

**Synthese und spektroskopische Untersuchung von
Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen mit tetradentaten Phosphin-
Liganden**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von
René-Hermann Römer
Kiel, 2011

Referent: Prof. Dr. Felix Tucek
Koreferent: PD Dr. Christian Näther
Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.2011
Zum Druck genehmigt: 03.02.2011

Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Für meine Schwester

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und spektroskopischen Untersuchung von Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen mit polydentaten Phosphin-Liganden und deren Eignung für die synthetische Stickstofffixierung.

Im ersten Abschnitt wird die Reaktivität von verschiedenen Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen des Typs $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}_2(\text{PMe}_3)_3]$ gegenüber Austauschreaktionen mit polydentaten Phosphin-Liganden (1,2-Bis(phenylphosphino)ethan (mppe) und 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan (prP_4)) untersucht.

Die Umsetzung des Liganden prP_4 mit dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ lieferte selektiv den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$, der spektroskopisch und kristallographisch untersucht wurde.

Der zweite Teil beschreibt die Darstellung der ersten Molybdän(0)- und Wolfram(0)-bis(distickstoff)komplexe mit einem P₄-Liganden. Durch eine elektrochemische Reduktion des Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ konnte selektiv der *trans*-Bis(distickstoff)komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\textit{meso-prP}_4)]$ dargestellt werden. Die direkte Umsetzung des prP_4 -Liganden mit MoCl_5 bzw. WCl_6 und Magnesiumspänen als Reduktionsmittel lieferte dagegen die *trans*- und *cis*-Bis(distickstoff)komplexe.

Basierend auf den Ergebnissen der ersten beiden Abschnitten wurden zwei tetradentate Phosphin-Liganden mit zwei terminalen PH-Funktionen dargestellt und spektroskopisch charakterisiert ($\text{prP}_4\text{H}_2 = 1,4,8,11$ -Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan und $\text{etP}_4\text{H}_2 = 1,5,8,12$ -Tetraphenyl-1,5,8,12-tetraphosphadodecan). Ausgehend von den P₄-Liganden prP_4H_2 und etP_4H_2 konnten zwei Mo(IV)-Oxo-P₄-Komplexe dargestellt werden. Vom Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$ konnte eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurde die Reaktivität von Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)-Disulfido-Komplexen gegenüber Austauschreaktionen mit den polydentaten Phosphin-Liganden mppe und prP_4 untersucht. Bei den Austauschreaktionen mit dem Liganden mppe wurden die gemischten Komplexe $[\text{M}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$ isoliert und charakterisiert. Bei den Reaktionen mit dem Liganden prP_4 konnten die Komplexe $[\text{M}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$ dargestellt werden. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$ konnte kristallographisch charakterisiert werden.

Abstract

This work is concerned with the synthesis and the spectroscopical analysis of molybdenum(IV)-oxo-complexes with polydentate phosphine ligands and their ability for nitrogen fixation.

The first section of this thesis deals with the reactivity of different molybdenum(IV)-oxo-complexes of the type $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}_2(\text{PMe}_3)_3]$ towards exchange reactions with polydentate phosphine ligands (1,2-Bis(phenylphosphino)ethane (mppe) and 1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphoshaundecane (prP_4)).

The reaction of the ligand prP_4 with $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ yielded selectively the complex *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$, which was characterized by x-ray analysis and spectroscopy.

The second part describes the synthesis of the first molybdenum(0)- and tungsten(0)-bis(dinitrogen) complexes with a P₄-ligand. The electrochemical reduction of the complex *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ yielded selectively the *trans*-bis(dinitrogen) complex *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$. Through a direct reduction of the prP_4 ligand with $\text{MoCl}_5/\text{WCl}_6$ and magnesium turnings, the *trans*- and *cis*-bis(nitrogen) complexes were obtained.

Based on the results of the first and second section two tetradentate phosphine ligands with terminal PH functions were synthesized and characterized (1,4,8,11,-tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecane (prP_4H_2) and 1,5,8,12,-tetraphenyl-1,5,8,12-tetraphosphadodecane (etP_4H_2)). These ligands prP_4H_2 and etP_4H_2 were used for the synthesis of two new Mo(IV)-oxo-P₄-complexes. The complex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$ was characterized by x-ray analysis and spectroscopy.

The last part of this work is focused on the reactivity of molybdenum(IV)- and tungsten(IV)-disulfido-complexes towards exchange reactions with polydentate phosphine ligands (mppe and prP_4). The reaction with the mppe ligand leads to the mixed complexes $[\text{M}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$. It could be shown that the reaction with the ligand prP_4 leads to the complexes $[\text{M}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$, from the Mo(IV)-compound was characterized by x-ray analysis and spectroscopy.

Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen mit tetradentaten Phosphin-Liganden.....	0
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1 Der Haber-Bosch Prozess.....	4
2.2 Biologische Stickstofffixierung.....	6
2.3 Der Aufbau der Nitrogenase.....	8
2.3.1 Das Fe-Protein.....	8
2.3.2 Das MoFe-Protein.....	9
2.3.3 Der Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase.....	10
2.4 Synthetische Stickstofffixierung.....	12
2.4.1 N ₂ -Komplexe.....	12
2.4.2 Bindung und Aktivierung von N ₂	13
2.4.3 Der Schrock-Zyklus.....	16
2.4.4 Der Chatt-Zyklus.....	18
2.4.5 Neue Konzepte.....	23
2.5 Tetradentate Phosphin-Liganden.....	24
2.5.1 Lineare P ₄ -Liganden.....	25
2.5.2 Radikalkatalysierte Addition.....	26
2.6 Synthese von cyclischen tetradentaten Phosphin-Liganden.....	28
2.6.1 Hochverdünnungsmethode.....	28
2.6.2 Templatsynthese.....	30
3 Die Phosphin-Liganden.....	32
3.1 Übersicht.....	32
3.2 Synthese der P ₄ -Liganden.....	35
3.2.1 ³¹ P-NMR-Spektrum des tet-1-Liganden.....	38
3.2.2 ³¹ P-NMR-Spektrum des prP ₄ -Liganden.....	40
3.3 Synthese des Liganden mppe.....	42
3.3.1 Synthese von <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (<i>meso/rac</i> -mppe)].....	43
3.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung.....	48
3.4 Synthesen.....	50
3.4.1 Synthese von 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan.....	50
3.4.2 Synthese von Ph(Li)P(CH ₂) ₂ P(Li)Ph* 4THF [Lippe].....	51

3.4.3	Synthese von $\text{Ph}(\text{Li})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Li})\text{Ph}^*$ 4THF (Lipp)	51
3.4.4	Synthese von prP_4	52
3.4.5	Synthese von tet-1	53
3.4.6	Synthese von 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan [mppe]	54
3.4.7	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{piperidin})_2]$	55
3.4.8	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$	55
4	Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin- Liganden	57
4.1	Mo(IV)-Oxo-Komplexe	57
4.2	Substitutionsreaktionen	58
4.2.1	dppe	59
4.2.2	mppe	61
4.3	Austausch des Chloro-Liganden	62
4.3.1	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ mit mppe	64
4.3.2	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit mppe	65
4.4	Einkristallstrukturanalyse	66
4.4.1	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$	66
4.4.2	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$	68
4.5	NMR-Spektroskopie	71
4.5.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie	71
4.5.2	^1H -NMR-Spektren	74
4.5.3	Schwingungsspektroskopie	75
4.6	Reaktion der Mo(IV)-Oxo-Komplexe	77
4.7	Verhalten der Komplexe in Lösung	80
4.7.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	80
4.7.2	Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum	83
4.8	Deuteriumaustausch	87
4.8.1	Schwingungsspektroskopie	94
4.9	Reaktion mit dmpe	95
4.10	Synthesen	98
4.10.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$	98
4.10.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	98
4.10.3	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{BPh}_4$	99
4.10.4	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$	99

4.10.5	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$	101
4.10.6	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_3]\text{I}$	101
5	Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden.....	103
5.1	Isomere bei Komplexen mit tetradentaten Liganden	103
5.2	Umsetzung mit dem prP_4 -Liganden.....	104
5.3	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$	105
5.3.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.....	108
5.4	Analyse der Reaktionsmischung	112
5.5	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]\text{BPh}_4$	119
5.5.1	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie.....	119
5.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchung	122
5.6.1	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$	122
5.6.2	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]\text{BPh}_4$	123
5.7	Synthesen	124
5.7.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]\text{BPh}_4$	124
5.7.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-I})]\text{BPh}_4$	125
6	Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit Phosphin-Liganden	126
6.1	Synthesestrategie.....	126
6.1.1	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	126
6.1.2	$[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	127
6.1.3	$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$	129
6.2	Schwingungsspektroskopie.....	131
6.2.1	IR- Spektren der $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{dppe})_2]\text{X}$ -Verbindungen.....	131
6.3	Synthese des Oxo-Fluoro-Komplexes mit dem prP_4 -Liganden	133
6.3.1	$[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$	134
6.3.2	$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$	136
6.4	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$	142
6.4.1	Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$	144
6.5	IR- und Raman-Spektroskopie	148
6.5.1	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$	148
6.5.2	IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{F})(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$	149
6.6	Synthesen	150
6.6.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$	150

6.6.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	150
6.6.3	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OMe})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	151
6.6.4	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OMe})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	151
6.6.5	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{F})(\text{dppe})]\text{BF}_4$	152
6.6.6	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OMe})(\text{prP}_4)]\text{I}$	153
6.6.7	Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{prP}_4)]\text{BF}_4$	154
7	Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP ₄ -Liganden.....	156
7.1	Natriumamalgam als Reduktionsmittel.....	156
7.2	Elektrochemische Reduktion.....	156
7.3	NMR-Spektroskopische Untersuchung.....	159
7.3.1	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektroskopie.....	159
7.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchung.....	161
7.4.1	IR- und Raman-Spektrum von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$	161
7.5	Protonierung.....	164
7.5.1	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektroskopie.....	164
7.5.2	IR-Spektroskopie.....	168
7.6	Direktsynthese von Mo(0)-/W(0)-Bis(distickstoff)komplexen.....	169
7.7	NMR-Spektroskopische Untersuchung.....	170
7.7.1	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$	170
7.7.2	$[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$	173
7.8	Kristallstruktur von <i>cis-α</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$	176
7.9	Schwingungsspektroskopische Untersuchung.....	181
7.9.1	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$	181
7.9.2	$[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$	183
7.10	Synthesen.....	184
7.10.1	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$	184
7.10.2	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$	185
7.10.3	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$	186
7.10.4	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$ / <i>cis</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$	187
7.10.5	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$ / <i>cis</i> - $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$	188
8	P ₄ -Liganden mit terminalen PH-Gruppen.....	189
8.1	Synthese der zyklischen P ₄ -Liganden.....	189
8.2	Synthese von P ₄ -Liganden mit zwei terminalen PH-Gruppen.....	193

8.3	Synthese der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit den P ₄ -Liganden.....	198
8.3.1	Reaktion von [Mo(O)I ₂ (PMe ₃) ₃] mit dem Liganden etP ₄ H ₂	198
8.3.2	Reaktion von [Mo(O)I ₂ (PMe ₃) ₂] mit dem Liganden prP ₄ H ₂	201
8.3.3	IR- und Raman-Spektroskopie.....	209
8.4	Einkristallstruktur von [Mo(O)I(prP ₄ H ₂)]I.....	210
8.5	Versuche der Zyklisierung.....	214
8.5.1	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektroskopie.....	215
8.6	Synthesen.....	217
8.6.1	Synthese von prP ₂ prCl ₂	217
8.6.2	Synthese von etPprCl ₂	218
8.6.3	Synthese von etP ₂ prP ₂ H ₂	219
8.6.4	Synthese von prP ₂ Cl ₂	220
8.6.5	Synthese von prP ₄ H ₂	221
8.6.6	Synthese von [Mo(O)I(prP ₄ H ₂)]I.....	222
8.6.7	Synthese von [Mo(O)I(etP ₄ H ₂)] ⁺	223
9	Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe mit prP ₄ und mppe.....	224
9.1	Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe.....	224
9.2	Synthese der Liganden.....	225
9.2.1	Eintopfsynthese.....	225
9.2.2	Substitution.....	225
9.3	Kristallstruktur von [Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)].....	227
9.4	NMR-Spektroskopie der Mo(IV)- und W(IV)-Disulfido-Komplexe mit dem Liganden prP ₄	230
9.4.1	[Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)].....	230
9.4.2	Vergleich der ³¹ P- ³¹ P-Kopplungskonstanten.....	233
9.4.3	[W(S) ₂ (prP ₄)].....	235
9.4.4	IR-Raman-Spektroskopie.....	239
9.5	NMR-Spektroskopie der Mo(IV)-und W(IV)-Disulfido-Komplexe mit dem Liganden mppe.....	241
9.5.1	[Mo(S) ₂ (mppe)(PMe ₃) ₂].....	241
9.5.2	Verhalten in Lösung.....	245
9.5.3	[W(S) ₂ (mppe)(PMe ₃) ₂].....	251
9.5.4	IR- und Raman-Spektrum.....	256

9.6	Synthesen	259
9.6.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$	259
9.6.1	Synthese von $[\text{W}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$	260
9.6.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$	261
9.6.3	Synthese von $[\text{W}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$	262
10	Zusammenfassung	263
11	Geräte und Methoden	267
11.1	Synthese und Probenvorbereitung	267
11.2	Schwingungsspektroskopie	267
11.3	NMR-Spektroskopie und Simulation.....	268
11.4	Kristallstrukturbestimmung	268

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Stickstoffverbindungen sind von zentraler Bedeutung für biologische und technische Prozesse. Der Großteil des Stickstoffes liegt allerdings als N_2 -Moleküle in einer für die meisten Lebewesen unzugänglichen Form vor. Die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen ist so fest, dass diese nur unter ganz speziellen Bedingungen gespalten und der Stickstoff somit nutzbar gemacht werden kann.

Die atmosphärische Stickstofffixierung führt durch die Energie, die bei Blitzentladungen zur Verfügung steht, zu einer Oxidation des Stickstoffs in der Atmosphäre zu Stickoxiden, die dann wiederum durch Reaktion mit Wasser zu Nitraten und Nitriten führt, welche den Lebewesen zugänglich sind.

Bei der industriellen Stickstofffixierung werden die Elemente Wasserstoff und Stickstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur zu Ammoniak umgesetzt. Auch diese Spaltung von Stickstoff benötigt sehr viel Energie und ist nur unter Verwendung eines Katalysators möglich, der die Dissoziationsenergie, des an seiner Oberfläche adsorbierten Stickstoffs herabsetzt.

Auch in der Natur ist die Spaltung der N-N-Dreifachbindung möglich. Es existieren eine Reihe von Bakterien, welche mittels des Enzyms Nitrogenase in der Lage sind, Stickstoff zu zwei Äquivalenten Ammoniak umzusetzen. Auch dieser Prozess benötigt große Mengen an Energie, die in Form von ATP zur Verfügung gestellt werden müssen. Als reaktives Zentrum der Nitrogenase hat der FeMoco eine zentrale Bedeutung für die biologische Stickstofffixierung. Die Struktur des FeMocos konnte zwar aufgeklärt werden, aber bis heute ist der genaue Ablauf der Protonierungs- und Reduktionsschritte nicht geklärt.

Hier setzt die vierte Art der Stickstofffixierung an: Die synthetische Stickstofffixierung beschäftigt sich mit der Synthese von Modellsystemen, die N_2 binden können. Nur diejenigen Systeme, die die Bindungsenergie der N-N-Bindung weit genug herabsetzen bieten die Möglichkeit durch Protonierung und Reduktion Ammoniak zu erzeugen. Neben den vielen bekannten Distickstoffkomplexen sind grundsätzlich zwei Systeme, die für die katalytische Reduktion geeignet sind, hervorzuheben. Zum einen die von Schrock *et al.* beschriebenen Mo(III)-Komplexe mit einem tetradentaten Triamidoamin-Liganden und zum anderen die von Chatt *et al.* entwickelten Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Phosphin-Komplexe. Durch Zugabe von Säure als

Protonenquelle und einem Reduktionsmittel sind die Schrock-Komplexe in der Lage N_2 zu NH_3 in bis zu sechs Zyklen umzusetzen. Das Metallzentrum durchläuft während der Reduktion die Oxidationsstufen von +3 bis +6. Die Vor- und Nachteile dieser Systeme liegen im Triamidoamin-Liganden begründet. Zum einen schirmt dieser sterisch sehr anspruchsvolle Ligand das Metallzentrum ab, wodurch Nebenreaktionen vermieden werden. Allerdings besitzt der Ligand durch die Amidfunktion eine starke Brønstedt-Basizität und wird somit unter den sauren Bedingungen protoniert. Diese Protonierung führt zu einer Zerstörung des Komplexes.

Die von Chatt etablierten oktaedrischen Mo(0)- und W(0)-Komplexe besitzen eine Tetraphosphin- oder Pentaphosphinumgebung. Diese Koordination ist mit einer Vielzahl von verschiedenen Phosphin-Coliganden realisiert worden. Diese Phosphin-Komplexe aktivieren den gebundenen Stickstoff ausreichend, sodass er durch die Zugabe einer Säure protonierbar ist. Pickett und Talarmin konnten unter elektrochemischen Bedingungen ausgehend von einem Wolframkomplex eine zyklische Reaktion von N_2 zu NH_3 erreichen. Die Phosphin-Komplexe unterliegen unter den sauren Bedingungen nicht dem Problem einer Ligandprotonierung. Allerdings bewirken eine Reihe von Nebenreaktionen zu einer irreversiblen Zerstörung der Komplexe. Ein entscheidender Vorteil der Chatt-Systeme ist, dass sich viele der einzelnen im Zyklus auftretenden Intermediate isolieren und somit charakterisieren lassen. Auf diese Weise ist es möglich, die einzelnen Reduktionsschritte sowie die N-N-Bindungsspaltung eingehend zu untersuchen und die erworbenen Erkenntnisse auf die Aufklärung der biologischen Stickstofffixierung zu übertragen.

Da in der Literatur bisher keine einkernigen Molybdän(0) und Wolfram(0)-Distickstoffkomplexe mit linearen oder zyklischen tetradentaten Phosphin-Liganden bekannt sind, wird im ersten Teil dieser Arbeit die Synthese von verschiedenen, polydentaten Liganden beschrieben. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit werden verschiedene Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe des Typs $[Mo(O)X_2(PMe_3)_3]$ ($X = Cl, I$) bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Austauschreaktionen mit den bidentaten Phosphin-Liganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan (mppe) untersucht. Hierbei wurde versucht durch die Koordination von zwei mppe-Liganden templatvermittelt einen zyklischen P4-Liganden aufzubauen.

Des Weiteren wurden Austauschreaktionen am Molybdän(IV)-Oxo-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit den linearen P₄-Liganden 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan (prP₄) und 1,1,4,7,10,10,-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphaundecan (tet-1) durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich der Oxo-Iodo-Komplex für die Austauschreaktionen mit dem P₄-Liganden prP₄ sehr gut eignet. So konnte selektiv der *trans*-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso}\text{-prP}_4)]^+$ erhalten werden. Ausgehend von dieser Verbindung wurden verschiedene Derivatisierungen durchgeführt. Hierbei wurde der Iodo-Ligand durch Methoxy-, Fluoro- oder Chloro-Liganden ersetzt. Die erhaltenen Komplexe wurden strukturell, kernresonanz- und schwingungsspektroskopisch untersucht.

Über eine Bulkelektrolyse konnte der Mo(IV)-Oxo-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso}\text{-prP}_4)]^+$ selektiv in den *trans*-Bis(distickstoff)komplex überführt werden. Über eine direkte Reduktion aus MoCl₆/WCl₅ mit Magnesiumspänen in Gegenwart des prP₄-Liganden konnten die *cis*- und *trans*-Bis(distickstoff)komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ erhalten werden. Die isolierten Produkte wurden auf ihre strukturellen, kernresonanz- und schwingungsspektroskopischen Eigenschaften untersucht.

Basierend auf den Ergebnissen wurden Versuche unternommen, durch die Koordination von verschiedenen P₄-Phosphin-Liganden, die zwei terminale P-H-Funktionen besitzen, komplexzentriert einen zyklischen P₄-Liganden aufzubauen. Hierzu wurde eine Synthesemethode zur Darstellung der P₄-Liganden prP₄H₂ (1,4,8,11,-Teraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) und etP₄H₂ (1,5,8,12,-Tetraphenyl-1,5,8,12-tetraphosphadodecan) erarbeitet. Des Weiteren wurde versucht diese Liganden an den Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex zu koordinieren. Die Verbindungen wurden strukturell, kernresonanz- und schwingungsspektroskopisch untersucht. Neben den Mo-Oxo-Komplexen wurden auch die Mo(IV)/W(IV)-disulfido-Komplexe des Typs $[\text{Mo}/\text{W}(\text{S})_2(\text{PMe}_3)_4]$ auf ihre Reaktivität gegenüber Austauschreaktionen mit den Phosphin-Liganden mppe und prP₄ untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Der Haber-Bosch Prozess

Die industrielle Darstellung von Ammoniak erfolgt heutzutage ausschließlich durch das Haber-Bosch-Verfahren. Hierbei wird Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff bei hohen Drücken und hoher Temperatur unter Nutzung eines Katalysator gewonnen.

Fritz Haber untersuchte die Reaktionsgleichgewichte von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak dadurch, dass er das Gasgemisch über heiße Metalloberflächen leitete^[1].



Da es sich bei der Umsetzung um eine exotherme Reaktion handelt, führen laut dem Prinzip von LeChatelier niedrige Temperaturen und hoher Druck zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite. Allerdings sind bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten so gering, dass faktisch kein Ammoniak entsteht. Haber entwickelte zusammen mit seinem Mitarbeiter Le Rossiganol 1908 den ersten Hochdruckreaktor mit einer Osmiumoberfläche als Katalysator. Allerdings war schnell absehbar, dass die Osmiumvorräte der Welt nicht ausreichen würden, daher mussten neue Möglichkeiten gefunden werden.

Die industrielle Umsetzung dieses neuen Verfahrens führte Carl Bosch für das Unternehmen BASF durch. Trotz Schwierigkeiten mit der ausreichenden Verfügbarkeit der Edukte und dem Aufbau einer stabilen Hochdruckanlage war es schon fünf Jahre nach dem ersten Reaktor in Labormaßstab möglich, die industrielle Produktion aufzunehmen. Zwischen 1909 und 1912 führte der Mitarbeiter A. Mittasch ca. 6500 Aktivitätsmessungen an rund 2500 Katalysatoren^[2] durch. Mit durchschlagendem Erfolg, denn der von ihm entwickelte promotierte Eisen-Katalysator wird bis heute fast unverändert eingesetzt. Der Katalysator besteht aus Magnetit, Fe_3O_4 . Diesem werden geringe Mengen von Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kaliumoxid (K_2O) und Calciumoxid (CaO) als sogenannte Promotoren (Reaktionsbeschleuniger) zugefügt. Die Reaktion liefert bei einer

Temperatur von ca. 500°C und einem Druck von 300 bar eine Ausbeute von 18% NH_3 . Das gebildete Ammoniak wird dem Prozess entzogen und die nicht umgesetzten Edukte werden dem Prozess erneut zugeführt. Der Katalysator S6-10 der BASF verfügt über Poren mit einem Durchmesser von wenigen Ångström und einer spezifischen Oberfläche von $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die katalytische Aktivität des Katalysators entsteht durch die Reduktion des Fe_3O_4 mit dem Wasserstoff zu elementarem Eisen. Neben der Reduktion des Eisens kommt es zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und zu einer Ausbildung von Poren mit einem Durchmesser von wenigen hundert Ångström. Mit Hilfe von Auger-Elektronenspektren konnte gezeigt werden, dass sich an der Oberfläche des Katalysators die zugeführten Promotoren anreichern. Das Aluminium- und Calciumoxid haben auf die Aktivität keinen direkten Einfluss, sie dienen als strukturelle Promotoren, stabilisieren die Oberfläche und verhindern das Zusammensintern der Eisenpartikel. Das Kaliumoxid dient als elektronischer Promoter der die katalytische Aktivität erhöht.

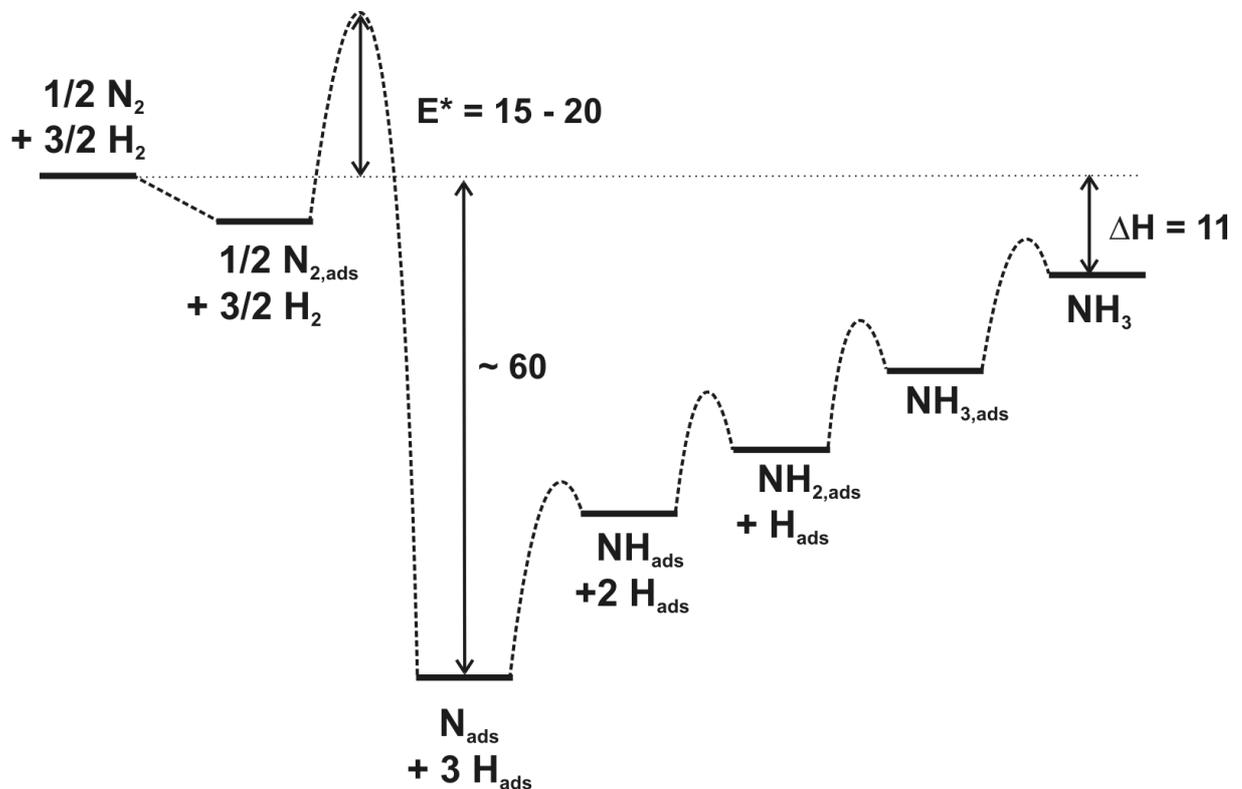


Abb. 2-1 Energieprofil der Ammoniaksynthese aus den Elementen nach Ertl.

