



1. Einleitung

Teile des Abschnittes 1.2 wurden adaptiert mit der Erlaubnis von:

H. Rothfuss, N. D. Knöfel, P. W. Roesky, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5875.

'Single-Chain Nanoparticles as Catalytic Nanoreactors' (Ref. 80). Copyright 2018 American Chemical Society.

1.1 Mehrfachbindungskomplexe der Gruppe 6

1.1.1 Dimolybdän(II)-Vierfachbindungskomplexe

Als im Jahre 1964 die Anwendung der Röntgendiffraktometrie eine strukturelle Aufklärung von Molybdän(II)-acetat ermöglichte, beendete dies einen lang anhaltenden wissenschaftlichen Diskurs.^[1] Noch wenige Monate zuvor postulierten Wilkinson *et al.* für Molybdän(II)-acetat sowie einer Reihe weiterer Derivate ein Strukturmotiv, welches sowohl verbrückende als auch chelatisierende Carboxylat-Einheiten besitzt, wobei sich die jeweiligen Molybdänatome in einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie befinden (Abb. 1.1.1, A).^[2]

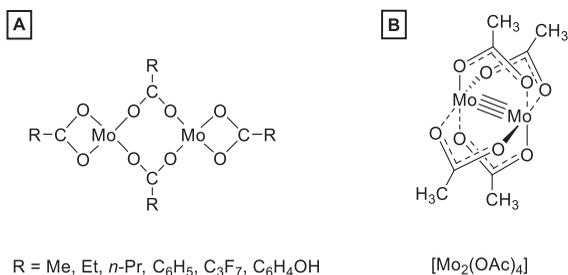


Abb. 1.1.1. (A) Von Wilkinson *et al.* vermutete Struktur der dinuklearen Tetracarboxylate (1963).^[2] (B) Tatsächliche Struktur des Dimolybdän(II)-Tetraacetats.^[1]

Die von Wilkinson untersuchten Carboxylate zeigten alle diamagnetisches Verhalten, welches konsistent mit der tetraedrischen Koordination eines d⁴-low-spin Komplexes gewesen wäre.^[2] Zusätzlich deuteten Daten der IR-Spektroskopie auf die Anwesenheit von verbrückend koordinierten Carboxylaten hin, wie es bereits für andere Metallkomplexe bekannt war. Die Existenz eines tetraedrischen low-spin-Komplexes wurde jedoch schon damals als äußerst unwahrscheinlich



angesehen.^[3] Des Weiteren wurde auch der Aufbau von Koordinationspolymeren, insbesondere aufgrund der geringen Löslichkeit der damals bekannten Molybdän(II)-Carboxylate, in Betracht gezogen.^[4]

Die von Lawton und Mason mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstruktur von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ ergab jedoch eine dinukleare, molekulare Struktur mit einem ungewöhnlich kurzen Mo-Mo-Abstand von ca. 2.11 Å (im Rahmen der damaligen Messgenauigkeit).^[1] Hierbei koordinieren, unter Ausbildung einer homoleptischen Paddlewheel-Struktur, vier Acetate als zweizähnnig verbrückende Liganden an eine Mo_2^{4+} -Einheit.^[1] Dies stellte ein Strukturmotiv dar, welches bereits für Cu(II)-Acetat bekannt war und sich als prototypisch für einen Großteil der Dimolybdän(II)-Tetracarboxylate herausstellen sollte. Eine akkurate Beschreibung der Bindungssituation solcher dinuklearen Mehrfachbindungsspezies stellte sich jedoch als problematisch heraus, da die gängigen Konzepte der Komplexchemie nicht mehr vollständig anwendbar waren.^[5] Eine vereinfachte, aber gut nachzuvollziehende Beschreibung eines dinuklearen d^4 -Systems ist in Abb. 1.1.2 aufgezeigt.^[5]

