

Zusammenfassung

Die Entwicklung von Acetylendithiolat (acdt) als kurzem, gerichtetem Brückenliganden hat in der Vergangenheit die Synthese und Charakterisierung einer Reihe verbrückter, heterobimetallischer Übergangsmetallkomplexe ermöglicht, wobei ein besonderer Fokus auf intermetallischer Kooperativität zwischen späten und frühen Übergangsmetallen innerhalb der Komplexe lag. In dieser Arbeit wurde unter Verwendung orthogonaler Schutzgruppen die Synthese eines neuen Wolfram-acdt Komplex entwickelt, der als Ausgangsverbindung für die systematische Darstellung neuer acdt-verbrückter Komplexe geeignet ist. Ausgehend von diesem monoanionischen Dithiolen-Analogen konnten neue, verbrückte Komplexe mit verschiedenen späten Übergangsmetallen dargestellt und charakterisiert werden. Dabei zeigte sich die elektronische und sterische Flexibilität des acdt-Liganden, welcher in den Verbindungen unter Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Chelatrinen koordiniert. Durch spektroskopische und elektrochemische Messungen konnte intermetallische Kooperativität über die acdt-Brücke für verschiedene Koordinationsmodi nachgewiesen werden. Außerdem wurde die gehemmte Rotation des Alkyls am Wolfram mittels temperaturabhängigen NMR-Messungen untersucht, wobei Unterschiede der ermittelten Rotationsbarrieren teils auf elektronische, teils auf sterische Effekte zurückgeführt werden konnten.

Summary

Over the last decades, acetylene dithiolate (acdt) has been shown to be a short, directional bridging ligand, especially useful for facilitating electronic cooperativity between early and late transition metals. This thesis focuses on the advancement of that chemistry by making a tungsten based acdt complex accessible that can serve as a building block for the synthesis of new heterobimetallic complexes. Using orthogonal protective groups, a tungsten-based acdt complex was synthesized and crystallographically characterized. By using it as a monoanionic analog to organic dithiolene ligands, a variety of new heterobimetallic compounds was obtained. Their molecular structure shows the electronic and steric flexibility of the acdt ligand, resulting in different bonding modes depending on the second metal. Through spectroscopic and electrochemical measurements, a significant cooperativity of metals across the acdt bridge was shown. The special electronic and steric properties of the coordinative bond between tungsten and the alkyne result in a hindered rotation. For a variety of new complexes, the rotational barrier was determined by variable temperature NMR experiments. Depending on the comparison, changes in the barrier were shown to result from steric or electronic properties, respectively.