

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

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde die Entwicklung von Metallerweiterungsreaktionen für PH-funktionalisierte Clusterkomplexe angestrebt. Durch Deprotonierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_2\text{R})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cy}$) und Umsetzung mit $\text{BrMCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) wurden selektiv dreikernige Clusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHR}(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cy}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) zugänglich. Ausgehend von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{PH}_3)$ wurden zudem durch zweifache Metallierung die vierkernigen Clusterkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2)$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))$ dargestellt. Das photochemische und thermische Reaktionsverhalten der dargestellten Clusterkomplexe wurde im Anschluß eingehend untersucht. Die monometallierten Clusterkomplexe des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-PHR}(\text{MCp}(\text{CO})_2))$ ergaben dabei selektiv hydrido- phosphidoverbrückte Clusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PR}(\text{MCp}(\text{CO})_2))(\text{CO})_8$. Die dimetallierten Spezies ergaben unter diesen Bedingungen die beiden Isomere $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{trans-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ und $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$. Ausgewählte Komplexe konnten durch den isolobalen Austausch eines $\mu\text{-H}$ Atoms gegen ein AuPPh_3 -Fragment erweitert werden. Desweiteren wurde $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8$ deprotoniert. Durch die Redoxkondensation des resultierenden Anions $[\text{Re}_2(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\text{CO})_8]^-$ mit $\text{Rh}(\text{COD})^+$ wurde der pentanukleare Komplex $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu_4\text{-P}(\text{Fe}(\text{cis-Cp})\text{CO})_2(\mu\text{-CO}))(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ in guten Ausbeuten synthetisiert. Die katalytische Aktivität des letzteren in der Hydroformylierung von Cyclohexen wurde gaschromatographisch untersucht und mit der Aktivität von $\text{Re}_2\text{Rh}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ verglichen.