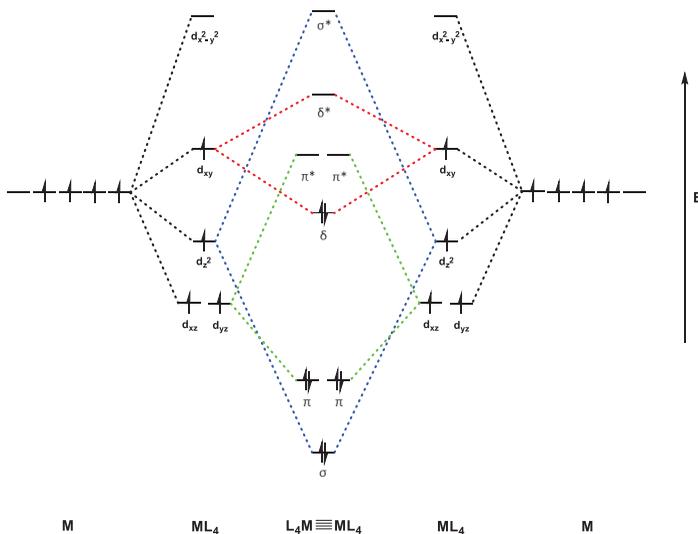


Abb. 1.1.2. Vereinfachtes MO-Diagramm, welches die Bildung einer M-M-Vierfachbindung in einem M_2L_8 -System mit zwei d^4 -Metallionen darstellt. Es wird zudem davon ausgegangen, dass die $d_{x^2-y^2}$ -, p_x -, p_y - und s -Orbitale der Metallionen zur Bildung von M-L σ -Bindungen zur Verfügung stehen.^[5]



Hierbei wird davon ausgegangen, dass die beiden Molybdänatome durch eine Vierfachbindung miteinander verknüpft sind. An dieser sind insgesamt acht d-Elektronen beider Mo-Atome beteiligt und beinhaltet eine σ -, zwei π - und eine δ -Bindung ($\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Elektronenkonfiguration).^[6] Es wird weiterhin angenommen, dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (sowie p_x , p_y und s) für die σ -Bindungen der Liganden herangezogen werden kann. Die Bindungssituation ist somit analog zur Dirhenium-Verbindung $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ und erklärt das diamagnetische Verhalten der Mo(II)-Carboxylate.^[7] Eine dem $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ isostrukturelle sowie isoelektronische Molybdän(II)-Struktur konnte von Brencic und Cotton im Jahre 1968, durch Umsetzung von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ mit konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorid, als entsprechendes Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{Cl}_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden.^[8] Hierbei stehen die beiden MoCl_4 -Einheiten in einer ekliptischen Anordnung zueinander und werden einzig durch die Mo-Mo-Bindung zusammengehalten. Diese sterisch ungünstige Konfiguration ist durch die Ausbildung einer δ -Bindung (Überlappung der d_{xy} -Orbitale; Abb. 1.1.3) nachzuvollziehen, wobei eine maximale Überlappung der beteiligten Orbitale erreicht wird.^[5]

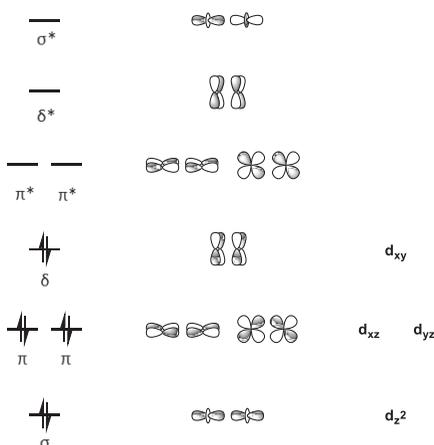


Abb. 1.1.3. Vereinfacht dargestellte Orbitalwechselwirkungen für die Ausbildung einer M-M-Vierfachbindung in einem M_2L_8 -System mit zwei d^4 -Metallionen.^[5, 9] Die d_{xy} -Orbitalüberlappung, welche die Ausbildung einer entsprechenden δ -Bindung bedingt, begründet die ekliptische Konfiguration von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ und $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Eine exaktere, von Cotton *et al.* bestimmte molekulare Struktur von Molybdän(II)-Acetat im Festkörper, ergab einen kürzeren Mo-Mo-Abstand von 2.0934(8) Å.^[10] Zudem sind die $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ -Moleküle mittels intermolekularer axialer Wechselwirkungen zu einer unendlichen Kette verknüpft, wobei der entsprechende Mo-O_{ax}-Abstand 2.645(4) Å beträgt (Abb. 1.1.4). Hierbei ist jedes Mo-Atom



verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffatomen sowie dem vierfach-gebundenen Mo-Atom koordiniert. Die Ausbildung von Addukten durch axiale Koordination von Donor-Molekülen stellt ein gängiges Strukturmotiv für Tetracarboxylate der Form $[\text{Mo}(\text{O}_2\text{CR})_4]$ dar. Für Dimolybdän(II)-Komplexe sind Mo-Mo-Bindungsabstände von 2.037-2.183 Å bekannt, wobei Mo-Mo-Vierfachbindungen in einer verbrückend koordinierenden Paddlewheel-Struktur zumeist im Bereich von 2.06-2.13 Å liegen.^[5, 11] Die kürzesten und vorbehaltlich stärksten Bindungen werden in Strukturen beobachtet, welche keine axialen Liganden besitzen. Im Unterschied zu den Tetracarboxylaten des leichteren Homologen Chrom (siehe Kapitel 1.1.2) beeinflusst die axiale Koordination zusätzlicher Donoren, bzw. intermolekulare Wechselwirkungen, die entsprechende Mo-Mo-Bindung jedoch nur geringfügig.

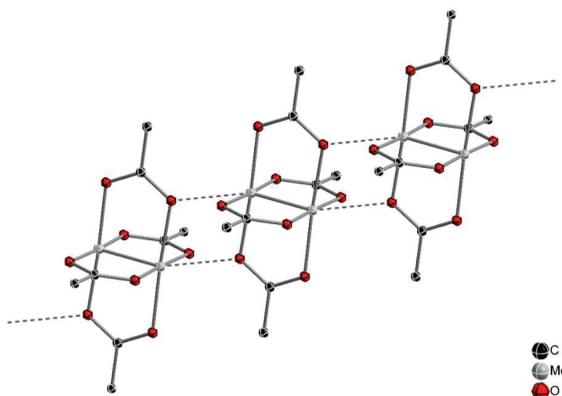


Abb. 1.1.4. Molekülstruktur von Molybdän(II)-Acetat im Festkörper, welche von Cotton *et al.* im Jahre 1974 neu bestimmt wurde. Der Mo-Mo-Abstand beträgt hierbei 2.0934(8) Å und die intermolekularen Mo-O_{ax}-Kontakte 2.645(4) Å.^[10]

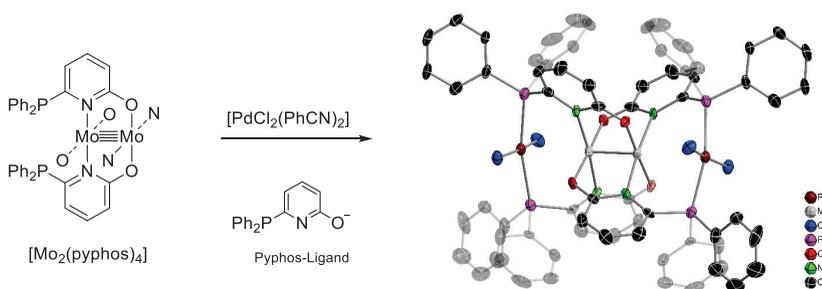
Insbesondere Molybdän wurde seit der strukturellen Aufklärung von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$, aufgrund des einfachen Zugangs, Redox-Verhaltens, spektroskopischer Eigenschaften^[12] sowie katalytischer Anwendungen,^[9, 13-15] vermehrt zum Aufbau mehrfach-gebundener $\text{M}_2^{\text{n}+}$ -Verbindungen verwendet. So existieren heutzutage mehr $\text{Mo}_2^{\text{n}+}$ -Verbindungen mit mehrfach-gebundenen Dimetall-Einheiten als für irgendein anderes Metall. Einzig Rh_2^{4+} -Komplexe sind noch zahlreicher untersucht worden, besitzen jedoch nur eine Einfachbindung zwischen den Metallzentren.^[12]

Eine gängige Syntheseroute zur Darstellung von Dimolybdän(II)-Carboxylaten erfolgt über das mononukleare Hexacarbonyl $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.^[2, 12, 16] Hierbei führt ein direkter Umsatz mit entsprechenden Carbonsäuren zu homoleptischen Komplexen der formalen Zusammensetzung $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$, wie z.B. im Falle von $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$.^[2] In alternativen Ansätzen werden Tetrakis(carboxylat)dimolybdän(II)-



