hat ein Maximum $E_{p,red}$ bei -0.063 V mit vorgeschlagener Zuordnung $\mu\text{-PH}_2(\pi^*)$. Von den anderen beiden Peaks dürfte es sich bei $E_{p,red} \approx -1.25$ V um einen Einelektronenreduktionsschritt des LUMO (π^*) und bei $E_{p,red} \approx -0.9$ V um die Reduktion unter Beteiligung eines π^* -Orbitals des Liganden Cp handeln. Letzteres liegt im Erwartungsbereich.

Ein von **14**, der rutheniumanalogen Verbindung, aufgenommenes Cyclovoltammogramm zeigte im untersuchten Potentialbereich keine auswertbaren Peaks.

Re₂(CO)₉(μ₃-PH(FeCp(CO)₂)₂) 19

Die Verbindung **19** weist im Gegensatz zu **13** nur einen Oxidationspeak im Cyclovoltammogramm auf. Dieses ist in Abb. 2.29 gezeigt.

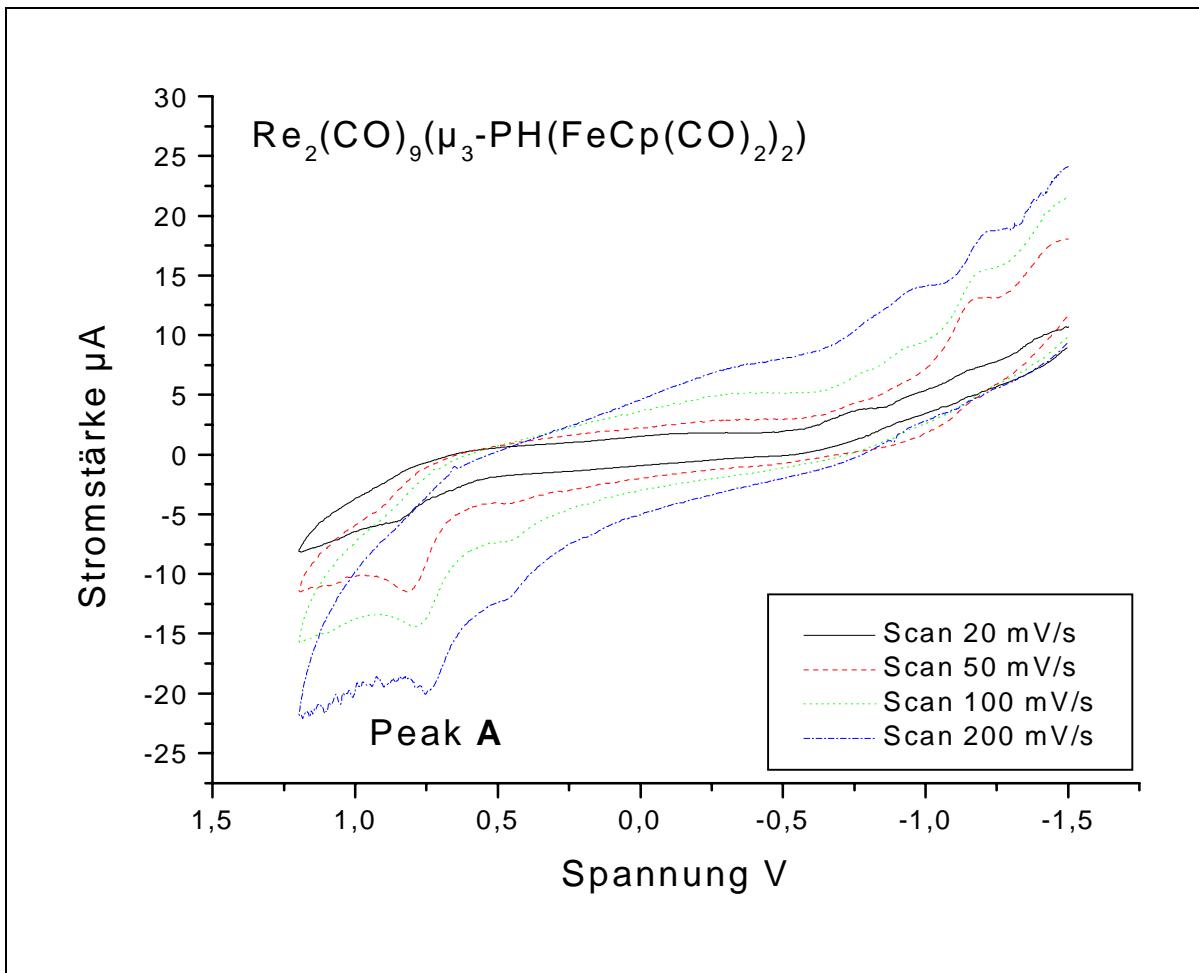


Abbildung 2.29: Cyclovoltammogramm von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO}))_2)_2$ 19

Der Oxidationspeak A, dessen Maximum des Peakpotentials $E_{\text{p,ox}}$ bei 0.752 V liegt, ist ebenfalls irreversibel. Die Peakstromfunktion c_f ist konstant und das Peakpotential ist eine Funktion der Scangeschwindigkeit. Beides sind Forderungen für einen irreversiblen Elektronenübergang [97]. Gegenüber der monometallierten Verbindung **13** hat sich $E_{\text{p,ox}}$ um 0.176 V erniedrigt. Aufgrund der zweifachen Metallierung und der damit verbundenen gegenüber **13** erhöhten Elektronendichte im HOMO sollte die Oxidation leichter erfolgen. Dies wird durch die Verringerung des gemessenen $E_{\text{p,ox}}$ auch bestätigt.

$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO})) \mathbf{20}$

Im Cyclovoltammogramm von **20** (Abb. 2.30) werden drei Elektronenübergänge gemessen.

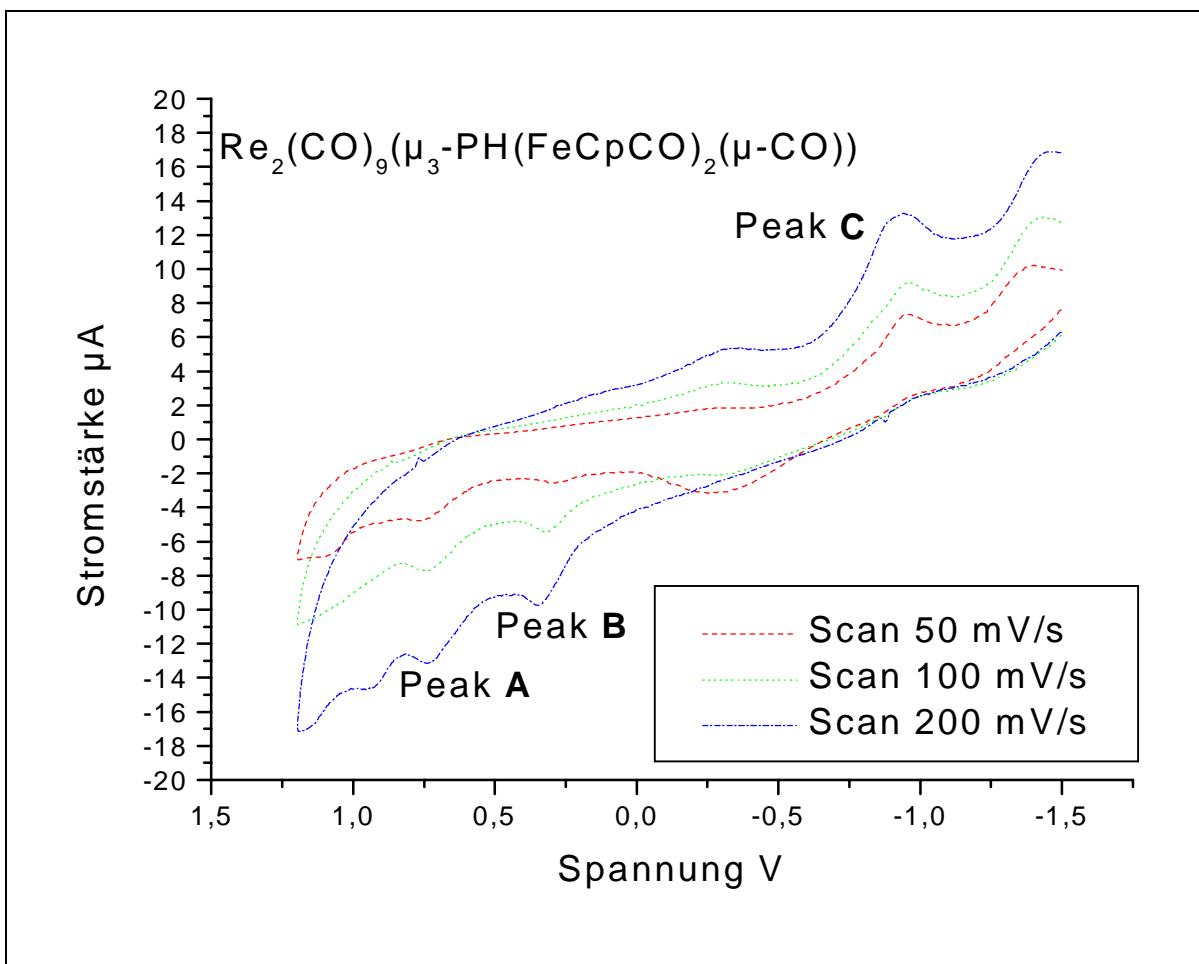


Abbildung 2.30: Cyclovoltammogramm von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO})) \mathbf{20}$

Bei allen drei Peaks handelt es sich um irreversible Elektronenübergänge, wie durch die diagnostischen Kriterien ($E_p = f(v)$, $cf = \text{const.}$) abgesichert ist. Peak **A** kennzeichnet die Oxidation des HOMO. Sie liefert vergleichbare $E_{p,\text{ox}}$ -Werte in **13** und **19**. So korreliert der Wert $E_{p,\text{ox}}$ von 0.738 V gut mit dem Wert von 0.752 V in **19**, der Unterschied ist mit der zusätzlichen Eisen-Eisen Bindung dort vereinbar. Der Oxidationspeak **B** zugeordnet, der in **19** ohne das Auftreten dieser Bindung nicht gefunden wird. Das Maximum des Peakpotentials $E_{p,\text{ox}}$ beträgt 0.348 V. Weiterhin zeigt das Cyclovoltammogramm einen Reduktionspeak **C**, dessen Peakpotential $E_{p,\text{red}}$ bei -0.753 V gemessen wird und einer Reduktion eines π^* -Orbital des Cp-Liganden zugeordnet wird. Ein möglicher zweiter derartiger Reduktionspeak liegt direkt an der Grenze des untersuchten Potentialbereichs und ist daher für die Auswertung ungeeignet.

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ 26

Beim Betrachten des Cyclovoltammogramms von **26**, das in Abb. 2.31 abgebildet ist, wird die Ähnlichkeit mit demjenigen von **20** (Abb. 2.30) auffällig. Sie dürfte auf dem gemeinsamen Dieisenfragment beruhen.

