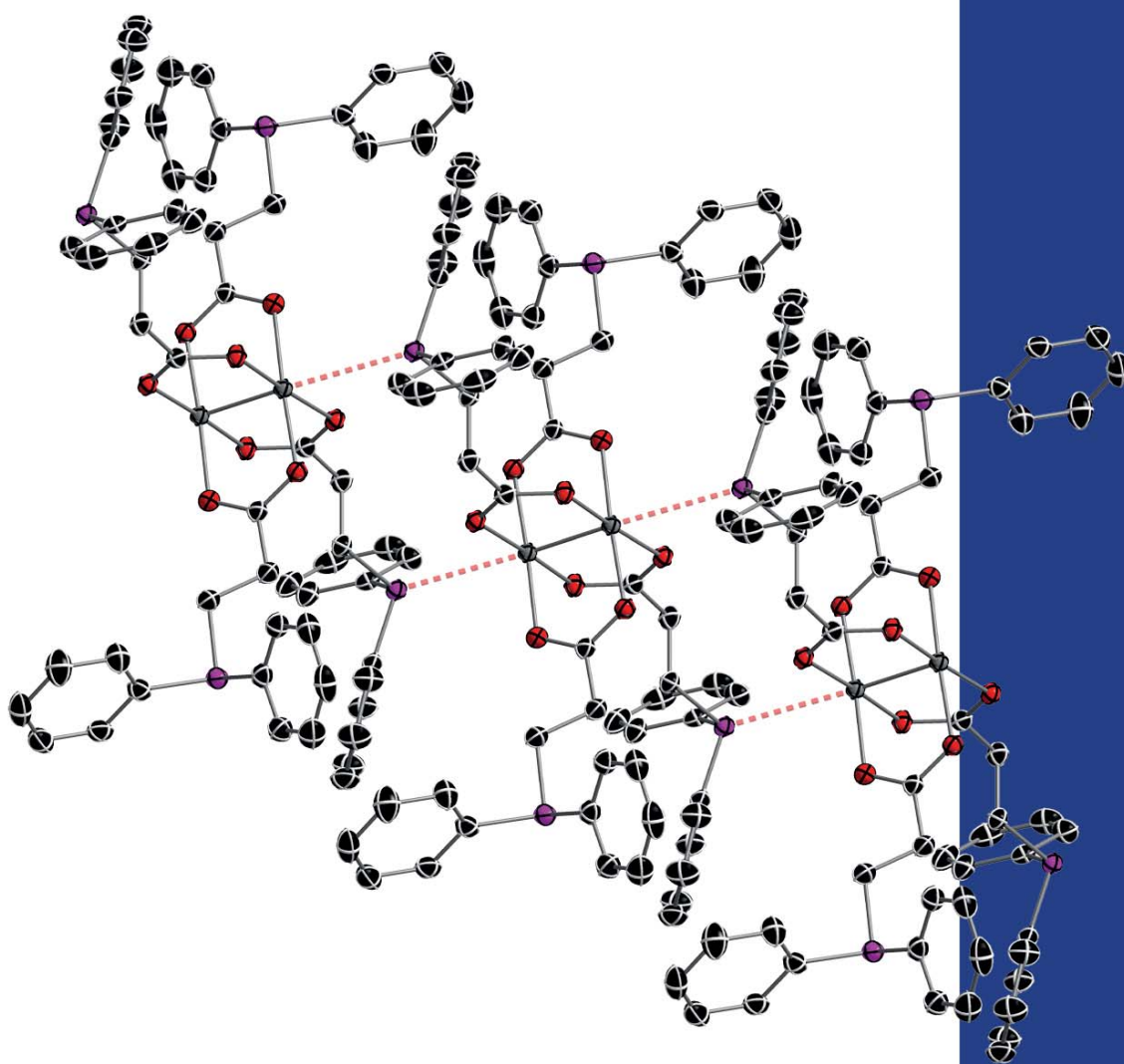


Nicolai David Knöfel

**Synthese und Anwendung  
metallverknüpfter  
Einzelkettennanopartikel  
sowie die Darstellung  
heteromultimetallischer  
Komplexe der Gruppe 6**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Synthese und Anwendung metallverknüpfter Einzelkettennanopartikel  
sowie die Darstellung heteromultimetallischer Komplexe der Gruppe 6





**Synthese und Anwendung metallverknüpfter Einzelkettennanopartikel sowie die  
Darstellung heteromultimetallischer Komplexe der Gruppe 6**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Nicolai David Knöfel

aus

Kassel, Deutschland

KIT-Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Peter W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. Christopher Barner-Kowollik

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.11.2015 bis zum 26.03.2019 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) gefördert.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7093-9

eISBN 978-3-7369-6093-0

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.  
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



*“In the beginning the Universe was created.*

*This has made a lot of people very angry  
and been widely regarded as a bad move.”*

Douglas Adams, *The Restaurant at the End of the Universe*





# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Mehrfachbindungskomplexe der Gruppe 6 .....	1
1.1.1	Dimolybdän(II)-Vierfachbindungskomplexe.....	1
1.1.2	Dichrom(II)-Vierfachbindungskomplexe .....	6
1.1.3	M <sub>2</sub> (I)-Fünffachbindungskomplexe (M = Cr, Mo) .....	10
1.2	Einzelkettennanopartikel (SCNPs) .....	16
1.2.1	Allgemeines .....	16
1.2.2	Aufbau Metall-funktionalisierter SCNPs.....	19
1.2.3	Anwendungen von SCNPs als katalytische Nanoreaktoren .....	22
2.	Aufgabenstellung.....	28
2.1	Synthese heteromultimetallischer Komplexe der Gruppe 6.....	28
2.2	Synthese metallverknüpfter Einzelkettennanopartikel (M-SCNPs) .....	29
3.	Ergebnisse und Diskussion .....	30
3.1	Heteromultimetallische Dimolybdän(II)-Komplexe.....	30
3.1.1	Zusammenfassung.....	30
3.1.2	Einleitung.....	31
3.1.3	Synthese heteromultimetallischer Dimolybdän(II)-Komplexe mit 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure .....	33
3.1.4	Photophysikalische Untersuchungen der Dimolybdän(II)-Komplexe 1-5 .....	46
3.1.5	Synthese heteromultimetallischer Dimolybdän(II)-Komplexe mit 3-(Diphenylphosphino)propionsäure.....	50
3.1.6	Synthese eines DPPM-funktionalisierten Dimolybdän(II)-Komplexes .....	63
3.1.7	Synthese heteroleptischer Amidinat-Carboxylat Dimolybdän(II)-Komplexe .....	67
3.2	Phosphan-funktionalisierte Dichrom(II)-Komplexe.....	72
3.2.1	Zusammenfassung.....	72
3.2.2	Einleitung.....	72
3.2.3	Synthese Phosphan-funktionalisierter Dichrom(II)-Komplexe.....	74
3.3	Pt(II)-verknüpfte SCNPs als wiederverwendbares homogenes Katalysatorsystem .....	80
3.3.1	Zusammenfassung.....	80
3.3.2	Einleitung.....	80
3.3.3	Synthese und Charakterisierung der Pt(II)-SCNPs .....	82
3.3.4	Katalytische Anwendung der Pt(II)-SCNPs.....	88
3.4	Phen-Polymere als Plattform für Metallopolymere und M-SCNPs .....	94
3.4.1	Zusammenfassung.....	94





