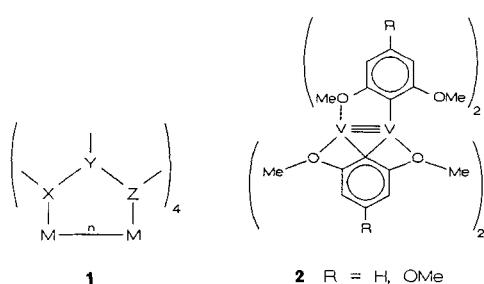


Der erste Komplex mit einer $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung zwischen Vanadiumatomen in einem Ligandengerüst mit vierzähliger Symmetrie: $[V_2\{(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC(H)N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}_4]^{}$**

Von F. Albert Cotton*, Lee M. Daniels und Carlos A. Murillo*

In memoriam Rosa Viquez de Murillo

Die Chemie von Verbindungen mit Metall-Metall-Mehr-fachbindungen hat sich in den letzten 20 Jahren enorm entwickelt. Viele der strukturell charakterisierten Verbindungen haben ein Grundgerüst, wie es in Strukturtyp 1 vorliegt (n gibt hier die Bindungsordnung zwischen den Metallatomen an und ist stets >1). Eine entsprechende Chemie der 3d-Übergangsmetalle steht jedoch, sieht man einmal vom Chrom ab^[1], noch fast am Anfang. Cobalt ist das einzige andere 3d-Übergangsmetall, von dem eine Verbindung mit dieser Struktur bekannt ist, der Komplex $[\text{Co}_2\{(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}_4]$ ^[2]. Eine V-V-Dreifachbindung wurde für die Verbindungen 2 postuliert^[3], in denen die Zahl der Metall-Ligand-Bindungen größer ist als im Strukturtyp 1. Die letztere Struktur lässt sich vermutlich am besten als kantenverknüpftes Bioktaeder beschreiben. Wir stellen nun mit Tetrakis(*N,N'*-di-*p*-tolylformamidato)-vanadium(II) die erste strukturell charakterisierte zweikernige Vanadium(II)-Verbindung dieses Typs vor.



Theoretische Berechnungen ergaben klare Hinweise auf die mögliche Existenz von Molekülen des Typs 1 mit V-V-Dreifachbindungen, die zwischen 2.0 und 2.1 Å lang sein sollen^[4] – eine Herausforderung für präparativ arbeitende Chemiker. Leider war bis vor kurzem die Chemie von Vanadium(II) wenig erforscht^[5]. Wir haben uns daher umfassend mit der Chemie von V^{II} beschäftigt, um möglicherweise eine Verbindung des Typs 1 charakterisieren zu können^[6].

Neben der großen Luftröpflichkeit der meisten V^{II}-Verbindungen ist eine Hauptschwierigkeit ihrer Synthese die, daß keine geeigneten Ausgangsverbindungen zur Verfügung stehen^[7]. Aus früheren Arbeiten wußte man, daß N-Donoren wie Amine stark an Vanadium(II) binden^[7, 8]. Aus Vanadium-Komplexen mit einfach koordinierten Aminen wie Pyridin oder chelatisierenden Aminen wie Tetramethylenediamin (tmeda) entstanden jedoch hauptsächlich einkernige

Vanadium(II)-Verbindungen. Nicht ein einziges Mal, selbst bei Verwendung von potentiell geeigneten Liganden, lieferte eine derartige Ausgangsverbindung einen Komplex des Typs 1^[8d].

Wir fanden nun, daß eine aminfreie Ausgangsverbindung benötigt wird. Ein potentieller Brückenligand, der nur Stickstoff-Donorgruppen enthält, erschien zwar sehr reizvoll, aber wir wollten eine Konfiguration, bei der die Metalle aufgrund sterischer Zwänge eng benachbart sind, vermeiden. Für unsere Zwecke am geeignetsten erschien uns der *N,N'*-Di-*p*-tolylformamidato(dfm)-Ligand. Es enthält zwei potentielle N-Donorzentren und kann je nach den Anforderungen der Metallatome verschiedene Konfigurationen annehmen.

