

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung.....	6
2.	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	9
2.1.	Umsetzungen von Mono- und Diorganophosphanen mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	9
2.1.1.	Darstellung von Verbindungen der Typen $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}^1\text{R}^2)$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PR}^1\text{R}^2)_2$ ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph, Cy, Et}$; $\text{R}^1=\text{Ph, R}^2=\text{Me}$; $\text{R}^1=\text{Cl, R}^2=\text{Cy}$; $\text{R}^1=\text{H, R}^2=\text{Cy, Ph}$)	9
2.1.2.	Experimente zur Entstehung von dargestellten verbrückten Dirheniumcarbonylverbindungen	14
2.1.2.1.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{eq-L})$ mit $\text{L} = \text{HPPH}_2$ und H_2PCy	15
2.1.2.2.	Thermolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{eq-L})$ mit $\text{L} = \text{HPPH}_2$ und H_2PCy	17
2.1.2.3.	Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$ und Versuche zur Gewinnung von $\text{MnRe}(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$	18
2.1.2.4.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2$	19
2.1.3.	Molekülstrukturen dargestellter Dirheniumcarbonylverbindungen.....	22
2.1.3.1.	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)$ mit $\text{R} = \text{Cy, Ph}$	22
2.1.3.2.	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPhMe})_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PCyH})_2$	26
2.1.3.3.	$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{eq-HPPH}_2)$	28
2.1.4.	Spektroskopische Meßergebnisse hydrido/phosphidoverbrückter Dirheniumcarbonylverbindungen	30
2.2.	Stereoselektive Einführung von Liganden in Dirhenium- carbonylverbindungen	35
2.2.1.	Nitril-Liganden RCN ($\text{R} = \text{Ph, Me}$)	35
2.2.2.	HPCy_2 -Substitutionen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$	37
2.2.3.	Molekülstrukturen dargestellter substituierter Dirhenium- carbonylderivate	38
2.2.3.1.	$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-ClPh-PPHCl})$	38
2.2.3.2.	$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-HPCy}_2)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$	40
2.2.4.	Spektroskopische Meßergebnisse substituierter Dirhenium- carbonylderivate	42

2.3.	Thermolytische und hydrogenolytische Umsetzungen von Dirheniumcarbonylverbindungen	45
2.3.1.	Hydrogenolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{ax-PPh}_3)_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$	46
2.3.1.1.	Molekülstruktur von $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-PPhH})(\mu\text{-PPh}_2)_2$	52
2.3.1.2.	Molekülstruktur von $\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu_3\text{-PPh})$	54
2.3.1.3.	Molekülstruktur von $\text{mer-HRe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	56
2.3.2.	Thermolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ im offenen System	57
2.3.2.1.	Molekülstruktur von $\text{Re}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$	58
2.3.3.	Hydrogenolytische Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$, $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPhMe})_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-PPhMe})_2$	61
2.3.3.1.	Molekülstrukturen von $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-PPhMe})_3$, $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-PCy}_2)_3$, $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-PPhMe})_3$, $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-PH})(\mu\text{-PPhMe})_3$ und $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-PH})(\mu\text{-PCy}_2)_3$	63
2.3.3.2.	Spektroskopische Meßergebnisse dargestellter dreikerniger Rheniumverbindungen	68
2.3.4.	Thermolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPhH})_2$	70
2.3.4.1.	Molekülstruktur von $\text{Re}_4(\text{CO})_{13}(\mu_3\text{-PPh})_2(\mu_4\text{-PhP-PPh-PPh})$	71
2.4.	Reaktionsverhalten von Hydridbrücken in mehrkernigen Rheniumcarbonylverbindungen	72
2.4.1.	Deprotonierungsreaktionen	73
2.4.1.1.	Molekülstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)]$	74
2.4.1.2.	Molekülstruktur von $\text{Re}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-Au}(\text{PPh}_3))(\mu\text{-PPh}_2)_3$	76
2.4.2.	Reaktionen mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	78
2.4.2.1.	Molekülstruktur von $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PCy}_2)$	80
2.4.2.2.	Molekülstruktur von $\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-PCy}_2)_3$	82
2.4.2.3.	Molekülstruktur von $\text{Re}_5(\text{CO})_{12}(\mu\text{-PPh}_2)_3(\mu_4\text{-PPh})_2$	84