Der Mechanismus der katalytischen Reduktion von Stickstoff mit Wasserstoff wurde von G. Ertl an Eisen-Einkristalloberflächen untersucht. G. Ertl wurde für diese und andere Arbeiten im Bereich der heterogenen Katalyse 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet^{[3] [4] [5]}. Aber nicht nur Modellsysteme wurden untersucht: Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersuchten Ertl und seine Mitarbeiter auch den kommerziell erhältlichen Katalysator S6-10 von BASF, der für das Haber-Bosch-Verfahren verwendet wird, und zeigten, dass die Hydrierung an atomarem Stickstoff stattfindet. Die dissoziative Stickstoffadsorption stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Abb. 2-1). Das zugesetzte Kaliumoxid, welches im aktivierten Zustand des Katalysators an die Oberfläche wandert, erhöht die Elektronendichte am Substrat und somit auch die Adsorptionsenergie, gleichzeitig wird die Aktivierungsenergie der Dissoziation herabgesetzt, was insgesamt zu einer Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung führt.

2.2 Biologische Stickstofffixierung

Die große physiologische Bedeutung des Stickstoffs in der Natur besteht in der Tatsache, dass er ein chemischer Baustein von vielen Biomolekülen, wie z. B. Aminosäuren, Nucleinsäuren und Pyrrolverbindungen, ist, zu denen das Chlorophyll, das Hämoglobin und die Cytochrome gehören. Obwohl unsere Atmosphäre zu 78% aus gasförmigem Stickstoff besteht, ist dieser für Pflanzen nicht direkt nutzbar. Stattdessen muss er in verwertbarer Form als Ammoniak (NH_3) oder als Nitrat (NO_3^-) über die Wurzel aus dem Boden zugeführt werden. Pflanzen sind nicht in der Lage das stabile N_2 -Molekül zu Ammoniak zu reduzieren, um so ihren Stickstoffbedarf zu decken. Es existieren jedoch Mikroorganismen, die in der Lage sind den elementaren Stickstoff zu binden und zu reduzieren. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Systeme der biologischen Stickstofffixierung. Zum einen existieren im Wasser lebende Organismen wie z. B. *Azotobacter vinelandii*, *Clostridium pasterianum* oder Cyanobakterien (Blualgen), die in der Lage sind Stickstoff zu binden. Zum zweiten System gehören symbiotisch lebenden Bakterien, die den molekularen Stickstoff aus der Luft binden können. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Symbiose zwischen

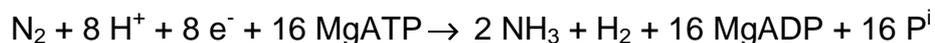
Leguminosen (z. B. Klee) und den stark wirtsspezifischen Knöllchenbakterien der Gattung *Rhizobium*.

Die Bakterien dringen zunächst in die Wurzelhaare der Pflanze ein. Von dort aus gelangen sie durch einen von der Pflanze ausgebildeten Infektionsschlauch, der ein weiteres Vordringen der Bakterien verhindert, ins kohlenhydratreiche Rindengewebe. Dort beginnen sie sich unter Ausbildung von Wurzelknöllchen zu vermehren. In diesen Knöllchen werden sie von der Pflanze mit Nährstoffen versorgt. Im Gegenzug stellen die Bakterien der Pflanze den fixierten Stickstoff zur Verfügung. Diese Symbioseform ist für die Landwirtschaft von erheblicher Bedeutung, da weniger Dünger für die Felder benötigt wird. In Ostasien wird z.B. die Symbiose zwischen dem Schwimmpflanz Azolla und dem Cyanobakterium *Anabaena* genutzt. Auf den Reisfeldern lässt man den Schwimmpflanz wuchern. Nach dem Absterben gelangt der von der *Anabaena* fixierte Stickstoff ins Wasser und dient als Düngung der Pflanzen.

Eine Schlüsselstellung der enzymatischen Stickstoffreduktion kommt der Nitrogenase zu. Dieses Enzym-System kann nur bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen arbeiten und hat an Luft eine Halbwertszeit von lediglich 10 Minuten. Für anaerob lebende Bakterien stellt diese Bedingung kein Problem dar. Bakterien, die unter aeroben Bedingungen leben, benötigen dagegen geeignete Schutzmechanismen, um die Nitrogenase vor irreversiblen Schäden zu bewahren. Beispielsweise sind physikalische Barrieren in Form von sauerstoffundurchlässigen Zellwänden zu finden. Die in Symbiose lebenden Bakterien regulieren die Sauerstoffkonzentration mit Hilfe des Enzyms Leghämoglobin, welches nur durch die Symbiose gebildet werden kann. Die Pflanze codiert die Proteinkomponente des Enzyms, der Porphyrinring wird im Bakteroid gebildet. Dieses eisenhaltige Enzym bindet verstärkt Sauerstoff und sichert somit die Sauerstoffversorgung der Bakteroiden. Gleichzeitig wird die Anhäufung von freien O_2 -Molekülen verhindert und die Nitrogenaseaktivität sichergestellt.

2.3 Der Aufbau der Nitrogenase

Mit Hilfe der modernen, molekularbiologischen Methoden der Identifizierung, Sequenzierung, Klonierung und Mutagenese der *nif*-Gene (nitrogen fixation genes), und den Einkristallstrukturdaten von *Azotobacter vinelandii* und *Closteridium pasterianum* ist die Untersuchung der Nitrogenase weit fortgeschritten^{[6] [7] [8] [9]}. Das Enzym besteht aus zwei voneinander getrennt isolierbaren Metalloproteinen, zum einen aus dem eisenhaltigen Protein (Fe-Protein) mit zwei Untereinheiten und zum anderen aus einem eisen- und molybdänhaltigen Protein (FeMo-Protein), welches aus vier Untereinheiten besteht. Das Enzym ist in der Lage, elementaren Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren^[10]:



Wie aus der Gleichung ersichtlich, ist auch die enzymatische Reduktion ein energieaufwendiger Prozess. Die benötigten Energieäquivalente in Form von 16 ATP werden den Bakterien von der Pflanze zur Verfügung gestellt. Diese Pflanzen zeigen zudem eine erhöhte Photosyntheseleistung, um den Energiebedarf zu decken.

2.3.1 Das Fe-Protein

Das Fe-Protein besitzt ein Molekulargewicht von ca. 60 kDa und ist aus zwei gleichen Untereinheiten aufgebaut, die über einen Fe_4S_4 -Cluster^[11] verbunden sind (Abb. 2-2). Jede der beiden Untereinheiten besteht aus jeweils neun α -Helices und acht β -Faltblatt-Strukturen, die über die Thiolatgruppen der Cysteine 132 und 97 mit dem Eisen-Schwefel-Cluster verbunden sind. Das Fe-Protein ist ein Elektronentransferprotein aus der Klasse der Ferredoxine und besitzt zwei ATP-Bindungsstellen (Walker-Motive). Der Fe_4S_4 -Cluster des Proteins durchläuft einen Ein-Elektronen-Redoxzyklus zwischen den Oxidationszuständen 2+, 1+ und 0^[12].

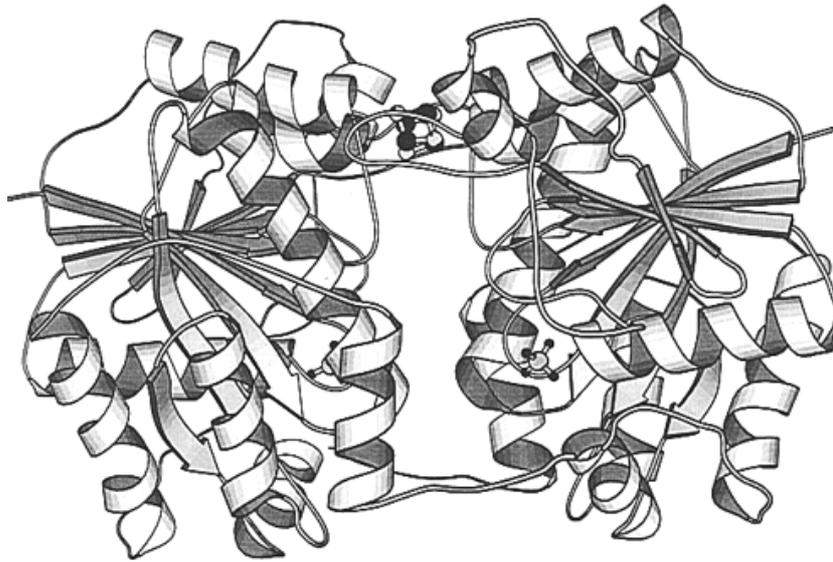


Abb. 2-2 Bändermodell des Fe-Protein.

2.3.2 Das MoFe-Protein

Das MoFe-Protein besitzt ein Molekulargewicht von 240 kDa. Es besteht aus zwei α - und zwei β -Untereinheiten, von denen jeweils eine α - und eine β -Einheit ein Dimer bilden. Der strukturelle Aufbau entspricht somit einem $(\alpha\beta)_2$ -Tetramer. In jedem Dimer befinden sich zwei unterschiedliche Metallcluster, der P-Cluster und der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco), deren Abstand in jeder Untereinheit 19 Å beträgt.

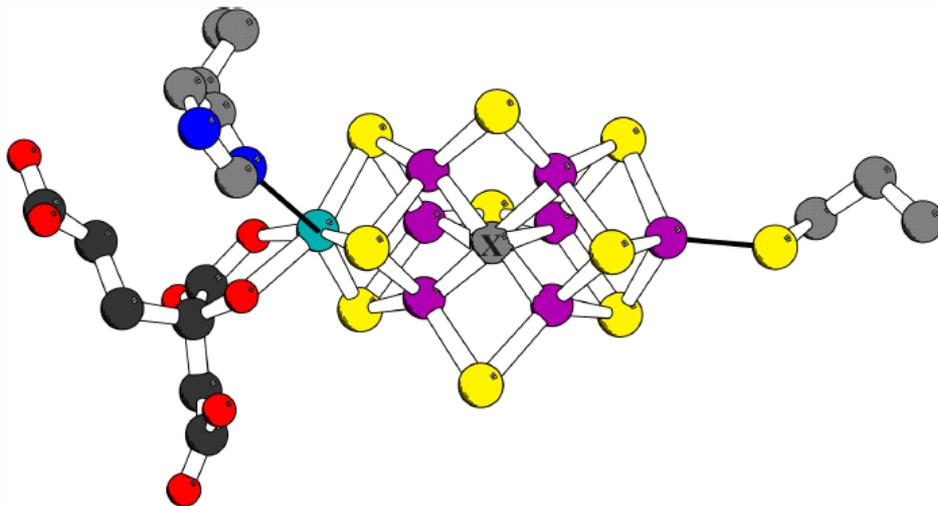


Abb. 2-3 Das MoFe-Protein.

Der P-Cluster, der aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen besteht, verbrückt jeweils eine α - und eine β -Untereinheit über drei Cysteinreste miteinander. Die Funktion des P-Clusters ist noch nicht gänzlich geklärt; vermutet wird, dass er eine Rolle im Elektronentransfer^{[13] [14] [15] [16]} zwischen Fe-Protein und FeMoco spielt. Abb. 2-3 zeigt den FeMo-Cofaktor. Dieser ist das reaktive Zentrum des Enzymsystems, welches elementaren Stickstoff binden und zu Ammoniak reduzieren kann. Der Cofaktor kann strukturell intakt aus dem Enzym extrahiert werden, verliert jedoch damit seine katalytische Aktivität. Anhand der Einkristallstrukturanalyse von *Azotobacter vinelandii* wurde gezeigt, dass der Cofaktor aus einem Molybdän-, sieben Eisen-, neun Schwefelatomen, einem zweizähligen an das Molybdän gebundenen Homocitrat und einem bisher nicht identifizierten zentralen Atom X besteht. Nach den Elektronendichtekarten kann es sich bei diesem Atom X um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handeln^{[10] [12] [17]}. Der Abstand von Eisen zu X beträgt 2.0 Å und entspricht einer plausiblen Fe-C-, Fe-O- oder Fe-N-Bindungslänge. Derzeit ist nicht geklärt, wie der Stickstoff an den FeMoco gebunden wird. Es gibt sowohl Hinweise, die für eine Bindung an das Eisenatom, als auch solche, die für eine Bindung an das Molybdänatom sprechen. Für die Bindung an Eisen wird eine „edge-on“ Koordination^{[18] [19]} über eine Fe₄-Seite und beim Molybdän eine „end-on“ Koordination angenommen^{[20] [21]}.

2.3.3 Der Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase

Der genaue Reaktionsmechanismus der Reduktion von N₂ zu NH₃ der Nitrogenase ist bisher nicht bekannt. Es wurden jedoch sowohl für die enzymatische Kinetik als auch für die Reaktion des Stickstoffs am FeMoco Mechanismen vorgeschlagen.

Der von Thorneley und Lowe vorgeschlagene Mechanismus der Nitrogenase setzt sich aus zwei Zyklen, dem Fe-P- und dem Mo-Fe-Zyklus, zusammen^[22]. Der Fe-P-Zyklus bezieht sich auf die Eielektronenübertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein. In Abb. 2-4 ist der Fe-P-Zyklus dargestellt. Dieser lässt sich in vier Teilschritte gliedern.

Im ersten Schritt bildet das vom Ferredoxin reduzierte Fe-Protein, welches zwei gebundene Moleküle MgATP trägt, einen Komplex mit dem MoFe-Protein. Im nächsten Schritt wird ein Elektron auf das MoFe-Protein übertragen, dabei werden die beiden ATP-Moleküle hydrolytisch gespalten. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird der Komplex aus Fe- und MoFe-Protein wieder gespalten.

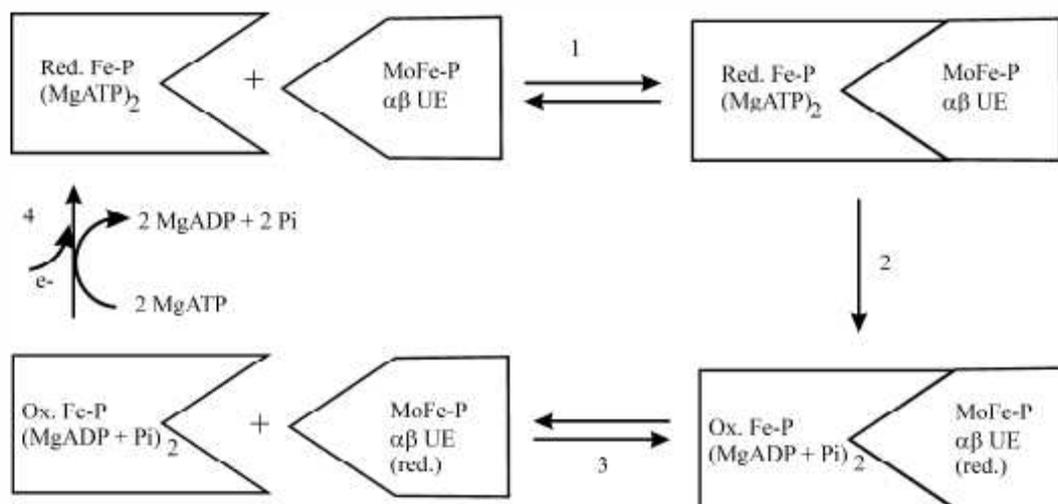


Abb. 2-4 Der Fe-P-Zyklus.

Im letzten Schritt wird das Fe-Protein reduziert und durch Austausch von ADP gegen ATP kann der Zyklus erneut durchlaufen werden. Da für die Reduktion eines Moleküls Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak und einem Molekül Wasserstoff insgesamt acht Elektronen benötigt werden, muss der Zyklus achtmal durchlaufen werden.

Der MoFe-Zyklus, dieser ist in Abb. 2-5 gezeigt, beschreibt die Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein. Die Kennzeichnung E steht für eine $\alpha\beta$ -Untereinheit, der Index für die Anzahl an übertragenen Elektronen. Der Zyklus beginnt mit einer drei- oder vierfachen Protonierung und Elektronenübertragung. Erst dann wird unter Wasserstoffabspaltung ein Molekül Stickstoff gebunden. Auf die Entstehung der Zwischenstufe E₄H₂N₂ kann durch die Abspaltung von Hydrazin bei einem pH-Wert von 0 und 14 geschlossen werden.

Nach Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak, kann ausgehend von der Nitrido-Stufe, durch weitere Protonierung und Elektronenübertragung über

intermediäre Imido-(NH^{2-})- und Amido-(NH_2^-)-Stufen, der Amminokomplex gebildet werden. Von diesem wird im Anschluss das zweite Äquivalent Ammoniak abgespalten.

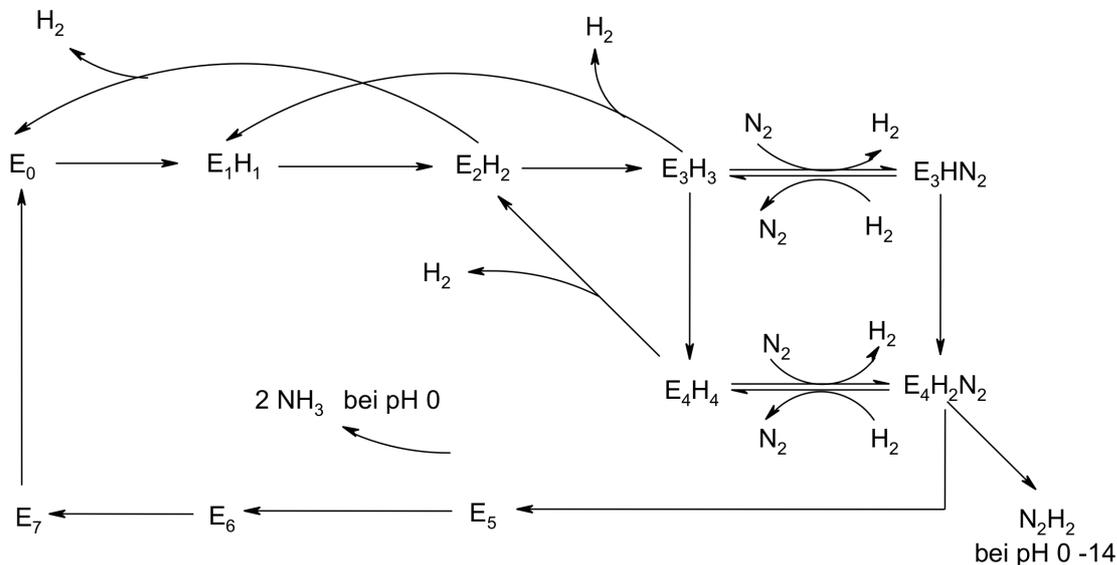


Abb. 2-5 Der MoFe-Zyklus.

Zur Klärung der Bindung und Protonierung des Stickstoffs am FeMoco wurden zahlreiche quantenchemische Rechnungen an verschiedenen Modellsystemen durchgeführt. Von besonderem Interesse ist hierbei die Fragestellung, an welchem Eisen- oder Molybdänatom im FeMoco das N_2 -Molekül gebunden ist und die Bindung gespalten wird^{[23] [24] [25]}.

2.4 Synthetische Stickstofffixierung

2.4.1 N_2 -Komplexe

Das Distickstoffmolekül ist grundsätzlich ein reaktionsträges Molekül und wird daher in der Chemie als Inertgas verwendet. Das N_2 -Molekül besitzt eine starke N-N-Dreifachbindung, eine hohe Ionisierungsenergie und einen negativen Wert für die Elektronenaffinität. Des Weiteren besitzt es einen positiven Wert für die Protonenaffinität, jedoch reicht die Basizität nicht aus, um das Molekül mit starken Säuren zu protonieren. Die isoelektrischen Moleküle Acetylen und Kohlenmonoxid besitzen eine noch höhere Dissoziationsenergie, jedoch weisen sie eine erhöhte Reaktivität auf. Der entscheidende Unterschied in der Reaktivität

liegt jedoch nicht in der Dissoziationsenergie der gesamten Dreifachbindung begründet, sondern in der Energie, die aufgewendet werden muss, um die erste Bindung zu brechen. Bei dem Stickstoffmolekül nimmt diese Energie den größten Anteil der gesamten Bindungsenergie in Anspruch. Der Grund hierfür ist die Abstoßung zwischen dem Elektronenpaar der π -Bindung und den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs.

2.4.2 Bindung und Aktivierung von N_2

Die ersten Carbonylkomplexe wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts erfolgreich dargestellt. Der erste Distickstoffkomplex wurde dagegen erst 1965 von *Allen* und *Senoff* entdeckt^[26]. Beim Versuch, aus $RuCl_3$ und Hydrazinhydrat Amminkomplexe zu synthetisieren, erhielten sie statt des erwarteten $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ -Ions den stabilen Komplex $[(NH_3)_5RuN_2]Cl$. Im Gegensatz zum CO-Ligand ist der N_2 -Ligand ein schwächerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor. In der Folgezeit wurde eine Vielzahl von Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexen publiziert. Die Bindung des N_2 -Liganden an das Übergangsmetall kann auf unterschiedliche Art erfolgen und ist sowohl abhängig vom Metallzentrum als auch von den Coliganden. Die bisher beobachteten Bindungsmöglichkeiten sind in Abb. 2-6 dargestellt.

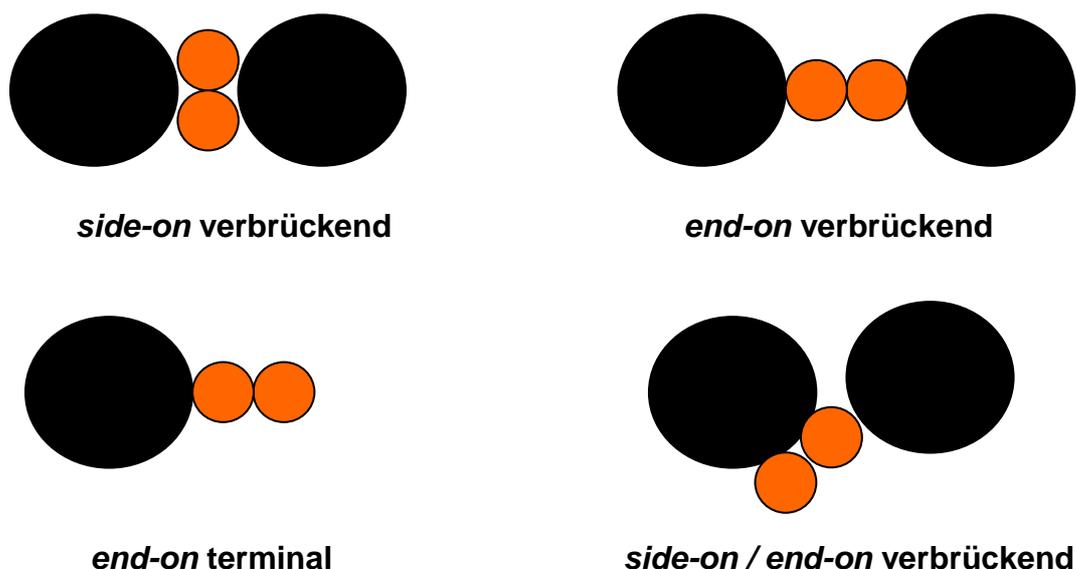


Abb. 2-6 Bindungsmöglichkeiten des N_2 -Liganden an das Übergangsmetall.

2 Grundlagen

Die Metall-Ligand-Bindung bewirkt eine Schwächung bzw. Aktivierung der N-N-Dreifachbindung. Der Grad dieser Aktivierung kann auf verschiedene Arten quantifiziert werden. Zum einen durch die quantenchemische Berechnung des Ladungstransfers vom Metallzentrum auf den N₂-Liganden und zum anderen auf experimentellem Weg durch die Bestimmung der Schwingungsfrequenz bzw. der Kraftkonstanten der N-N-Bindung und der N-N-Bindungslänge aus Einkristallstrukturdaten^[27]. Die Schwingungsfrequenz des freien Stickstoffmoleküls liegt bei 2331 cm⁻¹ und die N-N-Bindungslänge hat einen Wert von 1.097 Å^{[28] [29]}. Eine Aktivierung der N-N-Dreifachbindung äußert sich in einer Aufweitung des N-N-Bindungsabstandes und in einer Abnahme der Schwingungsfrequenz bzw. Kraftkonstanten. Eine solche Einteilung ist in Abb. 2-7 dargestellt.