3.4.2	Einleitung.....	95
3.4.3	Synthese der Phenanthrolin-Monomere .....	97
3.4.4	Synthese und Anwendung des polaren Phen-Polymersystems P2 <sub>A</sub> .....	99
3.4.5	Synthese und Anwendung des unpolaren Phen-Polymersystems P2 <sub>B</sub> .....	105
3.5	M <sub>2</sub> <sup>4+</sup> -Paddlewheel-Strukturen als Verknüpfungseinheiten in SCNPs .....	114
3.5.1	Zusammenfassung.....	114
3.5.2	Einleitung.....	114
3.5.3	Synthese und Charakterisierung der M <sub>2</sub> (II)-SCNPs (M = Cu, Mo).....	116
3.5.4	Untersuchung der [M <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ]-Faltungseinheiten .....	121
3.6	Selektive Darstellung heterometallischer SCNPs .....	128
3.6.1	Zusammenfassung.....	128
3.6.2	Einleitung.....	129
3.6.3	Synthese und Charakterisierung heterometallischer Cu <sub>2</sub> (II)/Au(I)-SCNPs .....	131
3.6.4	Synthese und Charakterisierung heterometallischer Pt(II)/Eu(III)-SCNPs.....	146
4.	Experimentalteil .....	157
4.1	Allgemeine Bemerkungen .....	157
4.1.1	Arbeitstechnik .....	157
4.1.2	Lösungsmittel .....	157
4.1.3	NMR-Spektroskopie.....	157
4.1.4	IR- und Raman-Spektroskopie .....	158
4.1.5	Massenspektrometrie .....	158
4.1.6	Elementaranalyse .....	158
4.1.7	UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie.....	158
4.1.8	Größenausschlusschromatographie (SEC) .....	159
4.1.9	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	160
4.2	Synthesevorschriften und Analytik .....	160
4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen.....	160
4.2.2	Synthese Dimolybdän(II)-Komplexe .....	161
4.2.3	Synthese Dichrom(II)-Komplexe .....	172
4.2.4	Synthese Phenanthrolin-Derivate .....	175
4.2.5	Synthese molekularer Modellkomplexe.....	179
4.2.6	Bereitgestellte Polymere .....	182
4.2.7	Synthese metallverknüpfter SCNPs.....	185
4.2.8	Synthese der Metallopolymere P2 <sub>B</sub> -Eu(III) und P2 <sub>B</sub> -Tb(III).....	189
4.2.9	Synthese heterometallischer SCNP-Systeme .....	190



4.2.10	Katalytische Studien: Aminierung von Allylalkohol.....	193
4.3	Kristallstrukturuntersuchungen .....	195
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung.....	195
4.3.2	Daten der Kristallstrukturanalysen.....	196
5.	Zusammenfassung (Summary) .....	217
5.1	Zusammenfassung.....	217
5.2	Summary.....	224
6.	Literaturverzeichnis.....	232
7.	Anhang.....	240
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	240
7.2	Persönliche Angaben.....	243
7.2.1	Lebenslauf .....	243
7.2.2	Teilnahme an Konferenzen.....	244
7.2.3	Publikationen.....	244



# 1. Einleitung

Teile des Abschnittes 1.2 wurden adaptiert mit der Erlaubnis von:

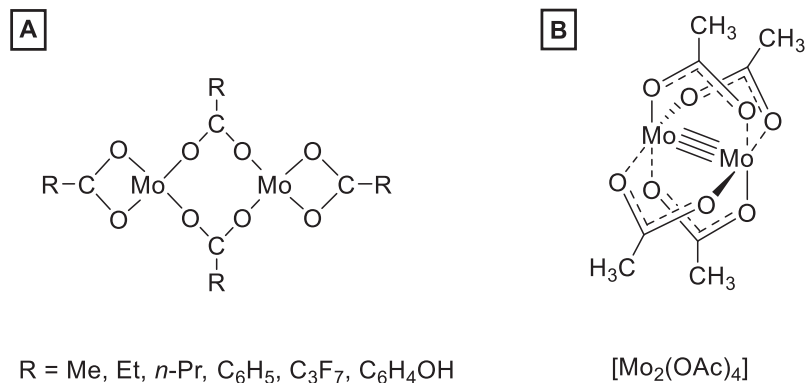
H. Rothfuss, N. D. Knöfel, P. W. Roesky, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5875.

'*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.<sup>[1]</sup> 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).<sup>[2]</sup>



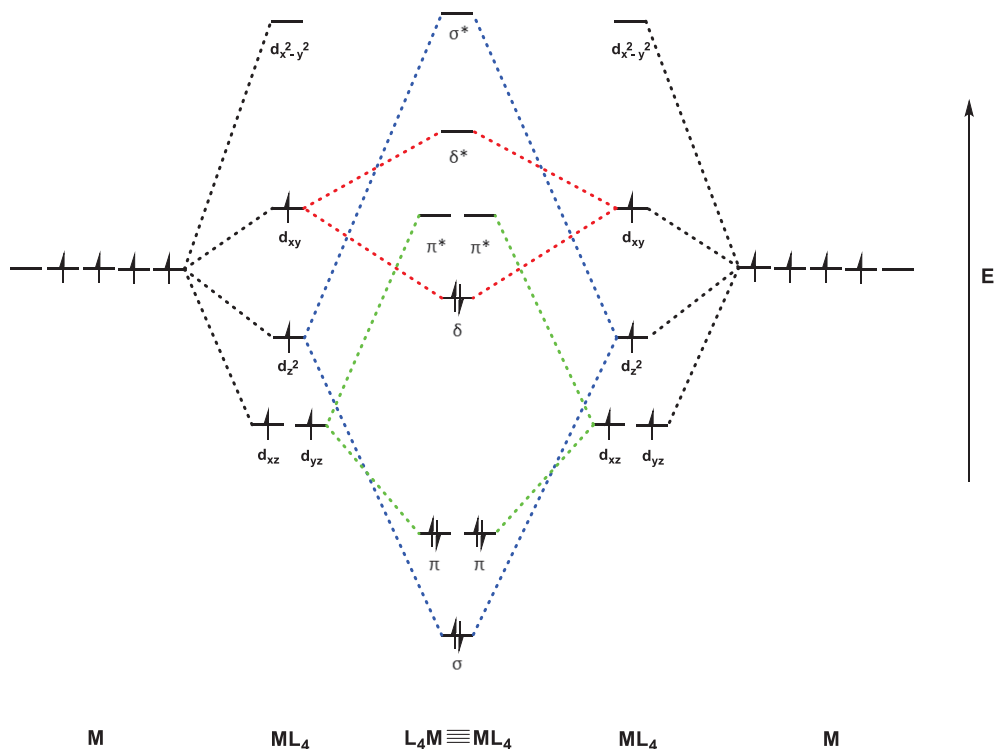
**Abb. 1.1.1.** (A) Von Wilkinson *et al.* vermutete Struktur der dinuklearen Tetracarboxylate (1963).<sup>[2]</sup> (B) Tatsächliche Struktur des Dimolybdän(II)-Tetraacetats.<sup>[1]</sup>

Die von Wilkinson untersuchten Carboxylate zeigten alle diamagnetisches Verhalten, welches konsistent mit der tetraedrischen Koordination eines d<sup>4</sup>-low-spin Komplexes gewesen wäre.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[3]</sup> Des Weiteren wurde auch der Aufbau von Koordinationspolymeren, insbesondere aufgrund der geringen Löslichkeit der damals bekannten Molybdän(II)-Carboxylate, in Betracht gezogen.<sup>[4]</sup>

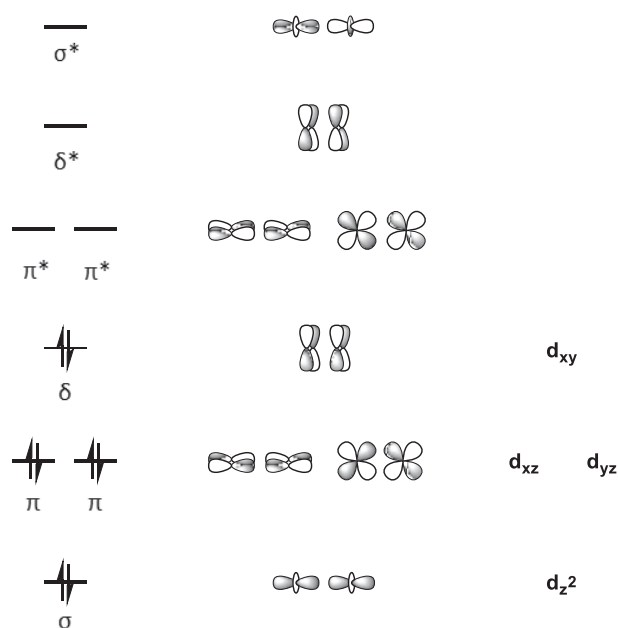
Die von Lawton und Mason mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstruktur von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  ergab jedoch eine dinukleare, molekulare Struktur mit einem ungewöhnlich kurzen Mo-Mo-Abstand von ca. 2.11 Å (im Rahmen der damaligen Messgenauigkeit).<sup>[1]</sup> Hierbei koordinieren, unter Ausbildung einer homoleptischen Paddlewheel-Struktur, vier Acetate als zweizählig verbrückende Liganden an eine  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Einheit.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[5]</sup> Eine vereinfachte, aber gut nachzuvollziehende Beschreibung eines dinuklearen  $d^4$ -Systems ist in Abb. 1.1.2 aufgezeigt.<sup>[5]</sup>