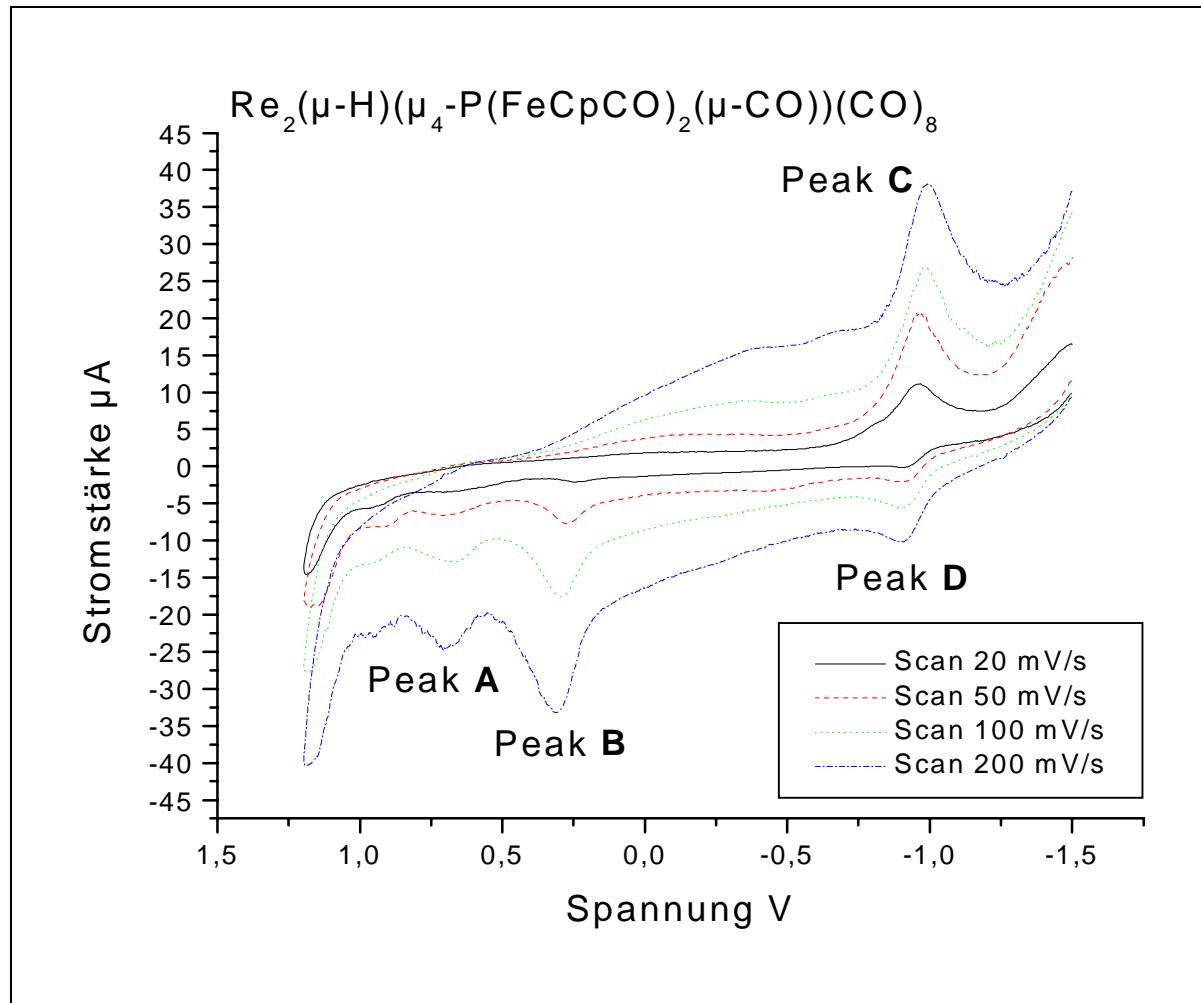


Abbildung 2.31: Cyclovoltammogramm von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P(Fe(cis-Cp)CO)}_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ 26

Es wird bei $E_{\text{p,ox}} = 0.707 \text{ V}$ ein irreversibler Elektronenübergang ($E_{\text{p}} = f(v)$, $cf = \text{const.}$) des am Rhenium und Phosphor lokalisierten HOMOs [100, 101] gemessen. Die Verringerung des Peakpotentials um 0.031 V gegenüber **20** ist durch die Erhöhung der Elektronendichte dieses HOMOs durch die zweifache Koordination des Phosphors an das Rhenium beim Übergang von **20** zu **26** bedingt. Der Peak **B**, ebenfalls ein irreversibler Oxidationspeak mit einem $E_{\text{p,ox}}$ von 0.308 V, ist der Oxidation der Eisen-Eisen Bindung zuzuordnen. Im Vergleich zu **20** ist das Potential um 0.040 V, gleichbedeutend einer energetischen Erniedrigung seines HOMOs, kleiner geworden. Die Peaks **C** und **D** bilden nach Auswertung der diagnostischen Kriterien einen quasireversiblen Elektronenübergang, dessen Standardpotential $E^0 = -0.938 \text{ V}$ beträgt. Die

diagnostischen Kriterien für einen derartigen Übergang erfordern, daß $E_p = f(v)$, dieses Kriterium wird erfüllt. Als weiteres Kriterium dient die Peakpotentialdifferenz ΔE_p , die bei kleiner Scangeschwindigkeit ungefähr 60 mV, bei höheren Scangeschwindigkeiten größer als 60 mV sein soll. Dieses Kriterium wird ebenfalls erfüllt, da für 20 mV/s und 50 mV/s Werte von 54 mV bzw. 57 mV gefunden werden, für 100 mV/s und 200 mV/s werden Werte um 80 mV erhalten. Auch die Forderungen, daß $E^0 = f(v)$ sein soll und die Peakstromfunktion c_f ebenfalls eine Funktion der Scangeschwindigkeit ist, werden erfüllt. Dies spricht alles für einen quasireversiblen Übergang. Die bereits bei den anderen beiden Peaks festgestellte Erhöhung der Elektronendichte ergibt auch hier Hinweise auf die Verschiebung um 0.185 V zu kleineren Potentialen, gleichbedeutend mit einer erschwerten Reduktion. Heinekamp stellte in seiner Dissertation [68] fest, daß eine Erhöhung der Elektronendichte durch Variation der Reste R in $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ eine Stabilisierung der dort gefundenen Oxidationspeaks bewirkt. Dies wird prinzipiell auch beim Übergang von **20** zu **26** festgestellt. Die Reduktion eines π^* -Orbitals ist in **20** noch irreversibel, in **26** stabilisiert sich der zugehörige Oxidationspeak, so daß es sich nun um einen quasireversiblen Peak handelt.

2.8 Homogenkatalytische Hydroformylierung von Cyclohexen

Katalysatoren vom Typ $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ ($R = \text{Cy, Ph}$) wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur katalytischen Hydroformylierung des Substrats 1-Hexen im Rahmen von [39] in Standardreaktionen untersucht. Zur Erweiterung der Substratpalette für solche Hydroformylierungsreaktionen wurde nun die Aktivität solcher Katalysatoren mit $R = \text{Cy}$ gegenüber dem Substrat Cyclohexen bestimmt. Solche internen Alkene sind im allgemeinen schwieriger zu hydroformylieren. Darüber hinaus sollte die neue Verbindung $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ **31** für dieses Vorhaben erstmals getestet werden. Durch diese Hydroformylierungsreaktion sollte Cyclohexen mit CO/H₂ zu dem gaschromatographisch detektierbarem Cyclohexancarbaldehyd abreagieren. Die Problematik der Isomerisierung wie sie bei 1-Hexen besteht, konnte bei Cyclohexen unberücksichtigt bleiben, da sich das Produkt eventueller Isomerisierungsprozesse des Cyclohexens am Katalysator nicht vom Edukt unterscheiden läßt. Das Auftreten von Hydrierungsprodukten bzw. ungesättigten Aldehyden, die theoretisch auch entstehen könnten, wurde bei keiner der nachfolgend beschriebenen Experimente beobachtet werden. Die katalytischen

Untersuchungen wurden in einem Glasautoklaven (Experimenteller Teil) in 10 mL Reaktionslösung durchgeführt. Letztere bestand aus 8.75 mL des jeweiligen Lösemittels und 1.25 mL (12.3 mmol) des Substrats Cyclohexen ($c_{\text{Substrat}} = 1.23 \text{ mol/L}$). Die Aktivität der Katalysatoren wurde anhand der sog. TON-Werte (Turn-over-number) erkannt, die nach den Parametern in der folgenden Gleichung zugänglich ist:

$$\text{TON} = \frac{\text{Produktmenge [mol]}}{\text{Katalysatormenge [mol]} * \text{Katalysedauer [h]}}$$

In der Regel wurde eine Katalysatormenge von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ für die Versuche bei der jeweils aufgeführten Reaktionstemperatur benutzt.

2.8.1 $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$

Dieser Clusterkomplex zeigt sowohl in THF-Lösung als auch in CHCl_3 -Lösung im Temperaturbereich von 30°C bis 70°C eine Zunahme der TON-Werte für die katalytische Aktivität, deren Zunahme jedoch mit steigender Temperatur immer geringer wird. Letzteres deutet auf einen teilweisen Zerfall des Katalysators. Die gemessenen Werte der Temperaturvariation sind in Tabelle 2.10 aufgeführt.

Tabelle 2.10: Temperaturvariation, $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol Kat.}, p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 2 \text{ bar}, t = 60 \text{ min}$

| Lösemittel | Temperatur [$^\circ\text{C}$] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h^{-1}] |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| THF | 30 | $2.53 \cdot 10^{-6}$ | 0.5 |
| THF | 45 | $1.64 \cdot 10^{-5}$ | 3.3 |
| THF | 60 | $2.53 \cdot 10^{-5}$ | 5.1 |
| THF | 70 | $2.98 \cdot 10^{-5}$ | 6.0 |
| | | | |
| CHCl_3 | 30 | $1.72 \cdot 10^{-5}$ | 3.4 |
| CHCl_3 | 45 | $1.41 \cdot 10^{-4}$ | 28.2 |
| CHCl_3 | 60 | $2.28 \cdot 10^{-4}$ | 45.6 |
| CHCl_3 | 70 | $3.15 \cdot 10^{-4}$ | 63 |

In CHCl_3 -Lösung vergrößert sich die Aktivität beim Übergang von 30°C zu 45°C um den Faktor 8.3, bei Verwendung von THF als Lösemittel steigt die Aktivität in diesem Fall nur um

den Faktor 6.6. Steigert man die Reaktionstemperatur von 45°C auf 60°C, so beträgt die Zunahme der Aktivität in CHCl₃-Lösung nur noch Faktor 1.6, in THF-Lösung 1.5. Bei weiterer Steigerung auf 70°C Reaktionstemperatur steigt die Aktivität in CHCl₃-Lösung um den Faktor 1.4, wird die Reaktion bei dieser Temperatur in THF-Lösung durchgeführt beträgt die Zunahme der Aktivität nur noch Faktor 1.2. Je höher also die Reaktionstemperatur gewählt wird, desto größer wird der Anteil des Katalysatorzerfalls.

Die Aktivität zeigt eine starke Abhängigkeit beim Wechsel des Lösemittels. Bei Verwendung des koordinierenden Lösemittels THF liegt die Aktivität deutlich unter derjenigen, die bei gleicher Reaktionstemperatur in CHCl₃-Lösung gemessen wurde. Bei 30°C beträgt die Aktivität in THF-Lösung 14.7 % der Aktivität in CHCl₃-Lösung, bei 45°C 11.7 %, bei 60°C 11.2 % und bei einer Reaktionstemperatur von 70°C beträgt die Aktivität in THF-Lösung nur 9.5 % der Aktivität in CHCl₃-Lösung. Bei früheren Messungen unter Verwendung von 1-Hexen als Substrat [59] lag die Aktivität dieses Katalysators in THF-Lösung nur ca. 50 % unter der Aktivität in CHCl₃-Lösung. Für die dort durchgeführten Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 30°C und 50°C für die Hydroformylierung in THF-Lösung TON-Werte von 42.8 h⁻¹, 95.6 h⁻¹ und 165.2 h⁻¹ bestimmt. In CHCl₃-Lösung betrugen die TON-Werte 84.2 h⁻¹, 199.2 h⁻¹ und 244.8 h⁻¹ [59]. Diese TON-Werte sind jeweils nur auf die entstandenen Aldehydmengen berechnet. Bei Vergleich dieser TON-Werte für das Substrat 1-Hexen mit den hier gemessenen Werten für Cyclohexen zeigt sich der große Unterschied in der Reaktivität. Für Cyclohexen wird in CHCl₃-Lösung selbst bei 70°C Reaktionstemperatur (TON 63.0 h⁻¹) nicht einmal der TON-Wert erreicht, den der gleiche Katalysator mit 1-Hexen als Substrat bei 30°C in CHCl₃-Lösung erzielt (TON 84.2 h⁻¹). Diese Unterschiede in der Reaktivität ergeben sich aus der Tatsache, daß es sich bei Cyclohexen im Gegensatz zu 1-Hexen um ein internes Alken handelt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Katalyse wurde bereits die Substratkoordination ermittelt [59], diese verläuft also für Cyclohexen deutlich schlechter als für das terminale Alken 1-Hexen.