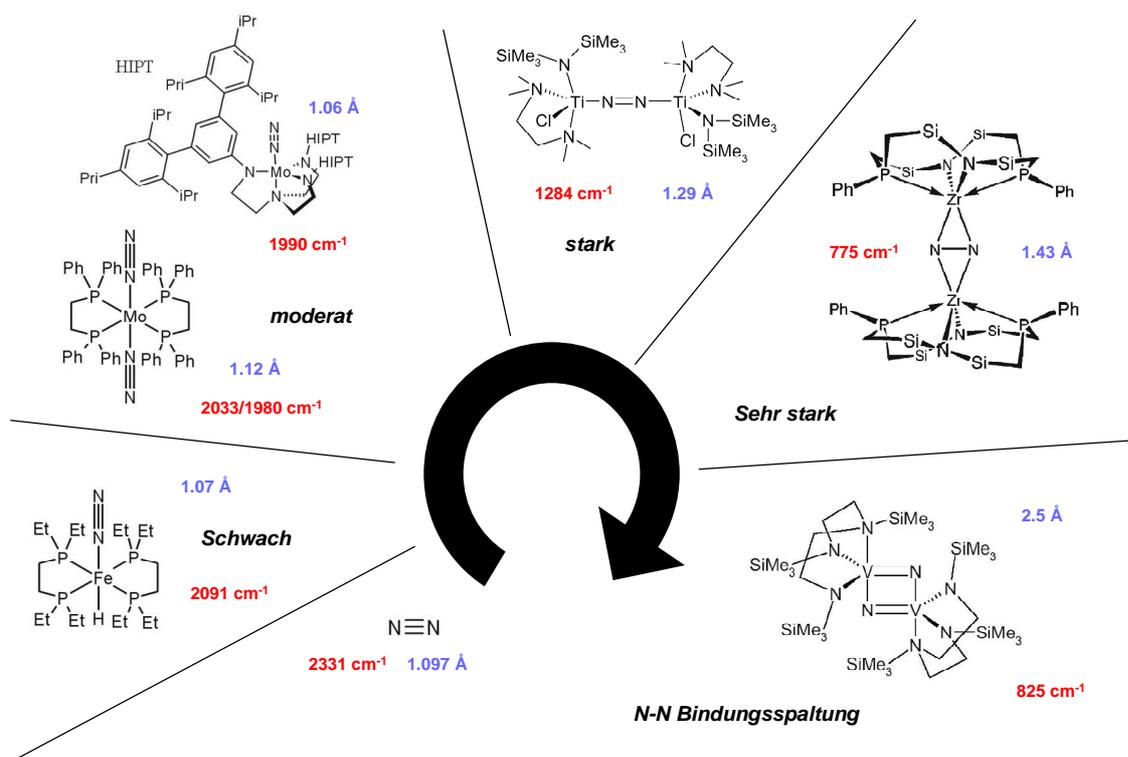


Abb. 2-7 Übersicht der unterschiedlichen Aktivierung von gebundenen N₂.

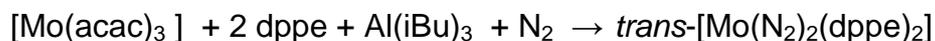
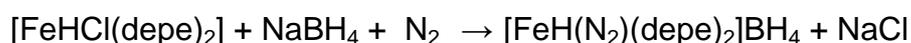
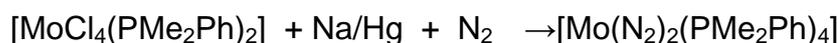
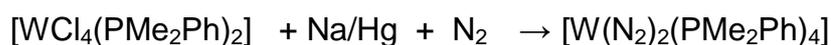
Bei den meisten Distickstoffkomplexen liegt eine schwache oder moderate Aktivierung der N-N-Dreifachbindung vor. Bei diesen Systemen ist die Bindung noch intakt und der Ligand ungeladen. Im Gegensatz zu den schwach aktivierten Komplexen ist die Bindung bei den moderaten Systemen soweit aufgeweitet, dass sie für Protonierungs- und Reduktionsreaktionen zugänglich ist. Bei einer

starken Aktivierung kommt es formal zu einer Übertragung von zwei Elektronen auf den Stickstoff. In Anlehnung an das HN=NH-Molekül spricht man von einem Diazenido-N₂²⁻-Liganden. Durch eine Übertragung von vier Elektronen entsteht der Hydrazido-N₂⁴⁻-Ligand. Hierbei handelt es sich um eine sehr starke Aktivierung, da hier nur noch eine N-N-Einfachbindung vorliegt. Bei der Extremform der Aktivierung kommt es zu einer Spaltung der N-N-Bindung unter Bildung von Bis- μ -Nitridokomplexen.

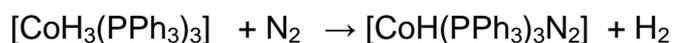
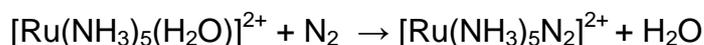
2.4.2.1 Darstellung von N₂-Komplexen

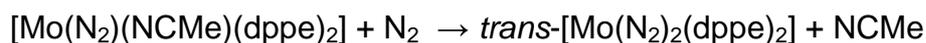
Für die Darstellung von N₂-Komplexen haben sich drei Methoden etabliert, die direkte Reaktion von N₂ mit einem Übergangsmetallkomplex, häufig unter stark reduzierenden Bedingungen; Umwandlung eines Metallkomplexes, dessen Liganden N-N-Bindungen enthalten; Aufbau einer N-N-Dreifachbindung durch Reaktion von Liganden wie NH₃ mit einem stickstoffhaltigen Reagenz wie HNO₂. Als geeignete Coliganden haben sich Chlorid-, Ammin-, Phosphin-, Hydrid- und Carbonyl-Liganden erwiesen. Die einzelnen Methoden werden im Folgenden kurz erläutert.

Bei der direkten Methode wird ein Metall-Komplex in Gegenwart von N₂ durch Metall, Metall-Amalgame, Hydride oder auf elektrochemischem Weg reduziert^[30]
[31] [32] [33] [34]

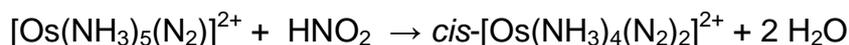
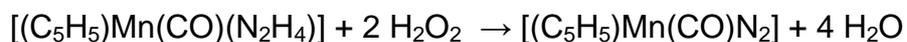


Neben der Reduktion kann der N₂ Ligand auch durch Substitution eingeführt werden. Diese Reaktionen verlaufen unter milden Bedingungen und sind häufig reversibel^{[35] [36]}.





Bei den Methoden 2 und 3 wird der N_2 -Ligand aus einem Liganden der eine N-N-Bindung enthält, z. B. durch Oxidation aufgebaut. Bei der Methode 3 wird ein Ammin-Komplex mit salpetriger Säure diazotiert^{[37] [38]}.



Nach der Entdeckung des ersten N_2 -Komplexes war die Erwartung groß, nun einen Weg gefunden zu haben, das N_2 -Molekül unter milden Bedingungen zu reduzieren. Es zeigte sich jedoch schnell, dass diese Erwartung nicht erfüllt werden konnte. Bei den ersten Versuchen einer Reduktion des Liganden wurde dieser zumeist abgespalten. Die Leichtigkeit der Abspaltung des Liganden nimmt mit der thermischen Instabilität des Komplexes zu. Die Stabilität der N_2 -Komplexe ist sehr unterschiedlich. Die meisten Systeme zeigen eine gewisse thermische und photochemische Stabilität, jedoch nur in Inertgasatmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluss. In Lösung wird zudem häufig auch eine Verdrängung des Liganden beobachtet. Besonders empfindlich sind diese Systeme gegen Oxidationsmittel. Sie werden daher häufig zur quantitativen N_2 -Bestimmung genutzt. Stabile N_2 -Komplexe können Austauschreaktionen eingehen, ohne den Distickstoff-Liganden zu verlieren. Beim Komplex $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{PMePh}_2)_4]$ können die vier monodentaten Phosphin-Liganden unter Erhalt des N_2 -Liganden durch zwei bidentate Liganden ersetzt werden^[39].

2.4.3 Der Schrock-Zyklus

Den ersten Übergangsmetall-Komplex, der unter Zugabe einer Säure und eines Reduktionsmittel unter wirklich katalytischen Bedingungen Stickstoff zu Ammoniak reduzieren kann, haben Yandulov und Schrock entwickelt. Die Bindung und Reduktion des N_2 -Liganden erfolgt an einem Mo(III)-Zentrum, das durch den HIPTN₃N-Ligand (Hexaisopropyl(terphenyl)triamidoamin) sterisch abgeschirmt ist (Abb. 2-8).

Mit der schwachen Säure Lutidinium- BAR^{F}_4 ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) als Protonenquelle und dem Reduktionsmittel Decamethylchromocen gelang es Yandulov und Schrock den gebundenen Stickstoff unter Normaldruck und Raumtemperatur zu Ammoniak zu reduzieren. Insgesamt wurden sechs Zyklen mit einer Gesamtausbeute von 65% erreicht ^{[40] [41] [42]}.

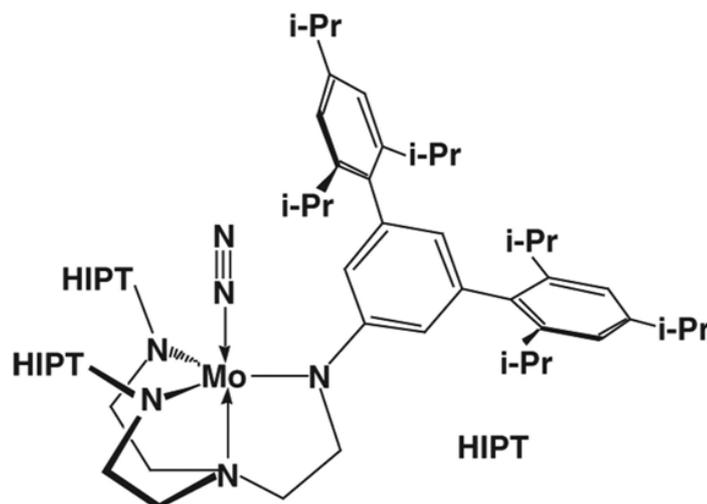


Abb. 2-8 Das Schrock-System mit dem Liganden HIPT.

Neben dem Distickstoffkomplex konnten die folgenden Intermediate isoliert und charakterisiert werden: der Diazenido-(MoNNH), der Hydrazido-(MoNNH_2)-, der Nitrido-(MoN)-, sowie der Amminkomplex (MoNH_3)⁺ und (MoNH_3). Als Nachteil des verwendeten Triamidoaminliganden ist die starke Brønsted-Basizität der Amidfunktion zu nennen. Diese führt unter den sauren Bedingungen zu einer Ligandprotonierung, welche zu einer Zersetzung des Komplexes führen kann.

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen ^[43] an einem vereinfachten Modell wurde ein detaillierter Verlauf des Katalysezyklus und das zugehörige Energieprofil ermittelt.

Die von Studt *et al.* berechneten Intermediate und das entsprechende Energieprofil sind in Abb. 2-9 zusammengefasst. Nach der Koordination des N_2 -Liganden an den Metallkomplex (2) folgt der Zyklus streng alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten. Hierbei stellt der erste Protonierungsschritt von (2-3) mit 21.1 kcal/mol die höchste Energiebarriere dar.

2 Grundlagen

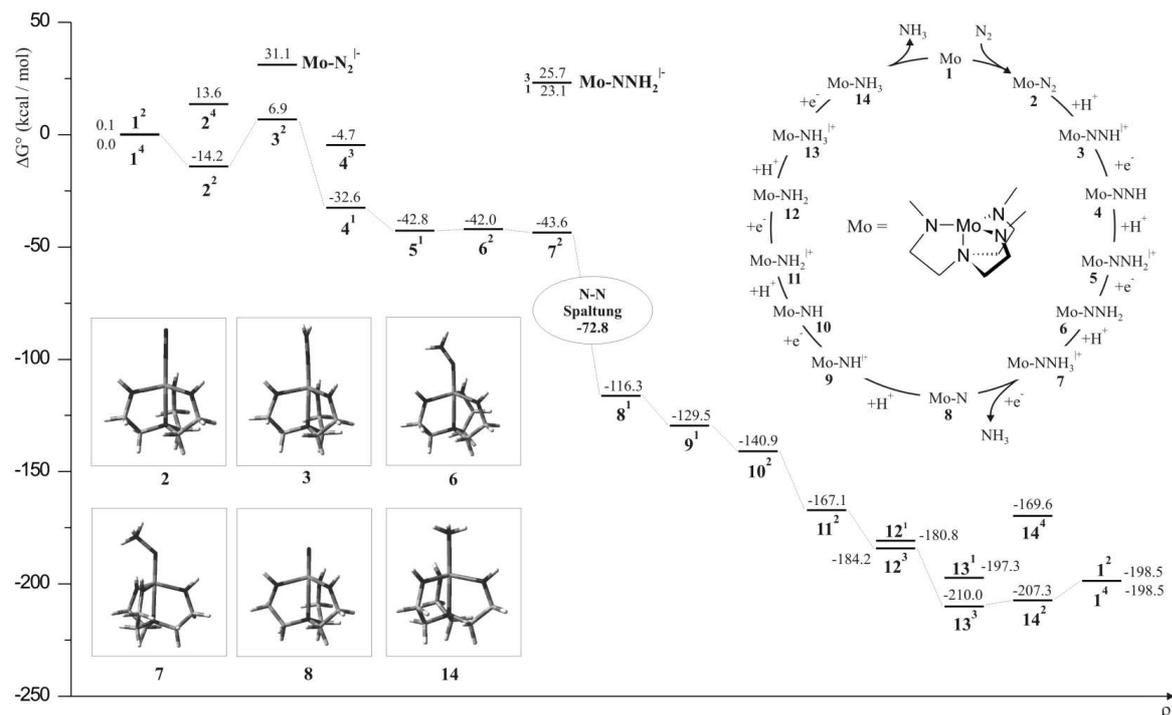


Abb. 2-9 Energieprofil des Schrock-Zyklus.

Die N-N-Bindungsspaltung (7-8) ist mit -72.7 kcal/mol der am stärksten exergonische Reaktionsschritt.

Das Schrock-System benötigt zur Erzeugung von Ammoniak unter Normalbedingungen einen Energieaufwand von $+186.2$ kcal pro mol N_2 . Dieser hohe Betrag ist aber mit dem biologischen Nitrogenase-System vergleichbar, welches 197.6 kcal mol $^{-1}$ für die Bereitstellung der Reduktionsäquivalente benötigt.

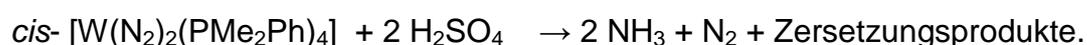
2.4.4 Der Chatt-Zyklus

Der Vorläufer des Schrock-Systems ist das Chatt-System, das auf Molybdän(0)- bzw. Wolfram(0)-Phosphinkomplexen basiert. Bei diesen Bis(distickstoff)-komplexen besitzt der koordinierte Stickstoff eine ausreichende Aktivierung, um von Säuren protoniert werden zu können^[44]. Bei der Protonierung der Bis(distickstoff)komplexe wird ein N_2 -Ligand durch das Anion der verwendeten Säure ausgetauscht. Die Einkristallstrukturanalyse des Komplexes $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ lieferte den Beweis, dass es sich um einen Hydrazidokomplex (NNH_2) handelt^[45]. Der N-N-Bindungsabstand beträgt 1.37 Å und entspricht einer partiellen Doppelbindung. Der Hydrazidokomplex kann durch

Zugabe einer Base, wie z. B. Triethylamin oder Kaliumcarbonat reversibel zum Diazenido(NNH)komplex deprotoniert werden^[46].

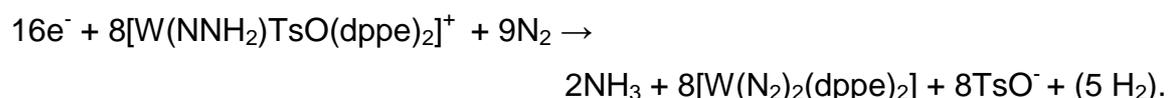
Bei Verwendung einer bestimmten Kombination von Bis(distickstoff)komplexen und Säure ($[W(N_2)_2(depe)_2]$ und $[Mo(N_2)_2(depe)_2]$ und HBF_4) kann auch eine dreifache Protonierung des N_2 -Liganden (Hydrazidium(NNH₃)komplex) erreicht werden^{[47] [48] [49]}.

Chatt *et al.* konnten außerdem zeigen, dass sich einer der koordinierten N_2 -Liganden des *cis*-Bis(distickstoff)komplexes mit vier Phosphin-Liganden durch Zugabe von Schwefelsäure in Methanol zu Ammoniak umwandeln lässt^[50].



Eine zyklische Umsetzung von N_2 zu NH_3 mit dem moderat aktivierten Komplex $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ konnten Pickett und Talarmin unter elektrochemischen Bedingungen erreichen^[51]. Hierzu wurde im ersten Schritt der N_2 -Komplex mit *p*-Toluolsulfonsäure in den Hydrazidokomplex umgewandelt.

Der erhaltene Komplex $[W(NNH_2)TsO(dppe)_2][TsO]$ wurde unter Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure in einer stickstoffgesättigten (1 atm), 0.2 M $[NBu_4][BF_4]$ THF-Lösung an einer Quecksilber-Pool-Elektrode bei einer Spannung von $E = -2.6$ V gegen Ferrocenium-Ferrocen elektrolysiert. Dabei konnten unter Rückgewinnung des Bis(distickstoff)-Komplexes $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ (85-95%) Ammoniak (22-24%) und Hydrazin (<1%) isoliert werden.



Mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass es nicht zur Bildung von freiem Wasserstoff kommt, daher wurden Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel in Betracht gezogen. Eine Wiederholung des Zyklus lieferte eine Gesamtausbeute von 0.75 Mol Ammoniak pro Mol NNH₂-Komplex.

Die einzelnen Protonierungs- und Reduktionsschritte des N_2 -Liganden und die daraus resultierenden Verbindungen werden im Chatt-Zyklus (Abb. 2-10) zusammengefasst.

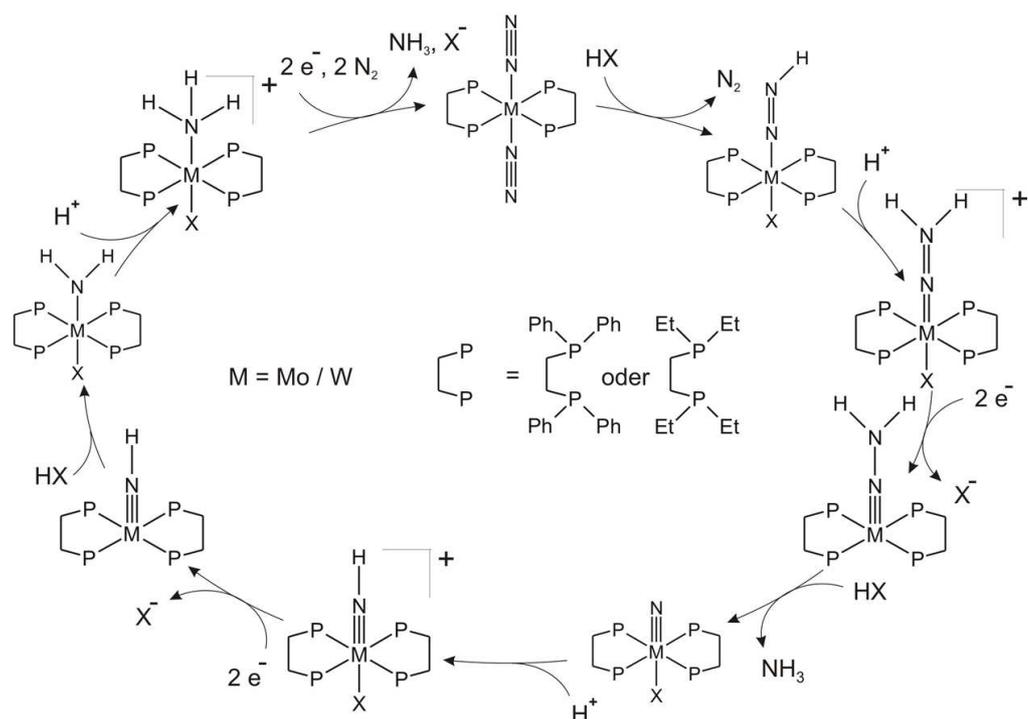


Abb. 2-10 Der Chatt-Zyklus.

Nach den ersten zwei Protonierungsreaktionen entsteht der Hydrazidokomplex. Durch eine zwei Elektronenreduktion wird schließlich die N-N-Bindungsordnung auf eins reduziert und eine Metall-N-Dreifachbindung ausgebildet. Bei Zugabe eines weiteren Protons wird die N-N-Bindung unter Abgabe des ersten Äquivalents NH_3 gespalten und es entsteht der Nitridokomplex.

Im zweiten Teil des Chatt-Zyklus werden die Mo(IV)- und W(IV)nitridokomplexe wieder in niedervalente Amminokomplexe überführt, die durch eine anschließende Reduktion das zweite Molekül Ammoniak gegen N_2 austauschen. Zahlreiche Intermediate des Chatt-Zyklus konnten dargestellt und sowohl spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert werden^{[52] [53] [54] [55]}. Der Mechanismus der N-N-Spaltung wurde anhand eines fünffach koordinierten Alkylhydrazidokomplexes ($[\text{M}(\text{NCC}_5\text{H}_{10})]$) theoretisch und kinetisch untersucht. Hierbei wurde berechnet, dass die N-N-Bindungsspaltung spontan und ohne Aktivierungsbarriere zum Nitrido- bzw. Imidokomplex verlaufen sollte^{[56] [57]}. Neuere kinetische Untersuchungen zur N-N-Bindungsspaltung an Mo-Alkylhydrazidokomplexen zeigen jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der Elementarschritte^[58].

Eine quantenchemische Untersuchung des vollständigen Chatt-Zyklus wurde von Stephan *et al.* durchgeführt^[59]. Hierbei wurden die einzelnen Reaktionsschritte zum einen für einen Mo(I)-Distickstoffkomplex mit zwei vereinfachten Diphosphin-Coliganden und einem Fluoro-Liganden in *trans*-Position untersucht. Zum anderen wurde ein Mo(I)-Distickstoffkomplex mit einer Pentaphosphin-koordination, die sich aus einem bi- und einen tridentaten Liganden zusammensetzt, untersucht. Als Protonenquellen dienten die von Schrock verwendete, schwächere Säure Lutidinium und als stärkere Säure protonierter Diethylether in Form von HBF₄-Etherat. Decamethylchromocen wurde in beiden Fällen als Einelektronenreduktionsmittel verwendet.

Im Gegensatz zum Schrock-System war die Gesamtausbeute an Ammoniak bei der Versuchsanordnung von Pickett und Talarmin geringer als die Menge des eingesetzten Metallkomplex-Katalysators, daher kann die Reaktion nicht als katalytisch angesehen werden. Ein direkter Vergleich der Systeme ist auf Grund der sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Die Systeme nach Chatt haben jedoch grundlegende Probleme, wie zum Beispiel die mangelnde Stabilität der Phosphin-Liganden in den Intermediaten höherer Oxidationsstufen.

Im Gegensatz zum Triamidoamin-Liganden schirmen die Diphosphin-Coliganden das Metallzentrum nicht so stark ab, wodurch die einzelnen Intermediate diverse Reaktionen untereinander eingehen können. Einige dieser Reaktionen sind in Abb. 2-11 zusammengefasst. Die dargestellten Kreuzreaktionen verhindern lediglich eine Isolierung der fünffachkoordinierten Intermediate und führen nicht zu einer Zerstörung des Katalysators.

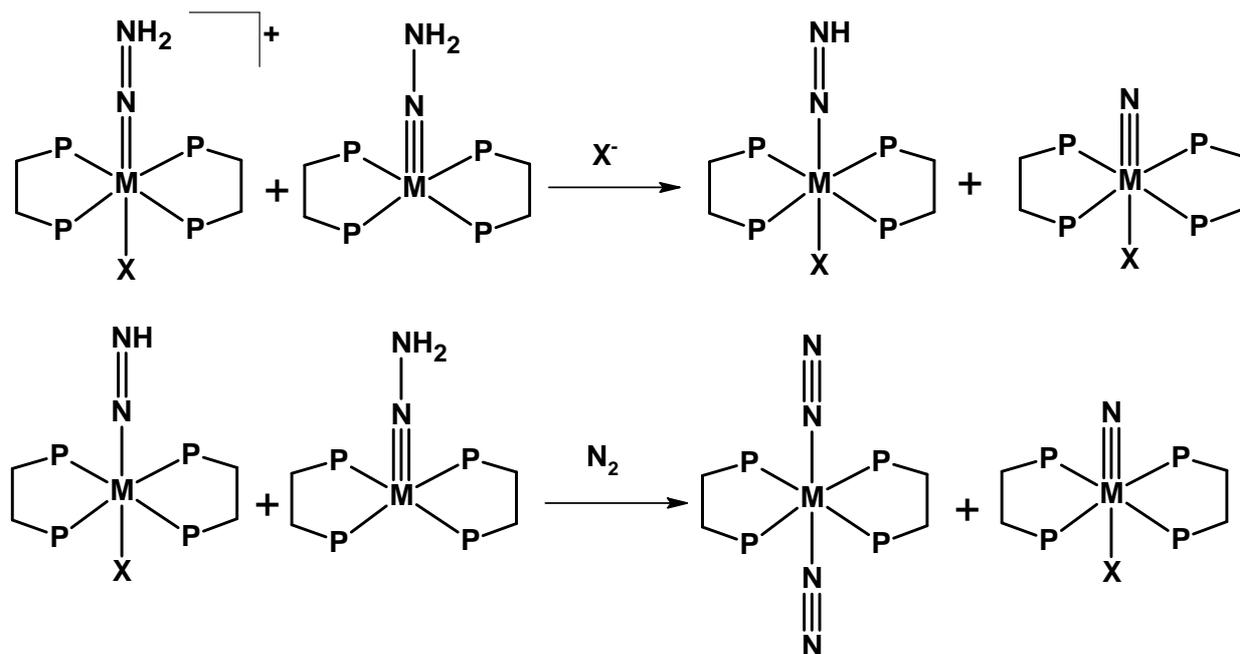


Abb. 2-11 Kreuzreaktionen zwischen den einzelnen Intermediaten.

