

Diss. ETH 5826

**Polynukleare Metall-Komplexe mit Chromophoren
MN₃S₃, insbesondere von Rh(III)**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
RAYMOND JUNET
dipl. Chem. ETH
geboren am 14. Februar 1945
von Genf (Kt. Genf)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Schneider, Referent
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom erstmals beschriebenen $Rh(ns)_3$ ($ns^- = NH_2CH_2CH_2S^-$) wurden trinukleare Komplexe des Typs $M' [Rh(ns)_3]$ für $M' = Mn(II), Fe(II), Co(II), Co(III), Ni(II)$ verifiziert bzw. dargestellt. Die Komplexbildung mit $Zn(II)$ führt weder zu 1:1 noch zu 1:2 Komplexen, während $Cd [Rh(ns)_3] (ClO_4)_2$ gefasst werden konnte. $Cu(I,II)$ und H_{aq}^+ bewirken Trinuklearisierung von $Rh(ns)_3$ zu $Rh_3(ns)_6^{3+}$, welches an Sephadex-C 25 in alle 3 Isomeren aufgetrennt wurde. Die chiralen Trinuklearen unterscheiden sich von der Mesoform im optischen und im IR-Spektrum. Das Photoelektronenspektrum unterscheidet nicht zwischen mittel- und endständigem $Rh(III)$ mit lokalen Einheiten RhS_6 bzw. RhN_3S_3 im Trinuklearen $Rh_3(ns)_6^{3+}$. Die optischen Spektren von homo- und heterometallischen Trinuklearen der $Rh(III)$ - und der $Co(III)$ -Reihe zeigen, dass die Wechselwirkung der lokalen Chromophoren erst in der Elektrotransferregion hervortritt.