2.5.	Umsetzungen von $\text{Re}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_3$ mit $\text{ClAu}(\text{PPh}_3)$ und Wasserstoff	86
2.6.	Untersuchungen zu katalytischen Hydrierereigenschaften von Hydridorheniumcarbonylverbindungen	86
3.	Analysen- und Meßmethoden, Ausgangsverbindungen und Reaktionsapparaturen	98
3.1.	Analysen- und Meßmethoden	98
3.2.	Ausgangsmaterialien	100
3.3.	Reaktionsapparaturen und Trennmethode	101
4.	Experimenteller Teil	103
4.1.	Umsetzungen von Mono- und Diorganophosphanen mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	103
4.1.1.	Dicyclohexylphosphan	103
4.1.2.	Methylphenylphosphan	104
4.1.3.	Diethylphosphan	105
4.1.4.	Monophenylphosphan	106
4.1.5.	Monocyclohexylphosphan	107
4.2.	Experimente zur Entstehung von dargestellten hydrido/phosphidoverbrückten Dirheniumcarbonylverbindungen	108
4.2.1.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{eq-L})$ mit $\text{L} = \text{HPPH}_2$ und H_2PCy	108
4.2.2.	Thermolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{eq-L})$ mit $\text{L} = \text{HPPH}_2$ und H_2PCy	110
4.2.3.	Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$ und Versuche zur Gewinnung von $\text{MnRe}(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$	111
4.2.4.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PCy}_2)$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)_2$	112
4.3.	Stereoselektive Einführung von Liganden in Dirheniumcarbonylverbindungen	112
4.3.1.	Nitril-Liganden RCN ($\text{R} = \text{Ph, Me}$)	112
4.3.1.1.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)$	113
4.3.1.2.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{eq-NCCH}_3)_n(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ($n = 1, 2$)	113
4.3.1.3.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{eq-NCPh})_n(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ($n = 1, 2$)	114
4.3.1.4.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{eq-NCCH}_3)_n(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)$ ($n = 1, 2$)	115
4.3.1.5.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-PPhMe})_2$	116
4.3.1.6.	Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{eq-NCCH}_3)_2(\mu\text{-ClPhP-PPhCl})$	116

4.3.2.	HPCy ₂ -Substitutionen von Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PCy ₂)	117
4.3.2.1.	Darstellung von Re ₂ (CO) ₆ (ax-HPCy ₂) ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂) und Re ₂ (CO) ₆ (ax-HPCy ₂)(eq-HPCy ₂)(μ-H)(μ-PCy ₂)	117
4.3.2.2.	Darstellung von Re ₂ (CO) ₆ (eq-HPCy ₂) ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)	117
4.4.	Thermolytische und hydrogenolytische Umsetzungen von Di- rheniumcarbonylverbindungen	118
4.4.1.	Hydrogenolyse von Re ₂ (CO) ₈ (ax-PPh ₃) ₂ , Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PPh ₂), Re ₂ (CO) ₈ (μ-PPh ₂) ₂ und Re ₂ (CO) ₆ (eq-NCCH ₃) ₂ (μ-PPh ₂) ₂	119
4.4.1.1.	Re ₂ (CO) ₈ (ax-PPh ₃) ₂	121
4.4.1.2.	Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PPh ₂)	122
4.4.1.3.	Re ₂ (CO) ₈ (μ-PPh ₂) ₂	123
4.4.1.4.	Re ₂ (CO) ₆ (eq-NCCH ₃) ₂ (μ-PPh ₂) ₂	124
4.4.2.	Thermolyse von Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PPh ₂), Re ₂ (CO) ₈ (μ-PPh ₂) ₂ und Re ₂ (CO) ₆ (eq-NCCH ₃) ₂ (μ-PPh ₂) ₂ im offenen System	125
4.4.3.	Hydrogenolysen von Re ₂ (CO) ₈ (μ-PPhMe) ₂ und Re ₂ (CO) ₆ (eq- NCCH ₃) ₂ (μ-PPhMe) ₂	126
4.4.4.	Hydrogenolysen von Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PCy ₂) und Re ₂ (CO) ₆ - (eq-NCCH ₃) ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)	126
4.4.5.	Thermolyse von Re ₂ (CO) ₈ (μ-PPhH) ₂	127
4.5.	Reaktionsverhalten von Hydridbrücken in mehrkernigen Rheniumcarbonylverbindungen	128
4.5.1.	Deprotonierungsreaktionen	128
4.5.1.1.	Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PCy ₂)	128
4.5.1.2.	Re ₃ (CO) ₆ (μ ₃ -H) ₂ (μ-PPh ₂) ₃	128
4.5.1.3.	Re ₄ (CO) ₈ (μ-H) ₂ (μ-PPh ₂) ₄ (μ ₄ -PPh) und Re ₄ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PPh ₂) ₃ - (μ ₄ -PPh) ₂	129
4.5.2.	Reaktionen mit Re ₂ (CO) ₁₀	130
4.5.2.1.	Re ₂ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PCy ₂)	130
4.5.2.2.	Re ₄ (CO) ₈ (μ-H)(μ-PPh ₂) ₃ (μ ₄ -PPh) ₂	131
4.5.2.3.	Re ₃ (CO) ₆ (μ ₃ -H) ₂ (μ-PPh ₂) ₃	131
4.5.2.4.	Re ₃ (CO) ₆ (μ ₃ -H) ₂ (μ-PCy ₂) ₃	131
4.6.	Umsetzungen von Re ₄ (CO) ₉ (μ ₃ -H)(μ-PPh ₂) ₃ mit ClAu(PPh ₃) und Wasserstoff	132
4.7.	Hydrogenolyse von Re ₃ (CO) ₉ (μ-PPh ₂) ₃	132

5.	Zusammenfassung.....	134
6.	Literaturverzeichnis.....	139