Durch eine Disproportionierungsreaktion (Abb. 2-12) zweier Mo(I)-Distickstoffkomplexe mit dem Coliganden X der verwendeten Säure in *trans*-Stellung, entsteht neben dem Bis(distickstoff)komplex ein Mo(II)-Komplex. Dieser steht für weitere Reaktion des Katalysezykluses nicht zur Verfügung, somit werden 50% des Katalysators irreversibel zerstört.

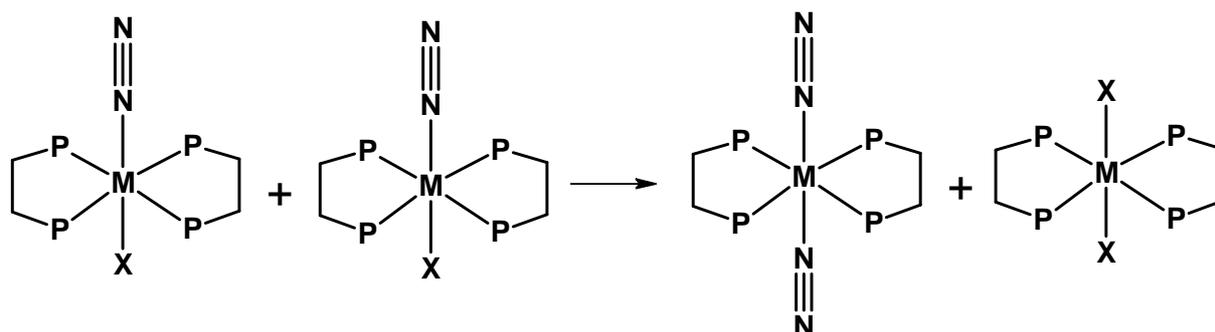


Abb. 2-12 Disproportionierungsreaktion.

2.4.5 Neue Konzepte

Aufgrund dieser Nebenreaktionen richten sich die synthetischen Bemühungen, daher zum einen auf die Synthese von Liganden-Systemen, die die einzelnen Intermediate stabilisieren und zum anderen auf die räumliche Trennung der katalytischen Intermediate durch die Fixierung auf Oberflächen, um die Kreuzreaktionen zu verhindern.

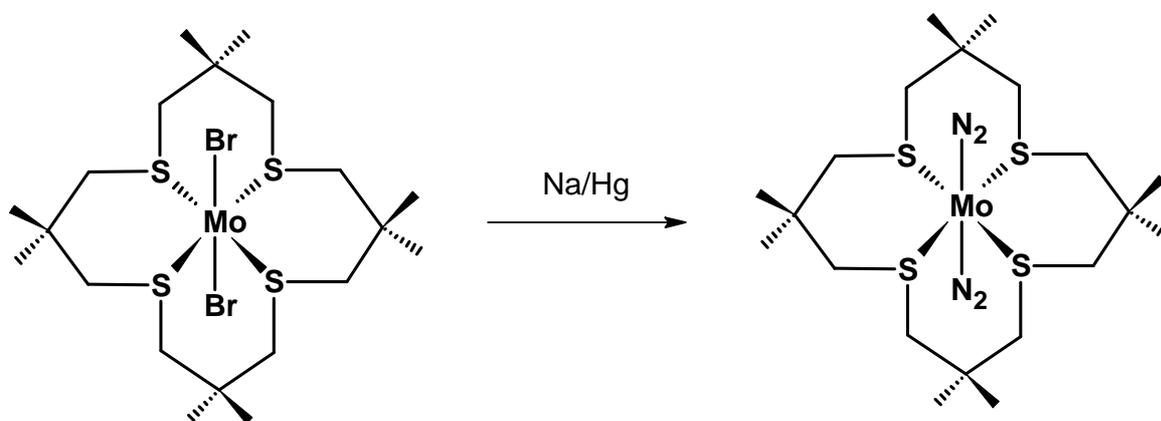
George *et al.* konnten einen dppe-analogen Phosphin-Liganden an Polystyrol befestigen und diesen in einer Ligandenaustauschreaktion mit dem Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ an das Molybdän koordinieren^[60]. Pickett *et al.* konnten einen *trans*-Nitrilkomplex $[\text{Mo}/\text{W}(\text{N}_2)(\text{CNPr})(\text{dppe})_2]$ durch Silylisierung der Nitrilseitenkette an einer Zinnoxidoberfläche befestigen^[61]. Eine elektrochemische Umsetzung scheiterte jedoch durch den Verlust des Nitril-Liganden.

Eine weitere Möglichkeit, um eine Stabilisierung der Komplexe zu erreichen, ist die Absättigung der zum Distickstoff *trans*-ständigen Koordinationsstelle durch eine fünfte Phosphin-Einheit. Hierzu gehören die Komplex-Systeme des Typs $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ von George *et al.*^{[62][63]}. Bei diesen Komplexen wird die Pentaphosphinumgebung durch die Koordination eines zwei- und eines dreizähligen Liganden erreicht. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden von Stephan *et al.* und Klatt *et al.* eingehend untersucht^{[64] [65]}. Hierbei zeigte sich, dass durch die π -Rückbindung des *trans*-ständigen Phosphins, die Elektronendichte am Metallzentrum verringert wird und somit eine verminderte Aktivierung des N_2 -Liganden bewirkt wird. Um die geringere Aktivierung auszugleichen, bietet sich eine Koordinationssphäre an, in der an Stelle des Phosphoratoms ein Stickstoffatom eingebaut ist. Ein entsprechendes P2NP2-Liganden-System wurde von Stephan *et al.* entwickelt^[66]. Bei der Komplexbildung wurden jedoch nicht die gewünschten Distickstoffkomplexe sondern die Bis(distickstoff)komplexe erhalten.

2.5 Tetradentate Phosphin-Liganden

Eine Stabilisierung der Phosphin-Liganden in den Intermediaten höherer Oxidationsstufen kann durch die Koordination eines offenkettigen oder zyklischen tetradentaten Phosphin-Liganden erreicht werden. Die entsprechenden Liganden-Systeme sind in der Literatur zwar beschrieben, jedoch keine entsprechenden Mo(0)- bzw. W(0)-Bis(distickstoff)komplexe.

Yoshida *et al.* konnten den ersten Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex *trans*-[Mo(N₂)₂Me₈[16]aneS₄] mit einem zyklischen S₄-Liganden (Ab. 2-13) ausgehend von *trans*-[MoBr₂Me₈[16]aneS₄] (Me₈[16]aneS₄= 3,3,7,7,11,11,15,15-octamethyl-1,5,9,13-tetrathiocyclohexadecan) darstellen^{[67] [68]}.



Ab. 2-13. Darstellung des Komplexes [Mo(N₂)₂Me₈[16]aneS₄] nach Yoshida.

Die symmetrische und asymmetrische N-N-Streckschwingung liegen bei 1935 cm⁻¹ und 1850 cm⁻¹. Die N-N-Bindungsabstände haben einen Wert von 1.108 Å und 1.105 Å. Der Thiokronenether-Ligand ist ein stärkerer p_π-Elektronendonator als die entsprechenden Phosphin-Liganden, wodurch eine bessere d_π(Mo)-p_π^{*}(N₂)-Rückbindung resultiert. Die Schwierigkeit offenkettige Liganden-Systeme für die Stickstofffixierung nutzbar zu machen, besteht darin eine geeignete Mo/W-Vorstufe zu finden, an die der Ligand in der entsprechenden Geometrie binden kann, ohne mehrkernige Komplexe zu bilden.

Der Aufbau von makrozyklischen P₄-Liganden erfolgt zumeist templatvermittelt an verschiedenen Übergangsmetallen wie Palladium, Kupfer, Nickel und Eisen. Die anschließende Demetallierung erweist sich jedoch oft als schwierig. Die templatfreie Darstellung der zyklischen P₄-Liganden erfolgt durch die

Verwendung der Hochverdünnungsmethode, um die Bildung von Polymeren zu minimieren. Hierbei werden die Liganden jedoch nur in geringen Ausbeuten erhalten.

2.5.1 Lineare P4-Liganden

Bei der Darstellung von polydentaten Phosphin-Liganden werden die einzelnen Phosphin-Einheiten über eine Kohlenstoffbindung miteinander verknüpft. Im Folgenden werden mehrere Methoden zum Aufbau diese Bindungen vorgestellt.

2.5.1.1 Direkte Methode (Nucleophiler Angriff)

Der zweizählige Ligand 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan dppe besitzt als Grundgerüst eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Einheit, welche die zwei Phosphin-Einheiten miteinander verbindet. Ein Weg um diese Brücke einzuführen ist die direkte Kopplung. Hierbei wird ein Dihalogenalkan mit zwei Äquivalenten eines Alkalimetall-Phosphids, welches als Nucleophil reagiert, umgesetzt. Im Falle des dppe's erfolgt die Darstellung aus der Umsetzung von 1,2-Dichlorethan mit zwei Äquivalenten Lithium-Diphenylphosphid. Diese Kopplung wurde von *Chatt et al.*^[69] und *Issleib et al.*^[70] beschrieben. *Grim et al.* konnten zeigen, dass die Reaktion auch mit Grignard-Verbindungen durchgeführt werden kann. Nach dieser Methode konnte ein Vielzahl von bidentaten Liganden synthetisiert werden^[71].

2.5.1.2 Basenkatalysierte Addition

Die Anwendung der direkten Methode erwies sich jedoch für den Aufbau von strukturell komplexeren tri- und tetradentaten Phosphin-Liganden als schwierig. Oft wurde die Darstellung durch die erschwerte synthetische Zugänglichkeit der entsprechenden Halogenvorstufen limitiert^[72]. Des Weiteren war die eine Umsetzung des Halogenalkans mit dem Phosphid nicht vollständig, und es wurde eine intramolekulare Reaktion oder eine Quartärniserung am Phosphoratom beobachtet.

Eine Vielzahl von neuen polydentaten Liganden wurde durch die von King *et al.* entwickelte basenkatalysierte Addition einer PH-Bindung an eine Kohlenstoffdoppelbindung zugänglich^[73].

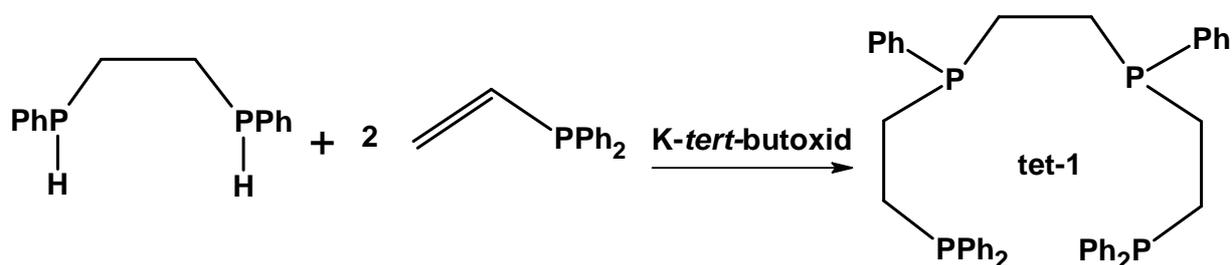


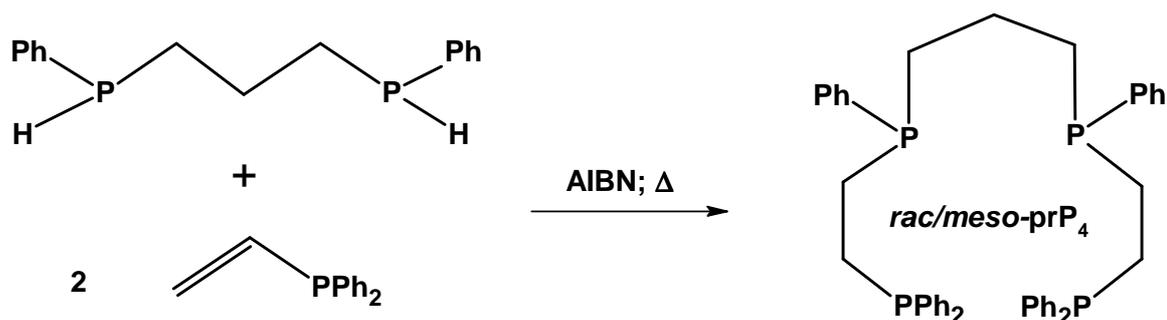
Abb. 2-14 Basenkatalysierte Synthese von tet-1.

Für die Synthese des in Abb. 2-14 dargestellten tetradentaten Liganden 1,1,4,7,10,10,-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan (tet-1) dient als Additionspartner das 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan (mppe), welches mit zwei Äquivalenten Diphenylvinylphosphin und Kalium-*tert*-butoxid als Base umgesetzt wird. Der tet-1-Ligand besitzt zwei chirale Phosphoratome und besteht aus dem *meso*- und *rac*-Isomer. Dieses lassen sich nach Morris *et al.* durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen^[74].

Die basenkatalysierte Additionsmethode ist jedoch durch die Verwendung von Vinylphosphinen als Additionspartner eingeschränkt. Des Weiteren können hierbei die Donoratome ausschließlich über eine Ethylenbrücke miteinander verknüpft werden.

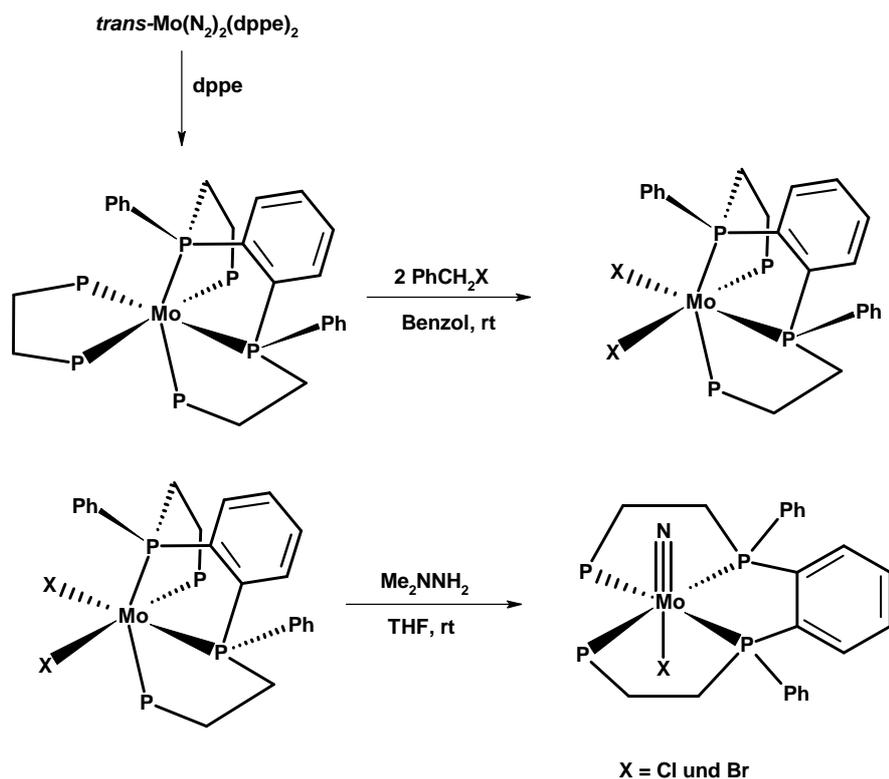
2.5.2 Radikalkatalysierte Addition

Eine weitere Synthesemethode wurde von DuBois *et al.* vorgestellt^[75]. Hierbei erfolgt die Verknüpfung der P-C-Bindung radikalvermittelt, durch die Addition einer P-H-Bindung mit Hilfe von AIBN an eine Kohlenstoffdoppelbindung. Der in Abb. 2-15 dargestellte P₄-Ligand 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphoshaundecan (prP₄), wurde erstmals von DuBois über die radikalkatalysierte Addition von 1,3-Bis(phenylphosphino)propan an Diphenylvinylphosphin unter Zugabe von AIBN erhalten.

Abb. 2-15 Radikalkatalysierte Synthese von prP₄.

Durch die Variation der Donoratome bei der Vinylkomponente lassen sich, daher die Donoratome über eine $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 2$) Brücke miteinander verknüpfen. Durch die Kombination der drei beschriebenen Methoden sind auch Additionen an Allyl-Phosphorverbindungen möglich.

Mizobe *et al.* konnten durch die Reaktion des *trans*-Bis(distickstoff)komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] mit dem Liganden dppe einen Molybdän(0)-Komplex [Mo(κ^4 -P4)(dppe)] mit einem linearen tetradentaten Phosphin-Liganden darstellen^{[76] [77]}. Der Ligand entsteht durch eine metallvermittelte Kondensation von zwei dppe-Liganden unter Abspaltung von Benzol und N₂ (Abb. 2-16). Die Reaktion liefert stereoselektiv den Liganden in der *meso*-Konfiguration. Eine Isolierung des Liganden wurde bisher nicht beschrieben. Der dppe-Coligand kann durch Reaktion mit PhCH₂X (X= Cl oder Br) gegen Halogenide unter Erhalt der Mo(II)-Komplexe [MoX₂(κ^4 -P4)] ausgetauscht werden^[78]. Eine anschließende Reaktion mit Dimethylhydrazin liefert die Mo(IV)-Nitridokomplexe [MoN(κ^4 -P4)X], welche durch Protonierung mit HBF₄ in die Imidokomplexe überführt werden können^[79]. Ein entsprechender Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex konnte bis heute nicht hergestellt werden.

Abb. 2-16 Syntheschema nach Mizobe *et al.*

2.6 Synthese von cyclischen tetradentaten Phosphin-Liganden

2.6.1 Hochverdünnungsmethode

Der erste tetradentate zyklische Phosphin-Ligand wurde von Kyba *et al.* nach der Hochverdünnungsmethode synthetisiert^[80]. Bei dieser Mehrstufensynthese wird im ersten Schritt ein Diphosphin mit zwei terminalen PH-Bindungen durch Zugabe von *n*-BuLi in das nucleophile Dilithium-Diphosphid überführt. Durch die anschließende Umsetzung mit einem Dihalogenalkan entsteht aus dem Diphosphid ein alkyliertes Dihalogenphosphin (Abb. 2-17). Der Ringschluss erfolgt durch die Umsetzung des Dihalogenphosphins mit einem weiteren Dilithium-Diphosphid. Auch in diesem Fall wird die Reaktion unter Hochverdünnung und hohen Temperaturen durchgeführt, um die Bildung von Polymeren zu verhindern.

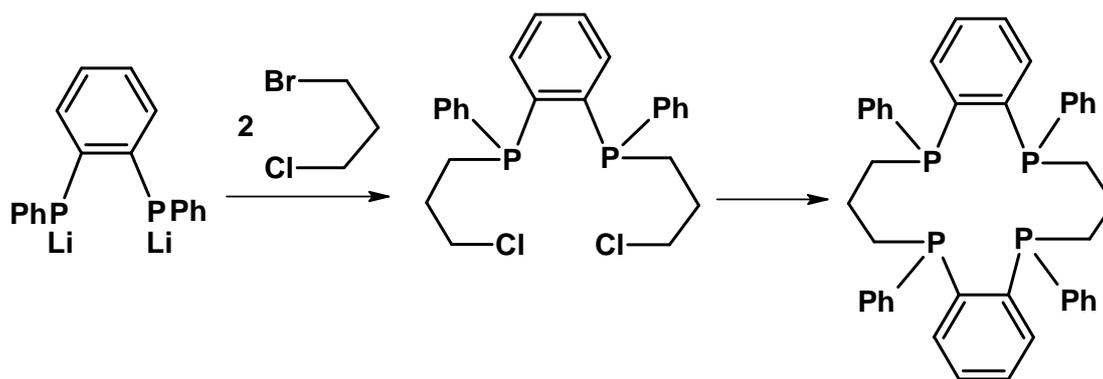
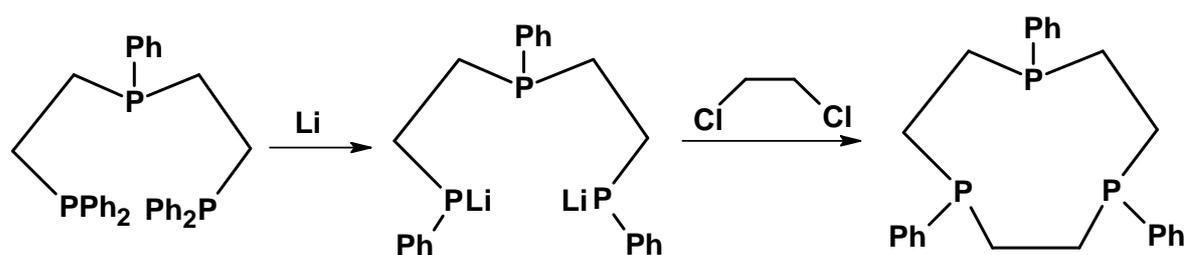


Abb. 2-17 Synthese nach Kyba.

Kyba *et al.* konnten nach dieser Methode durch die Variation der Donoratome und der Kettenlänge sowohl Makrozyklen unterschiedlicher Ringgröße als auch Makrozyklen mit unterschiedlichen Donoratomen darstellen.

Die erste templatfreie Synthese eines makrozyklischen tridentaten Phosphin-Liganden wurde von Helm *et al.* beschrieben. Im ersten Schritt wird Bis(2-phenylphosphinoethyl)phenylphosphin mit elementarem Lithium zum Dilithium-Bis(diphenylphosphidoethyl)phenylphosphin^[81] umgesetzt. Der Ringschluss zum Triphosphazyklononan erfolgt mit 1,2-Dichlorethan (Abb. 2-18). Auch in diesem Fall wird die Reaktion unter Hochverdünnung und hohen Temperaturen durchgeführt, um die Bildung von Polymeren zu verhindern^[82].

Abb. 2-18 Synthese des Triphosphazyklononan nach Helm *et al.*

2.6.2 Templatsynthese

Bei der Templatsynthese erfolgt die katalysierte Addition der PH-Bindung an die Kohlenstoffdoppelbindung, die zum Ringschluss führt, vermittelt durch die Koordination der einzelnen Phosphin-Liganden an ein Übergangsmetallion.

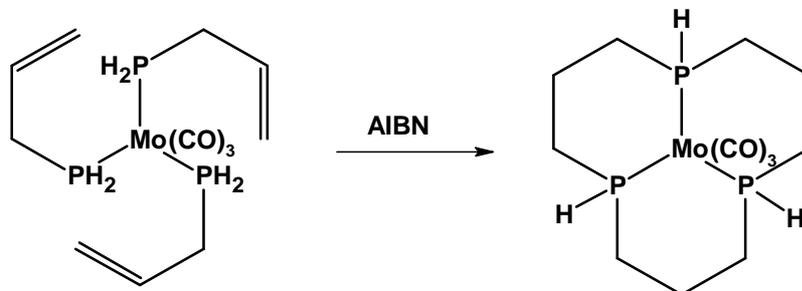


Abb. 2-19 Templatvermittelte Zyklisierung.

Norman *et al.* konnten einen makrozyklischen P3-Liganden an einem Molybdän-tricarbonylkomplex aufbauen^[83]. Hierbei wird die P-H-Bindung des einen Phosphins radikalvermittelt an die Allyldoppelbindung eines zweiten Phosphins addiert und somit der zyklische P3-Ligand erhalten (Abb. 2-19).

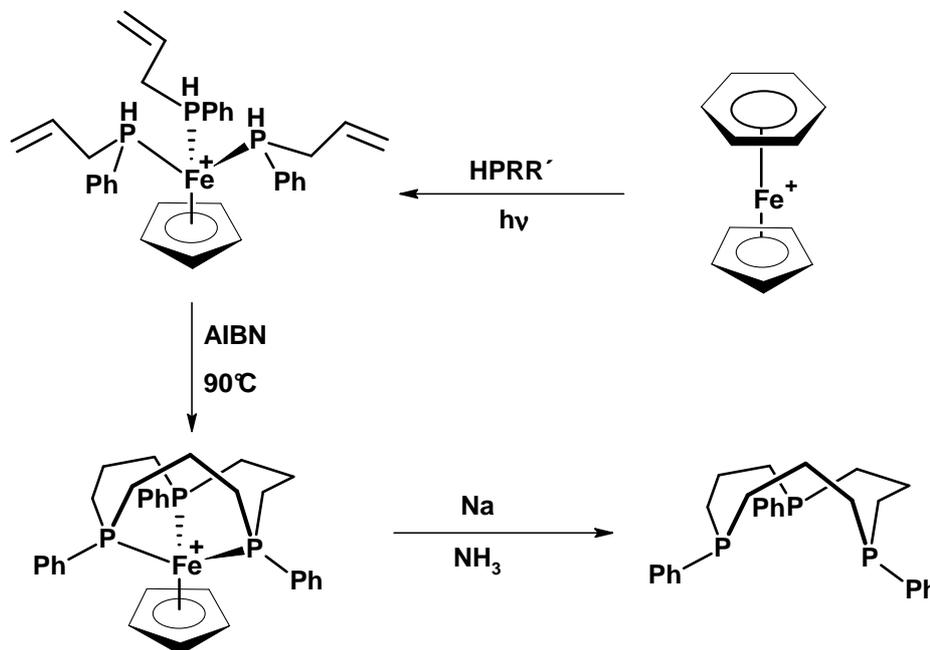


Abb. 2-20 Templatsynthese nach Edwards.

