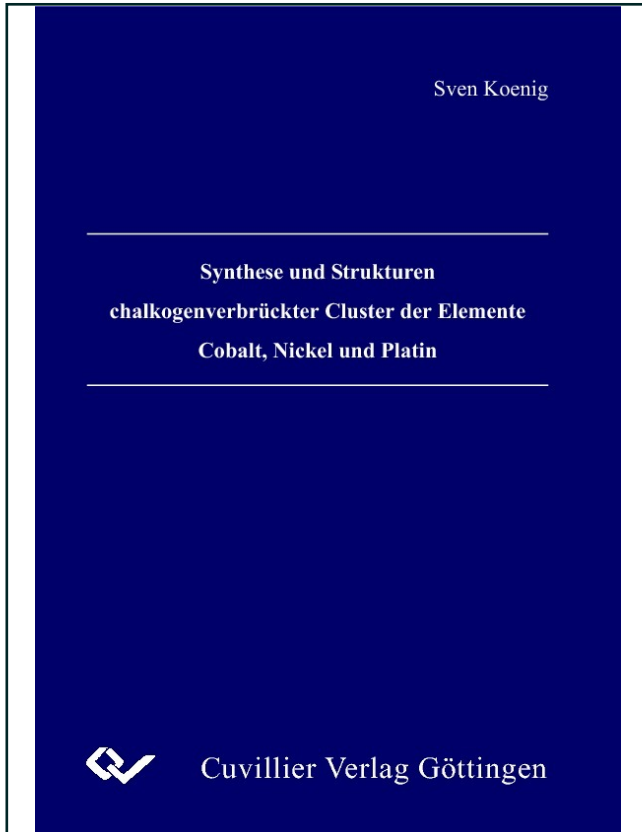




Sven Koenig (Autor)

Synthese und Strukturen chalcogenverbrückter Cluster der Elemente Cobalt, Nickel und Platin



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2337>

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	- 1 -
1.1	ÜBERGANGSMETALLE – DIE ELEMENTE COBALT, NICKEL UND PLATIN. VON EINKERNIGEN MOLEKÜLEN ZUM CLUSTER.	- 1 -
1.1.1	Übergangsmetalle in der Medizin und deren biologische Bedeutung	- 1 -
1.1.2	Cobalt, Nickel und Platin in der Katalyse	- 3 -
1.1.3	Metallische Nanopartikel	- 6 -
1.1.4	Kondensierte Cluster und Chevrel-Phasen	- 8 -
	Clusterkondensation und Verknüpfungsmodi	- 8 -
	Chevrel-Phasen	- 10 -
2	AUFGABENSTELLUNG	- 12 -
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	- 13 -
3.1	VORBEMERKUNGEN	- 13 -
3.2	SYNTHESEKONZEPTE ZUR DARSTELLUNG VON CLUSTER-VERBINDUNGEN DER ELEMENTE COBALT, NICKEL UND PLATIN	- 14 -
3.3	UMSETZUNGEN VON COBALTVERBINDUNGEN MIT SILYLIERTEN CHALKOGENVERBINDUNGEN UND PHOSPHANEN	- 15 -
	<i>Umsetzungen von $[Co_2(CO)_8]$ und $[CpCo(CO)_2]$ mit Bis-(trimethylsilyl)-chalkogenanen als Chalkogenquelle</i>	- 15 -
	Optimierte Syntheseroute zur Darstellung der vierkernigen Cobaltkomplexe $[Co_2(CO)_4(\mu-CO)_2\{\mu-P,P-(\mu-dppa)Co_2(CO)_6\}]$ (<u>A</u>), $[Co_4Se_2(CO)_{10}]$ (<u>B</u>) und $[Co_4Te_2(CO)_{11}]$ (<u>C</u>). DFT-Rechnungen an den Clustern <u>B</u> und <u>C</u>	- 16 -
	DFT-Rechnungen an Verbindung $[Co_4Se_2(CO)_{10}]$ (<u>B</u>) und $[Co_4S_2(CO)_{10}]$ (<u>C</u>)	- 18 -
	Die Molekülstruktur von $[Co_7Se_7(CO)_4Cp_3]$ (<u>1</u>)	- 22 -
	Bestimmung von Oxidationszahlen in <u>1</u> unter Verwendung quantenchemischer Rechnungen	- 25 -
	Massenspektrometrische Untersuchungen von <u>1</u>	- 30 -
	Die Molekülstruktur von $[Co_8Se_4(CO)_{16}(\mu-dppa)_2]$ (<u>2</u>)	- 30 -
	Vergleich der IR, UV/VIS-Spektren von <u>B</u> , <u>C</u> , <u>1</u> und <u>2</u>	- 33 -
	<i>Mögliche Reaktionsmechanismen für die Entstehung der Clusterverbindungen <u>1</u> und <u>2</u></i>	- 36 -
	Umsetzung von $[CpCo(CO)_2]$ mit $P(C_6H_4SMe)_3$ – Die Molekülstruktur von $[(C_6H_4SMe)_3P(CH_2)_3P(C_6H_4SMe)_3][CoCl_4]$ (<u>3</u>)	- 37 -
	<i>Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)sulfan mit Trialkyl- bzw. Triarylphosphankomplexen der Cobalt(pseudo)halogenide – Die Chevrel-Cluster $[Co_6S_8(PR_3)_6]$ ($R = Et$ (<u>D</u>), nPr (<u>4</u>), C_6H_4SMe (<u>5</u>))</i> ...	- 39 -
	Die Molekülstruktur von $[Co_7S_6Cl(PPh_3)_6]$ (<u>6</u>)	- 42 -
3.4	UMSETZUNG VON NICKELSALZEN MIT CHALKOGEN-VERBINDUNGEN	- 46 -
	<i>Umsetzungen von $E(SiMe_3)_2$ ($E = S, Se$) mit Nickelthiocyanat. Die Nickel–Chalkogen-Cluster $[Ni_6S_6(CN)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>7</u>), $[Ni_8E_4(\mu-CN)_5\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6(thf)_4(NCS)_4]Cl$ (<u>8</u>: $E = S$; <u>9</u>: $E = Se$) und $[Ni_{12}Se_{12}\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6][Ni(thf)_2(NCS)_2]\{P(C_6H_4SMe)_3\}_2]$ (<u>10</u>)</i>	- 47 -
	Mögliche Reaktionsmechanismen zur Freisetzung von CN^- aus SCN^-	- 48 -
	Die Molekülstruktur von $[Ni_6S_6(CN)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>7</u>)	- 49 -

Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_8\text{E}_4(\mu\text{-CN})_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3\}_6(\text{thf})_4(\text{NCS})_4]\text{Cl}$ (8: E = S; 9: E = Se).....	53 -
Die Molekülstruktur von Verbindung $[\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3\}_6][\text{Ni}(\text{thf})_2(\text{NCS})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3\}_2]$ (10)....	55 -
<i>Darstellung von Nickel-Clusterverbindungen durch Umsetzungen von $[\text{NiCl}_2(\text{PR})_2]$ ($R = \text{Ph}_3, \text{PhEt}_2, {}^n\text{Pr}_3, {}^i\text{Pr}_3$) mit Chalkogen-verbindungen</i>	60 -
Umsetzungen von Thioacetamid mit $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in Ethanol – Die Molekülstrukturen der Kationen in $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_2\{\text{SC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\}_2]\text{Cl}$ (11) und $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PPh}_3)_3\{\text{SC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\}_3]\text{Cl}_2$ (12).....	60 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_3\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_4]$ (13).....	65 -
<i>Vergleich der pentanuklearen $[\text{Ni}_3\text{E}_2]$-Einheiten ($E = \text{S}, \text{Se}$) in den Clustern 7–9, 12 und 13</i>	67 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPhEt}_2)_6]$ (14).....	70 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_{12}\text{Se}_{12}(\text{P}^n\text{Pr}_3)_6]$ (15).....	72 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_{18}\text{S}_{18}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_6]$ (16).....	74 -
Massenspektrometrische Untersuchung von 16.....	77 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_{32}\text{S}_{24}(\text{PPh}_3)_{10}]$ (17).....	79 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_{32}\text{Se}_{24}(\text{PPh}_3)_{10}][\text{NiCl}_4]$ (18).....	85 -
Quantenchemische Berechnungen an den Clustern 17 und 18a.....	87 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Ni}_6\text{Se}_5(\text{PPh}_3)_6]$ (19).....	89 -
3.5 UMSETZUNG VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DES ZWEIWERDIGEN PLATINS MIT SILYLIERTEN CHALKOGENVERBINDUNGEN	91 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Pt}_2\text{E}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3\}_4]$ ($E = \text{S}$ (20), Se (21)).....	92 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-SeEt})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{EtSe})_2]$ (22).....	95 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{PPhEt}_2)_6]\text{Cl}_2$ (23).....	97 -
Das ESI-Massenspektrum von 23.....	99 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Pt}_3\text{Se}_2(\text{dppm})_3]\text{Cl}_2$ (24).....	100 -
^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung.....	102 -
Die Molekülstruktur von $[\text{Pt}_3\text{E}_2\text{Cl}_2(\text{AsPh}_3)_4]$ ($E = \text{S}$ (25), Se (26)).....	103 -
3.5.1 Übersicht der $[\text{Pt}_3\text{E}_2]$-Clusterkerne der Verbindungen 23 bis 26	106 -
4 EXPERIMENTELLER TEIL	107 -
4.1 ALLGEMEINES	107 -
4.1.1 Arbeitstechnik.....	107 -
4.1.2 Lösungsmittel.....	107 -
4.1.3 Spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse.....	107 -
4.2 DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	108 -
4.2.1 Darstellung von Na_2E ($E = \text{S}, \text{Se}$) ^[1]	108 -
4.2.2 Darstellung von $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($E = \text{S}, \text{Se}$) ^[1]	108 -
4.2.3 Darstellung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_3$ ^[81, 1]	109 -
4.2.4 Darstellung von PR_3 ($R = \text{Et}, {}^n\text{Pr}$ ^[1] , ${}^i\text{Pr}$ ^[1]).....	109 -
4.2.5 Darstellung von $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$	110 -
4.2.6 Darstellung von $[\text{CoCl}_2(\text{MeCN})_2]$ ^[1]	111 -
4.2.7 Darstellung von $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^n\text{Pr}, \text{P}^i\text{Pr}/\text{PPhEt}_2$) ^[1]	111 -
4.3 DARSTELLUNG DER KOMPLEXVERBINDUNGEN	111 -
4.3.1 Darstellung von $[\text{Co}_7\text{Se}_7\text{Cp}_3(\text{CO})_4]$ (1).....	111 -
4.3.2 Darstellung von $[\text{Co}_8\text{Se}_4(\text{CO})_{16}(\mu\text{-dppa})_2]$ (2).....	112 -