**Abb. 1.1.2.** Vereinfachtes MO-Diagramm, welches die Bildung einer M-M-Vierfachbindung in einem  $\text{M}_2\text{L}_8$ -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  $\sigma$ -Bindungen zur Verfügung stehen.<sup>[5]</sup>



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  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ - und eine  $\delta$ -Bindung ( $\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Elektronenkonfiguration).<sup>[6]</sup> Es wird weiterhin angenommen, dass das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (sowie  $p_x$ ,  $p_y$  und  $s$ ) für die  $\sigma$ -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.<sup>[7]</sup> 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.<sup>[8]</sup> Hierbei stehen die beiden  $\text{MoCl}_4$ -Einheiten in einer ekliptischen Anordnung zueinander und werden einzig durch die Mo-Mo-Bindung zusammengehalten. Diese sterisch ungünstige Konfiguration ist durch die Ausbildung einer  $\delta$ -Bindung (Überlappung der  $d_{xy}$ -Orbitale; Abb. 1.1.3) nachzuvollziehen, wobei eine maximale Überlappung der beteiligten Orbitale erreicht wird.<sup>[5]</sup>

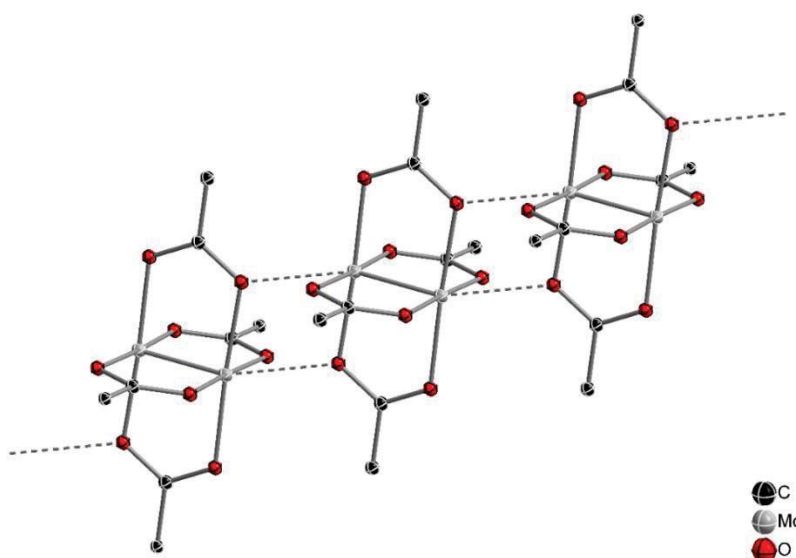


**Abb. 1.1.3.** Vereinfacht dargestellte Orbitalwechselwirkungen für die Ausbildung einer M-M-Vierfachbindung in einem  $\text{M}_2\text{L}_8$ -System mit zwei  $d^4$ -Metallionen.<sup>[5, 9]</sup> Die  $d_{xy}$ -Orbitalüberlappung, welche die Ausbildung einer entsprechenden  $\delta$ -Bindung bedingt, 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.<sup>[10]</sup> Zudem sind die  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ -Moleküle mittels intermolekularer axialer Wechselwirkungen zu einer unendlichen Kette verknüpft, wobei der entsprechende Mo- $\text{O}_{\text{ax}}$ -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.<sup>[5, 11]</sup> 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<sub>ax</sub>-Kontakte 2.645(4) Å.<sup>[10]</sup>

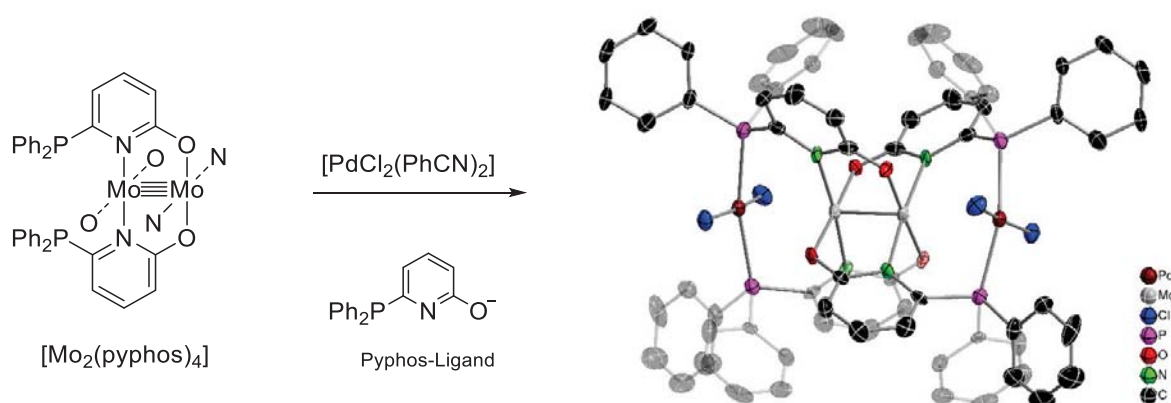
Insbesondere Molybdän wurde seit der strukturellen Aufklärung von  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ , aufgrund des einfachen Zugangs, Redox-Verhaltens, spektroskopischer Eigenschaften<sup>[12]</sup> sowie katalytischer Anwendungen,<sup>[9, 13-15]</sup> vermehrt zum Aufbau mehrfach-gebundener  $\text{M}_2^{\text{n+}}$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

Eine gängige Syntheseroute zur Darstellung von Dimolybdän(II)-Carboxylaten erfolgt über das mononukleare Hexacarbonyl  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ .<sup>[2, 12, 16]</sup> 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  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$ .<sup>[2]</sup> 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.<sup>[12, 17-18]</sup> 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.<sup>[19-20]</sup> 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.<sup>[12]</sup> 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).<sup>[21]</sup> 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.<sup>[21]</sup>



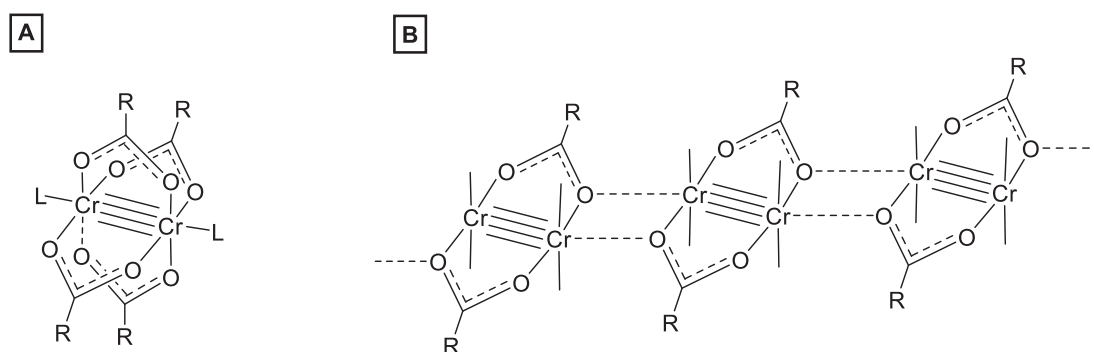
**Schema 1.1.1.** Synthese eines heterotetrametallischen Dimolybdän(II)-Komplexes durch die Umsetzung des Phosphan-funktionalisierten Dimolybdän(II)-Komplexes  $[Mo_2(pyphos)_4]$  mit  $[PdCl_2(PhCN)_2]$  (Mashima *et al.*, 1996).<sup>[21]</sup> Eine anschließende Reduktion des Systems führte zur Ausbildung 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.<sup>[12]</sup> Ein Großteil dieser Verbindungen kann formal als Cr-Cr-Vierfachbindungskomplexe beschrieben werden, dergestalt, dass in diesen eine  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ - und eine  $\delta$ -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.<sup>[12]</sup> 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.<sup>[22]</sup> Die axialen Positionen der  $\text{Cr}_2^{4+}$ -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).