Der tridentate Phosphin-Ligand Triphosphazyklododecan konnte von Edwards durch die radikalvermittelte Addition einer PH-Bindung an die Allyldoppelbindung

dargestellt werden. Bei der Reaktion (Abb. 2-20) wurde ein Eisen-Cyclopentadien-Templatkomplex^{[84] [85]} verwendet. Die Demetallierung erfolgte durch die Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Des Weiteren konnte von DelDonno *et al.* und Stelzer *et al.* gezeigt werden, dass koordinierte Phosphin-Liganden mit einer P-H-Bindung unter Zugabe einer Base und einem Halogenalkan alkyliert werden können^{[86][87]}. Bei der Reaktion wird das Phosphin durch die Base deprotoniert und in das Phosphid überführt. Das nucleophile Phosphid wird durch das Halogenalkan alkyliert. Diese Reaktion wurde für die Synthese von zyklischen P4-Liganden nutzbar gemacht (Abb. 2-21). Solche Templatsynthesen sind mit Nickel-, Palladium- und Kupfer-Phosphin-Komplexen beschrieben worden.

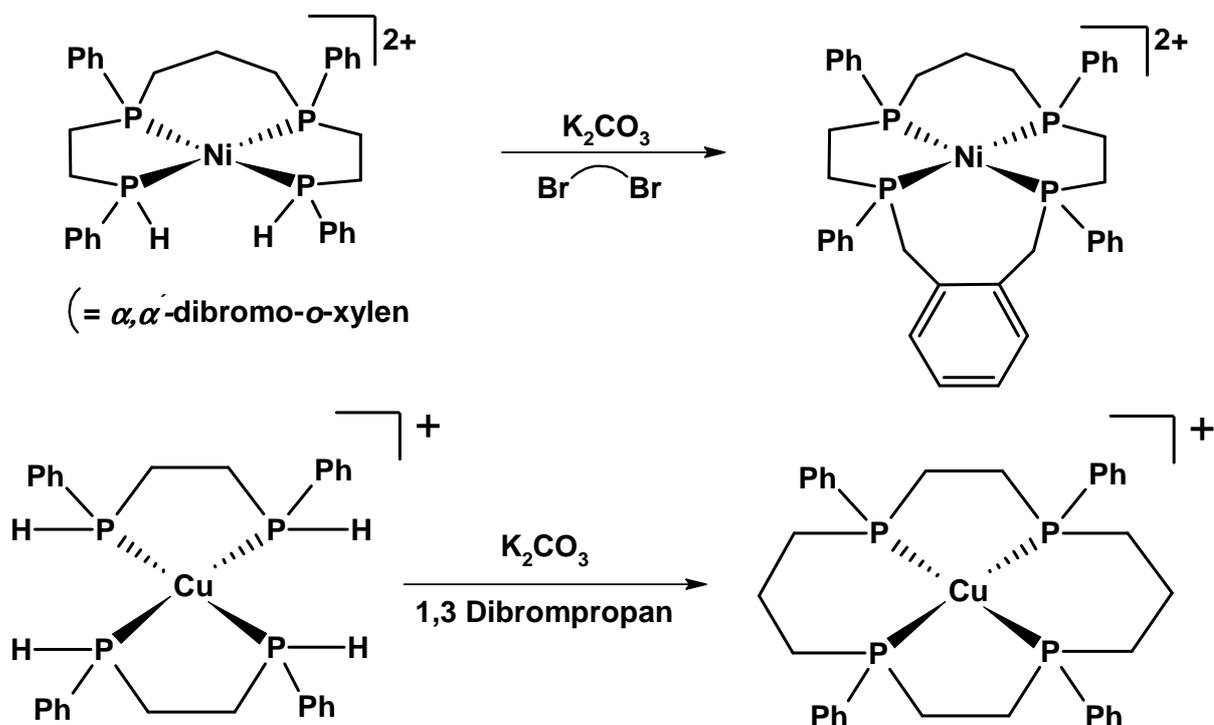


Abb. 2-21 Templatvermittelter Ringschluss.

3 Die Phosphin-Liganden

3.1 Übersicht

In Abb. 3-1 ist der gewählte Syntheseweg zur Darstellung der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit linearen und zyklischen P₄-Liganden dargestellt. Hierbei erfolgt die Koordination der Liganden durch eine Ligandensubstitutionsreaktion. Diese Synthesen werden ausführlich in Kapitel 4 beschrieben.

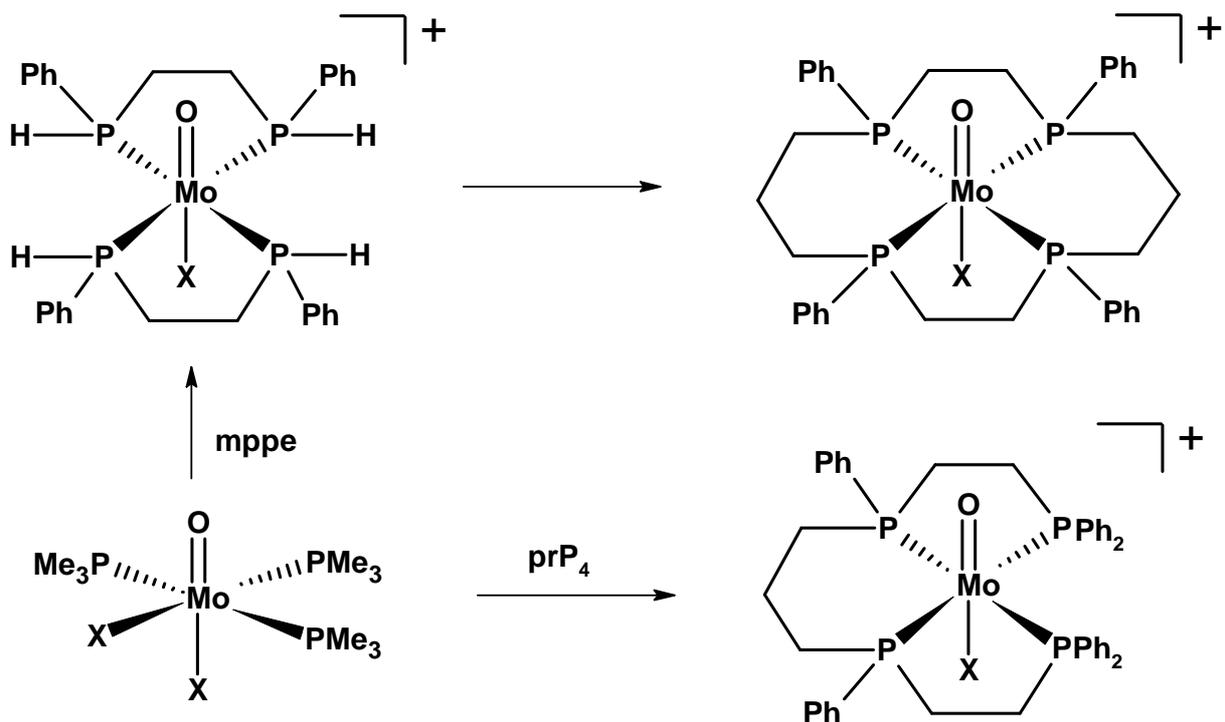


Abb. 3-1 Synthesepfad zur Darstellung der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit linearen und zyklischen P₄-Liganden.

Für die Austauschreaktionen wurden die in Abb. 3-2 dargestellten offenkettigen tetradentaten Phosphin-Liganden *prP₄* und *tet-1* verwendet. Der Ligand *prP₄* stellt einen 11-gliedrigen und der Ligand *tet-1* einen 10-gliedrigen P₄-Liganden dar. Diese beiden Liganden unterscheiden sich strukturell in ihrer Kettenlänge zwischen den beiden inneren Phosphoratomen. Der Ligand *tet-1* besitzt dort eine Ethylen- und der *prP₄* eine Propylenbrücke. Die inneren Phosphoratome stellen zudem zwei chirale

Zentren dar. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Konfiguration existieren zwei Isomerenformen, die als *meso* und *rac*-Form bezeichnet werden.

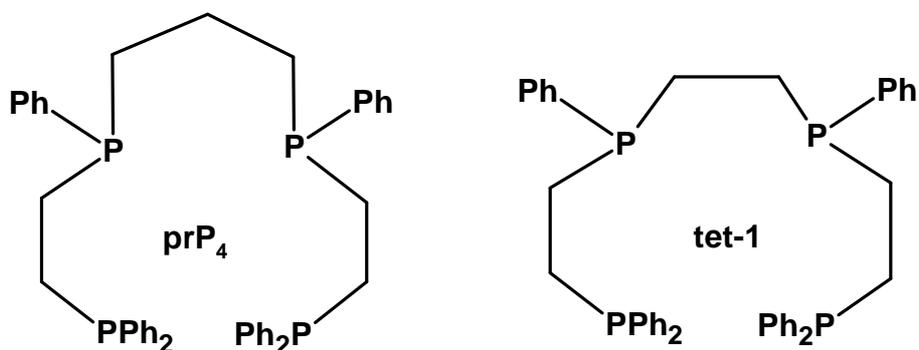


Abb. 3-2 Tetrudentate Phosphin-Liganden prP_4 und $tet-1$.

Bei der *meso*-Form besitzen die chiralen Phosphoratome eine *R,S*- bzw. eine *S,R*-Konfiguration. Die *rac*-Form hat eine *R,R*- bzw. *S,S*-Konfiguration und tritt als Enantiomergemisch auf. Die Konfiguration der Phosphoratome ist im Gegensatz zu den analogen Aminen konfigurationsstabil, da die Inversionsbarriere^[88] bei sehr hohen Temperaturen liegt (z. B. für *mppe*: 435 K). Aufgrund der verschiedenen Formen der Liganden existieren auch verschiedene isomere Komplexverbindungen. Bei oktaedrischen Komplexverbindungen sind die in Abb. 3-3 dargestellten Isomere möglich.

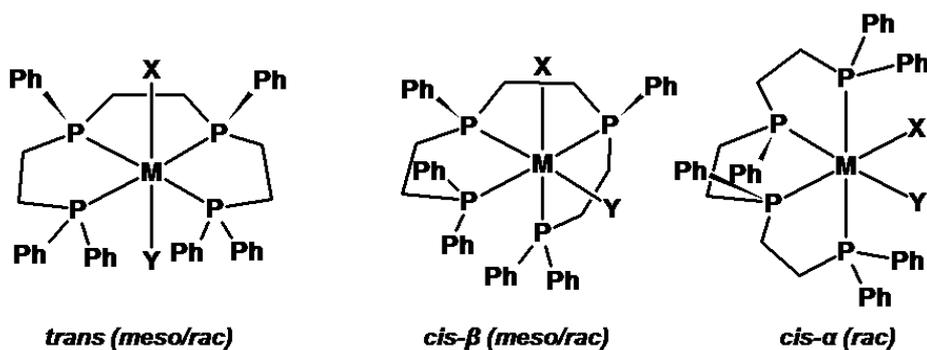


Abb. 3-3 Mögliche Strukturisomere bei oktaedrischen Komplexen.

Bei der *trans*-Form befinden sich die vier Phosphoratome des Liganden in einer Ebene und die beiden Liganden X und Y stehen in *trans*-Position zueinander. Bei der *cis-β*-Form klappt ein terminaler Phosphinarm aus der Ebene heraus und steht axial in *trans*-Position zum Coliganden X. Bei der *cis-α*-Form befinden sich die inneren Phosphoratome und die Coliganden X und Y in der äquatorialen Koordinations-

ebene. Die terminalen Phosphoratome stehen *trans* zueinander. Die *rac*-Form kann alle drei Geometrien bilden, während das *meso*-Isomer aus sterischen Gründen nur die *trans*- und *cis-β*-Geometrie ausbilden kann.

Ghilardi *et al.* konnten durch die Umsetzung von wasserfreiem FeBr₂ mit dem tet-1 Liganden und Natriumborhydrid den Hydridodistickstoffkomplex [FeH(N₂)(tet-1)]X (X= Br, I)^[89] erhalten. Die asymmetrische N-N-Streckschwingung hat einen Wert von 2130 cm⁻¹. Der N-N-Bindungsabstand beträgt 1.076 Å.

Die ersten Molybdänkomplexe mit dem tet-1-Liganden wurden von Cotton *et al.* beschrieben. Die Darstellung erfolgt aus der Umsetzung des tet-1-Liganden mit K₄Mo₂Cl₈ in Methanol^[90]. Die Reaktion lieferte die zweikernigen Molybdänkomplexe *meso/rac*-[Mo₂X₄(tet-1)] (X= Cl, Br)^{[91] [92]}. Einkernige Molybdänkomplexe mit dem tet-1-Liganden sind nicht bekannt. Des Weiteren wurden Platin-, Palladium-, Nickel-, Eisen-, und Ruthenium-Komplexe mit dem tet-1-Liganden dargestellt^{[68] [93] [94] [95] [96]}.

Die ersten strukturellen sowie kernresonanz- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eines Übergangsmetallkomplexes mit dem prP₄Liganden wurden von Habeck *et al.* vorgestellt^[97]. Aus der Reaktion von Eisen(II)chlorid mit dem prP₄-Liganden und Kaliumrhodanid konnten die Komplexe *trans*-[Fe(SCN)₂(*rac*-prP₄)], *trans*-[Fe(SCN)₂(*meso*-prP₄)] und *cis-α*-[Fe(SCN)₂(*rac*-prP₄)] erhalten werden. Molybdänkomplexe mit dem prP₄-Liganden sind in der Literatur nicht beschrieben.

3.2 Synthese der P₄-Liganden

Die Strategie zur Synthese der Liganden ist in Abb. 3-4 und Abb. 3-5 aufgeführt. Das Grundgerüst der Liganden prP₄ und tet-1 leitet sich von den bidentaten Phosphin-Liganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) ab.

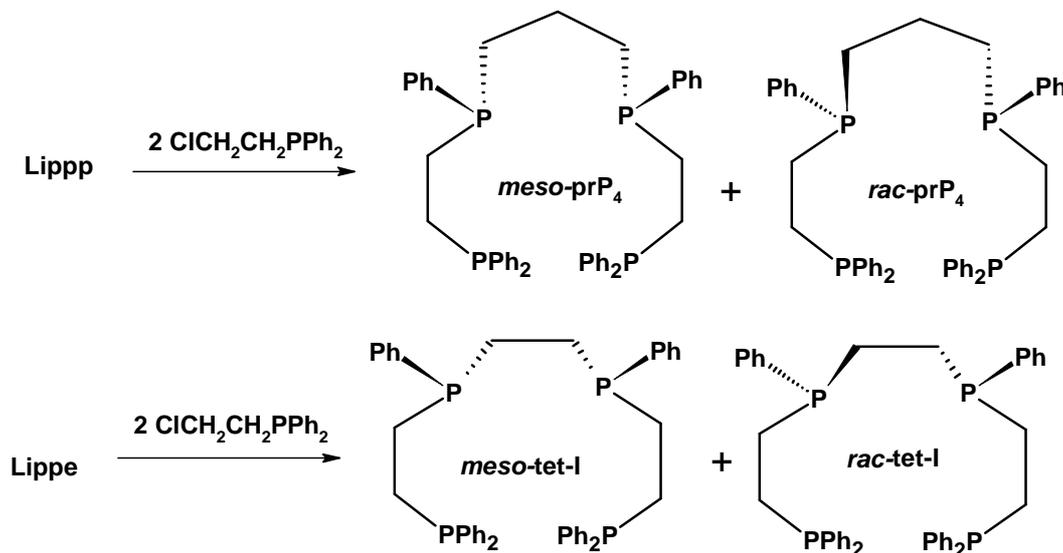


Abb. 3-4 Synthesestrategie für die Darstellung von prP₄ und tet-1.

Im ersten Syntheseschritt wurden dppe bzw. dppp mit Lithium umgesetzt und unter Spaltung der P-Phenyl-Bindung in das Dilithium-1,2-Bis(phenylphosphido)ethan und Dilithium-1,3-Bis(phenylphosphido)propan überführt (Abb. 3-5). Die Phosphide wurden als gelbe Feststoffe isoliert.

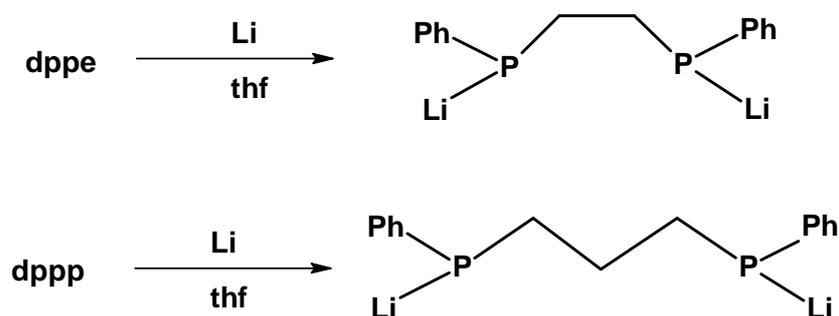


Abb. 3-5 Darstellung der Dilithium-Phosphide.

Die Einführung der zwei ethylverbrückten (Diphenylphosphino)ethanarme erfolgte durch die Alkylierung von Lippe bzw. Lipp mit dem Alkylierungsmittel 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan.

Die Synthese des 1-Chlor-2-(Diphenylphosphino)ethans erfolgte durch Umsetzung von Lithium-Diphenylphosphid ($\text{HPPh}_2 + n\text{-BuLi}$) mit 1,2-Dichlorethan (Abb. 3-6). Das 1,2-Dichlorethan wurde im 20-fachen Überschuss in THF vorgelegt, und das Lithium-Diphenylphosphid wurde über einen Zeitraum von 5 h langsam hinzugegeben.



Abb. 3-6 Darstellung des 1-Chlor-2-(Diphenylphosphino)ethans.

Um eine zweifache Umsetzung des Dihalogenalkans mit zwei Phosphiden und die damit verbundene Bildung von dppe zu vermindern, wurde das Dihalogenalkan im 20-fachen Überschuss eingesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation vom dppe und dem restlichen 1,2-Dichlorethan getrennt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten und durch eine Elementaranalyse und durch die Analyse der ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum resultiert für das 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan ein Singulett bei -19.39 ppm. Des Weiteren wurden Spuren von dppe ca. 0.5% und 2 % Diphenylphosphin als Verunreinigungen identifiziert.

Im ^{31}P -gekoppelten ^1H -Spektrum (Abb. 3-8) ergeben die zwei Arten von CH_2 -Protonen (Abb. 3-7) ein Multiplett bei 3.62 ppm (ClCH_2) und ein scheinbares Triplet bei 2.59 ppm (CH_2P).

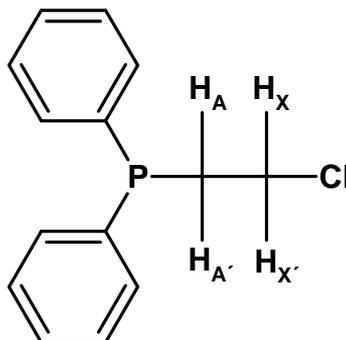


Abb. 3-7 Zuordnung geminaler- und vinaler Protonen.

3 Die Phosphin-Liganden

Im ^{31}P -entkoppelten Spektrum wird deutlich, dass auch das Multiplett nun ein Triplett ergibt. Diese scheinbar einfachen 1:2:1 Tripletts entsprechen einem Sonderfall der Vierspin-Systeme mit AA'XX'-Struktur.

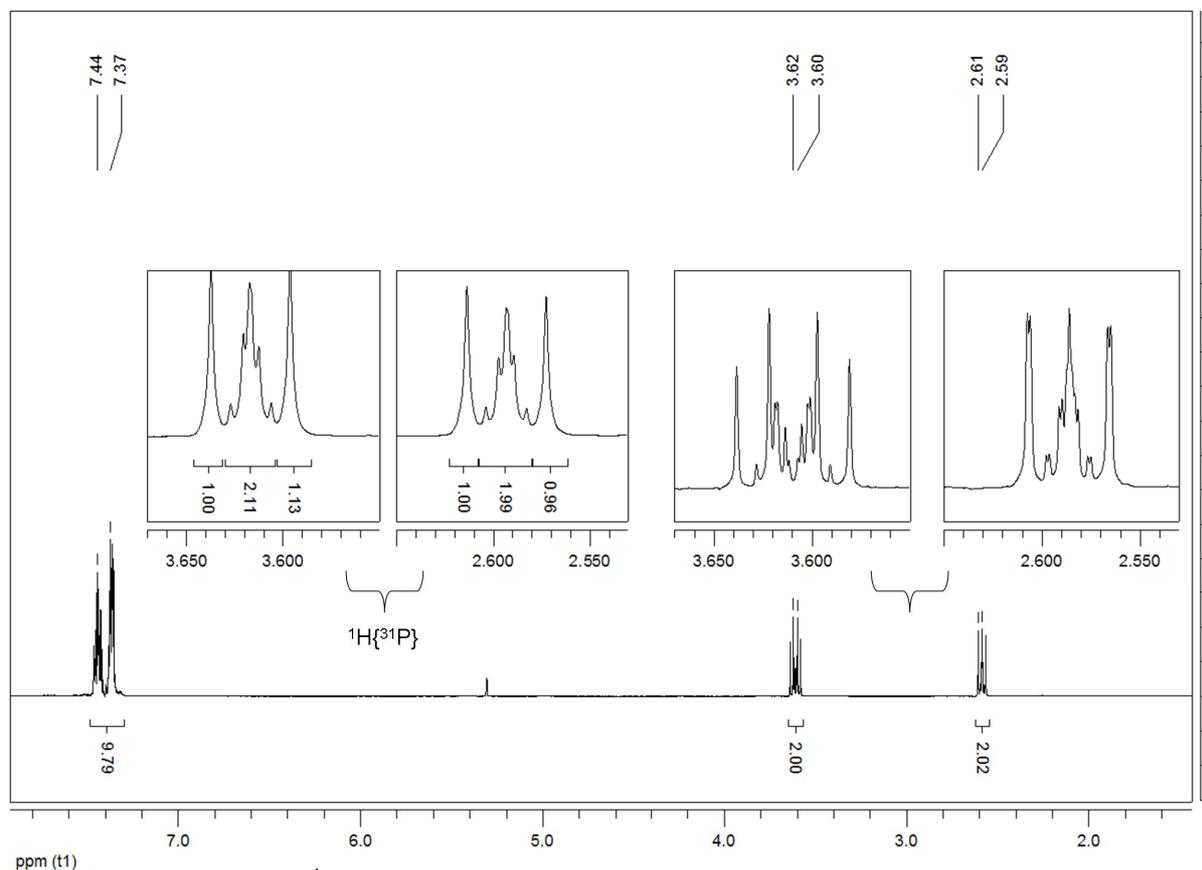


Abb. 3-8 ^1H -NMR Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Hierbei werden sich die Frequenzlagen ν_a und ν_b sehr ähnlich ($\nu_a - \nu_b \rightarrow 0$) und liegen im Bereich der Linienbreite der Signale. Die äußeren Linien des ab-Subspektrums nehmen an Intensität ab, während die Intensität der inneren Linien zunimmt und die Linien näher zusammenrücken. Wenn der Abstand schließlich die Linienbreite erreicht hat, entsteht das scheinbare Triplet. Dieses Triplet zeigt jedoch weiterhin das typische Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Systems. Durch die Analyse (siehe Kapitel 4.5) der Halbspektren lassen sich für die 2J - und 3J -Kopplung die folgenden Kopplungskonstanten $J_{AA'} = 13.4$ Hz, $J_{XX'} = 10.8$ Hz, $J_{AX'/A'X} = 10.8$ Hz, $J_{AX/A'X'} = 5.5$ Hz bestimmen, mit denen das Spektrum simuliert werden kann (Abb. 3-9).

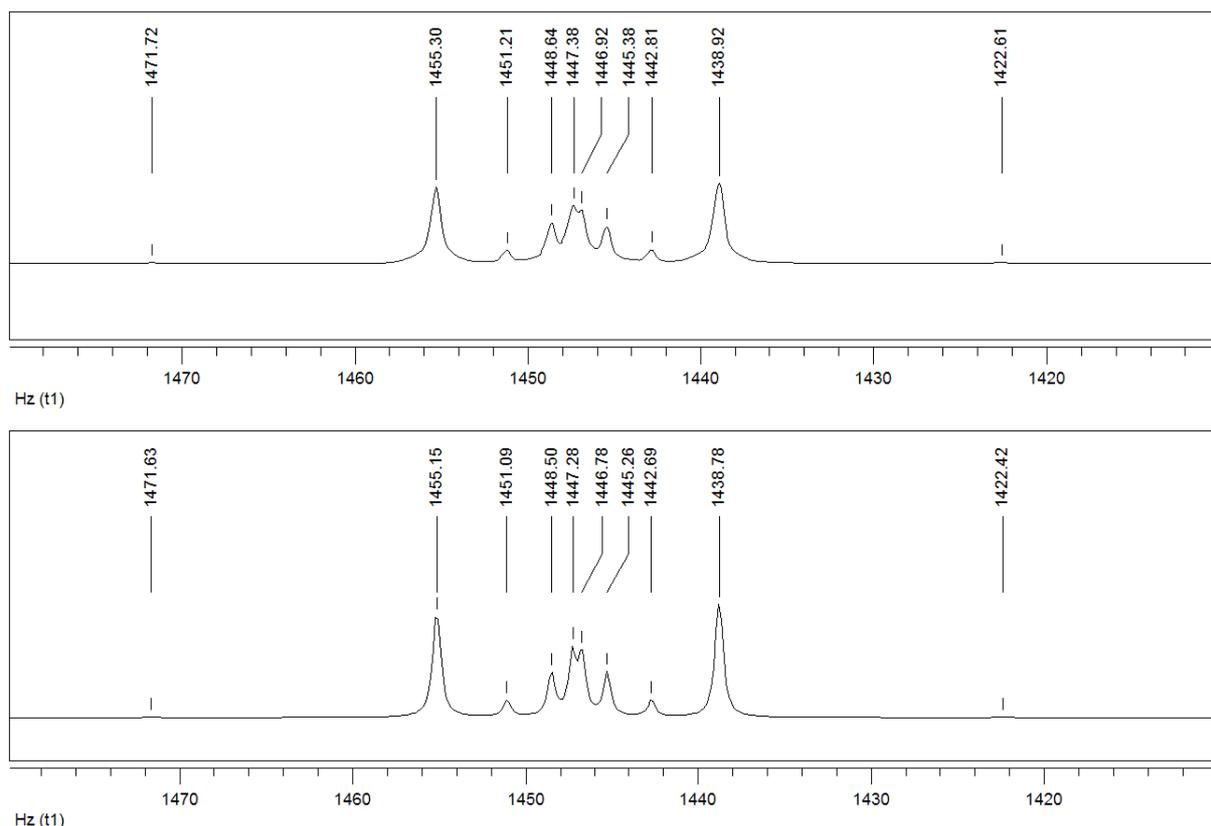


Abb. 3-9 ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (oben: gemessen, unten: simuliert).

