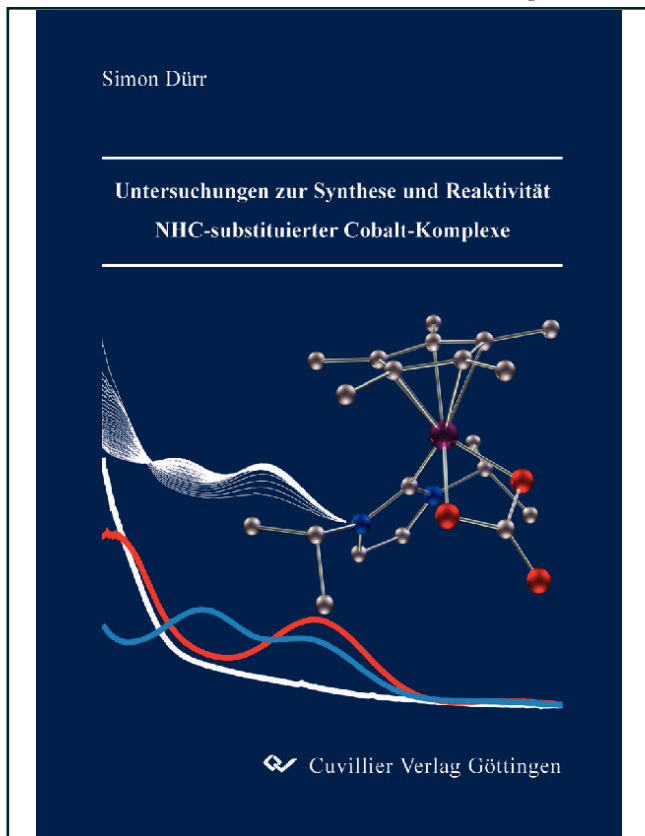




Simon Dürr (Autor)

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität NHC-substituierter Cobalt-Komplexe



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1297>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	5
2 Aufgabenstellung	13
3 Ergebnisse und Diskussion	14
3.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe der 5. Gruppe	14
3.1.1 Calix[4]aren-stabilisierte Imidokomplexe des Vanadium.....	16
3.1.2 Calix[4]aren-stabilisierte Imidoverbindungen des Niob und Tantal.....	21
3.2 NHC-stabilisierte Cobaltverbindungen.....	27
3.2.1 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Cobaltkomplexe	27
3.2.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$ 15	28
3.2.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ 16	30
3.2.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ 17	32
3.2.1.4 Umsetzungen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $\text{Im}^{i\text{Pr}}$	35
3.2.2 Einführung N-heterocyclischer Carbene in Rhodiumkomplexe	41
3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{COE})_2\text{RhCl}\}_2]$ 20	45
3.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ 21	47
3.2.2.3 Reaktion von $\text{Im}^{i\text{Pr}}$ mit dem Wilkinson-Katalysator.....	52
3.2.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{CO}]^+ \text{Cl}^-$ 25	55
3.2.3 Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Cobalt-Halbsandwichkomplexe	58
3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 27 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 28	58
3.2.3.2 Umsetzungen von 27 und 28 mit CO, CO ₂ und CS ₂	71
3.2.3.3 Umsetzungen von 27 und 28 mit Diphenylacetylen	96
3.2.3.4 P ₄ -Bindungsspaltung in der Koordinationssphäre von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})]$	104
3.2.3.5 Umsetzungen von 27 und 28 mit Chalkogenen	124