Die Verifizierung einer möglichen Clusterkatalyse erfolgt nach dem Kriterium von Laine [102]. Dieses fordert für eine Clusterkatalyse TON-Werte, die unabhängig von der Katalysatorkonzentration sind. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts erfolgte eine Meßreihe in CHCl₃-Lösung mit variierter Katalysatorkonzentration bei 45°C mit einer Reaktionsdauer von 60 Minuten. Die Meßdaten sind in Tabelle 2.11 dargestellt.

Tabelle 2.11: Variation der Katalysatormenge, CHCl_3 , $T = 45^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 2 \text{ bar}$, $t = 60 \text{ min}$

| Kat.-Menge [mol] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h^{-1}] |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------|
| $5 \cdot 10^{-6}$ | $1.41 \cdot 10^{-4}$ | 28.2 |
| $7.5 \cdot 10^{-6}$ | $2.01 \cdot 10^{-4}$ | 26.8 |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | $2.96 \cdot 10^{-4}$ | 29.6 |

Bei einer Steigerung der Katalysatormenge um einen bestimmten Faktor erhöht sich auch die Produktmenge um diesen Faktor. Dies ist gleichbedeutend mit einem konstanten Verlauf der TON-Werte, wie er der Tabelle 2.11 auch zu entnehmen ist. Bei der Hydroformylierung von Cyclohexen mit $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ handelt es sich also um eine Clusterkatalyse, wie sie bereits auch für die Hydroformylierung von 1-Hexen bestätigt wurde.

Eine Steigerung der Reaktionsdauer sollte einen entsprechenden Einfluß auf den Substratumsatz haben. Eine Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Reaktionsdauer von 60 Minuten über 120 auf 180 Minuten ergab die erwartete Steigerung der Produktmenge. Die Ergebnisse der Meßreihe in CHCl_3 -Lösung bei 45°C sind in Tabelle 2.12 genannt.

Tabelle 2.12: Variation der Reaktionsdauer, CHCl_3 , $T = 45^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol Kat.}$, $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 2 \text{ bar}$

| Reaktionsdauer [min] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h^{-1}] |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 60 | $1.41 \cdot 10^{-4}$ | 28.2 |
| 120 | $2.63 \cdot 10^{-4}$ | 26.3 |
| 180 | $3.80 \cdot 10^{-4}$ | 25.3 |

Es zeigt sich jedoch eine Abnahme der Aktivität mit fortschreitender Reaktionsdauer, erkennbar an der Abnahme der TON-Werte. Ursache ist eine mit längerer Reaktionsdauer zunehmende Desaktivierung des Katalysators.

2.8.2 $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ 31

Die Titelverbindung wurde ebenfalls auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der homogenkatalytischen Hydroformylierung von Cyclohexen untersucht. Die Aktivität gegenüber dem Substrat war jedoch schon in CHCl_3 -Lösung sehr gering, auf Messungen in

THF-Lösung wurde deshalb verzichtet. Im Temperaturbereich zwischen 30°C und 70°C nimmt die Aktivität mit steigender Temperatur zu. Dabei bleibt die Zunahme bis 60°C zwar kleiner als bei $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$, die Zunahme der Aktivität verläuft in diesem Bereich aber gleichmäßiger. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur von 30°C auf 45°C nimmt die Aktivität um den Faktor 2.6 zu, bei weiterer Steigerung von 45°C auf 60°C nochmals um den Faktor 2.1. Erst beim Wechsel auf 70°C sinkt der Faktor der Zunahme auf einen Wert von 1.3. Beim Vergleich mit den Werten für $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ (siehe Tabelle 2.10) lässt sich also eine geringere Aktivität aber bessere Stabilität des Katalysators im Bereich bis 60°C feststellen. Erst oberhalb dieser Temperatur tritt eine merkliche Zersetzung ein, erkennbar an dem starken Einbruch der Aktivitätssteigerung. Die Aktivität von **31** im Vergleich zu $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ beträgt bei 30 °C noch 55.9 %, sie sinkt im weiteren Verlauf der Temperatursteigerung auf 17 % bis 23 % der Aktivität von $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ unter gleichen Bedingungen. Die geringe Aktivität von **31** sollte sich zum einen aus der Tatsache, daß Cyclohexen ein internes Alken ist, zum anderen aus der sterischen Hinderung des katalytisch aktiven Zentrums durch das Dieisenfragment ergeben. Diese beiden Faktoren beeinflussen die Substratkoordination, die bereits bei der Katalyse von 1-Hexen mit $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt erkannt wurde [59]. Die gemessenen Werte der Temperaturvariation sind in Tabelle 2.13 aufgeführt.

Tabelle 2.13: Temperaturvariation, $5 \cdot 10^{-6}$ mol Kat., $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 2$ bar, $t = 60$ min

| Lösemittel | Temperatur [°C] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h^{-1}] |
|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
| CHCl_3 | 30 | $9.29 \cdot 10^{-6}$ | 1.9 |
| CHCl_3 | 45 | $2.43 \cdot 10^{-5}$ | 4.9 |
| CHCl_3 | 60 | $5.26 \cdot 10^{-5}$ | 10.5 |
| CHCl_3 | 70 | $6.72 \cdot 10^{-5}$ | 13.4 |

Zur Überprüfung des Sachverhaltes einer Clusterkatalyse wurde für **31** ebenfalls das Kriterium nach Laine herangezogen [102]. Bei einer Variation der Katalysatormenge sollte nach diesem Kriterium der TON-Wert konstant bleiben.

31 erfüllt dieses Kriterium, wie an den gemessenen Werten in Tabelle 2.14 zu erkennen ist. Es handelt sich also um eine Clusterkatalyse.

Tabelle 2.14: Variation der Katalysatormenge, CHCl₃, T = 45°C, p_{CO} = p_{H2} = 2 bar, t = 60 min

| Kat.-Menge [mol] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h ⁻¹] |
|----------------------|-----------------------------|------------------------|
| 5·10 ⁻⁶ | 2.43·10 ⁻⁵ | 4.9 |
| 7.5·10 ⁻⁶ | 3.59·10 ⁻⁵ | 4.8 |
| 1·10 ⁻⁵ | 4.88·10 ⁻⁵ | 4.9 |

Für die Variation der Reaktionsdauer gilt das gleiche, wie bereits für Re₂Rh(μ-PCy₂)(μ-CO)₂(CO)₈ gesagt. Auch hier wird eine proportionale Zunahme der Aldehydmenge mit der Verlängerung der Reaktionsdauer festgestellt, wie der Tabelle 2.15 zu entnehmen ist. Dabei ist auch hier eine leichte Desaktivierung des Katalysators festzustellen, erkennbar an der Abnahme der TON-Werte.

Tabelle 2.15: Variation der Reaktionsdauer, CHCl₃, T = 45°C, 5×10⁻⁶ mol Kat., p_{CO} = p_{H2} = 2 bar

| Reaktionsdauer [min] | Cyclohexancarbaldehyd [mol] | TON [h ⁻¹] |
|----------------------|-----------------------------|------------------------|
| 60 | 2.43·10 ⁻⁵ | 4.9 |
| 120 | 4.74·10 ⁻⁵ | 4.7 |
| 180 | 6.93·10 ⁻⁵ | 4.6 |

Die Aktivität beträgt dabei nach einer Reaktionsdauer von 180 Minuten im Vergleich zu der nach 60 Minuten noch 93.9 %. Für Re₂Rh(μ-PCy₂)(μ-CO)₂(CO)₈ beträgt dieser Wert unter gleichen Bedingungen noch 89.7 %, **31** besitzt also eine geringfügig größere Stabilität im Bezug auf längere Reaktionszeiten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analysen- und Meßmethoden

NMR-Spektroskopie:

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Modell AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Substanzen als Standard: TMS für ^1H -NMR- und 85%ige Phosphorsäure für ^{31}P -NMR-Spektren. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Protonen-Breitband-Entkopplung aufgenommen. Alle Angaben der chemischen Verschiebung δ erfolgen in dimensionsloser Größe (ppm).

IR-Spektroskopie:

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Bearbeitung der FT-IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der PC/IR-Software der Firma Nicolet. Als Probengefäß dienten Meßküvetten mit Calciumfluorid-Fenstern. Die Lagen der infrarotaktiven Absorptionsbanden sind als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Typs AXS P4 der Firma Bruker vorgenommen. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel der aufgeführten Strukturanalysen sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn* erhältlich.

Elementaranalysen:

Die quantitative C- und H-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

Cyclovoltammetrie:

Die Apparatur zur Aufnahme der Cyclovoltammogramme bestand aus dem Meßzellenstand E 505 der Firma Metrohm, dem Versastat TM Mod. 250 der Firma EG+G und einem PC mit der

zum Modell 250 gehörenden Aufnahmesoftware der Firma EG+G. In der Meßzelle wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet: Gegenelektrode Platindraht, Arbeitselektrode rotierend mit Goldtip, Bezugselektrode Silber/Silberchlorid (ges. LiCl in abs. Ethanol, Metrohm EA 440). Als Leitelektrolyt wurde den Lösungsmitteln Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) zugesetzt.

Gaschromatographie:

Zur Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte der katalytischen Hydroformylierungsreaktionen wurde folgender Gaschromatograph mit den angegebenen Parametern eingesetzt:

GC: Chromatopack CP 9001

Integrator: Shimadzu C-R6A

Kapillarsäule: WCOT, DB5 der Firma J&W Scientific, 60 m * 0,25 mm

Parameter: $T_{Ofen} = 35^{\circ}\text{C}$, isotherm für 2 min, dann Aufheizrate $10^{\circ}/\text{min}$; $T_{Detektor} = 280^{\circ}\text{C}$; $T_{Injektor} = 280^{\circ}\text{C}$; $p_{He} = 45 \text{ kPa}$; Einstellungen der Gase für den Flammenionisationsdetektor nach Herstellervorgaben.

3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen

Nachfolgend aufgeführte **Chemikalien** wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen:

- Fa. Acros: Re₂(CO)₁₀
- Fa. Strem: [FeCp(CO)₂]₂, H₂PCy, HPCy₂, AgClO₄
- Fa. Fluka: 1,6 M PhLi-Lösung, DBU, TMNO, Co₂(CO)₈, n-Heptanal, Cyclohexen, MeCN
- Fa. Merck: Gips/Kieselgel 60 F₂₅₄ - Gemisch, Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat, PPh₄Cl
- Fa. Deutero: CDCl₃
- Fa. Aldrich: [NiCpCO]₂

Folgende **Ausgangsverbindungen** wurden nach Literaturverfahren dargestellt:

Mn₂(CO)₁₀ [103], MnRe(CO)₁₀ [104, 38], ClAuPPh₃, XFeCp(CO)₂ (X = Cl, Br, I), [RuCp(CO)₂]₂, ClMoCp(CO)₃, [Rh(COD)Cl]₂, [Ir(COD)Cl]₂ [105], Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ [45], [Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] [PPh₄] [68], Re₂(μ-H)(μ-PHCy)(CO)₈ [84], BrRuCp(CO)₂ [106],

TTMSP [107], $\text{ICo}(\text{CO})_4$ [108], INiCpCO [109], $\text{ClHgMoCp}(\text{CO})_3$ [110], $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ [39], $\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [111, 112], $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ [65]

Die handelsüblichen **Lösungsmittel** wurden nach Literaturangaben [112] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert.

Verfahrensweise:

Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Reaktionsgefäßen, die durch geeignete Methoden gegen Lichteinfall geschützt waren, durchgeführt. Die Umsetzungen mit PhLi erfolgten in Schlenkgefäßen bei -100°C. Diese Temperaturen wurden durch Kältebäder aus Ethanol / fl. N_2 realisiert.

Die UV-Licht-Bestrahlungen wurden mit einer Tauchlampe Modell TQ 150 der Firma Heraeus vorgenommen. Dazu wurden Gefäße aus Quarz- bzw. Normalglas verwendet, die mittels einer Wasserkühlung auf ca. 18°C temperiert wurden.