Beim zweiten Syntheseschritt erfolgt die Alkylierung der Phosphide Lippe und Lipp mit dem Alkylierungsmittel 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan. Die Liganden tet-1 und prP₄ wurden als weiße Feststoffe erhalten.

3.2.1 ^{31}P -NMR-Spektrum des tet-1-Liganden

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Diastereomerenmischens des tet-1 Liganden ist in Abb. 3-10 dargestellt. Die beiden Isomere erzeugen jeweils ein AA'XX'-Kopplungsmuster. Die Halbspektren des einen Isomers liegen bei -12.35 ppm und -15.87 ppm, während die des zweiten Isomers bei -12.36 ppm und -16.14 ppm liegen und somit leicht hochfeldverschoben sind. Die Zuordnung der Halbspektren erfolgte mit Hilfe der ^1H - ^{31}P -Korrelation. Die inneren Phosphoratome P_A und P_{A'} des *meso*- und *rac*-Isomeres entsprechen den hochfeldverschobenen Halbspektren bei -15.87 ppm und -16.14 ppm, da deren Signale mit allen CH₂-Protonen eine Korrelation ergeben. Die terminalen Phosphoratome können den

3 Die Phosphin-Liganden

Halbspektren bei -12.35 ppm und -12.36 ppm zugeordnet werden. Der bidentate Ligand dppe, der wie der tet-1-Ligand eine analoge $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Einheit besitzt, ergibt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Singulett bei -12.6 ppm.

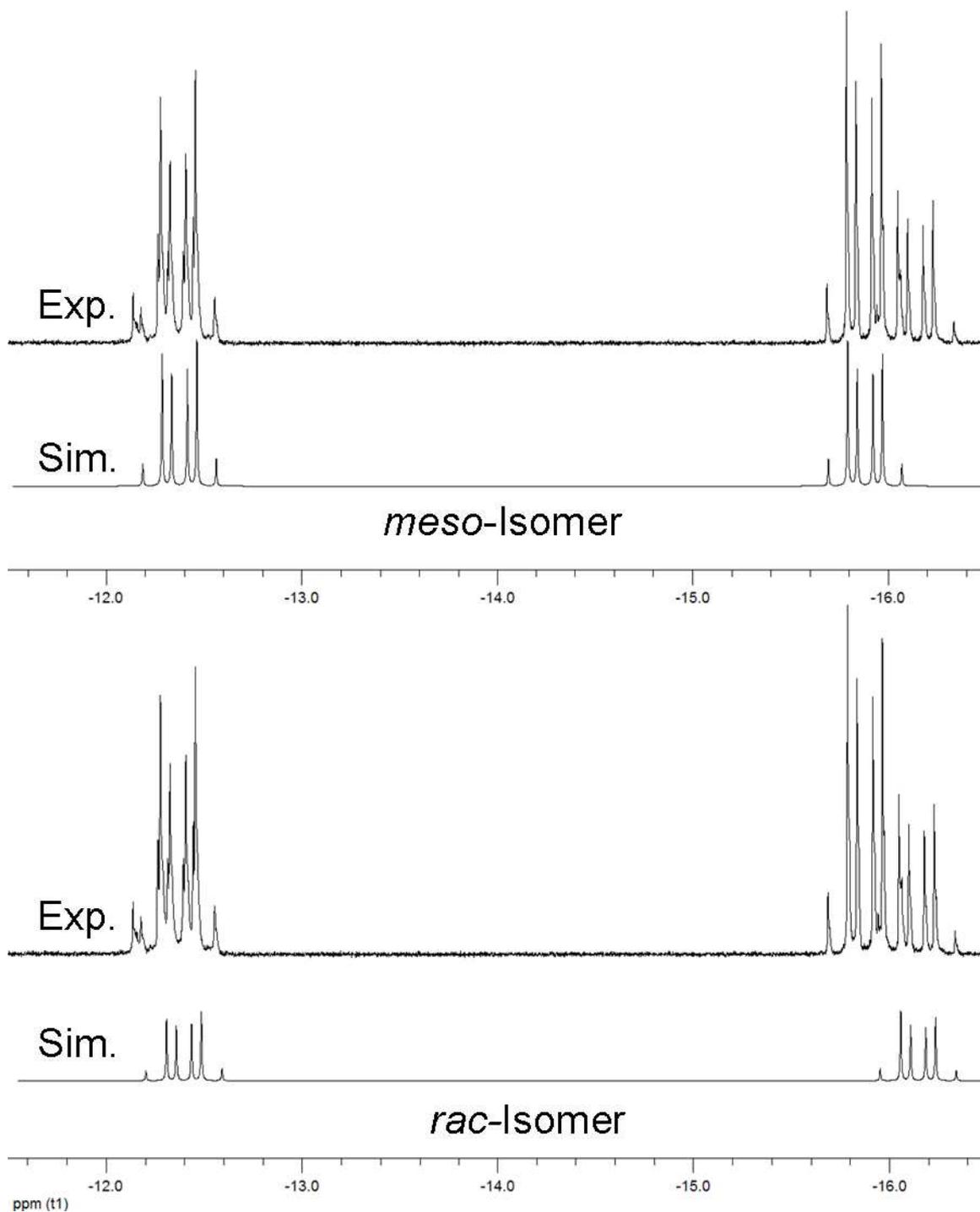


Abb. 3-10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K in CD_2Cl_2 von *meso*- und *rac*-tet-1.

3 Die Phosphin-Liganden

Die Analyse der jeweiligen Halbspektren der Isomere lieferte die folgenden Kopplungskonstanten:

Isomer 1 (*meso*) $\nu_X = -12.34$ ppm, $\nu_A = -15.87$ ppm

${}^3J_{AA'} = 23.9$ Hz, ${}^3J_{AX/A'X'} = 28.5$ Hz, ${}^6J_{AX'/A'X} = 0.3$ Hz, $J_{XX'} = 0$ Hz.

Isomer 2 (*rac*) $\nu_X = -12.35$ ppm, $\nu_A = -16.14$ ppm

${}^3J_{AA'} = 25.4$ Hz, ${}^3J_{AX/A'X'} = 28.8$ Hz, ${}^6J_{AX'/A'X} = 0.3$ Hz, $J_{XX'} = 0$ Hz.

Eine Kopplung zwischen den terminalen Phosphoratomen ist nicht zu beobachten. Für beide Isomere resultiert eine sehr kleine ${}^6J_{AX'/A'X}$ -Kopplung von 0.3 Hz. Die 3J -Kopplung zwischen den inneren und den terminalen Phosphoratomen unterscheidet sich um 0.3 Hz und ist größer als die 3J -Kopplung zwischen den inneren Phosphoratomen ($\Delta J = 1.4$ Hz). Basierend auf den ermittelten Kopplungskonstanten wurden die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der beiden Isomere simuliert. Die Simulation (Abb. 3-10) zeigt, dass die Spektren in Form und Lage wiedergegeben werden können. Durch fraktionierte Kristallisation und anschließende Komplexierung der isolierten Isomere konnte eine Zuordnung der Isomere erfolgen^{[74][98]}. Die tieffeldverschoben Signale entsprechen dem *meso*-Isomer.

3.2.2 ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des prP_4 -Liganden

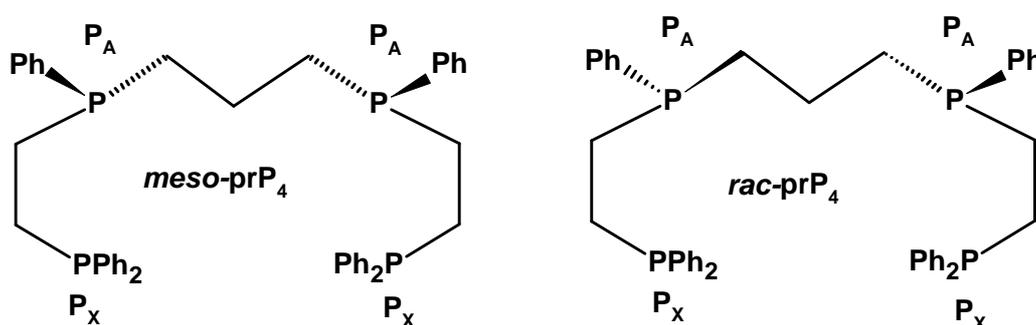


Abb. 3-11 Isomere Formen des prP_4 -Liganden.

3 Die Phosphin-Liganden

Die beiden Isomere des Liganden prP_4 sind in Abb. 3-11 dargestellt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erzeugen die inneren und terminalen Phosphoratome, nicht wie der Ligand tet-1 eine $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster, sondern ein A_2X_2 -Kopplungsmuster in Form von zwei Dubletts bei -12.48 ppm und -20.79 ppm. Das Dublett bei -12.48 ppm wird von den terminalen Phosphoratomen hervorgerufen. Das hochfeldverschobene Dublett bei -20.79 ppm entspricht den inneren propylenverbrückten Phosphoratomen. Die inneren Phosphoratome des prP_4 -Liganden sind im Vergleich zum tet-1 Liganden hochfeldverschoben (≈ 5 ppm). Die analogen Liganden dppe und dppp zeigen ebenfalls eine Verschiebung von ungefähr 5 ppm (dppe : -12.4 ppm, dppp : -17.5 ppm). Die Signale des zweiten Isomers sind, wie beim tet-1 Liganden hochfeldverschoben und liegen bei -12.48 ppm und -20.84 ppm. Die Kopplung zwischen den inneren Phosphoratomen entspricht beim prP_4 -Liganden einer 4J -Kopplung, deren Größe deutlich kleiner als 1 Hz ist. So lassen sich aus dem Spektrum nur die $^3J_{\text{AX/A}'\text{X}'}$ -Kopplungen entnehmen, sie betragen -28.5 Hz und -28.7 Hz. Wie beim Liganden tet-1 entspricht das *meso*-Isomer den tieffeldverschobenen Signalen.

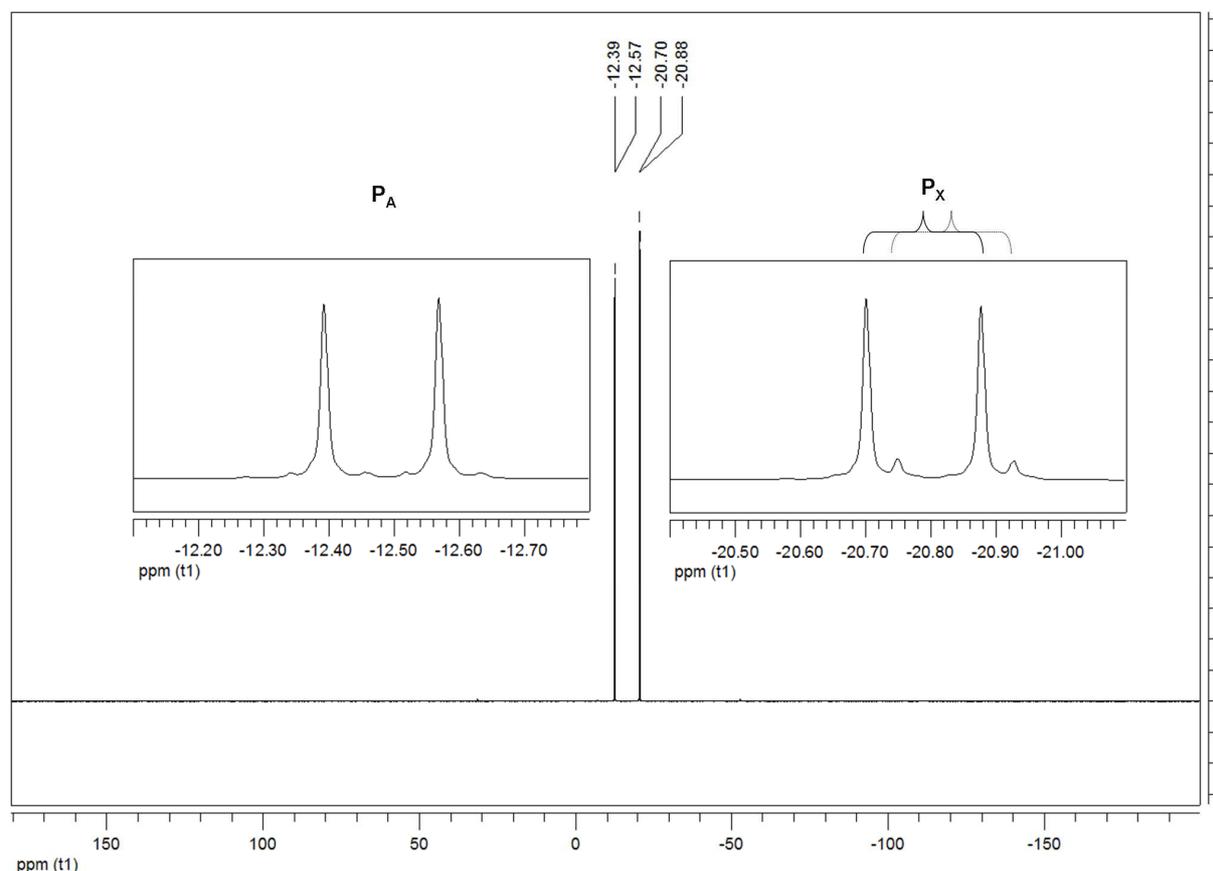


Abb. 3-12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von prP_4 (*meso*-Isomer Hauptanteil).

Bei dem in Abb. 3-12 dargestellten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum beträgt der Anteil des *rac*-Isomers 14%. Bei einer wiederholten Synthese entsprach der Anteil des *rac*-Isomers 45%. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Isomerenverhältnis variieren kann. Bei beiden Synthesen war das Hauptprodukt das *meso*-Isomer. Wovon jedoch die stark schwankenden Anteile des *rac*-Isomers abhängen, ist nicht eindeutig zu erklären. Leicht unterschiedliche Synthesebedingungen (Lösungsmittelmenge, Synthesetemperatur, Reinheit der verwendeten Edukte) könnten hierfür verantwortlich sein.

3.3 Synthese des Liganden mppe

Für den Aufbau eines zyklischen P₄-Liganden am Mo(IV)-Zentralatom wurde als geeigneter zweizähniger Phosphin-Ligand das 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan (mppe) ausgewählt. Die Synthese des mppe-Liganden erfolgte nach der in Abb. 3-13 dargestellten Reaktion von dppe mit Lithium. Bei der Umsetzung des dppe-Liganden mit Lithium wird unter Spaltung der P-C_{Aryl}-Bindung das Dilithium-Phosphid (Lippe) gebildet^[99]. Eine anschließende Hydrolyse liefert das 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan und Lithiumhydroxid. Als Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion Diphenylphosphin, welches durch eine Spaltung der P-C_{Alkyl}-Bindung gebildet wird. Um diese Nebenreaktion zu minimieren, wurde die Umsetzung bei 0°C durchgeführt. Zur Reinigung des Liganden mppe wurde das Rohprodukt fraktioniert destilliert. Der Ligand mppe wurde als farbloses Öl erhalten.

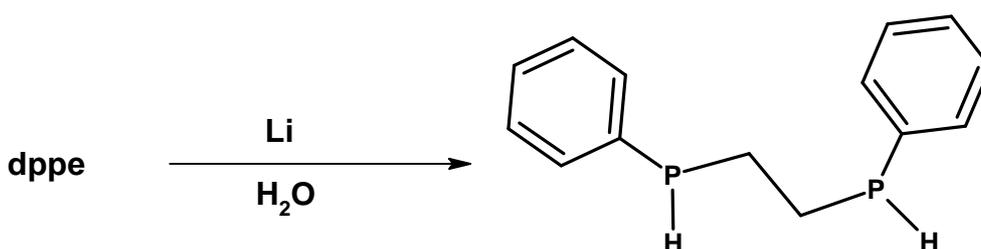


Abb. 3-13 Synthese des Liganden mppe.

Das 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan besteht aus der *meso* (*R,S*)- und der *rac*- (*R,R*)/(*S,S*)-Form. Zur Charakterisierung wurden ein ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt das *rac*- und das *meso*-Isomer jeweils ein Singulett bei -45.86 ppm und -46.03 ppm. Das Isomerenverhältnis beträgt 1:1. Im Vergleich zum Liganden dppe (-12.2 ppm) sind die Signale hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 34$ ppm). Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum resultiert für jedes Isomer ein Dublett mit einer $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 209 Hz. Im ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum ergeben die zwei PH-Protonen ein Dublett bei 4.18 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 207.6 Hz. Die vier Protonen der Ethylenbrücke ergeben ein Multiplet bei 1.90 ppm. Die aromatischen Protonen ergeben zwei Multipletts bei 7.31 ppm und 7.43 ppm mit einem Integralverhältnis von 6:4.

3.3.1 Synthese von *cis*-[Mo(CO)₄(*meso/rac*-mppe)]

Die Untersuchung der Koordinationseigenschaften der beiden Diastereomere des mppe Liganden erfolgte durch die Koordination an einen Molybdän(0)-CO-Komplex. Hierzu wurde der mppe Ligand in Dichlormethan mit dem Mo(0)-CO-Komplex *cis*-[Mo(CO)₄(pip)₂] umgesetzt^[100]. Bei der Reaktion entstehen die Komplexe^{[101] [102]} *cis*-[Mo(CO)₄(*meso*-mppe)] und *cis*-[Mo(CO)₄(*rac*-mppe)].

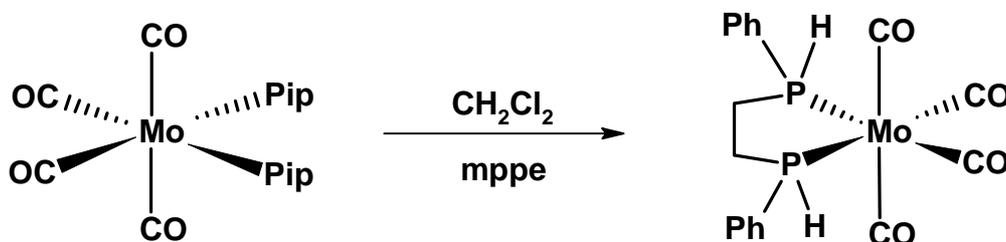


Abb. 3-14 Synthese von [Mo(CO)₄(mppe)].

3.3.1.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Für die beiden Isomere resultiert im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 3-15) jeweils ein Singulett bei 20.92 ppm und 18.46 ppm im Verhältnis 1:0.6. Die Signale sind im Vergleich zum freien Liganden deutlich tieffeldverschoben ($\Delta\delta \approx 65$ ppm). Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt sich für das Singulett bei 20.92 ppm eine

dd-Struktur mit einer $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 322 Hz. Für das zweite Diastereomer wurde eine $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 327 Hz ermittelt.

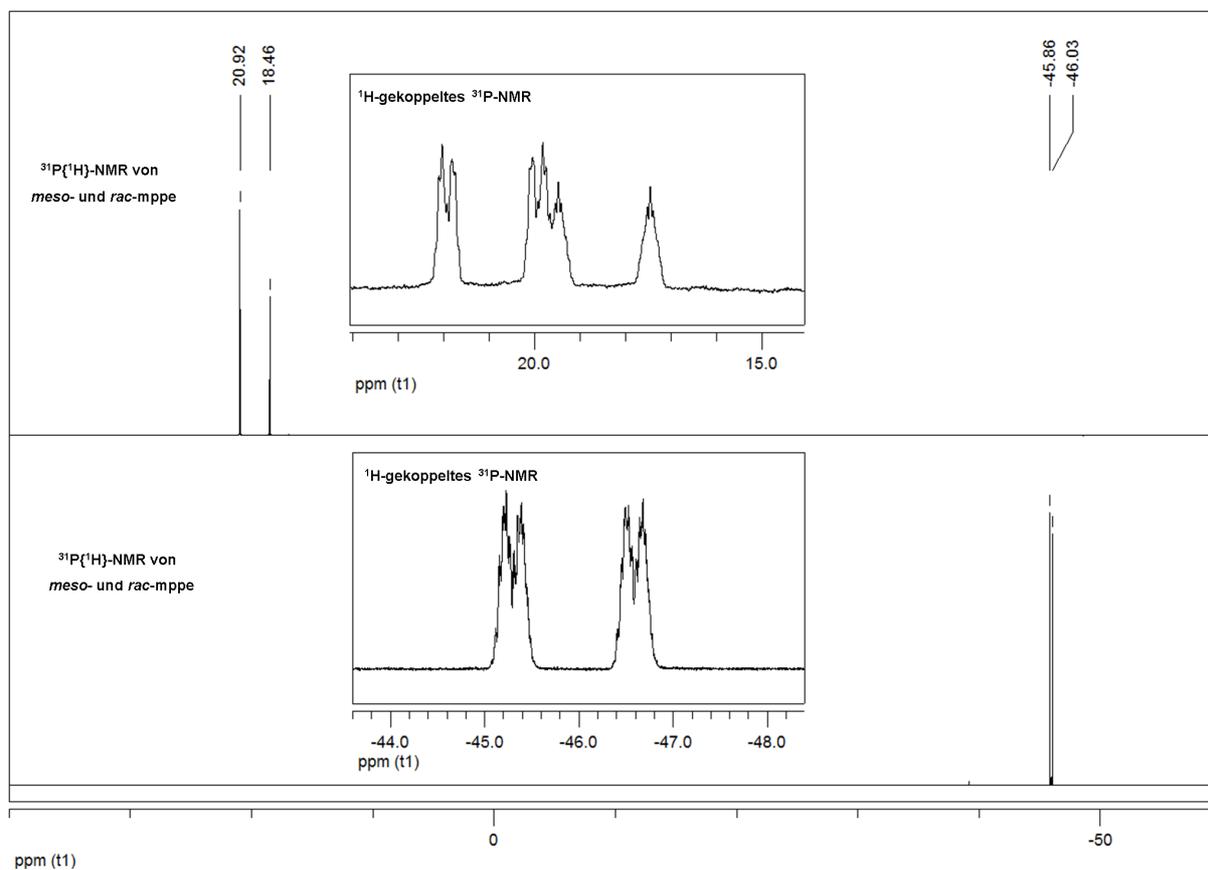


Abb. 3-15 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso}/\text{rac-mppe})]$ (oben) und dem Liganden mppe (unten). Die ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren sind

3.3.1.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

Das ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 3-16 dargestellt. Es zeigt zwei Signalsätze für die beiden Isomere. Die PH-Protonen der beiden Isomere befinden sich bei 5.76 ppm und bei 5.85 ppm. Das Integralverhältnis beträgt 1:0.6 und deckt sich mit dem Ergebnis aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum. Aus dem ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum konnten ebenfalls die $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 326 Hz und 322 Hz bestimmt werden. Die vier CH_2 -Protonen des Hauptisomers ergeben jeweils zwei Multipletts bei 2.85 ppm und 1.39 ppm. Die Verschiebungsdifferenz beträgt $\Delta\delta = 1.45$ ppm. Beim zweiten Isomer liegen die Signale bei 2.31 ppm und 2.01 ppm. Für die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ resultiert ein deutlich kleinerer Wert von 0.3 ppm.

3 Die Phosphin-Liganden

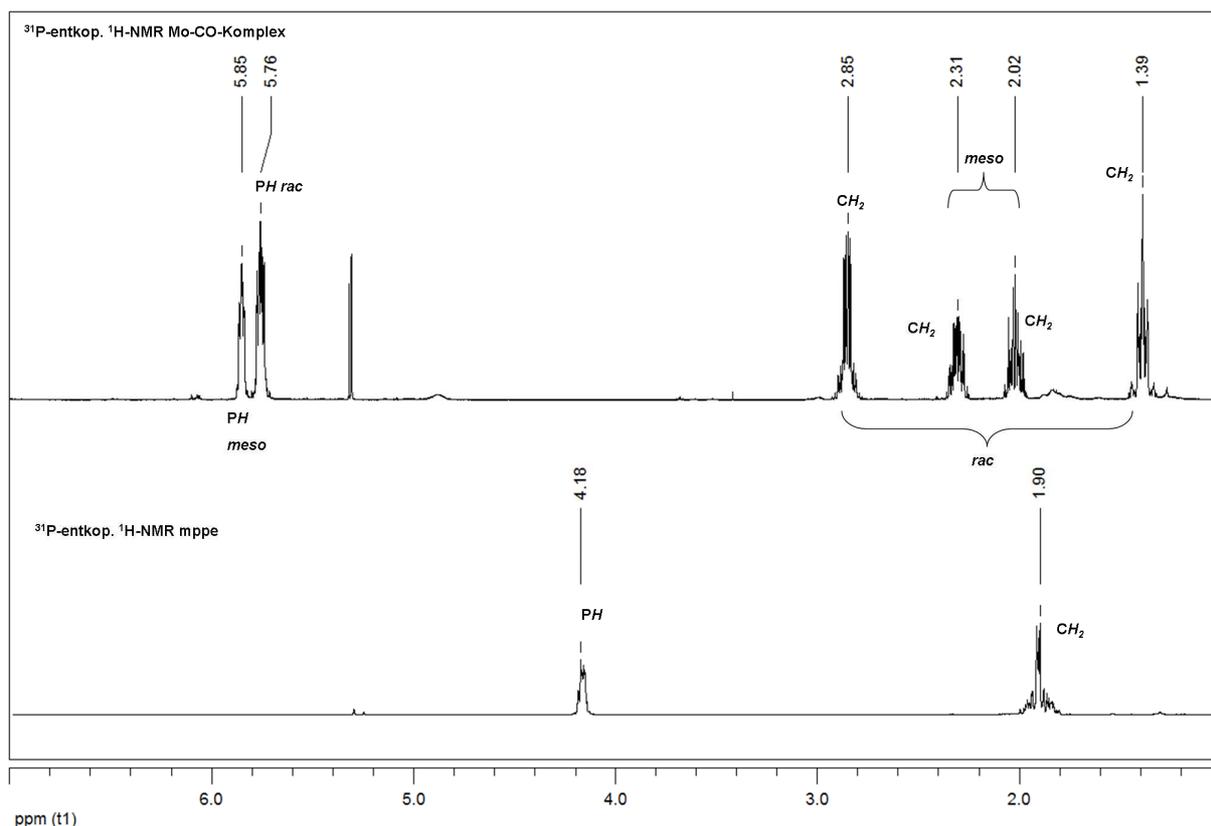


Abb. 3-16 ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso}/\text{rac}\text{-mppe})]$ und mppe.