Komplexe oder $K_4[Mo_2Cl_8]$ als Ausgangsverbindungen, in welchen eine entsprechende Mo-Mo Vierfachbindung bereits vorliegt, eingesetzt.^[12, 17-18] Insbesondere das leicht zugängliche Tetraacetat $[Mo_2(OAc)_4]$ hat sich als geeignete und vielseitig anwendbare Ausgangsverbindung zur Darstellung anspruchsvollerer Mo_2^{n+} -Komplexe bewährt.^[19-20] Weitere gängige Ligandensysteme, welche den Aufbau einer Dimolybdän(II)-Paddlewheel-Struktur durch zweizählige *O,N*- bzw. *N,N*-Koordination ermöglichen, stellen Pyridonate und Amidinate dar.^[12] Eine gezielte Modifikation dieser Liganden erlaubt sowohl eine Anpassung des Löslichkeitsverhalten und sterischen Anspruchs der entsprechenden Metallkomplexe als auch die Einführung zusätzlicher funktioneller Einheiten.

Der Einsatz solcher bifunktionellen Ligandensysteme ist insbesondere für den Aufbau heteromultimetallischer Strukturen mit einer Dimolybdän(II)-Kerneinheit von entscheidender Bedeutung. Eines der seltenen Beispiele molekularer, heterometallischer Dimolybdän(II)-Komplexe gelang Mashima *et al.* durch den Einsatz des bifunktionellen Liganden 6-Diphenylphosphino-2-pyridonat (Pyphos). Dieser erlaubte in einem ersten Schritt die Synthese des homoleptischen Komplexes $[Mo_2(pyphos)_4]$, welcher mittels seiner Diphenylphosphan-Einheiten zur weiteren Koordination von Pd(II) und Pt(II) befähigt war (Schema 1.1.1).^[21] So führte die Umsetzung von $[Mo_2(pyphos)_4]$ mit $[PdCl_2(PhCN)_2]$ zur Ausbildung des tetranuklearen Komplexes $[Mo_2Pd_2Cl_4(pyphos)_4]$, in welchem zwei $PdCl_2$ -Einheiten über die Phosphan-Funktionalitäten gebunden und an den axialen Positionen der Mo_2 -Kerneinheit positioniert sind. Eine aktive Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Metall-Fragmenten konnte jedoch erst nach einer Reduktion der Palladium-Einheiten erreicht werden, durch welche eine lineare Kette der Form Pd(I)-Mo-Mo-Pd(I) realisiert wurde.^[21]



Schema 1.1.1. Synthese eines heterotetrametallichen Dimolybdän(II)-Komplexes durch die Umsetzung des Phosphan-funktionalisierten Dimolybdän(II)-Komplexes $[Mo_2(pyphos)_4]$ mit $[PdCl_2(PhCN)_2]$ (Mashima *et al.*, 1996).^[21] Eine anschließende Reduktion des Systems führte zur Ausbildung einer linearen Pd(I)-Mo-Mo-Pd(I)-Kette mit schwachen axialen Metall-Metall-Wechselwirkungen.



1.1.2 Dichrom(II)-Vierfachbindungskomplexe

Chrom ist, hinsichtlich der vermehrten Ausbildung von Mehrfachbindungskomplexen, einzigartig innerhalb der ersten Periode der Übergangsmetalle.^[12] Ein Großteil dieser Verbindungen kann formal als Cr-Cr-Vierfachbindungskomplexe beschrieben werden, dergestalt, dass in diesen eine σ -, zwei π - und eine δ -Orbital-Wechselwirkung zwischen den Metallatomen ausgebildet wird. Die Stärke dieser Bindungen, welche unter Vorbehalt aus den Cr-Cr-Abständen abgeleitet werden kann, unterscheidet sich hingegen signifikant. Für Dichrom(II)-Komplexe, welche zumeist in einer verbrückenden Paddlewheel-Koordinationsgeometrie angeordnet sind, reichen die Cr-Cr-Abstände von 1.83 Å bis 2.60 Å, was im deutlichen Unterschied zu den isostrukturellen Dimolybdän(II)-Komplexen steht.^[12] Im Falle der Tetracarboxylate $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$, welche eine starke Neigung zur Koordination von Elektronenpaardonoren in axialer Position aufweisen, liegt der Cr-Cr-Bindungsabstand im oberen Bereich von 2.2-2.6 Å.^[22] Die axialen Positionen der Cr_2^{4+} -Einheit werden hierbei jeweils durch separate Liganden (z.B. Lösungsmittelmoleküle) oder durch die Sauerstoffatome der benachbarten $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -Moleküle abgesättigt, was zur Ausbildung unendlicher Kettenstrukturen führt (Abb. 1.1.5, B).