Strukturell charakterisiert wurden Verbindungen, in denen dfm (oder ein eng veränderter Ligand) eine Metall-Metall-Bindung überbrückt, mit den Zentralatomen Cr^[9], Mo^[10], W^[9], Re^[11], Ru^[12], Os^[13], Co^[2], Rh^[14] und Ir^[15]. Verbindungen mit einem ähnlichen Grundgerüst, aber ohne Metall-Metall-Bindungen sind auch von Ni und Pd bekannt^[16]. Der dfm-Ligand kann auch Cu^I- oder Ag^I-Ionen verbrücken, allerdings entstehen dabei anders zusammengesetzte Verbindungen vom Typ $[\text{M}_2(\text{dfm})_2]$ ^[17]. Die Metall-Metall Abstände reichen von 1.930(2) Å in $[\text{Cr}_2(\text{dfm})_4]$ bis 2.705(6) Å in $[\text{Ag}_2(\text{dfm})_2]$. Der Torsionswinkel (N-M-M-N) verändert sich ebenfalls von einigen wenigen Grad bis ca. 27° im Kation $[\text{Ni}_2(\text{dfm})_4]^+$ ^[16].

dfm kann darüber hinaus auch als Chelatligand fungieren. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die einkernige Vanadium(II)-Verbindung $[\text{V}(\text{dfm})_2(\text{py})_2]$ die bei der Reaktion von $[\text{VCl}_2(\text{py})_4]$ mit Li (dfm) in Toluol entsteht^[7d < M].

Die Titelverbindung $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$ wurde mit physikalischen und chemischen Methoden inklusive der Röntgenstrukturanalyse^[18] vollständig charakterisiert. Sie ist vom gleichen Typ wie andere zweikernige Formamidato-Komplexe mit vier Brückenliganden. Ihre Struktur (Abb. 1) ist analog zu der des Dimolybdän^[10] und des Diwolframkomplexes^[9].

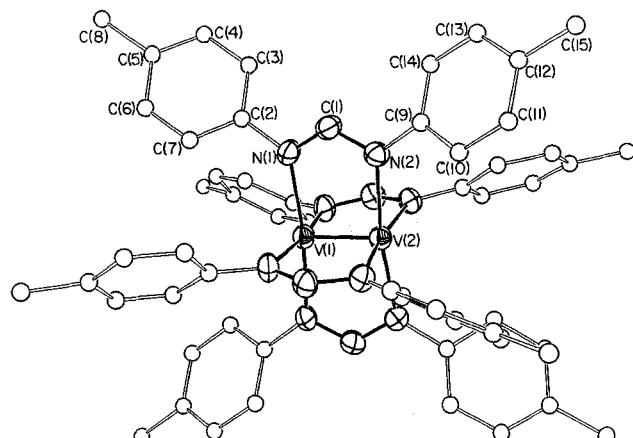


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$ im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, Kohlenstoffatome der Toluolgruppen mit willkürlichen Radien).

Der Vanadium(II)-Vanadium(II)-Abstand von 1.978(2) Å ist die zweitkürzeste für $[\text{M}_2(\text{dfm})_4]$ -Komplexe gefundene Bindungslänge. Nur die Cr₂-Einheit in $[\text{Cr}_2(\text{dfm})_4]$ hat eine kürzere Metall-Metall-Bindung (1.930(2) Å). Die Bindung ist um ca. 0.3 Å kürzer als die V-V-Bindung in Komplexen des Typs 2 und um 0.47 Å kürzer als die V-V-Bindung in $[(\text{PhNC(Me)O})_4\text{V}_2(\text{tmeda})]$ ^[8d]. Die Vanadium-Stickstoff-Abstände von 2.092(4) und 2.120(4) Å sind ebenfalls viel kürzer als der typische Abstand von 2.2 Å in einkernigen

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Prof. Dr. C. A. Murillo [[†]], Dr. L. M. Daniels
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)

[[†]] Ständige Adresse: Department of Chemistry
University of Costa Rica
Ciudad Universitaria (Costa Rica)

[**] Diese Arbeit wurde an der University of Costa Rica von der Vicerrectoría de Investigación, U.C.R. (Grant Nr. 115-87-516), und an der Texas A & M University von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. Hong Chen für seine Hilfe bei einigen spektroskopischen Untersuchungen.