Eine Zuordnung der Signale konnte nach der in Abb. 3-17 dargestellten Betrachtung der vier verschiedenen Konformere des Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$ getroffen werden. Die Konformere a und b entsprechen den *rac*-Diastereomeren, c und d entsprechen den *meso*-Diastereomeren.

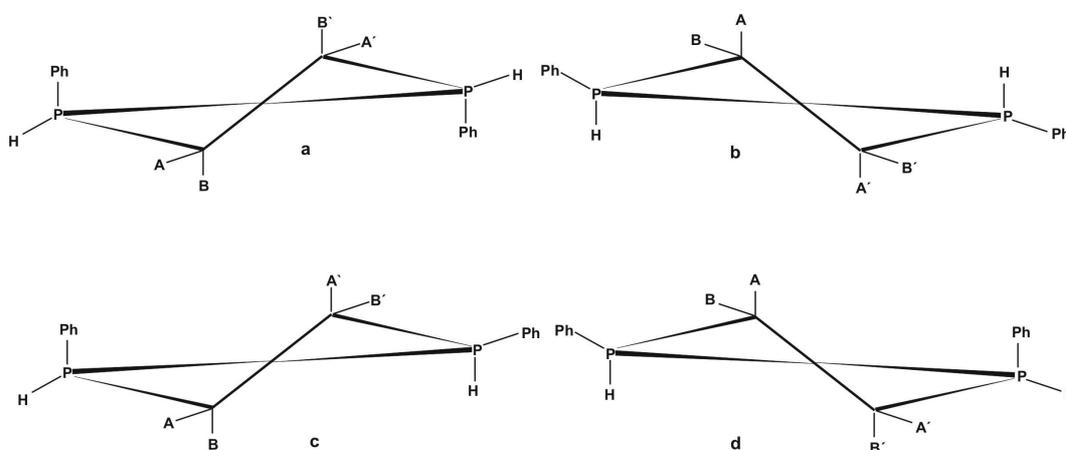


Abb. 3-17 Mögliche Koordination des Liganden mppe a und b *rac*-Isomer, c und d *meso*-Isomer.

3 Die Phosphin-Liganden

Bei der *rac*-Form sind entweder beide Phenylsubstituenten axial oder äquatorial angeordnet. Zwischen den beiden Konformeren besteht daher ein großer energetischer Unterschied, und eine der beiden Formen wird bevorzugt ausgebildet werden. Daraus resultieren für die zwei Paare von CH_2 -Protonen AA' und BB' zwei mögliche Anordnungen: A und A' axial und somit B und B' äquatorial oder umgekehrt.

Für die *meso*-Formen ist der energetische Unterschied null, da in beiden Konformeren ein Phenylring in axialer und der andere in äquatorialer Position angeordnet ist. Beide Formen sind gleich besetzt. Die Protonen AA' und BB' sind zu gleichen Anteilen in axialer und äquatorialer Position, wodurch ihre chemische und magnetische Umgebung im Durchschnitt ähnlicher ist und ihre Differenz in der chemischen Verschiebung viel kleiner ist.

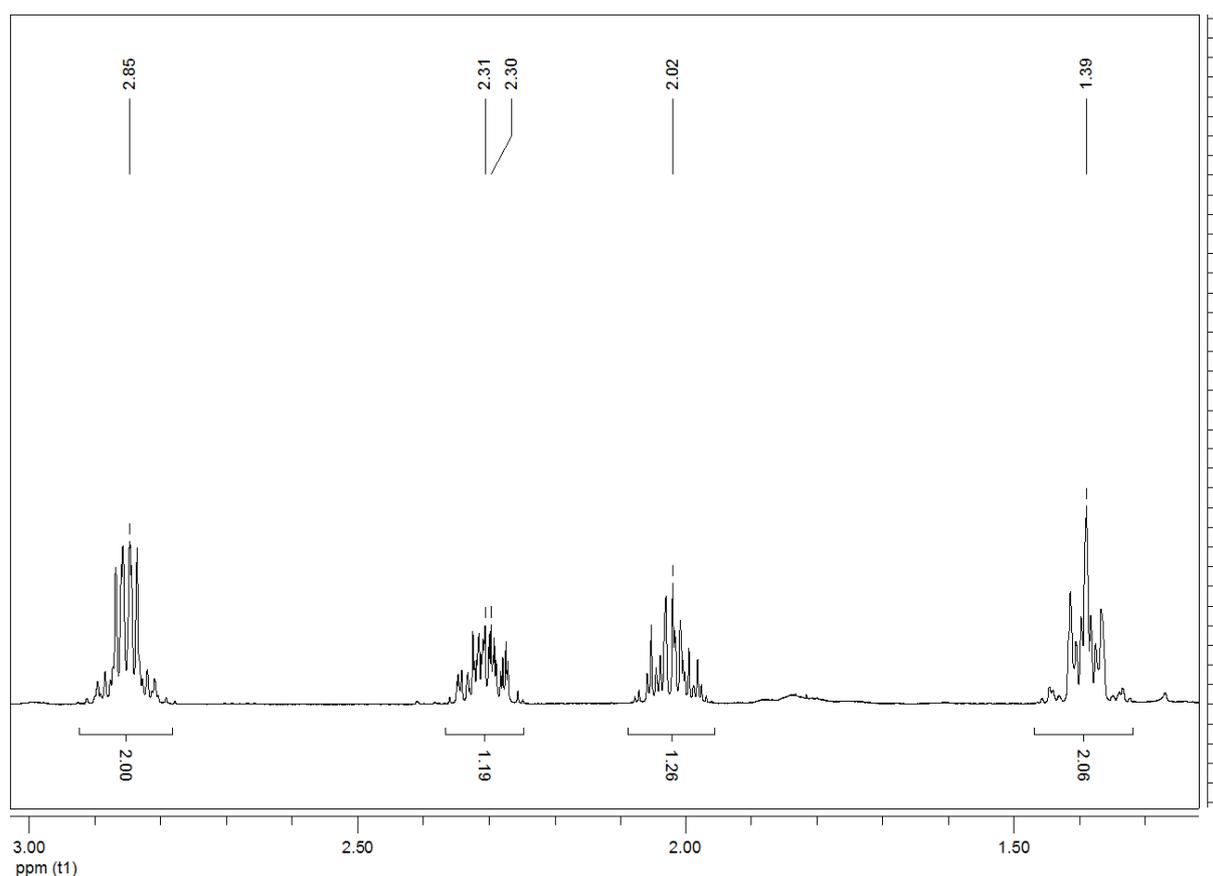


Abb. 3-18. ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR von den Isomeren $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{rac}/\text{meso-mppe})]$ CH_2 -Bereich.

Des Weiteren unterscheiden sich die Signalstrukturen der CH_2 -Protonen bei der *meso*- und der *rac*-Form deutlich voneinander. In Abb. 3-18 sind die CH_2 -Protonen-

Signale des ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums vergrößert dargestellt. Die Protonenpaare der *meso*-Form ergeben zwei Multipletts, die sich in der Form und Lage nicht sehr voneinander unterscheiden. Die Paare der *rac*-Form unterscheiden sich in ihrer Signalstruktur voneinander. Die Protonen bei 1.39 ppm ergeben eine *pseudo*-Tripletts-Struktur ($J = 9.3$ Hz), während für das Signal bei 2.85 ppm eine *pseudo*-*dd*-Struktur ($J = 8.6$ Hz, $J = 4.3$ Hz) resultiert.

3.3.1.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

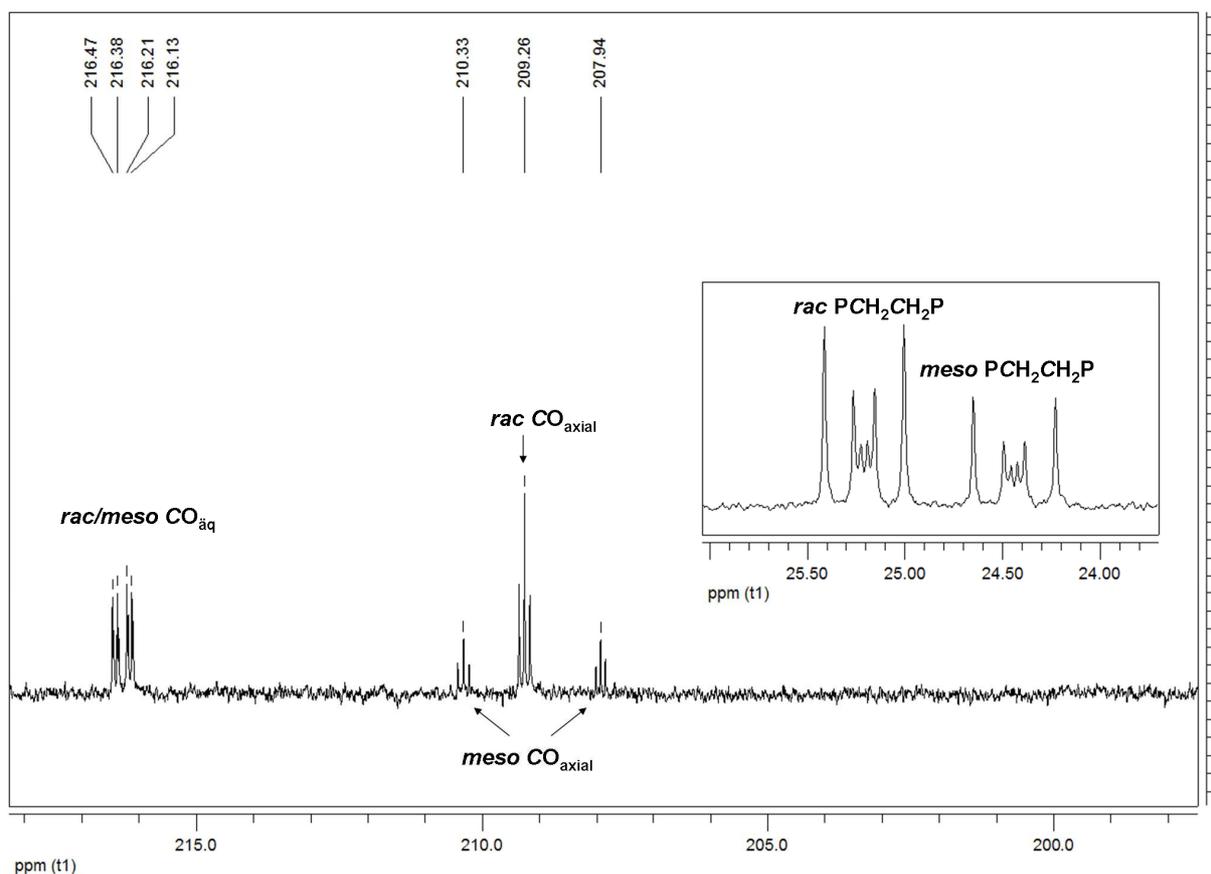


Abb. 3-19 ^{13}C -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{rac}/\text{meso-mppe})]$.

An Hand des ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3-19) kann eine eindeutige Zuordnung der *meso*- und der *rac*-Form der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$ getroffen werden, da sich die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome der beiden Komplexe voneinander unterscheiden. Bei dem *rac*-Diastereomer sind beide axialen Carbonyl-Kohlenstoffatome gleich und erzeugen ein Tripletts bei 209.36 ppm mit einer J_{PC} -Kopplung von 9.4 Hz. Für das *meso*-Diastereomer ergeben sich für die axialen

Carbonyl-Kohlenstoffatome zwei Triplets bei 207.94 ppm ($J_{PC} = 8.3$ Hz) und 210.33 ppm ($J_{PC} = 9.9$ Hz), da die beiden axialen CO-Liganden nicht äquivalent sind. Die äquatorialen CO-Liganden ergeben für die beiden Isomere jeweils eine *dd*-Struktur bei 216.30 ppm ($J_{PC} = 8.5$ Hz (*cis*) und 25.4 Hz (*trans*)) für das *rac*-Isomer und bei 216.2 ppm ($J_{PC} = 8.5$ Hz (*cis*) und 25.5 Hz (*trans*)).

3.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Das IR- und Raman-Spektrum des Produktgemisches, das aus den Komplexen *cis*-[Mo(CO)₄(*rac*-mppe)] und *cis*-[Mo(CO)₄(*meso*-mppe)] besteht, ist in Abb. 3-20 dargestellt. Die Komplexe des Typs [Mo(CO)₄(L)₂] besitzen eine lokale C_{2v}-Symmetrie somit resultieren 4 IR- und 4-Raman-aktive CO-Streckschwingungen, zwei A₁, eine B₁ und eine B₂. Die zwei A₁-Schwingungen können den intensiven Banden bei 2019 cm⁻¹ und 1916 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die intensiven Banden bei 1902 cm⁻¹ und 1869 cm⁻¹ entsprechen der B₁- und B₂-Streckschwingung.

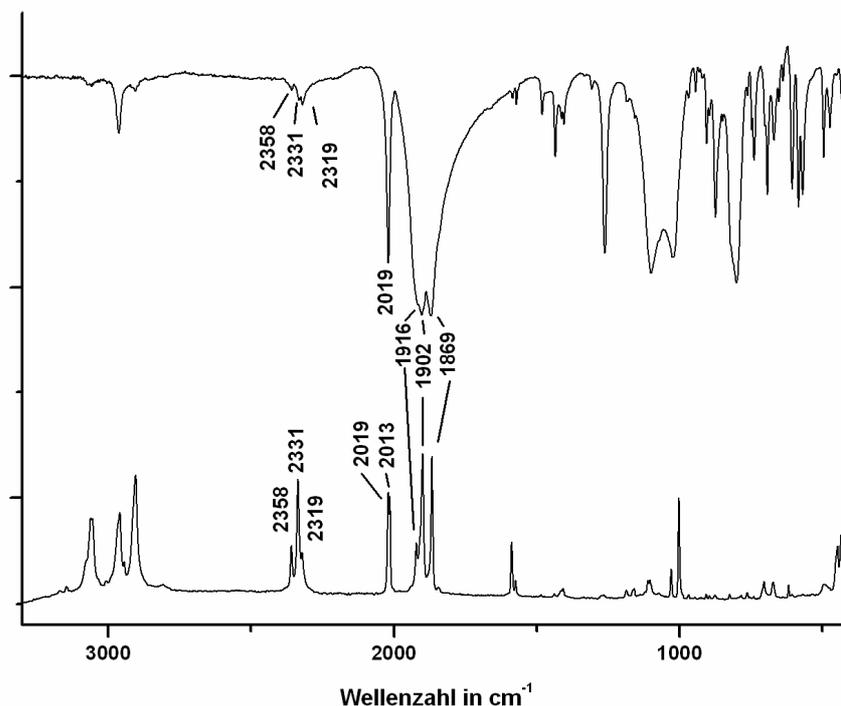


Abb. 3-20 IR- und Raman-Spektrum von *cis*-[Mo(CO)₄(*meso*-mppe)] und *cis*-[Mo(CO)₄(*rac*-mppe)].

Im Raman-Spektrum liegen die entsprechenden Banden bei 2019 cm⁻¹ (A₁), 1916 cm⁻¹ (A₁), 1902 cm⁻¹ (B₁) und 1869 cm⁻¹ (B₂). Bei 2013 cm⁻¹ ist eine weitere

Bande zu erkennen, die einer weiteren CO-Streckschwingung zuzuordnen ist und vom zweiten Isomer hervorgerufen wird. Weiterhin sind im Raman-Spektrum drei PH-Streckschwingungen bei 2358 cm^{-1} , 2331 cm^{-1} und 2319 cm^{-1} zu erkennen. Im IR-Spektrum sind die PH-Banden von deutlich geringerer Intensität. Beim *meso*-Isomer befinden sich die zwei Protonen des mpppe-Liganden in der axialen Position und der äquatorialen Position, daher resultieren zwei IR-aktive Streckschwingungen, während sich beim *rac*-Isomer beide Protonen in der axialen oder äquatorialen Position befinden und somit ebenfalls zwei Banden hervorrufen. Eine genaue Zuordnung der Banden ist auf Grund des vorliegenden Produktgemisches nicht möglich.

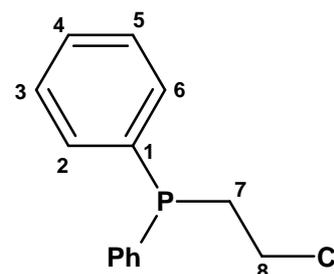
3.4 Synthesen

3.4.1 Synthese von 1-Chlor-2-Diphenylphosphinoethan

24 mL (47.9 mmol) *n*-BuLi wurden langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 8.9 g (47.9 mmol) Diphenylphosphin in 130 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei RT gerührt, in einen Tropftrichter überführt und bei 0°C zu 46 mL (590 mmol) 1,2-Dichlorethan in 80 mL Ether über 5 h zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei RT wurden 10 mL Wasser hinzugegeben und 1 h gerührt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 25 mL Wasser und 50 mL Ether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Ether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Im Anschluss wurde der Rückstand über eine Glasbrücke destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Mw: 248.68 g · mol⁻¹ P₁C₁₄H₁₄Cl₁

Elementaranalyse: ber.: C: 67.6 %, H: 5.7 %, Cl: 14.2 %,
gef.: C: 67.4 %, H: 5.6 %, Cl: 13.8 %.



¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.58 (AA', 2H, CH₂), 3.61 (XX', 2H, J_{AA'}= 13.4 Hz, J_{XX'}= 10.9 Hz, J_{AX'/A'X}= 10.8 Hz, J_{AX/A'X'}= 5.5 Hz, ClCH₂), 7.36 (m, 6H, PPh), 7.44 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 32.32 (d, ¹J_{CP}= 15.9 Hz, C7), 41.90 (d, ²J_{CP}= 28.6 Hz, C8), 128.9 (d, ³J_{CP}= 6.9 Hz, C3/C5), 128.94 (s, C4), 132.62 (d, ²J_{CP}= 19.2 Hz, C2/C6), 139.3 (d, ¹J_{CP}= 13.4 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): -19.39 (s, 1P).

3.4.2 Synthese von $\text{Ph}(\text{Li})\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Li})\text{Ph}^*$ 4THF [Lippe]

1.68 g (0.24 mol) klein geschnittenes Lithium wurden zu 80 mL Tetrahydrofuran gegeben und auf 0 °C gekühlt. Über den Zeitraum von einer Stunde wurden langsam 10.0 g (0.025 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan gelöst in 100 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Daraufhin wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wurde eine Stunde unter Rückfluss gerührt und die Lösung anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. auf 20 mL eingengt. Nach Stehen über Nacht bei -42 °C wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.



Elementaranalyse ber.: C: 66.4 %, H: 8.6 %,
gef.: C: 63.2 %, H: 7.6 %.

3.4.3 Synthese von $\text{Ph}(\text{Li})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{Li})\text{Ph}^*$ 4THF (Lipp)

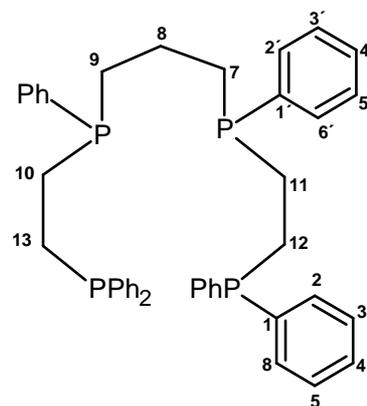
1.68 g (0.24 mol) klein geschnittenes Lithium wurden zu 80 mL Tetrahydrofuran gegeben und auf 0 °C gekühlt. Über den Zeitraum von einer Stunde wurden langsam 10.0 g (0.024 mol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan gelöst in 100 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Daraufhin wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Unter Einwirkung von Ultraschall wurde anschließend eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung heiß filtriert und i. Vak. auf 20 mL eingengt. Nach Stehen über Nacht bei -42 °C wurde der Feststoff abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 mL kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.



Elementaranalyse ber.: C: 66.4 %, H: 8.6 %,
gef.: C: 63.2 %, H: 7.6 %.

3.4.4 Synthese von prP_4

Eine Lösung von 5.00 g (20.1 mmol) 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan in 80 mL Tetrahydrofuran wurde im Verlauf einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 5.60 g (10.0 mmol) 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan in 90 mL Tetrahydrofuran langsam zugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde die Lösung 45 min unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurden bei RT unter starkem Rühren 30 mL einer wässrigen, gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde auf 20 mL eingeeengt, mit 50 mL Ethanol überschichtet und über Nacht bei $-42\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, jeweils mit 10 mL kaltem Ethanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.



$$\text{Mw} = 684.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}$$

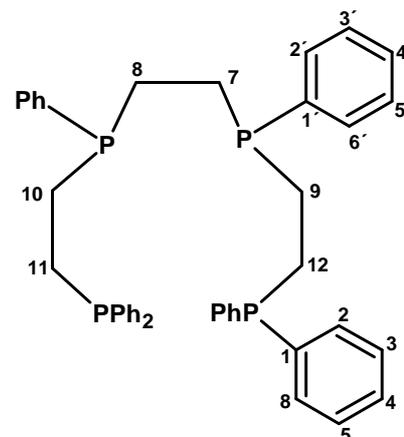
Elementaranalyse: ber.: C: 75.4 %, H: 6.5 %,

gef.: C: 75.1 %, H: 6.3 %.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.29-1.47 (m, 2H, CH_2P), 1.62-1.70 (m, 4H, CH_2P), 1.70-1.76 (m, 4H, CH_2P), 1.87-2.08 (m, 4H, CH_2P), 7.25-7.34 (m, 26H, PPh), 7.34-7.40 (m, 4H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 22.42 (t, $^2J_{\text{CP}} = 22.4$ Hz, C8), 23.73 (td, $^{1/2}J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 25$ Hz, C12/C13), 29.31 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, C12/C13), 128.31-132.37 (m, C3/C3'/C5/C5'), 128.48-128.78 (m, C4/C4'), 132.42-132.85 (m, C2/C2'/C6/C6'), 138.2-138.8 (m, C1/C1'), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -12.48 (d, 2P, $^3J_{\text{AX/A}'\text{X}'} = -28.5$ Hz, XX'-meso), -20.79 (d, 2P, $^3J_{\text{AX/A}'\text{X}'} = -28.5$ Hz, AA'-meso), -12.48 (d, 2P, $^3J_{\text{AX/A}'\text{X}'} = -28.7$ Hz, XX'-rac), -20.84 (d, 2P, $^3J_{\text{AX/A}'\text{X}'} = -28.7$ Hz, AA'-rac).

3.4.5 Synthese von tet-1

In 40 mL THF wurden 2.0 g (80.0 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ gelöst und über einen Zeitraum von 30 min zu einer eisgekühlten Lösung aus 2.20 g (40.0 mmol) Lippe gelöst in 40 mL THF gegeben. Nach Ende der Zugabe wurde die Lösung 45 min unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung über Nacht gerührt. Unter starkem Rühren wurden 10 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösg. hinzugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 10 mL THF gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. auf ca. 8 mL eingeeengt, mit 25 mL Ethanol überschichtet und über Nacht bei $-42\text{ }^\circ\text{C}$ stehengelassen. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert mit 20 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.



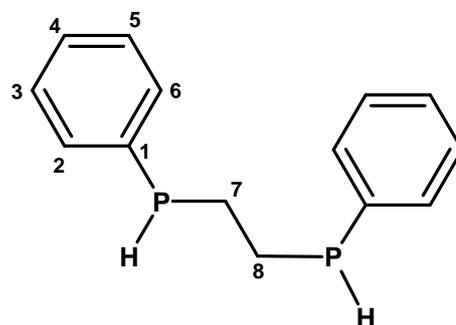
$$M_w = 670.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2$$

Elementaranalyse ber.: C: 75.2 %, H: 6.3 %,
gef.: C: 75.1 %, H: 6.0 %.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.48-1.59 (m, 2H, CH_2P), 1.59-1.74 (m, 6H, CH_2P), 1.84-2.04 (m, 4H, CH_2P), 7.23-7.37 (m, 30H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 23.03-23.73 (m, C7-C12), 128.34-128.41 (m, C3/C3'/C5/C5'), 128.49-128.88 (m, C4/C4'), 132.83-132.26 (m, C2/C2'/C6/C6'), 137.46-138.75 (m, C1/C1'), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -12.34 ($\text{P}_{\text{XX}'}$ -meso), -15.87 ($\text{P}_{\text{AA}'}$ -meso, $^3J_{\text{AA}'}$ = 23.9 Hz, $^3J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = 28.5$ Hz, $^6J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 0.3$ Hz, $J_{\text{XX}'}$ = 0 Hz), -12.35 ($\text{P}_{\text{XX}'}$ -rac), -16.14 ($\text{P}_{\text{AA}'}$ -rac) $^3J_{\text{AA}'}$ = 25.4 Hz, $^3J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'} = 28.8$ Hz, $^6J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 0.3$ Hz, $J_{\text{XX}'}$ = 0 Hz).