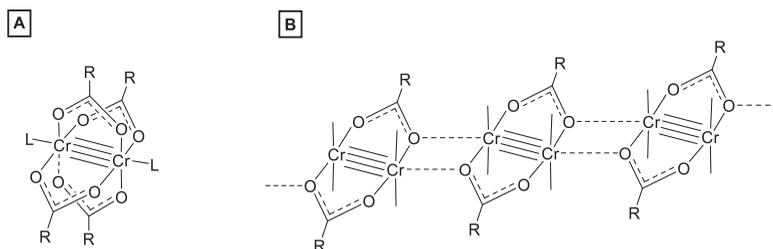


Abb. 1.1.5. (A) Allgemeine Struktur eines Tetracarboxylat-Dichrom(II)-Komplexes $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$. (B) In Abwesenheit externer Donoren werden unendlicher Kettenstrukturen von $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -Einheiten durch Sauerstoff-verbrückte, axiale Koordination ausgebildet (zur Übersichtlichkeit ist ein Teil der Carboxylate nicht vollständig dargestellt).^[12, 22]

Eine akkurate Bestimmung der Festkörperstruktur von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konnte durch Cotton *et al.* im Jahre 1971 durchgeführt werden.^[23] Diese ergab eine verbrückende Tetracarboxylat-Struktur mit zwei axial koordinierten H_2O Molekülen an der Cr_2^{4+} -Einheit und einem Chrom-Chrom-Abstand von 2.362 Å. Dieser Bindungsabstand liegt zwischen jenem in $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ (2.093 Å),^[10] in welchem nachweislich eine Vierfachbindung zwischen den Metallatomen vorherrscht und $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2.614 Å),^[24] in welchem keine Metall-Metall-Bindung beobachtet wird. Die Vermutung, dass die axialen H_2O Moleküle des Chrom(II)-Acetat Hydrats eine Aufweitung der Bindung verursachen, wurde



durch die kristallographische Untersuchung des wasserfreien $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ zum Teil bestätigt. In $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ ist der Cr-Cr-Abstand um 0.074 \AA kürzer (2.288 \AA).^[25] Hierbei sind die $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ -Moleküle, analog zur entsprechenden $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ -Struktur im Festkörper, zu einer unendlichen Kette verknüpft (Abb. 1.1.6). Der entsprechende intermolekulare Cr-O_{ax}-Abstand beträgt 2.327 \AA , welcher im Vergleich zu $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ deutlich kürzer ist (Mo-O_{ax} $2.645(4) \text{ \AA}$).^[25]

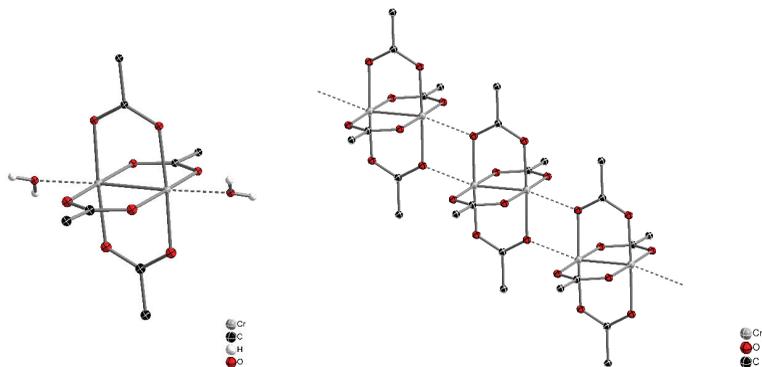


Abb. 1.1.6. Molekülstruktur von $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ im Festkörper, in welcher zwei H_2O Moleküle an die axialen Koordinationsstellen der Cr_2^{4+} -Einheit koordinieren (links).^[23] Molekülstruktur von wasserfreiem Chrom(II)-Acetat im Festkörper. Der Cr-Cr-Abstand beträgt hierbei 2.288 \AA und die intermolekularen Cr-O_{ax}-Kontakte betragen 2.327 \AA (rechts).^[25]