Die verwendeten Glaseinschlußrohre (Duran-Glas) hatten eine Länge von 160 mm, einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Sie wurden vor dem Befüllen ausgeheizt, evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Bei Raumtemperatur wurden sie mit den Edukten befüllt, in flüssigem Stickstoff abgekühlt, evakuiert und abgeschmolzen.

Für die katalytischen Untersuchungen wurden zylindrische Glasautoklaven (Innendurchmesser 40 mm, Wandstärke 3,2 mm, Volumen 250 mL) mit Edelstahldeckel verwendet.

Alle Ausbeuten erhaltener Verbindungen sind, wenn nicht anders angegeben, als Molprozente bezogen auf die jeweils stöchiometrisch begrenzende Komponente berechnet.

Zur Substanzauf trennung wurden Glasplatten mit Kieselgel 60 F_{254} (1,5 mm Schichtdicke) beschichtet. Zu diesem Zweck werden je Platte 35 g Kieselgel in je 70 mL kaltem Wasser eingerührt, ca. 3 Minuten kräftig geschüttelt und anschließend ca. 2 Minuten umgeschwenkt, um evtl. vorhandene Luftblasen zu entfernen. Die Suspension wird auf fettfreie Glasplatten, die in einem passenden Rahmen liegen, aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Nach ca. 30 Minuten ist das Kieselgel angetrocknet, so daß die Platten aus dem Rahmen genommen werden können. Anschließend werden sie für 6 Stunden bei Raumtemperatur und dann für 24 Stunden im Trockenschränk bei 60°C getrocknet.

Durchführung der katalytischen Hydroformylierungen

Ein ausgeheizter Glasautoklav wurde unter Argonatmosphäre abgekühlt, mit Katalysator, Substrat und Lösemittel befüllt und verschlossen. Nachfolgend wurde der Autoklav dreimal

mit Wasserstoff gespült und die gewünschten H₂- und CO-Partialdrücke bei Raumtemperatur eingestellt. Die Temperierung erfolgte durch ein vorgeheiztes Wasserbad. Während der Reaktion wurde mit einem Magnetrührstäbchen gerührt. Nach Beendigung der Katalyse wurde der Autoklav umgehend in kaltem Wasser abgekühlt, geöffnet und die Reaktionslösung untersucht. Für die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte der Hydroformylierung von Cyclohexen wurde der Reaktionslösung noch 100 µL n-Heptanal als interner Standard zugesetzt.

3.3 Darstellung phosphansubstituierter Übergangsmetall – Carbonylkomplexe der Nebengruppen 7 und 6

3.3.1 Darstellung von Re₂(CO)₉(äq-L) (L = PH₃ **1, PH₂Cy **2**, PHCy₂ **3**)**

In einem 100 mL Schlenkrohr wurden 300 mg Re₂(CO)₁₀ (0.459 mmol) in ca. 10 mL THF gelöst und in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 30 min in 3 – 4 Portionen 42 mg TMNO (0.559 mmol) gegeben und noch 1 h gerührt. Die zuvor farblose Lösung färbt sich bei Zugabe des TMNO kräftig gelb. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand in ca. 10 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Zur Darstellung der phosphansubstituierten Komplexe wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Volumina der entsprechenden Phosphane zupipettiert und 24 h gerührt.

Bei Verwendung von TTMSMSP wurde nach Ablauf der Zeit 1 mL Methanol zur Hydrolyse zugefügt und nochmals für 24 h gerührt. Die nun schwach gelben Lösungen wurden bis zur Trockene eingedampft, in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit dem Laufmittel Diethylether / n-Hexan 1:5 chromatographiert. Dabei resultierten jeweils 2 farblose Fraktionen, wobei die Fraktion mit dem größeren R_f-Wert eine Menge von 20 – 30 mg Re₂(CO)₁₀ (6.6 – 10 %) darstellte. Die zweite Fraktion bestand aus den Titelverbindungen mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Ausbeuten.

Tabelle 3.1: Edukt- und Produktmengen der Darstellung von Re₂(CO)₉(äq-L)

| Verbindung | 1 | 2 | 3 |
|------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|
| Phosphan | 266 µL TTMSMSP | 61 µL PH ₂ Cy | 94 µL PHCy ₂ |
| Phosphan | 0.918 mmol | 0.459 mmol | 0.459 mmol |
| Ausbeute | 220 mg (72.8 %) | 277 mg (81.6 %) | 300 mg (79.5 %) |

Tabelle 3.2: Spektroskopische Daten der Verbindungen 1 - 3

| Verbindung | 1 | 2 | 3 |
|--|--|---|---|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -177.0 [s, PH ₃] | -71.6 [s, PH ₂ Cy] | -5.5 [s, PHCy ₂] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -177.0 [q, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 354.7$ Hz, PH ₃] | -71.6 [t, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 341$ Hz, PH ₂ Cy] | -5.5 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 340$ Hz, PHCy ₂] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 4.41 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 354.7$ Hz, PH ₃] | 1.2 – 2.2 [m, 11 H, Cy], 4.6 [dd, $^1\text{J}_{\text{PH}} =$ 341 Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2 H, PH ₂] | 1.2 – 2.2 [m, 22 H, Cy], 4.74 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} =$ 339 Hz, 1 H, PH] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2106w, 2044m, 2015sh, 1994vs, 1967m, 1940m | 2102m, 2040s, 2010sh, 1984vs, 1965s, 1932s | 2100m, 2034s, 2009s, 1988vs, 1967s, 1928s |
| Elementaranalyse | M = 658.51 g/mol, ber. C 16.42, H 0.46, gef. C 17.20, H 0.46 | M = 740.65 g/mol, ber. C 24.33, H 1.77, gef. C 24.42, H 1.85 | M = 822.79 g/mol, ber. C 30.66, H 2.82, gef. C 30.82, H 2.97 |

3.3.2 Darstellung von MnM(CO)₉PH₃ (M = Mn 4, M = Re 5)

Wie unter 3.3.1 beschrieben wurden die unten aufgeführten Stoffmengen des entsprechenden Decacarbonyls mit TMNO zur Reaktion gebracht, mit den tabellierten Volumen TTMSp umgesetzt, mit Methanol hydrolysiert und einer dickschichtchromatographischen Reinigung unterzogen (Laufmittel Diethylether/Hexan 1:5). Dabei ergaben sich als Fraktion mit dem größeren R_f-Wert die Decacarbonyle in Mengen von 30 mg (15 %) für M = Mn und 15 mg (10 %) für M = Re. Die jeweils 2. Fraktion bestand aus dem gewünschten Komplex, wobei Mn₂(CO)₉PH₃ intensiv gelb und MnRe(CO)₉PH₃ nur etwas gelb gefärbt ist.

Tabelle 3.3: Edukt- und Produktmengen der Darstellung von MnM(CO)₉PH₃

| Verbindung | 4 | 5 |
|--------------|---|-------------------------------|
| Decacarbonyl | 200 mg Mn ₂ (CO) ₁₀ | 150 mg MnRe(CO) ₁₀ |
| Decacarbonyl | 0.513 mmol | 0.29 mmol |
| TMNO | 38.5 mg | 22.5 mg |
| TMNO | 0.513 mmol | 0.3 mmol |
| TTMSP | 300 µL | 145 µL |
| TTMSP | 1.026 mmol | 0.58 mmol |
| Ausbeute | 45 mg (22.2 %) | 80 mg (52.3 %) |

Tabelle 3.4: Spektroskopische Daten der Verbindungen 4 und 5

| Verbindung | 4 | 5 |
|--|--|---|
| ³¹ P-NMR [CDCl ₃] | -99.9 [s, PH ₃] | -168.6 [s, PH ₃] |
| gek. ³¹ P-NMR [CDCl ₃] | -99.9 [q, ¹ J _{PH} = 342 Hz, PH ₃] | -168.8 [q, ¹ J _{PH} = 359 Hz, PH ₃] |
| ¹ H-NMR [CDCl ₃] | 4.1 [d, ¹ J _{PH} = 342 Hz, PH ₃] | 4.3 [d, ¹ J _{PH} = 359 Hz, PH ₃] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2090w, 2061w, 2021s, 1990vs, 1967m, 1945m | 2096w, 2040s, 2000vs, 1961m, 1947m |
| Elementaranalyse | M = 395.97 g/mol ber. C 27.30, H 0.76, gef. C 27.59, H 0.85 | M = 527.24 g/mol ber. C 20.50, H 0.57, gef. C 20.72, H 0.78 |

3.3.3 Darstellung von Mo(CO)₅PH₃ 6

In 15 mL CH₂Cl₂ wurden unter Eiskühlung 300 mg Mo(CO)₆ (1.136 mmol) mit 85.3 mg portionsweise zugegebenem TMNO (1.136 mmol) zur Reaktion gebracht. Dabei färbte sich die gelbe Lösung grünlich und es fiel ein grüner Feststoff aus. Zu dieser Lösung wurden 660 µL TTMSP (2.272 mmol) gegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 1 mL Methanol wurde weitere 24 h hydrolysiert und das Lösemittel im Hochvakuum abdestilliert. Nach Aufnehmen des Rückstandes in CH₂Cl₂ und dickschichtchromatographischer Aufarbeitung (Laufmittel Diethylether/Hexan 1:5) ergab sich eine schwach beige gefärbte Fraktion aus 153 mg Mo(CO)₅PH₃ (56.7 %).

Tabelle 3.5: Spektroskopische Daten der Verbindung 6

| Verbindung | 6 |
|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -158.4 [s, PH ₃] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -158.3 [q, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 322.7$ Hz, PH ₃] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 3.71 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 322.7$ Hz, PH ₃] |
| IR [n-Hexan, cm ⁻¹] | 2081w, 1986w, 1956vs, 1925w [56] |
| Elementaranalyse | M = 269.99 g/mol, ber. C 22.24, H 1.12, gef. C 22.53, H 1.25 |

3.3.4 Synthese von Re₂(μ-H)(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈ 7

100 mg Re₂(CO)₈(MeCN)₂ (0.147 mmol) wurden in einem 100 ml Kolben mit Gasansatz in ca. 20 mL Toluol gelöst und mit 60 mg HP(C₆F₅)₂ (0.162 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, versetzt. Der Kolben wurde in ein auf 80°C vorgeheiztes Ölbad gesetzt und die Lösung 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Nachdem das Toluol im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene entfernt war, wurde der verbliebene Rückstand nach Aufnahme in CH₂Cl₂ mit einer dickschichtchromatographischen Aufarbeitung in seine Komponenten zerlegt (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:5). Es ergaben sich 2 Fraktionen: Die mit dem größeren R_f-Wert wurde als 69 mg Re₂(μ-H)(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈ (48.8 %) identifiziert, die andere bestand aus 13.5 mg eines Gemisches aus Re₂(CO)₈(MeCN)₂ und Re₂(μ-H)(μ-P(C₆F₅)₂)(CO)₈.

Tabelle 3.6: Spektroskopische Daten der Verbindung 7

| Verbindung | 7 |
|--|----------------------------|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -70.4 [s, μ-P] [64] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | -15.3 [s, μ-H] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2116s, 2091s, 2016s, 1983s |

3.3.5 Isolierung des Anions $[PPh_4] [Re_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(C_6F_5)_2)(CO)_8]$ 8

Zur Darstellung der Titelverbindung wurden 120 mg $Re_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(C_6F_5)_2)(CO)_8$ (0.125 mmol), gelöst in ca. 10 mL THF, 12 h mit 28.5 μL DBU (0.187 mmol) gerührt. Nach Zugabe von 71 mg PPh_4Cl (0.187 mmol) wurde im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingeengt, der Rückstand in 10 mL Methanol aufgenommen und noch einmal für 30 min gerührt. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit je 40 mL CH_2Cl_2 und Wasser ausgeschüttelt. Die CH_2Cl_2 -Phase wurde noch zweimal mit 40 mL Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 161 mg gelbes $[PPh_4] [Re_2(\mu\text{-P}(C_6F_5)_2)(CO)_8]$ (98.9 %).