3.2.3.6 Umsetzung von 27 und 28 mit perfluorierten Aromaten	143
4 Experimenteller Teil	161
4.1 Allgemeines	161
4.1.1 Arbeitstechnik	161
4.1.2 Analytische Methoden	161
4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	162
4.1.4 NMR-Zeitverlaufs-Messungen	163
4.1.5 Anmerkungen	163
4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen	164
4.2.1 Darstellung von H ₃ MeCalix	164
4.2.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$	165
4.2.3 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp*H)	168
4.2.4 Darstellung der Calix[4]aren-Verbindungen	170
4.2.4.1 Darstellung von [V(MeCalix)Cl] 2	170
4.2.4.2 Darstellung von $[\{\text{Li}_3(\text{MeCalix})\}_2]$ 3	171
4.2.4.3 Darstellung von $[\{\text{Na}_3(\text{MeCalix})\}_2]$ 4	172
4.2.4.4 Darstellung von [V(MeCalix)(NPh)] 5	173
4.2.4.5 Darstellung von [V(MeCalix)(NTol)] 6	174
4.2.4.6 Darstellung von [V(MeCalix)(N ^t Bu)] 7	175
4.2.4.7 Darstellung von [Nb(MeCalix)Cl ₂] 8	176
4.2.4.8 Darstellung von [Nb(MeCalix)(N ^t Bu)] 9	177
4.2.4.9 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NTol)] 10	178
4.2.4.10 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NMes)] 11	178
4.2.4.11 Darstellung von [Nb(MeCalix)(NDipp)] 12	179
4.2.4.12 Darstellung von [Ta(MeCalix)(N ^t Bu)] 13	180
4.2.4.13 Darstellung von [Ta(MeCalix)(NTol)] 14	181
4.2.5 Darstellung der Cobalt- und Rhodium-Carbenkomplexe	182
4.2.5.1 Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2\text{Cl}_2]$ 15	182

4.2.5.2	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\text{CH}_3)_2]$ 16	183
4.2.5.3	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ 17	183
4.2.5.4	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 18	184
4.2.5.5	Darstellung von $[\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr},\text{Me}})_3(\text{CO})]^+ [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 19	185
4.2.5.6	Darstellung von $[\{\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}\}_2]$ 20	186
4.2.5.7	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3\text{Cl}]$ 21	187
4.2.5.8	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 23	188
4.2.5.9	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Im}^{i\text{Pr}})_3(\text{CO})]^+ \text{Cl}^-$ 25	189
4.2.5.10	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 27	190
4.2.5.11	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ 28	191
4.2.5.12	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$ 29	192
4.2.5.13	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{CO})]$ 30	193
4.2.5.14	Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\kappa^2\text{-CO}_3)]$ 31	194
4.2.5.15	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-CS}_2)]$ 32	195
4.2.5.16	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ 33	196
4.2.5.17	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]$ 34	197
4.2.5.18	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ 35	198
4.2.5.19	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$ 36	199
4.2.5.20	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-P}_4)]$ 37	200
4.2.5.21	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ 38	201
4.2.5.22	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2, \eta^2\text{-P}_4)]$ 39	202
4.2.5.23	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2, \eta^4\text{-P}_4)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ 40	203
4.2.5.24	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2, \mu_2\text{-P}_2)\}_2]$ 41	204
4.2.5.25	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ 42	205
4.2.5.26	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{S}_5)]$ 43	205
4.2.5.27	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\mu, \kappa^2\text{-Se}_4)(\mu\text{-Se})]$ 44	206
4.2.5.28	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Se}_2)]$ 45	207
4.2.5.29	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{Te}_2)]$ 46	208

4.2.5.30 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\eta^2\text{-Te}_2)]$ 47 und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\text{Te})]$ 48	209
4.2.5.31 Darstellung von $[\{\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)]$ 49	209
4.2.5.32 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_8)]$ 50	210
4.2.5.33 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})\}_2(\eta^2\text{-C}_{10}\text{F}_8)]$ 51	212
4.2.5.34 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ 52	213
4.2.5.35 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Im}^{i\text{Pr}})(4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})]$ 53	213
5 Kristallstrukturuntersuchungen	214
5.1 Datensammlung und Verfeinerung.....	214
5.2 Kristallographische Daten.....	216
6 Zusammenfassung	251
7 Anhang	256
7.1 Nummerierung der Verbindungen	256
7.2 Abkürzungsverzeichnis.....	258
8 Literaturverzeichnis	261