Die vergleichsweise langen Metall-Metall-Abstände in den axial koordinierten Carboxylat-Komplexen $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{L}_{\text{ax}})_2]$ haben seit jeher zu einer Diskussion über die tatsächliche Bindungsordnung der Cr-Cr-Bindung geführt, wobei neuere Rechnungen sogar von einer Bindungsordnung kleiner als 1 ausgehen.^[26-28] Durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Carboxylats konnte im Jahre 2000 von Cotton *et al.* der erste Tetracarboxylat-Dichrom(II)-Komplex $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CAr})_4]$ (Ar = Triisopropylphenyl) dargestellt werden, welcher keine axiale Koordination an die Cr_2^{4+} -Einheit aufweist (Abb. 1.1.7).^[22] Für den entsprechenden Komplex wurde ein signifikant kürzerer Cr-Cr-Abstand von $1.9662(5) \text{ \AA}$ bestimmt, was den erheblichen Einfluss der axialen Koordination auf die Cr-Cr-Bindungslänge verdeutlichte.^[22, 26, 28-29] Dies war zudem der erste unbestreitbare Beweis, dass in erster Linie der Einfluss axialer Ligandenkoordination für die Änderung des Cr-Cr-Bindungsabstandes verantwortlich ist (bis zu 0.4 \AA) und nicht das verbrückende Ligandensystem.^[22] Entsprechende *N,O*-, *N,N*- oder *C,O*-chelatisierende Liganden ermöglichten schon zuvor die Synthese axial unkoordinierter Cr_2^{4+} -Komplexe, wobei Cr-Cr-Abstände von bis zu $1.828(2) \text{ \AA}$ realisiert werden konnten.^[30] Diese Ergebnisse bestätigten außerdem die zuvor bestimmten Werte für $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ in der Gasphase (Cr-Cr-Bindungslänge von 1.97 \AA).^[22]

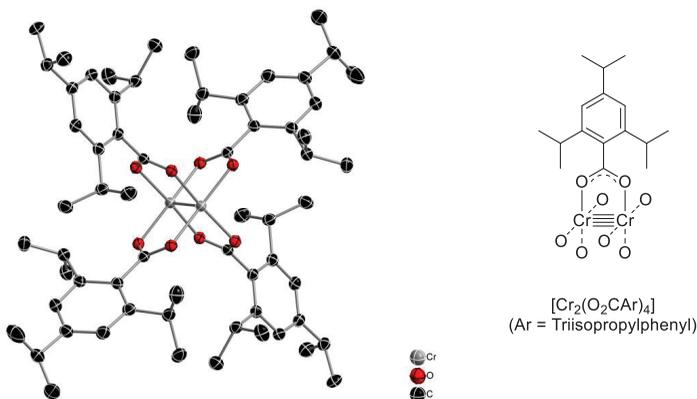


Abb. 1.1.7. Molekülstruktur des von Cotton *et al.* dargestellten Dichrom(II)-Komplexes $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CAr})_4]$ (Ar = Trisopropylphenyl) im Festkörper.^[22] Diese Verbindung stellte das erste Dichrom(II)-Tetracarboxylat dar, welches keine axialen Wechselwirkungen eingeht. Der Cr-Cr-Abstand beträgt 1.9662(5) Å und ist somit deutlich kürzer als im entsprechenden CH_3CN -koordinierten Komplex $([\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CAr})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2])$ 2.3892(2) Å).

