

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Diels-Alder-Reaktionen an Phospholen	3
1.2 Darstellung multimetallischer Komplexe	7
1.3 Kooperativität heterobimetallischer Komplexe in der homogenen Katalyse	11
2 Zielsetzung	19
3 Heterobimetallische Komplexe später Übergangsmetalle	21
3.1 Synthese der Liganden L1 und L2	21
3.2 Synthese der monometallischen Komplexe	22
3.2.1 Koordinationsverbindungen von L1	23
3.2.2 Koordinationsverbindungen von L2	27
3.3 Diels-Alder-Reaktionen mit zwei monometallischen Komplexen	32
3.3.1 Syntheseversuche zur Darstellung heterobimetallischer Rh/Ir- bzw. Ir/Rh-Komplexe	32
3.3.2 Syntheseversuche zur Darstellung heterobimetallischer Ir/Ru-Komplexe	36
3.4 Diels-Alder-Reaktionen an monometallischen Komplexen mit L2	37
3.4.1 Synthese der Cycloaddukte 13 und 14	37
3.4.2 Synthese des Cycloaddukts 15	41
3.4.3 Syntheseversuche zur Darstellung von Cycloaddukt 16	42
3.5 Koordination eines zweiten Metallfragments an die Cycloaddukte 13 – 15	44
3.5.1 Reaktionen ausgehend von Cycloaddukt 13	44
3.5.2 Reaktionen ausgehend von Cycloaddukt 14	47
3.5.3 Reaktionen ausgehend von Cycloaddukt 15	49

Inhaltsverzeichnis

3.6 Diels-Alder-Reaktion des monometallischen Ir-Komplex 7 mit L1	51
3.7 Koordination eines zweiten Metallfragments an Cycloaddukt 23	54
3.8 Zusammenfassung	57
4 Heterobimetallische Gold-/Rutheniumkomplexe	59
4.1 Synthese und Charakterisierung	60
4.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	68
4.3 Photophysikalische Untersuchungen	71
4.4 Katalytische Anwendung	77
4.5 Zusammenfassung	86
5 Heterobimetallische Komplexe mit redoxschaltbarer Einheit	89
5.1 Synthese und Charakterisierung	90
5.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	95
5.3 Zusammenfassung	97
6 Zusammenfassung und Ausblick	99
7 Experimenteller Teil	105
7.1 Arbeitstechnik	105
7.2 Reagenzien und Lösungsmittel	105
7.3 Analytische und spektroskopische Methoden	106
7.4 Dargestellte Verbindungen	109
7.4.1 Darstellung bekannter Ausgangsverbindungen	109
7.4.2 N-Bipyridylmaleaminsäure	110
7.4.3 N-Bipyridylmaleimid (L2)	111
7.4.4 [L1RuCl₂(<i>p</i>-Cymol)] (1)	112

Inhaltsverzeichnis

7.4.5 [L1RhCp[*]Cl₂] (2)	113
7.4.6 [L1IrCp[*]Cl₂] (3)	114
7.4.7 [L1PdCl₂(py)] (4)	115
7.4.8 [L2RuCl(p-Cymol)][Cl] (5)	116
7.4.9 [L2IrCp[*]Cl][Cl] (6)	117
7.4.10 [L2IrCp[*]Cl][PF ₆] (7)	118
7.4.11 [L2RhCp[*]Cl][PF ₆] (8)	119
7.4.12 [L2PdCl₂] (9)	120
7.4.13 <i>anti</i> -[{RhCp [*] Cl ₂ }(L1 ∩ L2)] (13)	121
7.4.14 <i>anti</i> -[{IrCp [*] Cl ₂ }(L1 ∩ L2)] (14)	122
7.4.15 <i>anti</i> -[{RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)}(L1 ∩ L2)] (15)	123
7.4.16 <i>anti</i> -[{IrCp [*] Cl ₂ }(L1 ∩ L2){RuCl(<i>p</i> -Cymol)}][PF ₆] (21)	125
7.4.17 <i>anti</i> -[{IrCp [*] Cl ₂ }(L1 ∩ L2){RhCp [*] Cl}][PF ₆] (10)	127
7.4.18 <i>anti</i> -[(L1 ∩ L2){IrCp [*] Cl}][PF ₆] (23)	128
7.4.19 <i>anti</i> -[{RuCl ₂ (<i>p</i> -Cymol)}(L1 ∩ L2){IrCp [*] Cl}][PF ₆] (22)	129
7.4.20 <i>anti</i> -[{RhCp [*] Cl ₂ }(L1 ∩ L2){IrCp [*] Cl}][PF ₆] (11)	131
7.4.21 <i>syn</i> -[{AuCl}(L1 ∩ L2)] (25)	132
7.4.22 <i>syn</i> -[{AuCl}(L1 ∩ L2){Ru(bpy) ₂ }][PF ₆] ₂ (26)	133
7.4.23 [L2Ru(bpy)₂][PF ₆] ₂ (27)	135
7.4.24 <i>anti</i> -[(L1 ∩ L2){Ru(bpy) ₂ }][PF ₆] ₂ (28)	137
7.4.25 <i>anti</i> -[{AuCl}(L1 ∩ L2){Ru(bpy) ₂ }][PF ₆] ₂ (29)	139

Inhaltsverzeichnis

7.4.26 5-(4-Ferrocenylphenyl)-3,4-Dimethyl-2-Phenyl-1-Phosphanorborna-2,5-dien (35)	141
7.4.27 (5-(4-Ferrocenylphenyl)-3,4-Dimethyl-2-Phenyl-1-Phosphanorborna-2,5-dien) Gold(I)-Chlorid (36)	142
7.4.28 Allgemeine Vorschrift für die P-Arylierung von H-Phosphonat	143
7.4.29 Einfluss verschiedener Diazoniumsalze	144
7.4.30 Diethyl(4-ethoxyphenyl)phosphonat (32b)	145
Kristallographischer Anhang	147
Abkürzungsverzeichnis	153
Literaturverzeichnis	157
Curriculum Vitae	169
Wissenschaftliche Publikationen	171
Danksagung	173