

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Biowissenschaften / Chemie / Mathematik / Physik

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Seidel

Ihr Name: Friederike Marie Hamann

(e-mail: friederike.hamann@uni-rostock.de)

Homogene Katalysatoren für elektrokatalytische Hydrierungen: Synthese und elektrochemische Studien

Deutsche Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger Wolfram-Alkin-Bisphosphan-Komplexe für den Einsatz als Liganden in der elektrokatalytischen Hydrierung von Carbonyl-Verbindungen. Der Fokus lag dabei auf der Synthese von halogenid-freien Komplexen mit einem propargylichen Phosphan. Dafür wurden verschiedene W(II)-Bisphosphan-Komplexe des Typs $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{L}(\text{C}_2\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{PPh}_2)]^{+/0}$ dargestellt und umfassend charakterisiert. Es gelang die gezielte Koordination von unter anderem Isocyaniden und Alkoholaten in Komplexen dieses Typs. Untersuchungen der Redox-Eigenschaften des Methanolat-Komplexes mittels Cyclovoltammetrie und spektroelektrochemischer Messungen zeigten einen komplexen Prozess, der in anschließenden Untersuchungen näher beleuchtet werden konnte. Der Einfluss der propargylichen Methylengruppe auf die Eigenschaften der Phosphane konnte durch Bestimmung der jeweiligen Basizitäten gezeigt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten binukleare Wolfram-Ruthenium-Komplexe vom Typ $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{OMe}(\text{C}_2\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{PPh}_2)\text{RuCl}(\text{L})]^{+/0}$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{p-Cymol}$) synthetisiert werden. Die binuklearen Komplexe wurden ebenfalls auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Außerdem konnte für den Cyclopentadienyl-Komplex Thermochromie beobachtet werden, die mit NMR- und UV-Vis-Spektroskopie weiter untersucht wurde. Nach erfolgreicher Synthese mehrerer Ruthenium-Hydridkomplexe wurde für einen Cyclopentadienyl-Hydridkomplex die Bildung von Diastereomeren beobachtet, die IR-, NMR- und UV-Vis-spektroskopisch untersucht werden konnten. Es wurden Hydrierungs- und Katalyse-Versuche mit verschiedenen Substraten durchgeführt. Daneben konnten auch binukleare Komplexe mit Pd- und Co-Zentren synthetisiert und charakterisiert werden.

Englische Zusammenfassung

The present thesis addresses the synthesis of novel tungsten-alkyne-bisphosphine complexes for application as ligands in the electrocatalytic hydrogenation of carbonyl compounds. The focus was on the synthesis of halide-free complexes bearing a propargylic phosphine. Various W(II)-bisphosphine complexes of the type $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{L}(\text{C}_2\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{PPh}_2)]^{+/0}$ were prepared and fully characterized. Coordination of, amongst others, isocyanides and alcoholates in complexes of this type was achieved. Investigations on the redox behaviour of the methanolate complex using cyclic voltammetry and spectroelectrochemical measurements revealed a complex process, which was further elucidated in subsequent studies. The influence of the propargylic methylene group on the properties of the phosphines was shown by determining their respective basicities.

In the second part of this work dinuclear tungsten-ruthenium complexes of the type $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})\text{OMe}(\text{C}_2\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{PPh}_2)\text{RuCl}(\text{L})]^{+/0}$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \text{p-cymene}$) were successfully synthesised. The dinuclear complexes were investigated for their electrochemical properties as well. Furthermore, thermochromia was observed for the cyclopentadienyl complex, which was further investigated using NMR and UV-Vis spectroscopy. After successful synthesis of several ruthenium hydride complexes, the formation of diastereomers was observed for the cyclopentadienyl complex. These could be further characterised by IR, NMR, and UV-vis spectroscopy. Hydrogenation and catalysis experiments were carried out with different substrates. Additionally, binuclear complexes bearing Pd and Co centres were successfully synthesised and characterised as well.