Zur Synthese von Dichrom(II)-Komplexen hat sich, analog der entsprechenden Molybdän(II)-Komplexe, das leicht zugängliche Tetraacetat $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ als geeignete Ausgangsverbindung bewährt, welches entweder als Dihydrat oder in wasserfreier Form eingesetzt werden kann.^[12, 29, 31-32] Alternativ lassen sich Dichrom(II)-Komplexe auch von CrCl_2 und den entsprechenden Alkalimetall-Carboxylaten ausgehend, sowie durch Einsatz von Chromocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$, darstellen.^[33] Interessanterweise sind bis zu diesem Zeitpunkt nur wenige heterometallische Strukturen bekannt, welche eine Dichrom(II)-Kerneinheit besitzen.^[32, 34-35] Analog der Synthese heterometallischer Dimolybdän(II)-Komplexe (Kapitel 1.1.1) sind hierfür bifunktionelle Ligandensysteme mit orthogonalen Koordinationseigenschaften erforderlich. Cotton *et al.* gelang die Darstellung eines heterometallischen Dichrom(II)-Komplexes durch Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{DPhIP})_4]$ (DPhIP = 2,6-Di(phenylimino)piperidin) mit vier Äquivalenten an $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ (Abb. 1.1.8). Hierbei wurde ein geladener Komplex der Form $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{DPhIP})_4][\text{CuCl}_2]_2$ aufgebaut, in welchem eine lineare Cu-Cr-Cr-Cu-Kette mit schwachen Cu-Cr-Wechselwirkungen vorliegt (Cu-Cr-Abstand: 2.628 Å).^[35] Dies führt zu einer deutlichen Verkürzung der Cr-Cr-Vierfachbindung von 2.265 Å im Ausgangs- zu 1.906 Å im tetrametallischen Komplex. Durch die Cu(I)-Koordination wird die destabilisierende, axiale Stickstoff-Donor Wechselwirkung an die Cr_2^{4+} -Einheiten in $[\text{Cr}_2(\text{DPhIP})_4]$ aufgebrochen, was zu einer Stärkung der Cr-Cr-Bindung beiträgt.

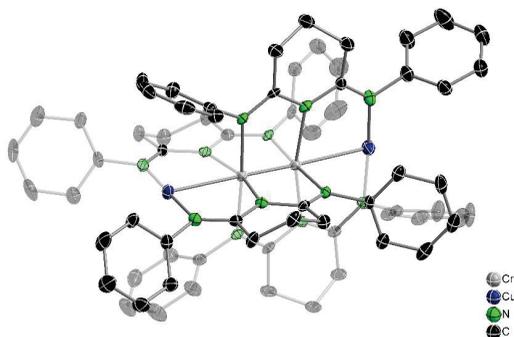


Abb. 1.1.8. Molekülstruktur des von Cotton *et al.* dargestellten heterometallichen Dichrom(II)-Komplexes $[\text{Cr}_2\text{Cu}_2(\text{DPhIP})_4][\text{CuCl}_2]_2$ (DPhIP = 2,6-Di(phenylimino)piperidin) im Festkörper.^[35] Zur besseren Übersichtlichkeit sind die anionischen Gegenionen $[\text{CuCl}_2]$ sowie koordinierende CH_3CN Moleküle nicht dargestellt.

Des Weiteren gelang Mashima *et al.*, durch Einsatz des bifunktionellen Liganden 6-Diphenylphosphino-2-pyridonat (Pyphos), der Aufbau heterometallicher Dichrom(II)-Komplexe. Hierfür wurde der homoleptische Komplex $[\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4]$ unter anderem mit zwei Äquivalenten an $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ umgesetzt, was zu einer Koordination zweier Triarylphosphane an je ein Pt(II)-Zentrum sowie zu schwachen axialen Wechselwirkungen der Pt(II)-Ionen mit der Cr_2^{4+} -Einheit führte (Abb. 1.1.9).^[32] Somit agiert das zusätzlich eingeführte Übergangmetall als axialer Donor an die Cr-Cr-Vierfachbindung und führt zu einer Bindungsaufweitung von 2.015(5) Å zu 2.389(9) Å. Dieses Beispiel zeigt einmal mehr den starken Einfluss der axialen Koordination von Donormolekülen auf die Cr-Cr-Bindungslänge.