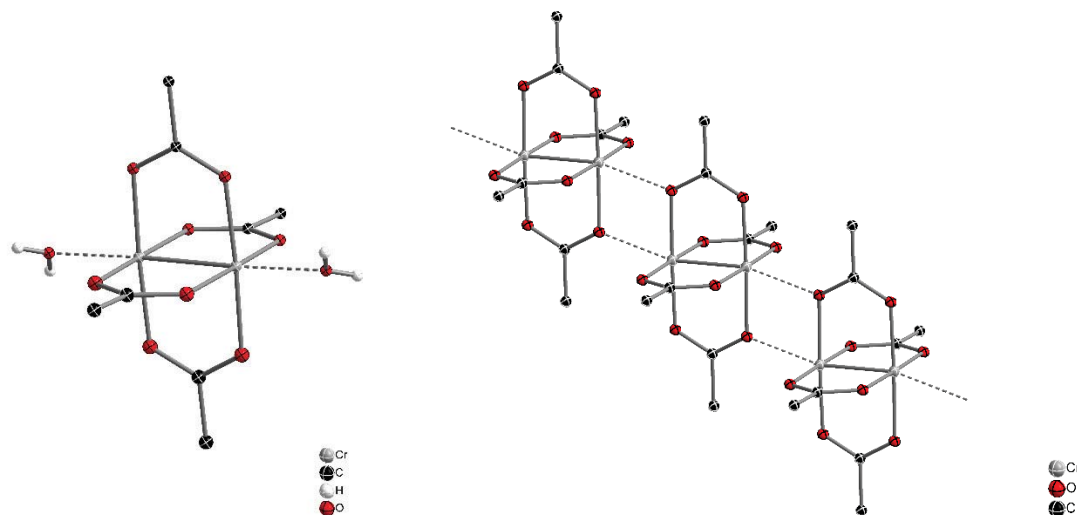


**Abb. 1.1.5.** (A) Allgemeine Struktur eines Tetracarboxylat-Dichrom(II)-Komplexes  $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$ . (B) In Abwesenheit externer Donoren werden unendlicher Kettenstrukturen von  $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -Einheiten durch Sauerstoff-verbrückte, axiale Koordination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

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.<sup>[23]</sup> Diese ergab eine verbrückende Tetracarboxylat-Struktur mit zwei axial koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen an der  $\text{Cr}_2^{4+}$ -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),<sup>[10]</sup> 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),<sup>[24]</sup> in welchem keine Metall-Metall-Bindung beobachtet wird. Die Vermutung, dass die axialen  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle des Chrom(II)-Acetat Hydrats eine Aufweitung der Bindung verursachen, wurde

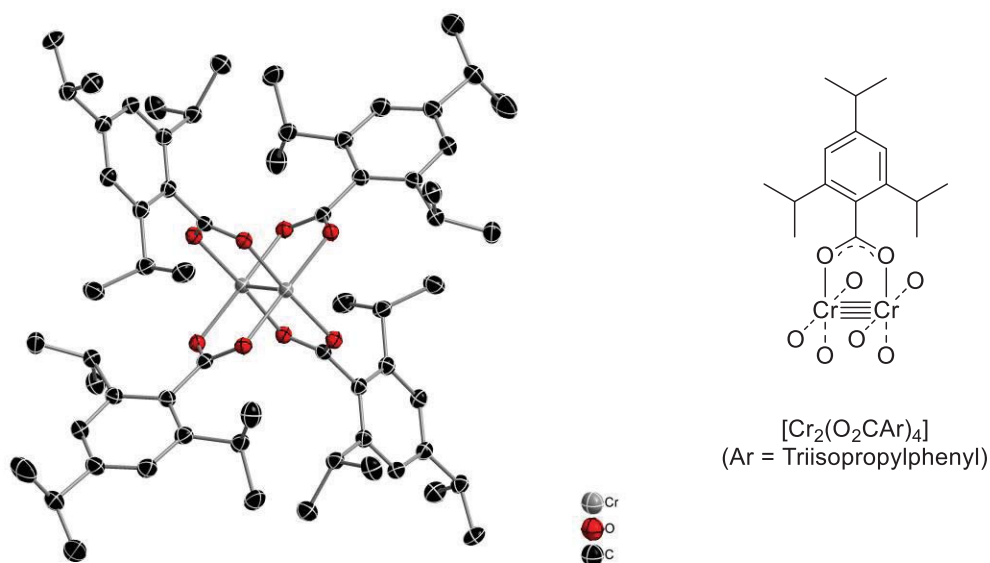


durch die kristallographische Untersuchung des wasserfreien  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  zum Teil bestätigt. In  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  ist der Cr-Cr-Abstand um  $0.074 \text{ \AA}$  kürzer ( $2.288 \text{ \AA}$ ).<sup>[25]</sup> Hierbei sind die  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$ -Moleküle, analog 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<sub>ax</sub>-Abstand beträgt  $2.327 \text{ \AA}$ , welcher im Vergleich zu  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]$  deutlich kürzer ist (Mo-O<sub>ax</sub>  $2.645(4) \text{ \AA}$ ).<sup>[25]</sup>



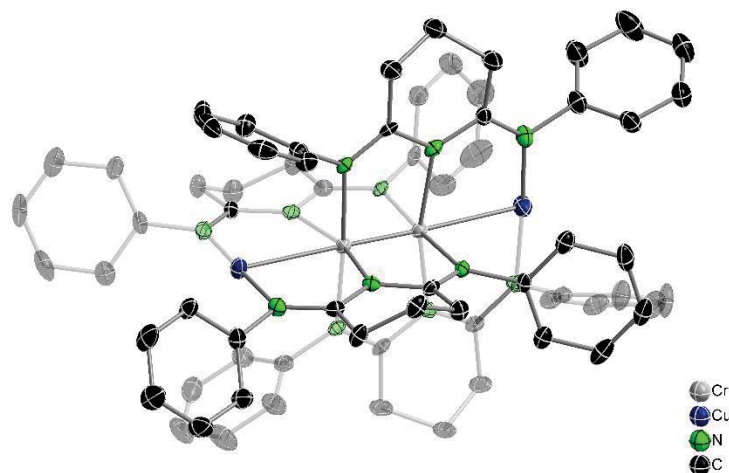
**Abb. 1.1.6.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  im Festkörper, in welcher zwei  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle an die axialen Koordinationsstellen der  $\text{Cr}_2^{4+}$ -Einheit koordinieren (links).<sup>[23]</sup> Molekülstruktur von wasserfreiem Chrom(II)-Acetat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

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.<sup>[26-28]</sup> 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  $\text{Cr}_2^{4+}$ -Einheit aufweist (Abb. 1.1.7).<sup>[22]</sup> 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.<sup>[22, 26, 28-29]</sup> 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  $0.4 \text{ \AA}$ ) und nicht das verbrückende Ligandensystem.<sup>[22]</sup> Entsprechende *N,O*-, *N,N*- oder *C,O*-chelatisierende Liganden ermöglichten schon zuvor die Synthese axial unkoordinierter  $\text{Cr}_2^{4+}$ -Komplexe, wobei Cr-Cr-Abstände von bis zu  $1.828(2) \text{ \AA}$  realisiert werden konnten.<sup>[30]</sup> Diese Ergebnisse bestätigten außerdem die zuvor bestimmten Werte für  $[\text{Cr}_2(\text{OAc})_4]$  in der Gasphase (Cr-Cr-Bindungslänge von  $1.97 \text{ \AA}$ ).<sup>[22]</sup>