4.3.3	Darstellung von $[(C_6H_4SMe)_3P(CH_2)_3P(C_6H_4SMe)_3][CoCl_4]$ (<u>3</u>).....	112 -
4.3.4	Darstellung von $[Co_6S_8(P^iPr_3)_6]$ (<u>4</u>).....	113 -
4.3.5	Darstellung von $[Co_6S_8\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>5</u>).....	113 -
4.3.6	Darstellung von $[Co_7S_6Cl(PPh_3)_6]$ (<u>6</u>).....	113 -
4.3.7	Darstellung von $[Ni_6S_6(CN)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>7</u>).....	113 -
4.3.8	Darstellung von $[Ni_8S_4(\mu-CN)_5\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6(thf)_4(NCS)_4]Cl$ (<u>8</u>).....	114 -
4.3.9	Darstellung von $[Ni_8Se_4(\mu-CN)_5\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6(thf)_4(NCS)_4]Cl$ (<u>9</u>).....	114 -
4.3.10	Darstellung von $[Ni_{12}Se_{12}\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6][Ni(thf)_2(NCS)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_2]$ (<u>10</u>).....	114 -
4.3.11	Darstellung von $[NiCl(PPh_3)_2\{SC(CH_3)NH_2\}_2]Cl$ (<u>11</u>).....	115 -
4.3.12	Darstellung von $[Ni_3S_2(PPh_3)_3\{SC(CH_3)NH_2\}_3]Cl_2$ (<u>12</u>).....	115 -
4.3.13	Darstellung von $[Ni_3S_2Cl_2(PPhEt_2)_4]$ (<u>13</u>).....	115 -
4.3.14	Darstellung von $[Ni_5Se_4Cl_2(PPhEt_2)_6]$ (<u>14</u>).....	115 -
4.3.15	Darstellung von $[Ni_{12}Se_{12}(P^iPr_3)_6]$ (<u>15</u>).....	116 -
4.3.16	Darstellung von $[Ni_{18}S_{18}(P^iPr_3)_6]$ (<u>16</u>).....	116 -
4.3.17	Darstellung von $[Ni_3S_2S_4(PPh_3)_{10}]$ (<u>17</u>).....	116 -
4.3.18	Darstellung von $[Ni_3S_2Se_2(PPh_3)_{10}][NiCl_4]$ (<u>18</u>) und $[Ni_6Se_5(PPh_3)_6]$ (<u>19</u>).....	117 -
4.3.19	Darstellung von $[Pt_2S_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_4]$ (<u>20</u>).....	117 -
4.3.20	Darstellung von $[Pt_2Se_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_4]$ (<u>21</u>).....	117 -
4.3.21	Darstellung von $[Pt_2(\mu-SeEt)_2(P^iPr_3)_2(EtSe)_2]$ (<u>22</u>).....	118 -
4.3.22	Darstellung von $[Pt_3S_2Cl_2(PPhEt_2)_6]Cl_2$ (<u>23</u>).....	118 -
4.3.23	Darstellung von $[Pt_3Se_2(dppm)_3]Cl_2$ (<u>24</u>).....	118 -
4.3.24	Darstellung von $[Pt_3S_2Cl_2(AsPh_3)_4]$ (<u>25</u>).....	118 -
4.3.25	Darstellung von $[Pt_3Se_2Cl_2(AsPh_3)_4]$ (<u>26</u>).....	119 -
4.3.26	Darstellung von $[Co_2(CO)_4(\mu-CO)_2\{\mu-P,P-(\mu-dppa)Co_2(CO)_6\}]$ (<u>A</u>).....	119 -
4.3.27	Darstellung von $[Co_4Se_2(CO)_{10}]$ (<u>B</u>).....	119 -
4.3.28	Darstellung von $[Co_4Te_2(CO)_{11}]$ (<u>C</u>).....	120 -
4.3.29	Darstellung von $[Co_6S_8(PEt_3)_6]$ (<u>D</u>).....	120 -
5	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	121 -
5.1	ALLGEMEINES.....	121 -
5.1.1	Arbeitstechnik.....	121 -
5.2	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN.....	123 -
5.2.1	$[Co_7Se_7(CO)_4Cp_3]$ (<u>1</u>).....	123 -
5.2.2	$[Co_8Se_4(CO)_{16}(\mu-dppa)_2]$ (<u>2</u>).....	124 -
5.2.3	$[(C_6H_4SMe)_3P(CH_2)_3P(C_6H_4SMe)_3][CoCl_4]$ (<u>3</u>).....	125 -
5.2.4	$[Co_6S_8(P^iPr_3)_6]$ (<u>4</u>).....	128 -
5.2.5	$[Co_6S_8\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>5</u>).....	130 -
5.2.6	$[Co_7S_6Cl(PPh_3)_6]$ (<u>6</u>).....	132 -
5.2.7	$[Ni_6S_6(CN)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6]$ (<u>7</u>).....	134 -
5.2.8	$[Ni_8S_4(\mu-CN)_5\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6(thf)_4(NCS)_4]Cl$ (<u>8</u>).....	137 -
5.2.9	$[Ni_8Se_4(\mu-CN)_5\{P(C_6H_4PhSMe)_3\}_6(thf)_4(NCS)_4]Cl$ (<u>9</u>).....	143 -
5.2.10	$[Ni_{12}Se_{12}\{P(C_6H_4SMe)_3\}_6][Ni(thf)_2(NCS)_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_2]$ (<u>10</u>).....	149 -