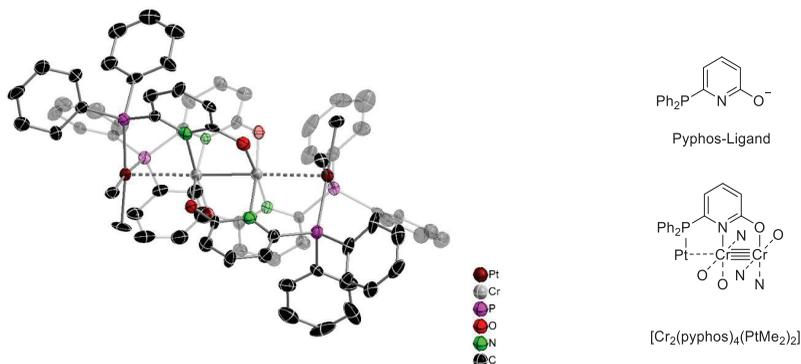


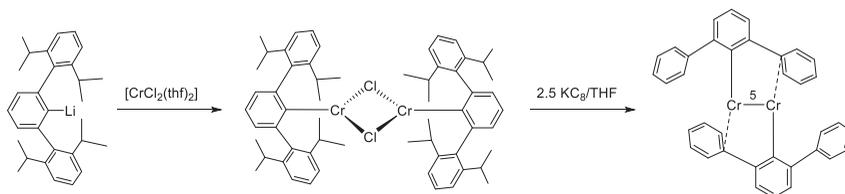
Abb. 1.1.9. Molekülstruktur des von Mashima *et al.* dargestellten heterometallichen Dichrom(II)-Komplexes $[\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{PtMe}_2)_2]$ (pyphos = 6-Diphenylphosphino-2-pyridonat) im Festkörper.^[32] Die axiale Koordination der Pt(II)-Einheiten führt zu einer Aufweitung der Cr-Cr-Bindungslänge.



1.1.3 M₂(II)-Fünffachbindungskomplexe (M = Cr, Mo)

Mit der Entdeckung der ersten Metall-Metall-Vierfachbindung (Dirhenium-Komplex $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$)^[7] durch Cotton in Jahre 1964 begann gleichzeitig auch die Suche nach einer Stabilisierungsmöglichkeit höherer Bindungsordnungen außerhalb einer Matrix-Isolation bei tiefen Temperaturen. Es sollte jedoch mehr als 40 Jahre dauern bis Power *et al.* im Jahre 2005 den ersten Metall-Metall-Fünffachbindungskomplex darstellen konnte.^[36] Um einen entsprechende Komplex aufzubauen, gibt es einige wichtige Voraussetzungen, die berücksichtigt werden müssen. Es ist entscheidend, dass die entsprechenden Metallatome eine d^5 -Elektronenkonfiguration besitzen, in welcher alle fünf d-Orbitale gleichmäßig besetzt sind (jedes Metall-Fragment besitzt eine high-spin Konfiguration).^[37] Hierbei spielen die Liganden eine entscheidende Rolle, da deren Ligandenfeldstärke sowie Donor-Akzeptor-Fähigkeit einen erheblichen Einfluss auf die genannten Faktoren besitzen. Um zudem die Beteiligung der Metall d-Orbitale an den σ -Bindungen der Liganden zu reduzieren, muss die Anzahl entsprechender Liganden gering gehalten werden. Zudem muss eine Oligomerisierung oder Clusterbilder, bedingt durch intermolekulare Wechselwirkungen der stark ungesättigten Dimetall-Einheiten, verhindert werden, was den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden bedingt.^[36]

Diese Überlegungen erlaubten im Jahre 2005 die Synthese und Stabilisierung der ersten Metall-Metall-Fünffachbindung in einem Dichrom(II)-Komplex der Form $[\text{ArCr}-\text{CrAr}]$ (Ar = 2,6-(2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) C_6H_3).^[36] Die Umsetzung von $[\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvollen Terphenyl-Liganden $\text{Li}[2,6-(2,6\text{-}\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3]$ ^[38] führte in einem ersten Schritt zur Ausbildung einer Chloroverbrückten Dichrom(II)-Spezies (Schema 1.1.2). Eine nachfolgende Reduktion mit Kalium-Graphit (KC_8) führte zur Ausbildung des fünffach-gebundenen Cr_2^{2+} -Komplexes $\text{Cr}_2[2,6-(2,6\text{-}\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3]_2$, welcher unter Inert-Bedingungen bis zu 200 °C stabil ist.



Schema 1.1.2. Darstellung des ersten Metall-Metall-Fünffachbindungskomplexes durch Power *et al.* in 2005 (die Diisopropyl-Reste der Dipp-Liganden sind zur Übersichtlichkeit im finalen Dichrom(II)-Komplex nicht dargestellt). Die Synthese erfolgte über die Reduktion einer Chloro-verbrückten dimeren Chrom(II)-Spezies mit KC_8 .^[36]