Tabelle 3.7: Spektroskopische Daten der Verbindung 8

| Verbindung | 8 |
|-------------------------------|--|
| ^{31}P -NMR [$CDCl_3$] | 23.9 [s, PPh_4^+], -36.8 [s, $\mu\text{-P}$] |
| 1H -NMR [$CDCl_3$] | 7.6 – 7.9 [m, 20 H, Ph] |
| IR [CH_2Cl_2 , cm^{-1}] | 2060w, 2006s, 1957vs, 1930m, 1903m, 1888m |

3.4 Modifizierung terminaler Phosphanliganden

3.4.1 Synthese von $Re_2(CO)_9PH_2CR'R'OH$ ($R, R' = CH_3$ 9; $R, R' = H$ 10; $R = H, R' = CH_3$ 11; $R = CH_3, R' = C_2H_5$ 12)

Zur Gewinnung der α -Hydroxyphosphan substituierten Rheniumcarbonyle wurden 100 mg $Re_2(CO)_9PH_3$ (0.152 mmol) in 10 mL THF gelöst und mit 1 mL des entsprechenden Aldehyds bzw. Ketons sowie 500 mg Kieselgel 60 vereinigt. Nach 5 Stunden Rühren wurde das Kieselgel abgenutscht und mit Diethylether nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wurde unter Vakuumbedingungen bis zur Trockene eingedampft und der verbliebene Rückstand chromatographiert (Diethylether / Hexan 1:5), wobei 2 farblose Fraktionen resultierten. Die erste mit dem größeren R_f -Wert bestand aus nicht umgesetztem $Re_2(CO)_9PH_3$ in Mengen von 10 bis 20 mg (10 – 20 %), die zweite Fraktion aus den jeweiligen Titelverbindungen. Für $R, R' = CH_3$ 9 wurde die Umsetzung statt in THF auch direkt in Aceton durchgeführt. Die einzelnen Produkte sind in den Tabellen 3.8 und 3.9 mit Ausbeuten, spektroskopischen Daten und Resultaten der Elementaranalysen genannt.

Tabelle 3.8: Edukte und Produktmengen der Verbindungen 9 – 12

| Verbindung | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------------------|----------------|---|----------------|--------------------|
| zugesetzte org. Carbonylverb. | Aceton | Formaldehyd in CH_2Cl_2 | Acetaldehyd | Methyl-Ethyl-Keton |
| Ausbeute | 85 mg (78.3 %) | 71 mg (67.5 %) | 64 mg (59.9 %) | 32 mg (28.8 %) |

Tabelle 3.9: Spektroskopische Daten der Verbindungen 9 - 12

| Verbindung | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|--|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl_3] | -41.0 [s, $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$] | -98.1 [s, $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] | -62.6 [s, $\text{PH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{OH}$] | -47.6 [s, $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl_3] | -41.0 [th, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 339.9 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14 \text{ Hz}$, $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$] | -98.1 [t, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 347.7 \text{ Hz}$, $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] | | -47.6 [dt, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 340.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 12.6 \text{ Hz}$, $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$] |
| $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] | 1.67 [d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14.8 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3], 5.05 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 339.6 \text{ Hz}$, 2 H, PH_2] | 2.05 [dt, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2], 4.76 [dt, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 346.5 \text{ Hz}$, 2 H, PH_2] | 1.1 – 1.8 [m, $\text{PH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$], 5.5 – 3.7 [m, $\text{PH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$] | 1.08 [t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, - CH_2CH_3], 1.60 [d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15.4 \text{ Hz}$, 3 H, - CH_3], 1.8 – 2.0 [m, 2 H, - CH_2CH_3], 5.00 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 340.3 \text{ Hz}$, 2 H, PH_2] |
| IR [$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$] | 2104w, 2042m, 2011sh, 1994vs, 1967m, 1934m | 2104m, 2042s, 2014sh, 1992vs, 1964s, 1934s | 2104w, 2041m, 2011sh, 1993vs, 1966m, 1935m | 2104m, 2044s, 2013sh, 1996vs, 1970s, 1933s |
| Elementaranalyse | $M = 716.59 \text{ g/mol}$, ber. C 20.11, H 1.27, gef. C 20.32, H 1.46 | $M = 688.53 \text{ g/mol}$, ber. C 17.44, H 0.73, gef. C 17.64, H 0.99 | $M = 702.56 \text{ g/mol}$, ber. C 18.81, H 1.00, gef. C 18.93, H 1.12 | $M = 730.61 \text{ g/mol}$, ber. C 21.37, H 1.51, gef. C 21.50, H 1.73 |

3.4.2 Monometallierung von terminalen PH₃-Liganden in **1** zu Re₂(CO)₉(μ-PH₂MCp(CO)₂) (**M** = Fe **13**, Ru **14**) und Mo(CO)₅(μ-PH₂FeCp(CO)₂) **15**

Die PH₃-Komplexe **1** bzw. **6** wurden in ca. 10 mL THF gelöst, die äquimolaren Mengen (siehe Tabelle 3.10) an BrMCp(CO)₂ (M = Fe bzw. Ru) zugegeben und diese Lösungen in einem Kältebad auf -60°C abgekühlt. Nach Zugabe äquivalenter Mengen DBU und Erwärmung auf Raumtemperatur wurde für 12 h gerührt und nachfolgend das THF im Ölumpenvakuum abdestilliert. Nach Aufnahme des Rückstandes in CH₂Cl₂ und einer Aufarbeitung mittels Dickschichtchromatographie (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:1) ergaben sich die gewünschten Komplexe Re₂(CO)₉(μ-PH₂MCp(CO)₂) (M = Fe, Ru) als gelbe Substanzen in den unten tabellierten Ausbeuten (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Edukt- und Produktmengen der Monometallierung von PH₃-Liganden

| Verbindung | 13 | 14 | 15 |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Phosphankomplex | 150 mg 1 | 100 mg 1 | 150 mg 6 |
| Phosphankomplex | 0.228 mmol | 0.152 mmol | 0.555 mmol |
| BrMCp(CO) ₂ | 58.6 mg, M = Fe | 45.9 mg, M = Ru | 143 mg, M = Fe |
| BrMCp(CO) ₂ | 0.228 mmol, M = Fe | 0.152 mmol, M = Ru | 0.555 mmol, M = Fe |
| DBU | 34 μL | 23 μL | 86 μL |
| DBU | 0.228 mmol | 0.152 mmol | 0.555 mmol |
| Ausbeute | 158 mg (83.2 %) | 117 mg (87.6 %) | 169 mg (68.4 %) |

Bei einer Umsetzung wurde Re₂(CO)₉(äq-PH₃) **1**, welches mit Re₂(CO)₉(PH₂CH₂OH) **10** verunreinigt war, zur Darstellung von **13** benutzt. Dabei wurde neben dem gewünschten Produkt auch noch Re₂(CO)₉(μ-PH(FeCp(CO)₂)CH₂OH) **16** erhalten. Es konnte allerdings nur im Produktgemisch durch seine kennzeichnenden NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert werden. Die Daten dieser Verbindung sind neben denen der Verbindungen **13** – **15** in Tabelle 3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.11: Spektroskopische Daten der Verbindungen 13 - 16

| Verbindung | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--|---|---|--|--|
| $^{31}\text{P-NMR}$ [CDCl ₃] | -181.5 [s, $\mu\text{-P}$] | -218.7 [s, $\mu\text{-P}$] | -154.3 [s, $\mu\text{-P}$] | -101.2 [s, $\mu\text{-PH}$] |
| gek. $^{31}\text{P-NMR}$ [CDCl ₃] | -181.5 [t, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 297$ Hz, $\mu\text{-P}$] | -218.7 [t, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 306$ Hz, $\mu\text{-P}$] | -154.3 [t, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 273.1$ Hz, $\mu\text{-P}$] | -101.2 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 294$ Hz, PH] |
| $^1\text{H-NMR}$ [CDCl ₃] | 3.27 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 297$ Hz, 2 H, PH ₂], 5.08 [d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 5 H, Cp] | 3.26 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 306$ Hz, 2 H, PH ₂], 5.51 [s, 5 H, Cp] | 2.8 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 273$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 5 H, Cp] | 1.98 [m, 1 H, CHH], 2.42 [m, 1 H, CHH], 4.0 [ddd, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 294$ Hz, J = 7.8 Hz, J = 2.3 Hz, 1 H, PH], 5.14 [d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 5H, Cp] |
| IR [CH_2Cl_2 , cm ⁻¹] | 2098m, 2040s, 2028s, 1988vs, 1957m, 1915m | 2098m, 2048s, 2031s, 1986vs, 1957m, 1914m | 2067m, 2031s, 1986s, 1936vs | |
| Elementaranalyse | M = 834.46 g/mol, ber. C 23.03, H 0.85 gef. C 23.31, H 0.71 | M = 879.68 g/mol, ber. C 21.85, H 0.80 gef. C 21.87, H 0.63 | M = 445.94 g/mol, ber. C 32.32, H 1.58, gef. C 32.10, H 1.42 | |

3.4.3 Monometallierung von terminalen PH₂Cy-Liganden in 2 zu Re₂(CO)₉(μ-PHCy(MCp(CO)₂)) (M = Fe 17, Ru 18)

Analog der Vorgehensweise in 3.4.2 wurden jeweils 100 mg Re₂(CO)₉PH₂Cy (0.135 mmol) mit äquimolaren Mengen DBU und BrMCp(CO)₂, M = Fe, Ru zur Reaktion gebracht. Nach dickschichtchromatographischer Aufarbeitung (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:1 für M = Fe, Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:2 für M = Ru) wurden jeweils 2 Fraktionen erhalten:

Für M = Fe bestand die Fraktion mit dem größeren R_f-Wert aus 2.5 mg Re₂(CO)₉PH₂Cy (2.5 %), für M = Ru bestand diese Fraktion aus 40 mg Re₂(μ-H)(μ-PHCy)(CO)₈ (41.6 %). Die andere Fraktion wurde jeweils als Re₂(CO)₉(μ-PHCyMCp(CO)₂) (M = Fe, Ru) identifiziert, die beide eine gelbe Farbe besitzen.

Tabelle 3.12: Edukt- und Produktmengen der Monometallierung von PH₂Cy-Liganden

| Verbindung | 17 | 18 |
|------------------------|--------------------|--------------------|
| BrMCp(CO) ₂ | 34.7 mg, M = Fe | 40.7 mg, M = Ru |
| BrMCp(CO) ₂ | 0.135 mmol, M = Fe | 0.135 mmol, M = Ru |
| DBU | 21 μL | 21 μL |
| DBU | 0.135 mmol | 0.135 mmol |
| Ausbeute | 107 mg (86.5 %) | 56.9 mg (43.8 %) |

Tabelle 3.13: Spektroskopische Daten der Verbindungen 17 und 18

| Verbindung | 17 | 18 |
|--|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -76.3 [s, μ -P] | -99.8 [s, μ -P] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -76.3 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 293$ Hz, μ -P] | -99.8 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 301.8$ Hz, μ -P] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 1.2 – 2.3 [m, 11 H, Cy], 4.12 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 293$ Hz, 1 H, PH], 5.21 [s, 5 H, Cp] | 1.2 – 2.3 [m, 11 H, Cy], 4.33 [dd, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 299.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, PH], 5.62 [s, 5 H, Cp] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2098w, 2036sh, 2026m, 1994s, 1984vs, 1954sh, 1905w | 2098w, 2044m, 2028m, 1996s, 1982vs, 1953sh, 1905w |
| Elementaranalyse | M = 916.61 g/mol, ber. C 28.83, H 1.87, gef. C 28.92, H 1.92 | M = 961.83 g/mol, ber. C 27.47, H 1.78, gef. C 27.49, H 1.82 |

3.4.4 Dimetallierung von terminalen PH₃-Liganden in 1 zu Re₂(CO)₉(μ ₃-PH(FeCp(CO)₂)₂) **19** und Re₂(CO)₉(μ ₃-PH(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ -CO)) **20**

Zur Darstellung der dimetallierten Spezies wurden 100 mg Re₂(CO)₉PH₃ (0.152 mmol) und 117.1 mg BrFeCp(CO)₂ (0.456 mmol) in ca. 15 ml THF gelöst und auf -60°C abgekühlt. Zur Deprotonierung wurden dann 70 μ L DBU (0.456 mmol) zugegeben und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Röhren für 12 h wurde das THF im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und durch eine Dickschichtchromatographie in seine Komponenten zerlegt (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:1). Geordnet nach fallendem R_f-Wert wurden folgende Substanzen identifiziert:

- 1) Re₂(CO)₉(μ ₃-PH(FeCp(CO)₂)₂) **19**, 78 mg (50.8 %), orange
- 2) Re₂(CO)₉(μ ₃-PH(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ -CO)) **20**, 26.5 mg (17.7 %), dunkelrot
- 3) [FeCp(CO)₂]₂, 12 mg (14.8 %, bez. auf BrFeCp(CO)₂)
- 4) BrFeCp(CO)₂, 20 mg (17.1 %, bez. auf BrFeCp(CO)₂)

Tabelle 3.14: Spektroskopische Daten der Verbindungen 19 und 20

| Verbindung | 19 | 20 |
|--|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -126.1 [s, $\mu_3\text{-P}$] | 187.8 [s, $\mu_3\text{-P}$] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -126.1 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 249$ Hz, $\mu_3\text{-P}$] | 187.7 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 234$ Hz, $\mu_3\text{-P}$] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 4.23 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 249$ Hz, 1 H, $\mu_3\text{-PH}$], 5.03 [s, 10 H, Cp] | 8.34 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 234$ Hz, 1 H, $\mu_3\text{-PH}$], 4.89 [s, 10 H, Cp] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2098m, 2046s, 2032s, 1986vs, 1916m | 2096m, 2046s, 2034s, 1984vs, 1920m, 1801m |
| Elementaranalyse | M = 1010.41 g/mol, ber. C 27.34, H 1.10, gef. C 27.51, H 1.28 | M = 982.40 g/mol, ber. C 26.90, H 1.13, gef. C 27.03, H 1.17 |

3.5 Darstellung metallierter hydrido- phosphidoverbrückter Dirheniumcarbyle

3.5.1 Re₂(μ-H)(μ₃-PH(MCp(CO)₂))(CO)₈ (M = Fe 21, Ru 22)

Zur Synthese der Titelverbindungen wurden 100 mg Re₂(CO)₉(μ-PH₂(MCp(CO)₂)) (0.120 mmol für M = Fe, 0.113 mmol für M = Ru) in 2 mL THF im Bestrahlungsrohr gelöst und mit Hexan auf ca. 30 mL aufgefüllt. Die Lösung wurde mit einer Tauchlampe unter Rühren für 2 bis 4 min bestrahlt. Dabei wurde anhand von reaktionsbegleitenden Dünnschichtchromatographie-Kontrollen das Fortschreiten der Reaktion beobachtet. Nachdem die Lösung bis zur Trockene im Vakuum eingeengt war, wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und chromatographiert (Laufmittel Aceton/Hexan 1:5). Es ergaben sich zwei gelbe Fraktionen: Die mit dem größeren R_f-Wert war nicht umgesetztes Re₂(CO)₉(μ-PH₂(MCp(CO)₂)) in Mengen von etwa 8 mg (ca. 8%), bei der zweiten Fraktion handelte es sich jeweils um die gewünschten Titelverbindungen.

Tabelle 3.15: Ausbeuten der Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$

| Verbindung | 21 | 22 |
|------------|----------------|----------------|
| Ausbeute | 54 mg (55.3 %) | 66 mg (68.6 %) |

Tabelle 3.16: Spektroskopische Daten der Verbindungen 21 und 22

| Verbindung | 21 | 22 |
|--|---|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -139.6 [s, $\mu_3\text{-P}$] | -182.5 [s, $\mu_3\text{-P}$] |
| gek. ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | -139.6 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 273\text{Hz}$, $\mu_3\text{-P}$] | -182.5 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 285\text{ Hz}$, $\mu_3\text{-P}$] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 5.14 [s, 5 H, Cp], 2.73 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 273\text{Hz}$, 1 H, $\mu_3\text{-PH}$], -15.21 [d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 6.5\text{ Hz}$, 1 H, $\mu\text{-H}$] | 5.57 [s, 5 H, Cp], 2.68 [d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 285\text{ Hz}$, 1 H, $\mu_3\text{-PH}$], -15.16 [d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 6.7\text{ Hz}$, 1 H, $\mu\text{-H}$] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2098m, 2071s, 2028s, 2007vs, 1982s, 1948s | 2100m, 2073s, 2040s, 2005vs, 1982s, 1945s |
| Elementaranalyse | M = 806.45 g/mol, ber. C 22.34, H 0.87, gef. C 22.41, H 0.95 | M = 851.67 g/mol, ber. C 21.15, H 0.83, gef. C 21.41, H 0.61 |

3.5.2 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ (M = Fe 23, Ru 24)

Jeweils 135.4 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ (0.19 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst, diese Lösung auf -100°C abgekühlt und jeweils 119 μL 1.6 M PhLi-Lsg. (0.19 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 30 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurden äquimolare Stoffmengen an BrMCp(CO)₂ (M = Fe, Ru) zugegeben und noch 30 min zwischen -90°C und -60°C gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes in CH₂Cl₂ erfolgte eine Auftrennung in die Bestandteile durch eine Dickschichtchromatographie. Als Laufmittel wurde dabei für M = Fe CH₂Cl₂/Hexan 1:1 verwendet, für M = Ru CH₂Cl₂/Hexan 1:2. Im Falle von M = Fe ergaben sich drei Fraktionen: Die oberste farblose bestand aus nicht umgesetztem $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ (20 mg, 14.7 %), die zweite aus den gewünschten Titelverbindungen (gelb), deren Ausbeuten in Tabelle 3.17 aufgeführt sind und die dritte aus rotem $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (4.9 mg, 20 % bez. auf BrFeCp(CO)₂). Im Falle von M = Ru wurden nur zwei Fraktionen erhalten: Die obere wurde

als nicht umgesetztes $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ (38 mg, 28.1 %) identifiziert, die andere als die entsprechende Titelverbindung, die ebenfalls gelb gefärbt ist und deren Ausbeute in 3.17 tabelliert ist.

Tabelle 3.17: Edukt- und Produktmengen der Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$

| Verbindung | 23 | 24 |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ | 49 mg, M = Fe | 57 mg, M = Ru |
| $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ | 0.19 mmol, M = Fe | 0.19 mmol, M = Ru |
| Ausbeute | 109 mg (64.6 %) | 78 mg (43.9 %) |

Tabelle 3.18: Spektroskopische Daten der Verbindungen 23 und 24

| Verbindung | 23 | 24 |
|--|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl_3] | -4.9 [s, $\mu\text{-P}$] | -36.0 [s, $\mu\text{-P}$] |
| ^1H -NMR [CDCl_3] | -14.29 [d, $^2J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$], 1.22 – 2.19 [m, 11 H, Cy], 5.24 [s, 5 H, Cp] | -14.27 [d, $^2J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$], 1.26 – 2.25 [m, 11 H, Cy], 5.66 [s, 5 H, Cp] |
| IR [CH_2Cl_2 , cm^{-1}] | 2094m, 2067s, 2023s, 2000vs, 1979s, 1942s | 2094m, 2067s, 2034s, 2002vs, 1977s, 1942s |
| Elementaranalyse | M = 888.59 g/mol, ber. C 28.39, H 1.93, gef. C 28.40, H 1.94 | M = 933.82 g/mol, ber. C 27.01, H 1.83, gef. C 27.12, H 1.85 |

3.5.3 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$

Zur Synthese der Titelverbindung kann sowohl von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2)$ **19** als auch von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ **20** ausgegangen werden.

Im ersten Fall wurden 150 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2)$ (0.148 mmol) im Bestrahlungsrohr in ca. 2 mL THF gelöst und mit Hexan auf ca. 35 mL aufgefüllt. Diese Lösung wurde für 2 bis 5 min bestrahlt und das Fortschreiten der Reaktion mit Hilfe der

Dünnschichtchromatographie überwacht. Nach Beendigung des Bestrahls wurden die Lösungsmittel im Ölumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und mittels Dickschichtchromatographie (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:1) in seine Bestandteile aufgetrennt. Es wurden 2 dunkelrote Fraktionen erhalten, die, geordnet nach fallendem R_f-Wert, als Re₂(μ-H)(μ₄-P(Fe(trans-Cp)CO)₂(μ-CO))(CO)₈ **25** und Re₂(μ-H)(μ₄-P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO))(CO)₈ **26** identifiziert wurden.

Bei analoger Bestrahlung von 78 mg Re₂(CO)₉(μ₃-PH(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO)) entstand demgegenüber nur Re₂(μ-H)(μ₄-P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO))(CO)₈ **26** in einer Ausbeute von 65 mg (86 %).

Tabelle 3.19: Ausbeuten der Verbindungen **25 und **26****

| Verbindung | 25 | 26 |
|------------|---------------|----------------|
| Ausbeute | 14 mg (9.9 %) | 68 mg (48.1 %) |

Tabelle 3.20: Spektroskopische Daten der Verbindungen **25 und **26****

| Verbindung | 25 | 26 |
|--|--|---|
| ³¹ P-NMR [CDCl ₃] | 375.5 [s, μ ₄ -P] | 370.4 [s, μ ₄ -P] |
| ¹ H-NMR [CDCl ₃] | 4.93 [d, ³ J _{PH} = 0.8 Hz, 10 H, Cp], -13.03 [d, ² J _{PH} = 5.7 Hz, 1 H, μ-H] | 4.99 [s, 10 H, Cp], -13.29 [d, ² J _{PH} = 5.7 Hz, 1 H, μ-H] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2090m, 2065m, 1990vs, 1946m, 1795w | 2092m, 2065m, 1997vs, 1945m, 1795w |
| Elementaranalyse | M = 954.39 g/mol, ber. C 26.43, H 1.16, gef. C 26.58, H 1.28 | M = 954.39 g/mol, ber. C 26.43, H 1.16, gef. C 26.61, H 1.27 |

3.5.4 Isolierung des Anions [PPh₄] [Re₂(μ₄-P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO))(CO)₈] **27**

In 10 mL THF wurden 143 mg Re₂(μ-H)(μ₄-P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ-CO))(CO)₈ (0.150 mmol) mit 46 μL DBU (0.3 mmol) über Nacht gerührt. Zu dieser Lösung wurden 79 mg PPh₄Cl

(0.21 mmol) gegeben, nochmals 10 min gerührt und das THF im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Nach Aufnehmen des Rückstandes in ca. 50 mL Methanol wurde noch 30 min gerührt. Es wurden dann ca. 4 mL Wasser zugegeben und nachfolgend das Methanol im Vakuum fast komplett abdestilliert. Dabei begann das Anion als grobes Pulver auszufallen. Es wurde abgenutscht, mehrmals mit Wasser und Pentan gewaschen und unter Vakuumbedingungen getrocknet, wobei $[PPh_4] [Re_2(\mu_4\text{-P}(Fe(cis\text{-}Cp)CO)_2(\mu\text{-CO}))(CO)_8]$ als rot-braunes Pulver in einer Ausbeute von 151 mg (77.4 %) zurückblieb.

Tabelle 3.21: Spektroskopische Daten der Verbindung 27

| Verbindung | 27 |
|--|--|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | 446.7 [s, $\mu_4\text{-P}$], 23.9 [s, PPh ₄ ⁺] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 4.79 [s, 10 H, Cp], 7.6 – 7.9 [m, 20 H, Ph] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2038m, 1990vs, 1957m, 1934s, 1868m, 1772w |
| Elementaranalyse | M = 1292.78 g/mol, ber. C 41.81, H 2.34, gef. C 41.79, H 2.28 |

3.6 Aurierung von synthetisierten hydrido- phosphidoverbrückten Dirheniumcarbynylen

3.6.1 Darstellung von $Re_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(CO)_8$ 28

Zu einer Lösung von 80 mg $Re_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P(C}_6\text{F}_5)_2)(CO)_8$ (0.083 mmol) und 41 mg ClAuPPh₃ (0.083 mmol) in 10 mL THF wurden 25 μL DBU (0.166 mmol) gegeben und für 6 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels unter Vakuumbedingungen wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und chromatographiert (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:2). Die Fraktion mit dem größeren R_f-Wert stellte dabei die Titelverbindung dar, die andere Fraktion bestand aus 11 mg nicht umgesetztem ClAuPPh₃ (26.7 %). Die Titelverbindung wurde in einer Ausbeute von 38.2 mg (32.4 %) erhalten.