Vanadium(II)-Verbindungen mit Pyridin oder tmeda^[7, 8]. Dies spricht vermutlich für die größere Basizität des dfm-Liganden. Die M-N-Bindung ist nur geringfügig länger als in $[\text{Cr}_2(\text{dfm})_4]$ (durchschnittlich 2.047 Å). Der Vanadium-Vanadium-Abstand und der kleine „FSR“-Wert^[1] (Formal Shortness Ratio) sprechen für eine ziemlich starke Bindung. Der FSR-Wert von 0.808 ist denen in der homologen Reihe mit Metall-Metall-Vierfachbindungen, die 0.814 (Cr), 0.840 (Mo) und 0.838 (W) betragen, sehr ähnlich. Es besteht jedoch ein entscheidender Unterschied in der magnetischen Anisotropie $\Delta\chi$ der M-M-Bindung. Die Änderung der chemischen Verschiebung des Methinprotons ist sehr groß: $\Delta\delta$ beträgt 4.08 relativ zur analogen Nickelverbindung ohne Metall-Metall-Bindung. Der berechnete $\Delta\chi$ -Wert von $7300 \times 10^{-36} \text{ m}^3 \text{ Molekül}^{-1}$ ist der höchste für eine zweikernige Verbindung des Typs $[\text{M}_2(\text{dfm})_4]$ bekannte Wert^[19].

Das Elektronenspektrum (in Toluol) zeigt zwei Banden ($24\,700, 21\,300 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Schulter ($18\,200 \text{ cm}^{-1}$), die nach ersten SCF-Xα-SW-Rechnungen^[20] vermutlich den Übergängen $\text{N} \rightarrow \delta, \pi \rightarrow \delta^*$ bzw. $\pi \rightarrow \delta$ zuzuordnen sind. Sie liegen am Rande einer stark ansteigenden Absorption im UV, die vermutlich aus einem oder mehreren L → M-Char-ge-Transfer-Übergängen resultiert.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas (Argon) mit trockenen und Sauerstoff-freien Solventien durchgeführt. $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$ wurde durch Reduktion von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ^[21] (0.80 g, 2.14 mmol) mit einem Äquivalent NaHBET_3 in 20 mL THF bei -70°C sowie anschließender Zugabe einer kalten Suspension von $\text{Li}(\text{dfm})$ (4.28 mmol) in 20 mL THF dargestellt. Anschließend wurde die rote Lösung 30 min bei einer Badtemperatur von 20°C gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 35 mL Toluol extrahiert und die Lösung 12 h auf -70°C gekühlt. Die ausgefallenen langen, faserförmigen, kupferfarbenen Kristalle werden abfiltriert und schnell mit kleinen Portionen Hexan gewaschen (0.55 g, 52% Ausbeute). Beim Umkristallisieren aus mit Hexan überschichtetem Toluol bilden sich rote blockförmige Kristalle von $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$.

Beide kristallinen Formen ergaben identische NMR-Spektren, wobei die Spektren der kupferfarbenen Kristalle geringfügige Mengen an Toluol anzeigen. Die Verbindung ist diamagnetisch (NMR). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.99$ (s, CH_3), 6.00 und 6.63 (d, C_6H_4), 10.24 (s, NCHN). UV/VIS (Toluol): λ_{max} [nm] = 550 (b, sh), 470, 405.