5.2.11	$[NiCl(PPh_3)_2\{SC(CH_3)NH_2\}_2]Cl$ (<u>11</u>)	- 153 -
5.2.12	$[Ni_3S_2(PPh_3)_3\{SC(CH_3)NH_2\}_2]Cl_2$ (<u>12</u>)	- 156 -
5.2.13	$[Ni_3S_2Cl_2(PPhEt_2)_4]$ (<u>13</u>)	- 160 -
5.2.14	$[Ni_5Se_4(PPhEt_2)_6]$ (<u>14</u>)	- 163 -
5.2.15	$[Ni_{12}Se_{12}(P^iPr_3)_6]$ (<u>15</u>)	- 164 -
5.2.16	$[Ni_{18}S_{18}(P^iPr_3)_6]$ (<u>16</u>)	- 165 -
5.2.17	$[Ni_{32}S_{24}(PPh_3)_{10}]$ (<u>17</u>)	- 166 -
5.2.18	$[Ni_3Se_2(PPh_3)_{10}][NiCl_4]$ (<u>18</u>)	- 170 -
5.2.19	$[Ni_6Se_5(PPh_3)_6]$ (<u>19</u>)	- 174 -
5.2.20	$[Pt_2S_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_4]$ (<u>20</u>)	- 178 -
5.2.21	$[Pt_2Se_2\{P(C_6H_4SMe)_3\}_4]$ (<u>21</u>)	- 180 -
5.2.22	$[Pt_2(\mu-SeEt)_2(P^iPr_3)_2(EtSe)_2]$ (<u>22</u>)	- 183 -
5.2.23	$[Pt_3S_2(PPhEt_2)_6]Cl_2$ (<u>23</u>)	- 185 -
5.2.24	$[Pt_3Se_2(dppm)_3]Cl_2$ (<u>24</u>)	- 188 -
5.2.25	$[Pt_3S_2Cl_2(AsPh_3)_4]$ (<u>25</u>)	- 191 -
5.2.26	$[Pt_3Se_2Cl_2(AsPh_3)_4]$ (<u>26</u>)	- 194 -
6	ZUSAMMENFASSUNG	- 197 -
7	ANHANG	- 199 -
7.1	NUMMERIERUNG DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN	- 199 -
7.2	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	- 200 -
7.2.1	Allgemeine Abkürzungen	- 200 -
7.2.2	NMR-Spektroskopie	- 201 -
7.2.3	IR-Spektroskopie	- 201 -
7.3	LITERATUR	- 202 -