Tabelle 3.22: Spektroskopische Daten der Verbindung 28

| Verbindung | 28 |
|--|---|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | 79.3 [d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 22$ Hz, AuPPh ₃], 8.3 [d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 19$ Hz, $\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 7.48 – 7.58 [m, Ph] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2087w, 2058s, 1998vs, 1979s, 1950s |
| Elementaranalyse | M = 1420.84 g/mol, ber. C 32.12, H 1.06, gef. C 32.26, H 1.15 |

3.6.2 Darstellung von Re₂(μ -AuPPh₃)(μ_3 -PCy(FeCp(CO)₂))(CO)₈ 29

Analog der Umsetzung unter 3.6.1 wurden 50 mg Re₂(μ -H)(μ_3 -PCy(FeCp(CO)₂))(CO)₈ (0.056 mmol), 28 mg ClAuPPh₃ (0.056 mmol) und 17 μL DBU (0.112 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in CH₂Cl₂ wurde dieser dickschichtchromatographisch gereinigt. Als einzige Fraktion ergab sich die gelbe Titelverbindung in einer Menge von 47 mg (62.4 %).

Tabelle 3.23: Spektroskopische Daten der Verbindung 29

| Verbindung | 29 |
|--|---|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | 79.6 [d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 9.8$ Hz, $\mu\text{-P}$], 85.6 [d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 10.0$ Hz, AuPPh ₃] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 1.2 – 2.2 [m, 11 H, Cy], 7.4 – 7.6 [m, 15 H, Ph] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2065w, 2035s, 2019m, 1988vs, 1965s, 1942s, 1917s |
| Elementaranalyse | M = 1346.84 g/mol, ber. C 34.78, H 2.32, gef. C 34.69, H 2.36 |

3.6.3 Darstellung von Re₂(μ -AuPPh₃)(μ_4 -P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ -CO))(CO)₈ 30

Zur Darstellung der Titelverbindung wurden 50 mg [PPh₄] [Re₂(μ_4 -P(Fe(cis-Cp)CO)₂(μ -CO))(CO)₈] (0.0387 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und 19 mg ClAuPPh₃ (0.0387 mmol) zugefügt. Nach 6 stündigem Rühren wurde die Lösung im Vakuum stark eingeengt und dickschichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:1). Die oberste der

beiden erhaltenen roten Fraktionen bestand aus 6 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ (16.2 %), die untere aus 32 mg $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **30** (58.5 %).

Tabelle 3.24: Spektroskopische Daten der Verbindung 30

| Verbindung | 30 |
|--|---|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | 460.7 [d, $^3J_{\text{PP}} = 13$ Hz, $\mu_4\text{-P}$], 78.7 [d, $^3J_{\text{PP}} = 13$ Hz, AuPPh ₃] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 5.00 [s, 10 H, Cp], 7.5 – 7.6 [m, 15 H, Ph] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2065w, 2032s, 1995s, 1982vs, 1943m, 1916m, 1791w |
| Elementaranalyse | M = 1412.64 g/mol, ber. C 33.16, H 1.78, gef. C 33.31, H 1.55 |

3.7 Umsetzung von $[\text{PPh}_4]$ $[\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]$ mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ unter CO-Atmosphäre

Zunächst wurden 29 mg $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.058 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 24 mg AgClO₄ (0.116 mmol), gelöst in 1 mL Methanol, versetzt. Nach 30 min Rühren wurde der AgCl-Niederschlag abzentrifugiert und die gelbe Lösung in einen Tropftrichter überführt. Diese Lösung wurde dann bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 150 mg $[\text{PPh}_4]$ $[\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]$ (0.116 mmol) in 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Dabei wurde während des Zutropfens ein leichter CO-Strom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 18 h gerührt. Das Lösemittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und dickschichtchromatographisch in seine Komponenten getrennt (Laufmittel CH₂Cl₂/Hexan 1:2).

Es wurden (nach fallendem R_f-Wert geordnet) zwei Fraktionen erhalten:

- 1) 15 mg rotes $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ (13.3 %)
- 2) 61 mg rot-braunes $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{FeCpCO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ **31** (47.3 %)

Tabelle 3.25: Spektroskopische Daten der Verbindung 31

| Verbindung | 31 |
|--|---|
| ^{31}P -NMR [CDCl ₃] | 632.2 [d, $^1\text{J}_{\text{PRh}} = 111$ Hz, $\mu_4\text{-P}$] |
| ^1H -NMR [CDCl ₃] | 5.02 [s, Cp] |
| IR [CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹] | 2081s, 2044s, 2009s, 1998s, 1986vs, 1942m, 1874w, 1809m |
| Elementaranalyse | M = 1112.31 g/mol, ber. C 24.84, H 0.91, gef. C 24.92, H 1.03 |

4 Zusammenfassung

Die Entwicklung von Metallerweiterungsreaktionen zweikerniger Übergangsmetallcarbonylverbindungen, die PH-Funktionen besitzen, war das vorrangige Ziel dieser Dissertation. Dazu wurde die bekannte Synthese des Dirheniumnonacarbonylphosphan modifiziert, so daß sie als Eintopsynthese selektiv das äquatoriale Isomer $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_3)$ **1** in besserer Ausbeute als bisher lieferte. Diese Selektivität wurde durch die analogen Umsetzungen zu $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-L})$ ($\text{L} = \text{PH}_2\text{Cy}$ **2**, PHC_2 **3**) bestätigt. Das neue modifizierte Darstellungsverfahren konnte auf die ausgewählten Metallcarbonyle $\text{MnM}(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, Re) und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ übertragen werden, wodurch die Monophosphankomplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **4**, $\text{MnRe}(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **5** und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** in besseren Ausbeuten als bisher zugänglich wurden. Von den genannten Clusterkomplexen wurde $\text{MnRe}(\text{CO})_9\text{PH}_3$ **5** erstmalig synthetisiert. Alle neuen Produkte wurden durch IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Im Hinblick auf die Erweiterung von anionischen Dimetallkomplexen mit kationischen Rhodium- und Iridiumkomplexfragmenten beispielsweise zu katalytisch aktiven Dreiringkomplexen vom Typ $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ wurde wegen der erhofften Selektivitätsverbesserung in Hydroformylierungsreaktionen durch mehrere elektronenziehende C_6F_5 -Gruppen auf das Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$ **7** zurückgegriffen. Die bisherige Darstellungsmethode wurde dazu neu konzipiert. Durch Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{MeCN})_2$ mit $\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Toluollösung bei 80°C konnte das Edukt **7** erstmals in wesentlich höherer Ausbeute zugänglich gemacht werden. Aus **7** wurde durch Deprotonierung das entsprechende Anion **8** als $[\text{PPPh}_4]$ -Salz erhalten.

Überraschenderweise ergab sich bei Versuchen zur Produktabtrennung von **1** ein heterogener Reaktionsablauf. So reagierte **1** in Anwesenheit von Kieselgel (Trennmittel) mit organischen Carbonylverbindungen wie Aceton im Elutionsmittel unter Bildung eines α -Hydroxyphosphanliganden. Zum Verständnis derartiger Beobachtungen erfolgte in separaten Experimenten mit Formaldehyd, Methyl-Ethyl-Keton und Acetaldehyd die Entstehung analoger Liganden in den Produkten **9 – 12**, deren Identifizierung mit IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie gelang.

Für den zentralen Aspekt der vorliegenden Arbeit, die Erhöhung der Aggregation von Metallkernen in Komplexen, erfolgte zunächst die selektive Deprotonierung von **1** mit einem Äquivalent DBU und nachfolgend die Umsetzung mit einem Äquivalent $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) in THF-Lösung bei -60°C zu dreikernigen Clusterkomplexen vom Typ $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **13**, Ru **14**). Die analoge Verfahrensweise sicherte auch für das Edukt $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ **6** mit je einem Äquivalent DBU / $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ das Produkt $\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-PH}_2(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ **15**.

$\text{PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2$ **15**. Gleichermaßen gilt für die Reaktionssysteme von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{äq-PH}_2\text{Cy})$ **2** mit $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$), die Clusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **17**, Ru **18**) ergeben.

Ausgehend von **1** gelang analog auch eine Dimetallierung des PH_3 -Liganden durch Reaktion mit drei Äquivalenten DBU / $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ zu vierkernigen Clusterkomplexen. Leider verlief diese Reaktion nicht mehr selektiv, es entstanden zwei Produkte: $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2)$ **19** und $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ **20**, wovon **19** das Hauptprodukt darstellte. Der denkbare Zugang zu fünfkernigen Clusterkomplexen mit **1** und Metallierung mit $\text{BrFeCp}(\text{CO})_2$ entzog sich einer Realisierung am Reaktionszentrum aus sterischen Gründen.

Im Rahmen von Folgereaktionen solcher mehrkerniger Clusterkomplexe wurde das Reaktionsverhalten sowohl photochemisch (UV-Licht) als auch thermisch studiert. Erstaunlicherweise ergab sich eine Übereinstimmung der Produktselektivität beider Verfahren. Jedoch lieferte die photochemische Variante bessere Produktausbeuten. Im Einzelnen ergaben die monometallierten Clusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHR}(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{R} = \text{H, Cy; M} = \text{Fe, Ru}$) selektiv die entsprechenden hydrido-phosphidoverbrückten Clusterkomplexe $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PR}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ ($\text{R} = \text{H, Cy; M} = \text{Fe, Ru}$) und die dimetallierte Verbindung **19** die beiden Isomeren $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{trans-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **25** / $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ **26**, während **20** nur **26** generierte. Die Molekülstrukturuntersuchung eines Folgeproduktes von **26** impliziert, daß sowohl **25** als auch **26** ein μ_4 -Phosphoratom mit ungewöhnlicher spirocyclischer Koordinationsgeometrie haben sollte. Derartiges in einem $\text{M}_2(\mu_4\text{-P})\text{M}'_2\text{-Core}$ war bisher unbekannt. Zur alternativen Darstellung der Verbindungen vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Fe}$ **23**, Ru **24**) wurde eine Synthesestrategie entwickelt, um bisherige Ausbeuten zu steigern. Sie beinhaltete die Deprotonierung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHCy})(\text{CO})_8$ in THF-Lösung bei -100°C mit PhLi selektiv an der Phosphidobrücke und die nachfolgende Reaktion mit $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$) zu **23** und **24**. Von Einkristallen der genannten Verbindungen **13**, **14**, **18**, **20**, **22**, **23**, **24**, **30** und **31** wurden die Molekülstrukturen anhand der Resultate von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen geklärt.

Durch isolobalen Austausch eines $\mu\text{-H}$ Atoms von **7**, **21** und **27** (PPh_4 -Salz des Anions von **26**) mit ClAuPPh_3 wurden die aurierten Clusterkomplexe **28** mit drei Metallkernen, **29** mit vier Metallkernen und **30** mit fünf Metallkernen zugänglich.

Nachdem sich **27** in der Aurierungsreaktion als reaktiv herausgestellt hatte, wurde die Umsetzung dieses Anions mit einem $\text{Rh}(\text{COD})^+$ -Fragment unter CO-Atmosphäre in Analogie

zur bekannten Synthese von $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ durchgeführt. Dabei bildete sich das gewünschte Produkt $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ **31**, dessen vollständige Molekülstruktur durch das Resultat einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geklärt wurde. **31** enthält ein spirocyclisches Phosphoratom mit erstmals drei unterschiedlichen Übergangsmetallen als Partneratomen. Analoge Umsetzungen vom Anion **8** mit reduzierter nucleophiler Reaktivität mit den Kationen $\text{Rh}(\text{COD})^+$ und $\text{Ir}(\text{COD})^+$ blieben erfolglos.

Zur Dokumentation der Redoxeigenschaften von Eisencyclopentadienylfragmenten in den Clusterkomplexen **13**, **19**, **20** und **26** wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen. Die gemessenen Diagramme ließen durchweg ein bis drei irreversible Elektronenübergänge erkennen. Nur im Diagramm von **26** lag zusätzlich ein quasireversibler Übergang vor. Zuordnungen solcher Redoxprozesse wurden getroffen.