Eingegangen am 14. Januar 1992 [Z 5120]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{V}_2(\text{dfm})_4]$, 140633-84-1; $[\text{V}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$, 140633-85-8; $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, 19559-06-9; $\text{Li}(\text{dfm})$, 75344-35-3.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 1. Aufl., Wiley, New York, 1982, 2. Aufl. im Druck.
- [2] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3652–3653.
- [3] a) F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7886–7891; b) F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 560–561.
- [4] F. A. Cotton, M. P. Diebold, I. Shim, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1510–1516.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, S. 675–676.
- [6] Weitere Diskussionen siehe beispielsweise F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Llussar, E. Libby, C. A. Murillo, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3423–3428, zit. Lit.
- [7] a) Lit. [6]; b) F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Ing. Cienc. Quim.* **1985**, *9*, 1–2. c) F. A. Cotton, E. Libby, C. A. Murillo, G. Valle, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 306–310. d) F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 91–98. e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, M. L. Montero, C. A. Murillo, unveröffentlicht.
- [8] Siehe beispielsweise a) P. Dapporto, F. Mani, C. Mealli, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1323–1329; b) J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878–6880; c) J. J. H. Edema, W. Stauthamer, F. van Bolhuis, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1302–1306; d) J. J. H. Edema, A. Meetsma, F. van Bolhuis, S. Gambarotta, *ibid.* **1991**, *30*, 2056–2061; e) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, N. Veldman, *ibid.* **1991**, *30*, 2062–2066; f) J. J. H. Edema, S. Gambarotta, S. Hao, C. Bensimon, *ibid.* **1991**, *30*, 2584–2586.
- [9] F. A. Cotton, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [10] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 594–601.
- [11] F. A. Cotton, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] F. A. Cotton, T. Ren, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3675–3679.
- [13] F. A. Cotton, T. Ren, J. L. Eglin, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2559–2563.
- [14] J. L. Bear, C.-L. Yao, R. S. Lifsey, J. D. Korp, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 336–340.
- [15] F. A. Cotton, R. Poli, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1625–1628.
- [16] F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1144–1154.
- [17] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077–7083.
- [18] Kristalldaten für $\text{V}_2\text{N}_8\text{C}_{60}\text{H}_{60} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $T = 298 \text{ K}$: $M_r = 1087.2$, Raumgruppe $P4/n$, $a = 13.214(6)$, $c = 17.427(5) \text{ \AA}$, $V = 3043(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.19 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 29.4 \text{ cm}^{-1}$, Rigaku AFC5R, $4^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. 4971 gemessene Reflexe; 2282 unabhängig, 1179 mit $I > 3\sigma(I)$. Absorptionskorrektur (ψ -Scans) sowie Korrektur für einen Gesamtintensitätsabfall von 14.4% wurden durchgeführt. Die Struktur wurde ausgehend von der homologen Struktur von $[\text{W}_2(\text{dfm})_4] \cdot \text{Toluol}$ ^[9] verfeinert. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren des Methin-H-Atoms wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Positionen der anderen H-Atome wurden berechnet. Fehlgeordnete Solvensmoleküle liegen auf der vierzähligen Achse zwischen den Metallkomplexen. Die Toluolmoleküle wurden als zwei starre Gruppen mit in entgegengesetzte Richtung entlang der vierzähligen Achse weisenden Methylgruppen behandelt. Die letzten Verfeinerungsschritte konvergierten bei $R(R_e) = 0.049$ (0.068). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] Die magnetische Anisotropie wurde mit der McConnell-Gleichung $\Delta\delta = \Delta\chi [(1 - 3\cos^2\theta)/12\pi r^3]$ mit $\Delta\delta = 4.08$, $\theta = 90^\circ$, $r = 3.62 \text{ \AA}$ berechnet. Siehe Lit. [9] für weitere Diskussionen.
- [20] Die SCF-Xα-SW-Rechnungen wurden für das Modellsystem $[\text{V}_2(\text{HNCHNH})_4]$ durchgeführt und werden an anderer Stelle diskutiert. Siehe auch die Arbeiten über $[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$ in M. D. Hopkins, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 959–963.
- [21] L. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135–140.

Eintopfsynthese neuer Tricarbonylchrom-Komplexe von Makrocyclen und -bicyclen mit Areneinheiten: Synthese und Struktur eines $\text{Cr}_3^0\text{Cu}_2^1$ -Cryptats**

Von Marie-Thérèse Youinou*, Jean Suffert* und Raymond Ziessel*

Der Synthese von Polyaza-Rezeptormolekülen mit großen Hohlräumen, die als Wirte für Metall-Ionen mit diesen zwei- oder mehrkernige Komplexe bilden können^[1, 2], wird seit kurzem im Hinblick auf die Entwicklung supramolekulärer Katalysatoren^[3] große Aufmerksamkeit geschenkt. So liefert die Kondensation von Tris(2-aminoethyl)amin (tren) mit Dicarbonylverbindungen zu Schiff-Basen in guten Ausbeuten N_8 -Cryptanden^[4]. Obwohl über Makrocyclen, die ausgehend von bifunktionellen Metallkomplexen synthetisiert wurden, bereits berichtet wurde^[5, 6], sind entsprechende Makrobicyclen bislang noch nicht dargestellt worden. Die Verwendung solcher Untereinheiten könnte zu neuen photochemisch und elektrochemisch aktiven chiralen Cryptanden führen. Wir haben kürzlich über neuartige „molekulare Pinzetten“ auf der Basis von chiralen Arentricarbonylchrom-

[*] Dr. M.-T. Youinou
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
UA au CNRS n° 424, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Straßburg (Frankreich)

Dr. J. Suffert
Laboratoire de Pharmacologie Moléculaire
UPR au CNRS n° 421, Centre de Neurochimie
5, rue Blaise Pascal, F-67084 Straßburg Cedex (Frankreich)
Dr. R. Ziessel
Ecole Européenne des Hautes Etudes des
Industries Chimiques de Strasbourg
IPCMS/GMI, URM au CNRS n° 46
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Straßburg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. R. Z. dankt Prof. J. M. Lehn für seine Unterstützung.