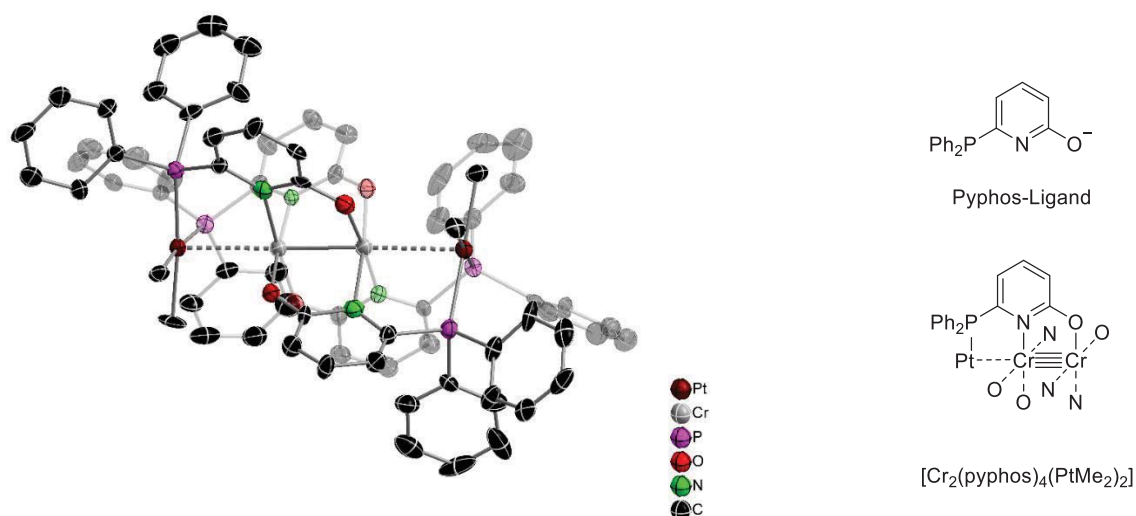
**Abb. 1.1.7.** Molekülstruktur des von Cotton *et al.* dargestellten Dichrom(II)-Komplexes  $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CAR})_4]$  (Ar = Triisopropylphenyl) im Festkörper.<sup>[22]</sup> Diese Verbindung stellte das erste Dichrom(II)-Tetracarboxylat dar, welches keine axialen Wechselwirkungen eingeht. Der Cr-Cr-Abstand beträgt 1.9662(5) Å und ist somit deutlich kürzer als im entsprechenden  $\text{CH}_3\text{CN}$ -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.<sup>[12, 29, 31-32]</sup> Alternativ lassen sich Dichrom(II)-Komplexe auch von  $\text{CrCl}_2$  und den entsprechenden Alkalimetall-Carboxylaten ausgehend, sowie durch Einsatz von Chromocen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$ , darstellen.<sup>[33]</sup> Interessanterweise sind bis zu diesem Zeitpunkt nur wenige heterometallische Strukturen bekannt, welche eine Dichrom(II)-Kerneinheit besitzen.<sup>[32, 34-35]</sup> 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  $\text{Cu(I)Cl}$  (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).<sup>[35]</sup> 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  $\text{Cr}_2^{4+}$ -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.<sup>[35]</sup> Zur besseren Übersichtlichkeit sind die anionischen Gegenionen  $[\text{CuCl}_2]^-$  sowie koordinierende  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\text{Cr}_2^{4+}$ -Einheit führte (Abb. 1.1.9).<sup>[32]</sup> Somit agiert das zusätzlich eingeführte Übergangsmetall 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.



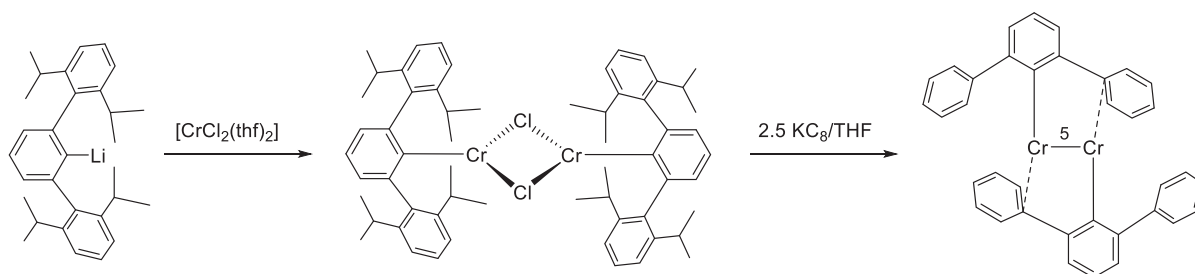
**Abb. 1.1.9.** Molekülstruktur des von Mashima *et al.* dargestellten heterometallichen Dichrom(II)-Komplexes  $[\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{PtMe}_2)_2]$  (pyphos = 6-Diphenylphosphino-2-pyridonat) im Festkörper.<sup>[32]</sup> Die axiale Koordination der Pt(II)-Einheiten führt zu einer Aufweitung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



### 1.1.3 $M_2(I)$ -Fünffachbindungskomplexe ( $M = Cr, Mo$ )

Mit der Entdeckung der ersten Metall-Metall-Vierfachbindung (Dirhenium-Komplex  $[Re_2Cl_8]^{2-}$ )<sup>[7]</sup> durch Cotton im 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.<sup>[36]</sup> 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).<sup>[37]</sup> 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  $\sigma$ -Bindungen der Liganden zu reduzieren, muss die Anzahl entsprechender Liganden gering gehalten werden. Zudem muss eine Oligomerisierung oder Clusterbildung, bedingt durch intermolekulare Wechselwirkungen der stark ungesättigten Dimetall-Einheiten, verhindert werden, was den Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden bedingt.<sup>[36]</sup>

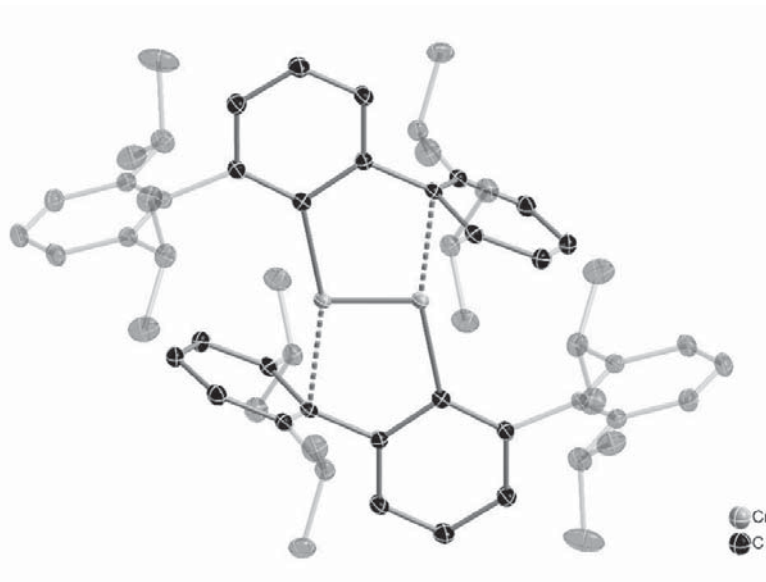
Diese Überlegungen erlaubten im Jahre 2005 die Synthese und Stabilisierung der ersten Metall-Metall-Fünffachbindung in einem Dichrom(I)-Komplex der Form  $[ArCr-CrAr]$  ( $Ar = 2,6-(2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3)C_6H_3$ ).<sup>[36]</sup> Die Umsetzung von  $[Cr_2Cl_2(thf)_2]$  mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvollen Terphenyl-Liganden  $Li[2,6-(2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3)C_6H_3]$ <sup>[38]</sup> führte in einem ersten Schritt zur Ausbildung einer Chloro-verbrückten 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  $Cr_2[2,6-(2,6\text{-}i\text{-}Pr_2C_6H_3)C_6H_3]_2$ , 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(I)-Komplex nicht dargestellt). Die Synthese erfolgte über die Reduktion einer Chloro-verbrückten dimeren Chrom(II)-Spezies mit  $KC_8$ .<sup>[36]</sup>



Die entsprechende Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 1.1.10 dargestellt und weist im Vergleich zu gängigen Cr-Cr-Vierfachbindungen einen sehr kurzen Cr-Cr-Abstand von 1.8351(4) Å auf. Interessanterweise ist dieser dennoch etwas länger als die bis dahin kürzeste bekannte Cr-Cr-Vierfachbindung (1.828(2) Å),<sup>[30]</sup> was jedoch hauptsächlich auf den Einsatz eines anderen Ligandensystems zurückzuführen ist.



