

KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist im Grenzbereich zwischen der Chemie frustrierter Lewis-Paare (FLP) und polynuklearer Komplexe mit alkinbasierten Brückenliganden angesiedelt. Dazu wurden geeignete Alkinliganden im *side-on* Koordinationsmodus in der Koordinationssphäre von Tp*-Wolframkomplexen synthetisiert, welche in α -Position die Elemente Phosphor und Kohlenstoff tragen. Das bietet die Möglichkeit sowohl positive geladene Carbenium-, als auch negative geladene Carbanionen terminal am Alkin zu erzeugen.

Die Phosphor-Carbenium-Kombination lässt FLP-ähnliche Reaktivitäten erwarten und wurde umfassend untersucht. Durch einen intramolekularen Elektronentransfer wird eine Zyklisierungsreaktion ausgelöst, die mit NMR- und IR-spektroskopischen Methoden verfolgt wurde. Flankiert durch EPR- und SEC-Experimente, sowie DFT-Rechnungen und chemometrischer Analyse konnte der Reaktionsmechanismus dieses Ringschlusses aufgeklärt werden und führte letztendlich zur Isolierung eines seltenen Beispiels für einen Heteroaryne-Komplex.

Zudem gelang die Koordination von Gold an den α -C,P-substituierten Alkinliganden. Die so erhaltenen Komplexe enthalten je nach Konfiguration eine Gold-Gold-Bindung. Als Folge der Kooperativität zwischen den Metallen weisen sie ein interessantes Redoxverhalten auf.

SUMMARY

The present work lies at the interface of frustrated Lewis pairs (FLP) chemistry and polynuclear complexes with alkyne-based bridging ligands. Suitable alkyne ligands with *side-on* coordination mode were synthesized in the coordination sphere of Tp*-tungsten complexes. These alkyne ligands are substituted with phosphorus and carbon in α -positions, which enables generation of positively charged carbenium or negatively charged carbanions at the alkyne.

The phosphorus-carbenium combination was expected to display FLP-type reactivity and was extensively investigated. It was found that an intramolecular electron transfer initiates a cyclization reaction, which was followed by NMR and IR spectroscopy. Flanked by EPR and SEC experiments, DFT calculations and chemometric analysis, the reaction mechanism of this ring closure was elucidated and finally led to isolation of a rare example of a heteroaryne complex.

Furthermore, the coordination of gold to the α C,P-substituted alkyne ligands was investigated. Depending on the ligand configuration, the resulting complexes contain a gold-gold bond. Due to cooperativity between the metal centres they show interesting redox behaviour.