Im Anschluß an die erfolgreiche Synthese von **31** wurde die katalytische Aktivität dieses Clusterkomplexes sowie der bekannten Verbindung $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ für die homogenkatalytische Hydroformylierung des ausgewählten olefinischen Substrats Cyclohexen zu gaschromatographisch detektierbarem Cyclohexancarbaldehyd studiert. Im einzelnen wurde die Temperaturabhängigkeit, der Einfluss des Lösemittels sowie die Abhängigkeit der Reaktionsdauer untersucht. Die Reaktivität des letzteren Homogenkatalysators lag dabei deutlich unterhalb der Reaktivität gegenüber dem Substrat 1-Hexen. Allerdings zeigt **31** eine noch geringere Aktivität bezüglich der Hydroformylierung von Cyclohexen als $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$. Beide Clusterkomplexe zeigen aber keine Segregation und erfüllen damit das Kriterium nach Laine zur Sicherstellung einer Clusterkatalyse.

5 Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987
- [2] J. Falbe, H. Bahrmann, Chemie in unserer Zeit, **15** (1981), 37
- [3] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Anorganische Chemie, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992
- [4] A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91. – 100. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1985
- [5] Chem. Eng. News **65** (1987), 22
- [6] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, Angew. Chem. **100** (1988), 232
- [7] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie, 2. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1995
- [8] J. Halpern, Inorg. Chim. Acta **50** (1981), 11
- [9] B. Bosnich, Asymmetric Catalysis, M. Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986
- [10] R. Noyori, Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis, Wiley, New York, 1994
- [11] K. Mikami, T. Korenaga, T. Ohkuma, R. Noyori, Angew. Chem. **112** (2000), 3854
- [12] H. Brunner, J. Organomet. Chem. **300** (1986), 39
- [13] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, Tetrahedron Lett. **1966**, 5239
- [14] J.F. Young, J.A. Osborn, F.A. Jardine, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1965**, 131
- [15] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angew. Chem. **80** (1968), 1034
- [16] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1968**, 1445
- [17] T.P. Dang, H.B. Kagan, J. Chem. Soc. **D 1971**, 481
- [18] I.V. Komarov, A. Börner, Angew. Chem. **113** (2001), 1237
- [19] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **A 1968**, 3133
- [20] G. Yagupski, C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **A 1970**, 1392
- [21] L.A. van der Veen, P.C.J. Kramer, P.W.N.M. van Leeuwen, Angew. Chem. **111** (1999), 349
- [22] R.F. Heck, D.S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961), 4023
- [23] R.L. Pruett, J. Chem. Educ. **63** (1986), 196
- [24] C.P. Casey, L.M. Petrovich, J. Am. Chem. Soc. **117** (1995), 6007
- [25] H. Smuda, GIT Fachz. Lab. **1995**, 1159
- [26] P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2000

- [27] E. van der Beuken, B.F. Feringa, *Tetrahedron* **54** (1998), 12985
- [28] G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **106** (1994), 71
- [29] E.L. Muetterties, M.J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983), 135
- [30] M. Ichikawa, *J. Catal.* **50** (1979), 127
- [31] I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994
- [32] G.G. Stanley et al., *Science* **260** (1993), 1784
- [33] G.G. Stanley et al., *Angew. Chem.* **106** (1996), 2402
- [34] A. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, R. Choukroun, *J. Mol. Catal. A* **110** (1996), 135
- [35] M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 516
- [36] D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, New York, 1990
- [37] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980), 37
- [38] H.G. Beckers, Dissertation, Universität Paderborn, 1995
- [39] H.-J. Haupt, R. Wittbecker, U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.* **627** (2001), 472
- [40] C.U. Pittman, R.C. Ryan, *Metal Cluster Catalysis*, *Chemtech* **1978**, 170
- [41] F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987), 349
- [42] H.-J. Haupt, O. Krampe, U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996), 807
- [43] H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, U. Jüptner, *Z. anorg. allg. Chem.* **608** (1992), 100
- [44] H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **29** (1990), 2955
- [45] H.-J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.* **620** (1994), 999
- [46] H. Vahrenkamp, M. Müller, *Chem. Ber.* **116** (1983), 2311
- [47] M. Schwefer, Dissertation, Universität Paderborn, 1994
- [48] O. Krampe, Dissertation, Universität Paderborn, 1996
- [49] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977), 53
- [50] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **155** (1978), 53
- [51] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, *Organometallics* **16** (1997), 4129
- [52] C. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977), 313
- [53] W. Ingham, N. Coville, *J. Organomet. Chem.* **423** (1992), 51
- [54] E.O. Fischer, W.A. Herrmann, *Chem. Ber.* **105** (1972), 286
- [55] E.O. Fischer, E. Louis, R.J. Schneider, *Angew. Chem.* **80** (1968), 122
- [56] E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **102** (1969), 2547

- [57] E. Moser, E.O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis, J. Organomet. Chem. **19** (1969), 377
- [58] W. Ingham, A.E. Leins, N.J. Coville, S. Afr. J. Chem. **44** (1991), 6
- [59] R. Wittbecker, Dissertation, Universität Paderborn, 1997
- [60] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, Angew. Chem. **109** (1997), 1699
- [61] U. Diederichsen, Nachr. Chem. Tech. Lab. **47** (1999), 805
- [62] A. Endres, G. Maas, Chemie in unserer Zeit, **34** (2000), 382
- [63] I. Horvath, J. Rabai, Science **266** (1994), 72
- [64] N. Balten, Diplomarbeit, Universität Paderborn, 1992
- [65] J. Powell, J.C. Brewer, G. Gulia, J.F. Sawyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1992**, 2503
- [66] H. Egold, D. Schwarze, U. Flörke, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1999**, 3203
- [67] H. Schnieder, Dissertation, Universität Paderborn, 1990
- [68] C. Heinekamp, Dissertation, Universität Paderborn, 1990
- [69] M. Lever, Clin. Chim. Acta **31** (1971), 291
- [70] US-Patent, Nr. 3.702.336, 1972
- [71] M.J. Gallagher, Aust. J. Chem. **21** (1967), 1197
- [72] F. Richter, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115** (1982), 3243
- [73] J. Holz, M. Quirmbach, A. Börner, Synthesis **1997**, 983
- [74] S.W. Lee, W.C. Trogler, J. Org. Chem. **55** (1990), 2644
- [75] W.A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M.L. Ziegler, P. Weber, Chem. Ber. **120** (1987), 931
- [76] K. Yasufuku, H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **28** (1971), 415
- [77] M.R. Churchill, K.N. Amoh, H.J. Wasserman, Inorg. Chem. **20** (1981), 1609
- [78] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1989**, S1
- [79] R.D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, J. Organomet. Chem. **7** (1967), 135
- [80] H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63** (1973), 399
- [81] R.F. Bryan, P.T. Green, M.J. Newlands, D.S. Field, J. Chem. Soc. A **1970**, 3068
- [82] L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969), 1655
- [83] B.T. Kilbourn, H.M. Powell, J. Chem. Soc. A **1970**, 1688
- [84] H.-J. Haupt, M. Schwefer, U. Flörke, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995), 1098
- [85] U. Flörke, H.-G. Beckers, H.-J. Haupt, Z. Kristallogr. **210** (1995), 442
- [86] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Szolnai, O. Orama, J. Organomet. Chem. **304** (1986), 137

- [87] A. Gourdon, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **304** (1986), C1
- [88] G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J.v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115** (1982), 2044
- [89] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Obama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **304** (1986), 157
- [90] G. Heßler, K.P. Langhans, O. Stelzer, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **452** (1993), 55
- [91] D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, **B 40** (1985), 1677
- [92] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **27** (1988), 280
- [93] Y. Jiang, S. Xue, K. Yu, Z. Li, J. Deng, A. Mi, A.S.C. Chan, *J. Organomet. Chem.* **586** (1999), 159
- [94] R. Gagne, C.A. Koval, G. Linsensky, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 2854
- [95] J.A. Fergusson, A.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 3409
- [96] J.P. Bullock, M.C. Palazotto, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* **30** (1991), 1284
- [97] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964), 706
- [98] R. Mason, D.M.R. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973), 53
- [99] S. Sheik, R. Hoffmann, C.R. Fisel, R.H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 4555
- [100] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982), 55
- [101] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988), 169
- [102] R.M. Laine, *J. Mol. Kat.* **14** (1982), 137
- [103] E. Podall, A. Giraitis, *J. Organomet. Chem.* **22** (1957), 598
- [104] J.A. Gladysz, G.M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D.W. Parker, *Inorg. Chem.* **18** (1979), 533
- [105] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1981
- [106] R.J. Haines, A.L. du Preez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 944
- [107] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, 330
- [108] B.G. Conway, M.D. Rausch, *Organometallics* **4** (1985), 688
- [109] J. Clemens, H. Neukomm, H. Werner, *Helvetica Chimica Acta* **57** (1974), 2000
- [110] M.J. Mays, J.D. Robb, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 329
- [111] M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, *Z. Naturforsch.*, **B 21** (1966), 920
- [112] Organikum, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990

6 Abkürzungen und Symbole

| | | | |
|------|-----------------------------------|-------|------------------------------------|
| Ph | Phenyl- | DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en |
| Cy | Cyclohexyl- | THF | Tetrahydrofuran |
| Cp | Cyclopentadienyl- | TMNO | Trimethylamin-N-oxid |
| Et | Ethyl | TTMSP | Tris(trimethylsilyl)phosphan |
| Me | Methyl | MeOH | Methanol |
| Bu | n-Butyl | min | Minuten |
| h | Stunden | COD | 1,5-Cyclooctadien |
| ax- | axial | MeCN | Acetonitril |
| äq- | äquatorial | | |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadienyl | | |
| HOMO | höchstes besetztes Molekülorbital | | |

NMR-Spektroskopie

| | | | |
|----|------------------------|-----|------------------------------|
| s | Singulett | d | Dublett |
| t | Triplet | q | Quartett |
| dd | Doppeldublett | ddd | dreifache Dublettaufspaltung |
| dt | Doppeltriplett | th | triplett von heptetts |
| m | Multiplett | J | Kopplungskonstante |
| δ | chemische Verschiebung | | |

FTIR-Spektroskopie

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

Cyclovoltammetrie

| | | | |
|-------|----------------------------------|--------------|---|
| E_p | Peakpotential | I_p | Peakstromstärke |
| ox | Oxidation | red | Reduktion |
| cf | current function = | v | Scangeschwindigkeit |
| | Peakstromfunktion | | |
| E^0 | Standardpotential: | ΔE_p | Peakpotentialdifferenz: |
| | $E^0 = (E_{p,red} + E_{p,ox})/2$ | | $\Delta E_p = E_{p,red} - E_{p,ox} $ |

Katalysen

| | | | |
|------|---------------|-----|-------------------------|
| p | Druck | T | Temperatur |
| c | Konzentration | t | Zeit |
| Kat. | Katalysator | TON | <u>turn-over-number</u> |

Verzeichnis der Verbindungen

- 1** $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{\aa q-PH}_3)$
2 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{\aa q-PH}_2\text{Cy})$
3 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{\aa q-PHCy}_2)$
4 $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{PH}_3$
5 $\text{MnRe}(\text{CO})_9\text{PH}_3$
6 $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$
7 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$
8 $[\text{PPh}_4] \ [\text{Re}_2(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8]$
9 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$
10 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{OH})$
11 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{OH})$
12 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH})$
13 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$
14 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}_2\text{RuCp}(\text{CO})_2)$
15 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-PH}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2)$
16 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)\text{CH}_2\text{OH})$
17 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))$
18 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHCy}(\text{RuCp}(\text{CO})_2))$
19 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2)$
20 $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$
21 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$
22 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PH}(\text{RuCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$
23 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$
24 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PCy}(\text{RuCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$
25 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{trans-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$
26 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$
27 $[\text{PPh}_4] \ [\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]$
28 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)(\text{CO})_8$
29 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-PCy}(\text{FeCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$
30 $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$
31 $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$