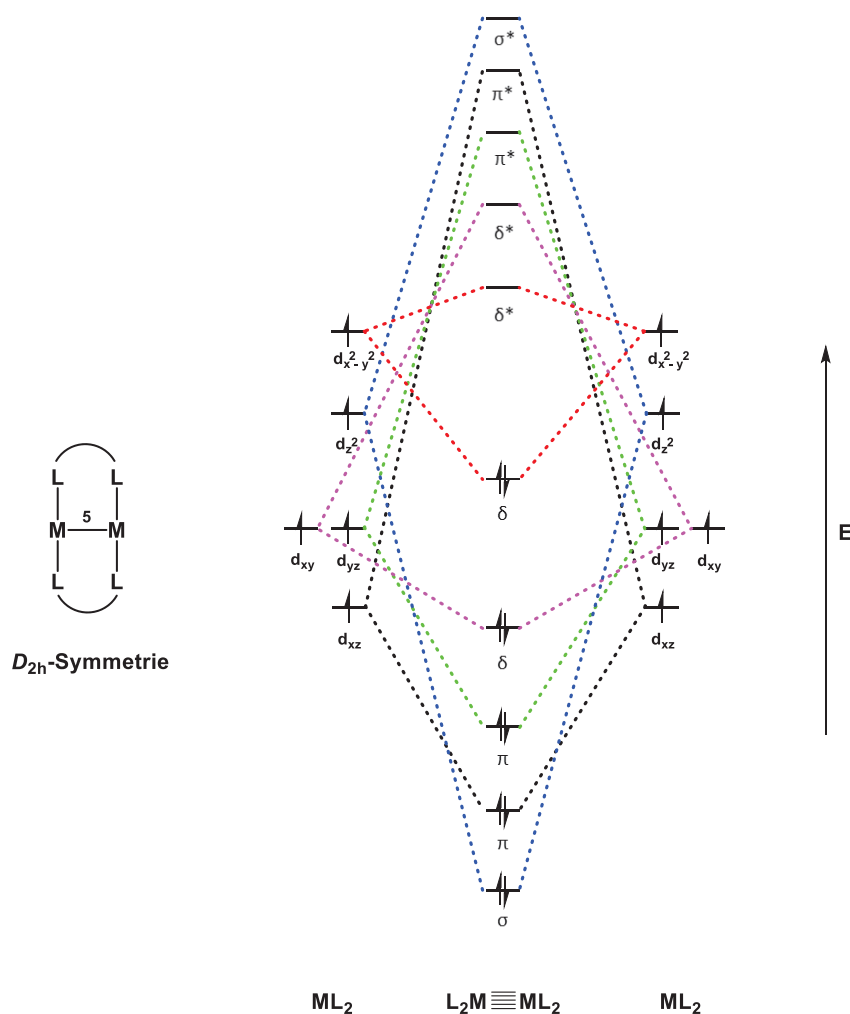
**Abb. 1.1.10.** Molekülstruktur des von Power *et al.* dargestellten Dichrom(II)-Komplexes im Festkörper.<sup>[36]</sup> Der Cr-Cr-Abstand beträgt 1.8351(4) Å.

Dieser Durchbruch ermöglichte nachfolgend die Synthese vieler weiterer Komplexe, welche eine Cr-Cr-Fünffachbindungen aufwiesen, wobei die Synthesestrategie im Prinzip die gleiche blieb und sich hauptsächlich in der Wahl der unterstützenden Liganden unterschied.<sup>[37]</sup> Hierfür wurden zumeist N-Donor-Liganden, wie z.B. sterisch anspruchsvolle Amidinate, verwendet, da diese eine einfache Einstellung der sterischen und elektronischen Eigenschaften ermöglichen. In der Folge entstand u.a. ein Wettbewerb hinsichtlich des Erreichens „ultrakurzer“ Cr-Cr-Fünffachbindungen, deren Ausbildung hauptsächlich von den eingesetzten Liganden abhängig ist.<sup>[9, 39-43]</sup> So gelang Kempe *et al.* in 2013 durch den Einsatz eines Guanidinat-Ligandensystems die Synthese eines Dichrom(II)-Komplexes mit einem Cr-Cr-Bindungsabstand von 1.7056(12) Å.<sup>[44]</sup>

Die formale Bezeichnung einer Fünffachbindung soll in erster Linie darauf hinweisen, dass fünf Elektronenpaare eine entscheidende Rolle in der Wechselwirkung und dem Zusammenhalt der Metallatome spielen. Es bedeutet jedoch nicht, dass die effektive Bindungsordnung 5 beträgt oder dass die Bindung selbst besonders stark ist. Theoretische Rechnungen des von Power *et al.* dargestellten Dichrom(II)-Komplexes sowie entsprechender Dichrom(II)-Amidinat-Komplexe



bestätigten die formale Ausbildung einer Fünffachbindung in diesen Systemen mit einer  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ - und zwei  $\delta$ -Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen, wobei hauptsächlich die 3d-Orbitale der Cr(I)-Ionen zu den fünf Bindungsorbitale beitragen (Abb. 1.1.11).<sup>[37, 45]</sup>



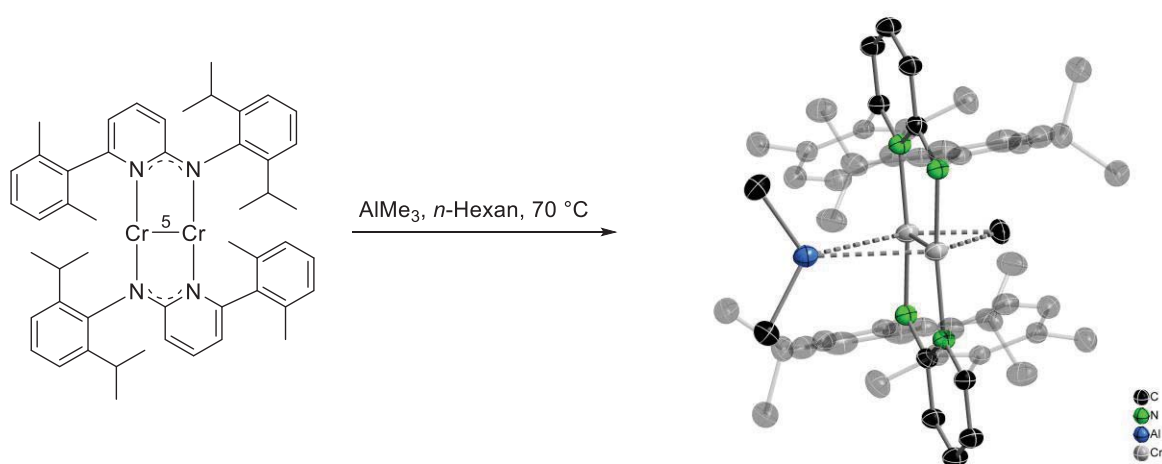
**Abb. 1.1.11.** Vereinfachtes MO-Diagramm, welches die Bildung einer M-M-Fünffachbindung in einem  $M_2L_4$ -System (in  $D_{2h}$ -Symmetrie) mit zwei  $d^5$ -Metallionen darstellt ( $M = Cr, Mo$ ).<sup>[37]</sup>

