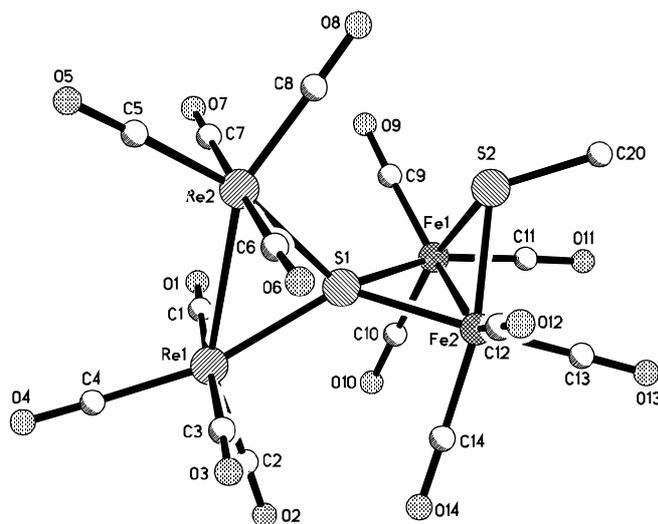


Zur Synthese heteronuklearer, chalcogenzentrierter, spirocyclischer Übergangsmetallcarbonylkomplexe

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die gezielte Synthese bisher unzugänglicher heteronuklearer, chalcogenzentrierter, spirocyclischer Übergangsmetallcarbonylkomplexe. Dazu wurde der neue Komplex $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ durch Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ mit NaSeH synthetisiert. Dessen SeH-oxidative Addition an $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ lieferte die neue spirocyclische Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$. In Analogie zur vorgenannten Reaktion wurden durch SH-oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me, Ph) an $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ die neuen Spirocyclen $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (Abb.) bzw. $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me, Ph) erhalten. Eine Erweiterung der Synthesemethodik gelang über die



nukleophile Addition von $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]^-$ an $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te). Durch anschließendes Abfangen der anionischen Zwischenstufen $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-E})(\text{CO})_6]^-$ mit MeI gelang die Generierung der Komplexe $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$. Die oxidative Kupplung der anionischen Precursorkomplexe lieferte die

Dichalcogenide $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-E}_2)$. Im Falle von E = S ließ sich der anionische Precursor mit CF_3COOH als $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ abfangen. Der Versuch, dieses Molekül mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ auszubauen, führte zu $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$. Die Reaktion von $[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]^-$ (R = Me, Ph) mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = Se, Te) lieferte erstmals doppelspirocyclische Verbindungen des Typs $(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$. Ihre Molekülstrukturen weisen helicale Chiralität auf.