Theoretische Rechnungen ergaben für den Modellkomplex  $[PhCr-CrPh]$  eine Cr-Cr-Fünffachbindungsstärke von ca.  $76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,<sup>[46]</sup> was deutlich geringer als in  $N\equiv N$ - ( $226 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und  $C\equiv C$ -Bindungen ( $200 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Alkine) ist.<sup>[37]</sup> Die Dichrom(I)-Zentren sind hierbei nicht nur koordinativ ungesättigt, sondern weiterhin in der Lage zwei bis acht Elektronen der Dimetalteinheit abzugeben. Zudem sollten die sterisch jeweils äußerst anspruchsvollen Liganden einzig den Zugang kleiner Moleküle erlauben.<sup>[37]</sup> Daher wurde in ersten Untersuchungen die Reaktivität dieser Komplexe hinsichtlich ungesättigter (Alkene und Alkine) sowie kleiner anorganischer Moleküle bestimmt.<sup>[47]</sup> So wurden entsprechende Dichrom(I)-Verbindungen unter anderem in Carboaluminierungen,<sup>[48]</sup>



Cyloadditionsreaktionen mit Alkinen<sup>[49]</sup> sowie in der Aktivierung von NO,<sup>[50]</sup> N<sub>2</sub>O,<sup>[51]</sup> P<sub>4</sub>,<sup>[34]</sup> As<sub>4</sub> und der Elemente der Gruppe 16 und 17 untersucht.<sup>[52]</sup>

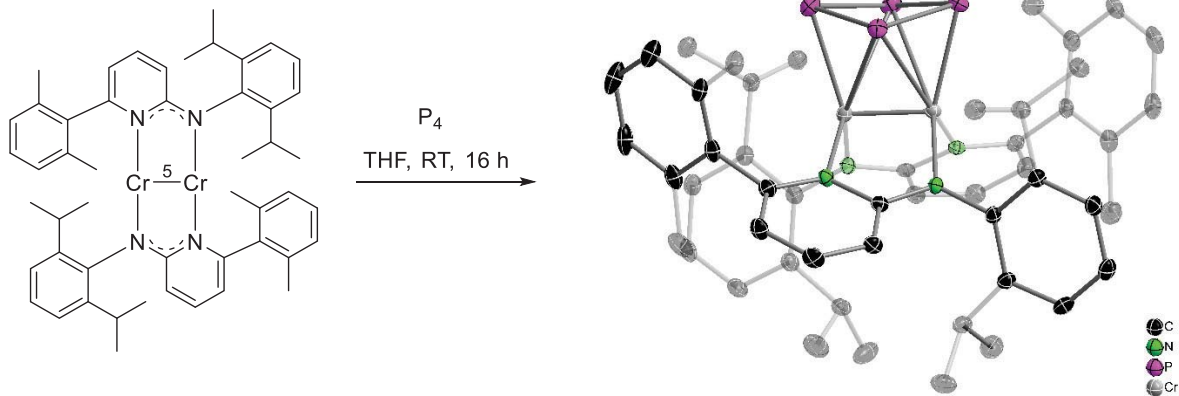
In einem bemerkenswerten Ansatz gelang Kempe *et al.* im Jahre 2007 die Carboaluminierung einer entsprechenden Dichrom(I)-Verbindung durch Umsetzung mit AlMe<sub>3</sub> (Schema 1.1.3).<sup>[48]</sup> Dies kann als Insertion der Cr-Cr-Fünffachbindung in eine der Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen verstanden werden und resultierte in einer side-on Koordination der Cr-Cr-Mehrfachbindung an ein Dimethyl-Aluminium-Fragment, was ein bis dato gänzlich unbekanntes Strukturmotiv darstellte.<sup>[48]</sup>



**Schema 1.1.3.** Carboaluminierung eines Dichrom(I)-Komplexes (Cr-Cr-Fünffachbindung) unter Ausbildung einer außergewöhnlichen Dimethyl-Aluminium side-on Koordination der Dichrom-Einheit. Der Cr-Cr-Bindungsabstand wird hierbei von 1.750(1) Å zu 1.8365(8) Å im Carboaluminierungsprodukt aufgeweitet, wobei formal eine Cr-Cr-Vierfachbindung entsteht (Rechnungen ergaben eine Abnahme der Bindungsordnung von 4.4 auf 3.5).<sup>[48]</sup>

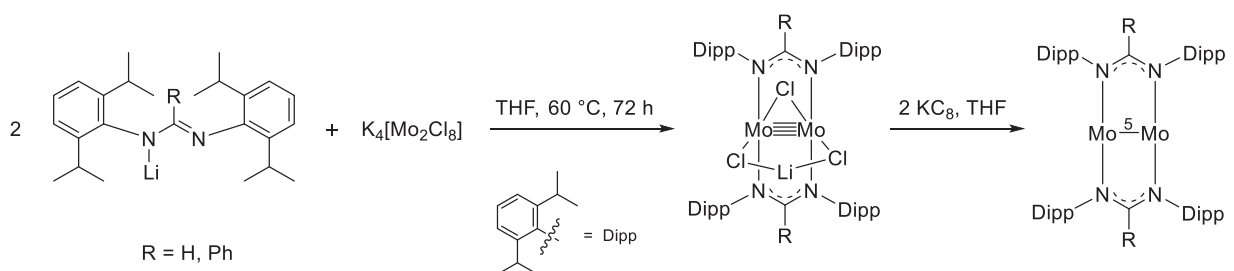
Der Einsatz des gleichen Dichrom(I)-Komplexes erlaubte in Studien von Scheer *et al.* die Aktivierung von weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) sowie gelbem Arsen (As<sub>4</sub>).<sup>[34]</sup> Dies führte zu der Ausbildung einer terminal gebundenen *cyclo*-P<sub>4</sub><sup>2-</sup>- bzw. *cyclo*-As<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einheit, eine Koordinationsform, welche nur sehr selten beobachtet wird (Schema 1.1.4). Die entsprechenden Produkte konnten hierbei schon bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Cr-Cr-Abstände von 1.8664(8) Å (P<sub>4</sub>-Addukt) und 1.863(2) Å (As<sub>4</sub>-Addukt) deuten auf eine Vierfachbindung des resultierenden Dichrom-Komplexes hin. Demnach wurde die Cr<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Einheit oxidiert, was in der Folge zu einer Reduktion der entsprechenden P<sub>4</sub>- bzw. As<sub>4</sub>-Einheiten führte.





**Schema 1.1.4.** Aktivierung von weißem Phosphor ( $P_4$ ) durch einen Dichrom(I)-Komplex (Cr-Cr-Fünffachbindung).<sup>[34]</sup> Hierbei wird eine terminal gebundene *cyclo*- $P_4^{2-}$ -Einheit ausgebildet. Der Cr-Cr-Bindungsabstand wird von 1.750(1) Å zu 1.8664(8) Å im  $P_4$ -Addukt aufgeweitet, was auf eine Oxidation der Dichrom(I)-Einheit hindeutet. Eine analoge Reaktivität wurde auch gegenüber  $As_4$  und  $AsP_3$  nachgewiesen.

Die ersten beiden molekularen Komplexe, welche eine Molybdän-Molybdän-Fünffachbindung aufweisen, konnten von Tsai *et al.* im Jahre 2009 dargestellt werden.<sup>[53]</sup> Die Umsetzung von  $K_4[Mo_2Cl_8]$  mit zwei Äquivalenten der sterisch anspruchsvollen Dipp-Amidinate  $Li[RC(N-2,6-*i*-Pr_2C_6H_3)_2]$  ( $R = H, Ph$ ) führte in einem ersten Schritt zur Ausbildung zweier Chloro-verbrückter Dimolybdän(II)-Spezies (Schema 1.1.5). Die nachfolgende Reduktion dieser Verbindungen mit  $KC_8$  führte zur Ausbildung der fünffach-gebundenen  $Mo_2^{2+}$ -Komplexe  $Mo_2[RC(N-2,6-*i*-Pr_2C_6H_3)_2]_2$  ( $R = H, Ph$ ) (Molekülstruktur im Festkörper ( $R = Ph$ ) in Abb. 1.1.12 dargestellt).

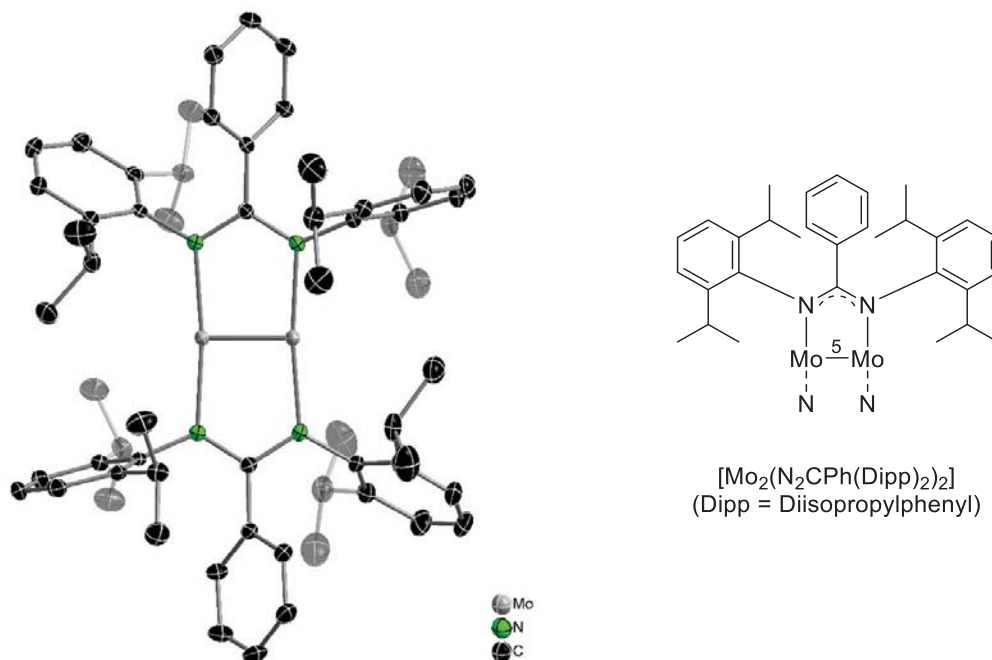


**Schema 1.1.5.** Darstellung der ersten beiden Dimolybdän(II)-Komplexe, welche eine Mo-Mo-Fünffachbindung aufweisen. Die Synthese erfolgte über die Reduktion Chloro-verbrückter Dimolybdän(II)-Zwischenstufen.<sup>[53]</sup>

Die Synthese der ersten beiden Mo-Mo-Fünffachbindungskomplexe folgte somit prinzipiell jener Synthesestrategie, welche bereits die erfolgreiche Synthese der ersten Cr-Cr-Fünffachbindung vier Jahre zuvor ermöglichte. Die beiden Verbindungen weisen hierbei Mo-Mo-Abstände von 2.0187(9) und 2.0157(4) Å auf, welche die bis dahin kürzesten Metall-Metall-Bindungen jenseits der ersten



Übergangsmetallreihe darstellten und erheblich kürzer als entsprechende Mo-Mo-Vierfachbindungen waren. Die sehr kurzen Mo-Mo-Fünffachbindungen sind demnach eine Folge der Ausbildung von einer  $\sigma$ -, zwei  $\pi$ - und zwei  $\delta$ -Bindungswechselwirkungen zwischen den zwei  $d^5$ -Mo(I)-Zentren (Abb. 1.1.11), was durch DFT-Rechnungen belegt werden konnte.<sup>[53]</sup>



**Abb. 1.1.12.** Molekülstruktur des von Tsai *et al.* dargestellten Dimolybdän(I)-Komplexes  $[\text{Mo}_2(\text{N}_2\text{CPh}(\text{Dipp})_2)_2]$  (Dipp = Diisopropylphenyl) im Festkörper.<sup>[53]</sup> Der Mo-Mo-Abstand (Fünffachbindung) in dieser Verbindung beträgt 2.0157(4) Å und ist somit bedeutend kürzer als in bekannten Mo-Mo-Vierfachbindungskomplexen (2.04-2.18 Å).

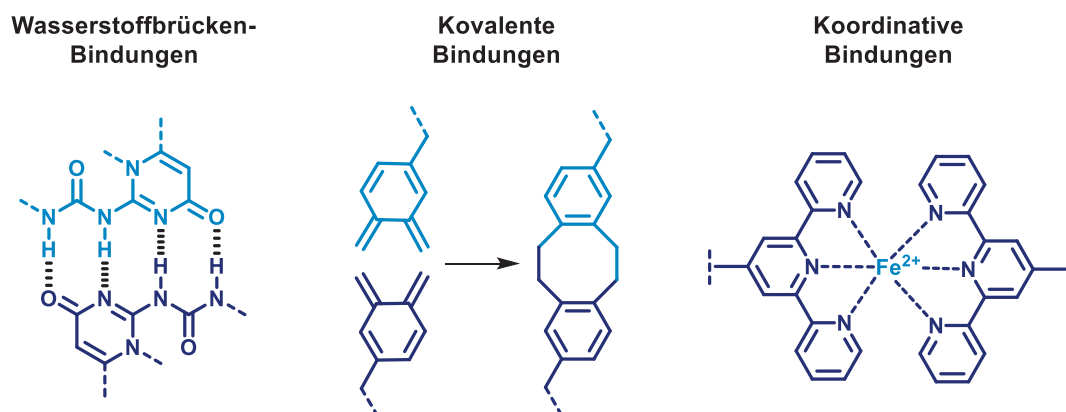
Analog der fünffach-gebundenen Dichrom(I)-Verbindungen wurden in der Folge auch die Dimolybdän(I)-Komplexe hinsichtlich ihrer Reaktivität in Cycloadditionen<sup>[54]</sup> sowie in der Umsetzung mit  $\text{NO}$ ,<sup>[50]</sup>  $\text{RCOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[55]</sup> und  $\text{H}_2$  untersucht.<sup>[56-57]</sup>



## 1.2 Einzelkettennanopartikel (SCNPs)

### 1.2.1 Allgemeines

In den letzten Jahren haben sich Einzelkettennanopartikel (SCNPs; engl. „single-chain nanoparticles“), aufgrund ihrer außerordentlichen Vielfalt in Struktur und Funktion, als interessantes Forschungsgebiet im Bereich funktionalisierter, makromolekularer Materialien entwickelt.<sup>[58]</sup> SCNPs bestehen, im Unterschied zu mehrkettigen Nano-Aggregaten oder makromolekularen Netzwerken, aus einzelnen Polymerketten, welche durch intramolekulare Bindungen verknüpft sind.<sup>[59-67]</sup> Die intramolekulare Faltung der Ketten wird hierbei mittels eines externen Auslösers hervorgerufen und führt zu spezifisch aufgebauten Nanostrukturen, welche in der Regel einen Durchmesser von 3-30 nm aufweisen. SCNPs wurden zu Beginn hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken- oder kovalente Bindungsbildung geformt (Schema 1.2.1). Dies geschah insbesondere in der Absicht, die organisierten und aufeinander abgestimmten molekularen Einheiten von Biomakromolekülen zu imitieren. So führt die Faltung und Anordnung von Polypeptidketten in Proteinen unter anderem zu komplexen sekundären, tertiären und quartären Strukturen, welche maßgeblich ihre Eigenschaften und Funktionen bestimmen.<sup>[68]</sup> Insbesondere Wechselwirkungen, die auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (Einbau von H-Donor/Akzeptor-Einheiten) zurückzuführen sind, befähigen hierbei reversible Faltungsprozesse (Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen mittels Temperaturerhöhung oder pH-Wert-Einstellung).<sup>[69-70]</sup> Diese Reversibilität der Kettenfaltung sowie die Anpassung der Struktur an äußere Einflüsse und Bedingungen sind Hauptcharakteristika natürlicher Enzyme, welche in SCNPs nachgeahmt werden sollen.



**Schema 1.2.1.** Eine SCNPAusbildung erfolgt durch die intramolekulare Faltung einer Polymerkette, welche durch unterschiedliche Wechselwirkungen bzw. Bindungsformationen hervorgerufen werden kann.<sup>[59, 70-71]</sup>