3.4.6 Synthese von 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan [mppe]

Zu 80 mL THF wurden 3.45 g (500 mmol) klein geschnittenes Lithium gegeben. Im Anschluss wurde auf 0°C gekühlt und unter starkem Rühren über einen Tropftrichter 20 g (50 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 120 mL Tetrahydrofuran im Verlauf von 2 h zugetropft. Der Ansatz wurde auf RT erwärmt und 1 h unter Rückfluss gerührt.



Die Lösung wurde heiß filtriert und 1 h bei 0 °C stehen gelassen. Unter starkem Rühren wurden 50 mL einer Tetrahydrofuran/Wasser Mischung (20% Wasser) im Verlauf von 1 h zu der Lösung gegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 75 mL Wasser und 50 mL Ether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert (120°C 6.9 mbar). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

M_w : 246.85 g · mol⁻¹ P₂C₁₄H₁₆

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.91 (m, 4H, CH₂P), 4.17 (d, 2H, ²J_{PH}= 209 Hz, PH), 7.61 (m, 6H, PPh), 7.44 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 22.16 (m, N= 15.9 Hz, C7/C8), 128.16 (m, ⁴J_{CP}= 3.3 Hz, C4), 128.45 (m, ³J_{CP}= 2.8 Hz, C3/C5), 133.57 (m, ²J_{CP}= 7.5 Hz, C2/C6), 135.0 (m, ¹J_{CP}= 11.5 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): -45.86 (s, 2P), -46.03 (s, 2P).

3.4.7 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{piperidin})_2]$

10 g (37.8 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und 25 mL (253 mmol) Piperidin wurden 4 h in 120 mL *n*-Hexan unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wurde heiß filtriert. Der gelbe Feststoff wurde dreimal mit jeweils 10 mL kaltem *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_{\text{W.}} = 378.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{N}_2\text{O}_4\text{C}_{14}\text{H}_{22}$$

Elementaranalyse: ber.: C: 44.4 %, H: 5.8 %, N: 7.4 %,
gef.: C: 45.1 %, H: 6.0 %, N: 7.3 %.

3.4.8 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$

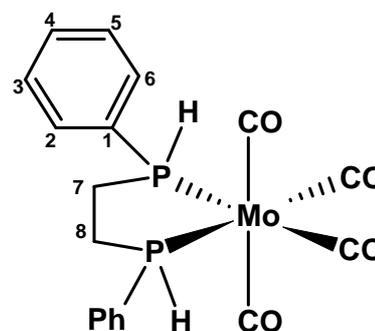
0.50 g (1.32 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$ und 0.35 g (1.4 mmol) mppe wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung bis auf wenige Milliliter eingeeengt und mit 15 mL Methanol überschichtet. Nach Stehen über Nacht bei $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Feststoff abfiltriert und mit 10 mL kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_{\text{W.}} = 454.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{P}_2\text{O}_4\text{C}_{18}\text{H}_{16}$$

Elementaranalyse: ber.: C: 47.6 %, H: 3.5 %,
gef.: C: 47.9 %, H: 3.8 %.

cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso-mppe})]$

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.39 (m, 2H, CH_2P), 2.85 (m, 2H, CH_2P), 5.76 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 317 \text{ Hz}$, PH), 7.50 (m, 6H, PPh) 7.75 (m, 4H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 25.1 (m, C7/C8), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.3 \text{ Hz}$, C3/C5), 130.53 (s, C4), 131.28 (m, $^1J_{\text{CP}} = 37.5 \text{ Hz}$, C1), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8 \text{ Hz}$, C2/C6), 207.94 (t, $^2J_{\text{CP}} = 8.3 \text{ Hz}$, CO_{ax}), 210.33 (t, $^2J_{\text{CP}} = 10 \text{ Hz}$, CO_{ax}), 216.27 (m, $^2J_{\text{CP}} = 25.6 \text{ Hz}$, CO_{eq}), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 20.92 (s, 2P).



cis-[Mo(CO)₄(*rac*-mppe)]

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.02 (m, 2H, CH₂P), 2.31 (m, 2H, CH₂P), 5.85 (d, 2H, ²J_{PH}= 322 Hz, PH), 7.46 (m, 6H, PPh) 7.70 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 24.4 (m, C7/C8), 128.9 (m, ³J_{CP}= 9.9 Hz, C3/C5), 130.38 (s, C4), 131.74 (m, ¹J_{CP}= 35.8 Hz, C1), 132.43 (m, ²J_{CP}= 41.0 Hz, C2/C6), 209.26 (t, ²J_{CP}= 9.5 Hz, CO_{ax}), 216.30 (m, ²J_{CP}= 25.4 Hz, CO_{eq}), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 18.46 (s, 2P).

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

4.1 Mo(IV)-Oxo-Komplexe

Für die Koordination von Phosphin-Liganden wie dppe, depe oder dppm an die Übergangsmetalle Molybdän oder Wolfram haben sich die Metall-Vorstufen $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$, $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ bzw. $\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ als geeignet erwiesen. Die entsprechenden Umsetzungen mit den Liganden prP_4 und mppe lieferten jedoch nicht die erwünschten Komplexe. Da die erhaltenen Komplexe paramagnetisch sind, lieferte die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung keine interpretierbaren Ergebnisse. Da aber anhand der Kopplungsmuster, der chemischen Verschiebung der Signale und der Kopplungskonstanten wichtige Informationen über die Koordinations-eigenschaften der Phosphine erhalten werden können, die bei der Beschreibung der Struktur der Komplexe unerlässlich sind, wurden als Vorstufen die diamagnetischen Mo(IV)-Oxo-Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}_2(\text{PR}_3)_3]$ ausgewählt, um die erhaltenen Komplexe mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisieren zu können. Als weitere Untersuchungsmethode kann die Schwingungsspektroskopie hinzugezogen werden, da die Mo-O-Schwingung eine charakteristische Bande im IR-Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 980 cm^{-1} besitzt.

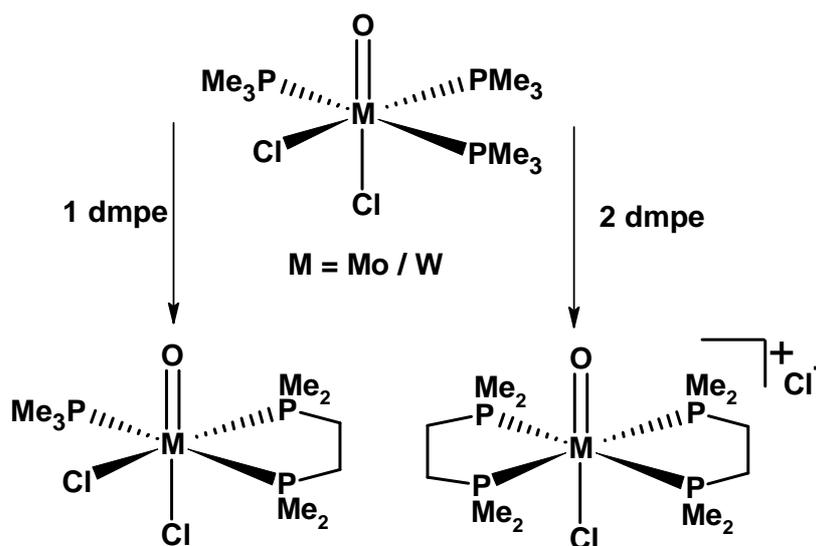


Abb. 4-1 Substitutionsreaktion am Mo(IV)-Oxo-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$.

Als Vorstufe wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ausgewählt. Dieser besitzt in der äquatorialen Koordinationsebene drei Trimethylphosphin-Liganden und einen Chloro-Liganden. Carmona *et al.* konnten zeigen, dass diese Liganden für Substitutionsreaktionen zugänglich sind^[103]. Hierbei wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit einem bzw. zwei Äquivalenten des bidentaten Liganden 1,2-Bis(Dimethylphosphino)ethan (dmpe) in THF umgesetzt und lieferte die Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)(\text{dmpe})]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dmpe})_2]\text{Cl}$ (Abb. 4-1).

4.2 Substitutionsreaktionen

Aufgrund der Ergebnisse von Carmona *et al.* wurden Substitutionsreaktionen am Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ durchgeführt. Als Liganden wurden dppe und mppe verwendet. Bei einer Koordination von zwei mppe-Liganden sollte im nächsten Syntheseschritt templatvermittelt eine Zyklisierungsmethode erarbeitet werden.

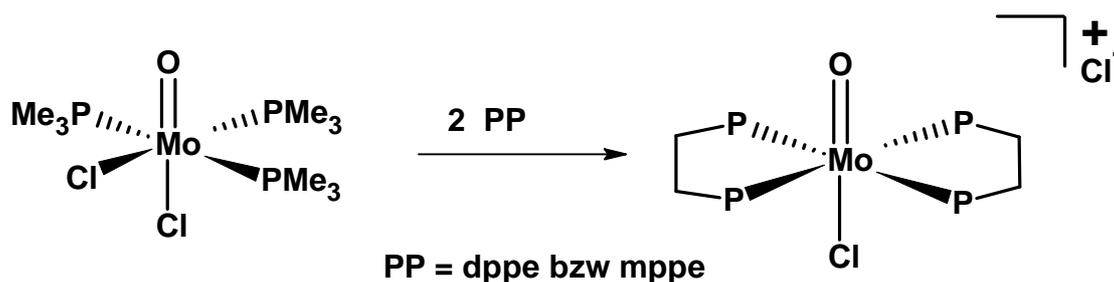


Abb. 4-2 Reaktionsschema.

Die Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ erfolgte nach dem Syntheseweg von Carmona *et al.* in drei Stufen^{[19] [104] [105]}. Für die Untersuchung der Substitutionsreaktion wurde eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ in THF mit zwei Äquivalenten dppe bzw. mppe versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt (Abb. 4-2). Von den erhaltenen Feststoffen wurde ein IR-Spektrum sowie ein ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen und eine Elementaranalyse angefertigt.

4.2.1 dppe

Das aus der Umsetzung mit zwei Äquivalenten dppe isolierte Produkt enthält, wie das in Abb. 4-3 dargestellte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, einen großen Anteil an nicht umgesetztem dppe (-12.14 ppm) und eine geringe Menge des eingesetzten Mo(IV)-Oxo-Chloro-Komplexes. Das Singulett bei 41.18 ppm entspricht dem zweifachsubstituierten Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.

Des Weiteren enthält das Spektrum ein AMX-Kopplungsmuster eines Dreispin-systems, welches von den Signalen bei 50.50 ppm, 35.26 ppm und -7.75 ppm gebildet wird. Ein solches Kopplungsmuster entspricht dem in Abb. 4-3 dargestellten einfachsubstituierten Komplex bei dem zwei Trimethylphosphin-Liganden gegen einen Liganden dppe ausgetauscht sind.

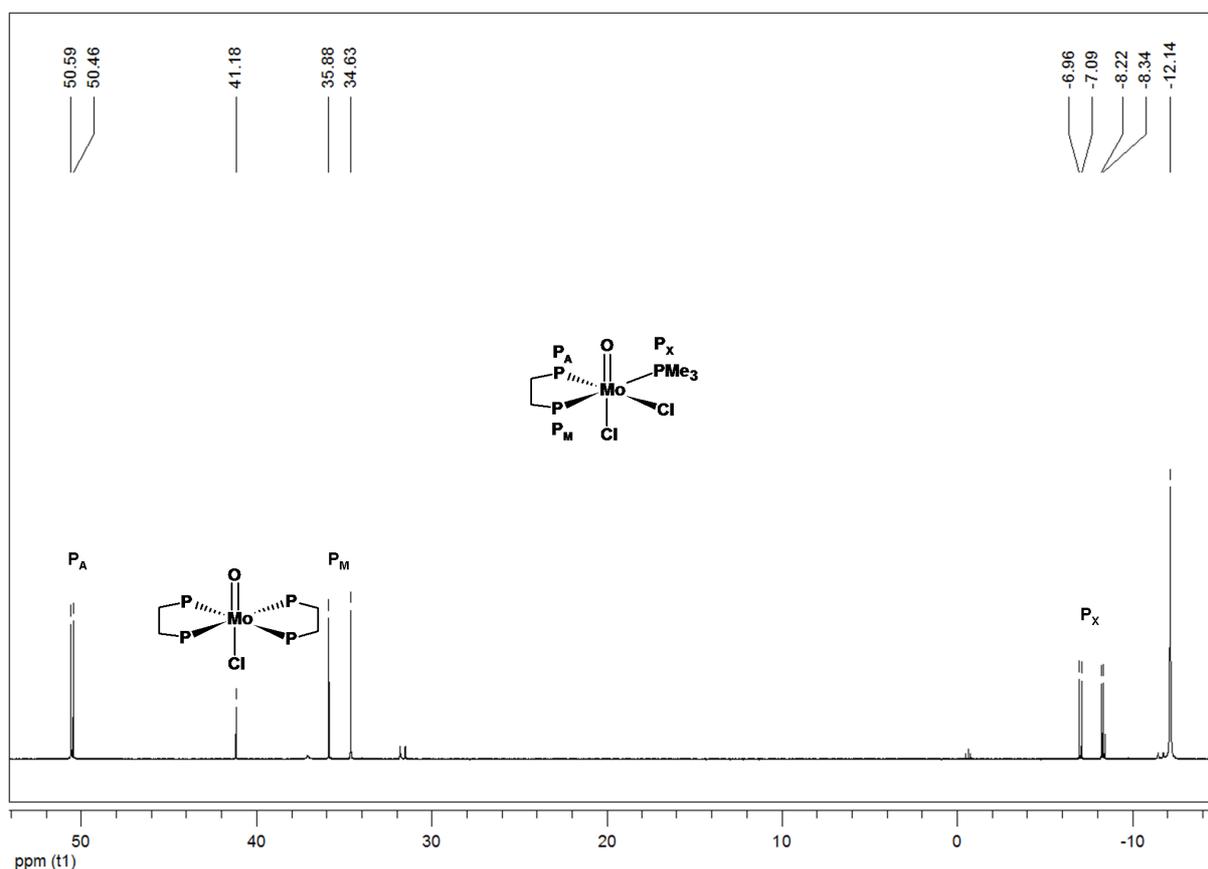
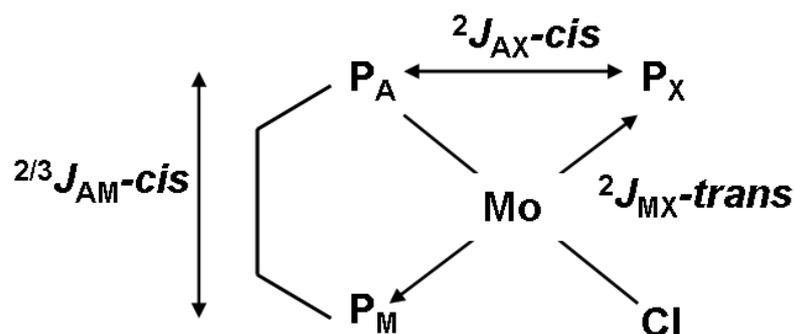


Abb. 4-3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K vom Substitutionsprodukt mit dppe.

Abb. 4-4 Resultierende ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten.

Das AMX-System setzt sich aus zwei ^{31}P - ^{31}P -*cis*-Kopplungen ($^{2/3}J_{AM}$ und $^2J_{AX}$) und einer ^{31}P - ^{31}P -*trans*-Kopplung ($^2J_{MX}$) zusammen (Abb. 4-4). Die absoluten Beträge der *trans*-Kopplungen sind deutlich größer als die der *cis*-Kopplungen. Der größte Wert einer Kopplung wird erreicht, wenn der P-M-P-Winkel 180° bzw. 90° beträgt^{[106] [107]} (maximale Orbitalüberlappung). Metallvermittelte 2J -*trans*-Kopplungen haben ein positives Vorzeichen. *Cis*-Kopplungen können dagegen ein positives oder negatives Vorzeichen besitzen. Metallvermittelte 2J -*cis*-Kopplungen besitzen ein negatives Vorzeichen, während für alkylvermittelte 3J - und 4J -Kopplungen ein positives Vorzeichen resultiert^{[65] [66]}.

Das hochfeldverschobene Signal bei -7.75 ppm besitzt eine *dd*-Struktur und entspricht dem Phosphorkern P_X des Liganden PMe₃. Für P_X resultierten eine *trans*-Kopplung mit P_M von 203.3 Hz und eine *cis*-Kopplung mit P_A von -23.5 Hz. Die $^{2/3}J$ -*cis*-Kopplung zwischen P_A und P_M ist kleiner als 1 Hz. Dieser kleine Wert wird durch eine Kombination einer negativen, metallvermittelten 2J -*cis*-Kopplung mit einer positiven ethylenvermittelten 3J -*cis*-Kopplung hervorgerufen. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen kann bei ungefähr gleichen Beträgen eine sehr kleine Kopplung resultieren, die im Bereich der Linienbreite der Signale liegt.

Von Carmona wurden für den Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]$ ähnliche Kopplungskonstanten bestimmt ($^2J_{AX} = 19.7$ Hz, $^2J_{MX} = 198.5$ Hz, $^{2/3}J_{AM} = 5.3$ Hz). Die Verschiebung von P_A zu P_M beträgt 15.27 ppm. Dieser Unterschied in der Verschiebung wird durch den unterschiedlichen Einfluss des *trans*-Liganden von P_A und P_X verursacht. Daher ist P_A, welches sich in *trans*-Position zum Chloro-Liganden befindet, im Vergleich zu P_M, welches *trans*-ständig zu P_X ist, tieffeldverschoben. Das

Integralverhältnis von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ zu $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{dppe})(\text{PMe}_3)]$ wurde auf 1:6 bestimmt.

4.2.2 mppe

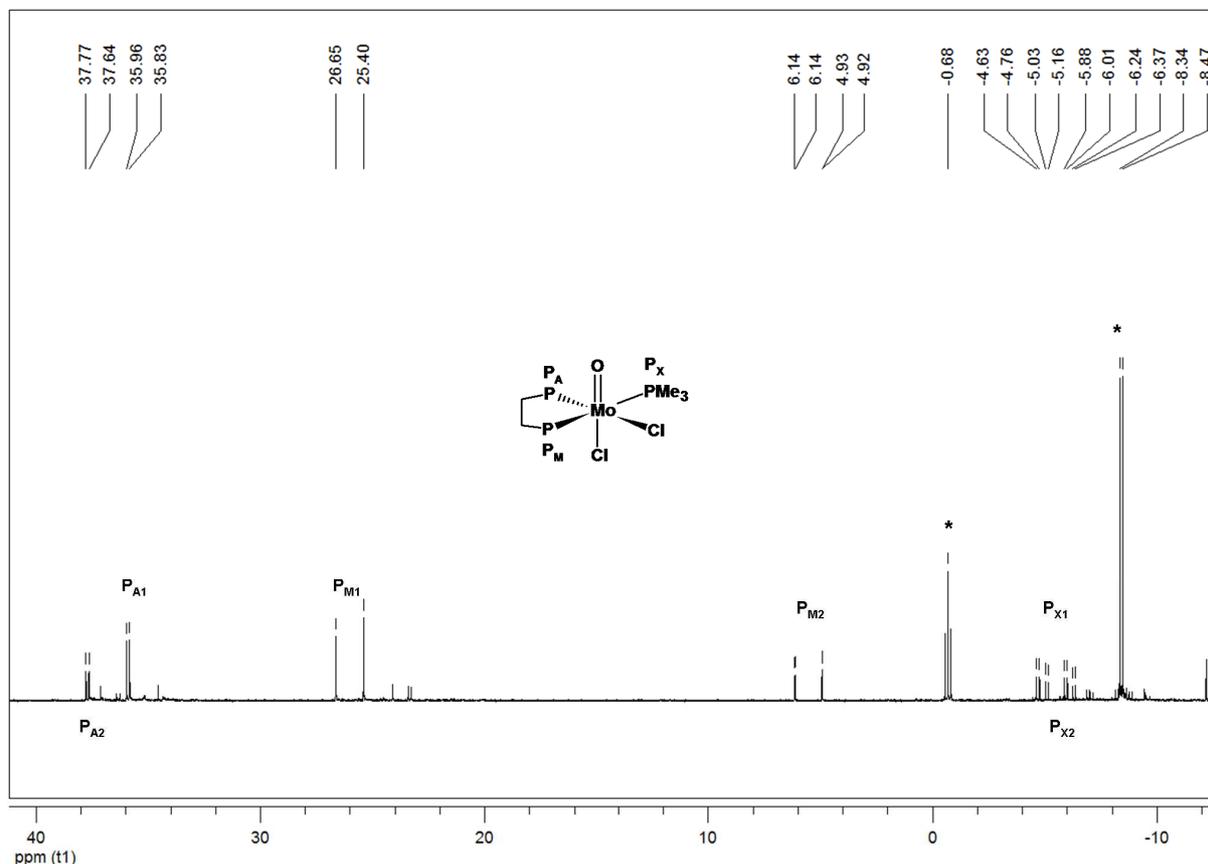


Abb. 4-5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K vom Reaktionsprodukt von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3] + 2$ mppe.

Bei dem isolierten Feststoff aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und mppe handelt es sich, wie die Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums (Abb. 4-5) zeigt, ebenfalls um ein Produktgemisch, das zu großen Anteilen aus dem Mo-Oxo-Chloro-Komplex und dem Liganden mppe besteht. Mit Hilfe eines ^{31}P - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -COSY Spektrums konnten zwei AMX-Kopplungsmuster identifiziert werden, die durch die Koordination eines mppe-Liganden hervorgerufen werden. Die zwei AMX-Systeme sind in Abb. 4-5 gekennzeichnet. Das Integralverhältnis der beiden Komplexe beträgt 3:2. Das Auftreten von zwei AMX-Systemen ist auf die *meso*- und *rac*-Form des mppe-Liganden zurückzuführen. Bei der koordinierten *meso*-Form sind zwei unterschiedliche Orientierungen der Phenylsubstituenten möglich, entweder sind beide *cis*-ständig zum Oxo- oder zum Iodo-Liganden (Abb. 4-6).

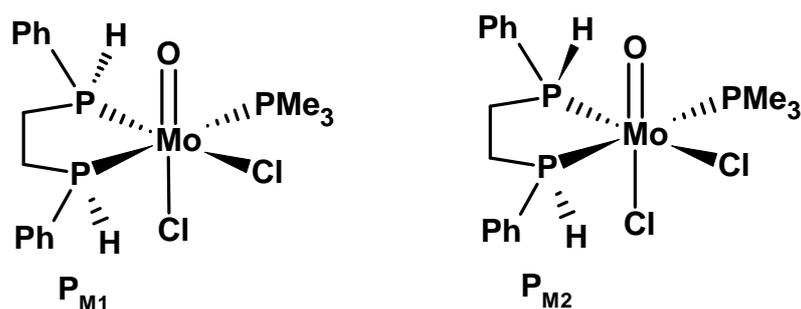


Abb. 4-6 Meso- und rac-Form.

Bei der *rac*-Form sind die Phenylsubstituenten zueinander *trans*-ständig, und somit ist jeweils einer *cis*-ständig zum Oxo-Liganden bzw. Chloro-Liganden.

[Mo(O)Cl ₂ (mpppe)(PMe ₃)] 1		[Mo(O)Cl ₂ (mpppe)(PMe ₃)] 2	
P _A = 35.90 ppm	² J _{AX} = -21.0 Hz	P _A = 37.71 ppm	² J _{AX} = -21.5 Hz
P _M = 26.02 ppm	² J _{XM} = 201.8 Hz	P _M = 5.53 ppm	² J _{XM} = 196.1 Hz
P _X = -5.32 ppm	^{2/3} J _{AM} < 1 Hz	P _X = -5.70 ppm	^{2/3} J _{AM} = 1.1 Hz

Tabelle 4-1 Kopplungskonstanten der zwei AMX-Systeme.

Diese Unterschiede in der Orientierung der Phenylsubstituenten bzw. Wasserstoffatome wirken sich, wie aus Tabelle 4-1 ersichtlich ist, auf die Verschiebung der Phosphoratome aus. Die Signale für P_A und P_M vom Isomer 2 sind im Vergleich zum Isomer 1 deutlich verschoben. Für P_M wird eine Verschiebung von 20.49 ppm beobachtet. Diese Änderung bewirkt ebenfalls eine etwas kleinere ²J_{XM}-Kopplung. Eine eindeutige Zuordnung, um welche Isomerenformen es sich bei den zwei Komplexen handelt, konnte aus dem Spektrum nicht getroffen werden.

4.3 Austausch des Chloro-Liganden

Die Analyse der ³¹P{¹H}NMR-Spektren zeigte, dass mit dem Liganden dppe der zweifachsubstituierte Komplex erhalten werden konnte, jedoch nur in geringen Ausbeuten und als Produktgemisch mit dem einfachsubstituierten Komplex. Im Falle des Liganden mppe wurden zwei Isomere des einfach substituierten Komplexes

identifiziert. Eine zweifache Substitution konnte durch längere Reaktionszeit nicht erreicht werden.

Carmona *et al.* erhielten bei der Umsetzung des Dichloro-Komplexes mit zwei Äquivalenten des Liganden dmpe den zweifachsubstituierten Komplex und bei der Zugabe von einem Äquivalent dmpe den einfachsubstituierten Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]$. Bei der Reaktion werden im ersten Schritt die Trimethylphosphin-Liganden gegen den bidentaten Liganden ersetzt und nicht der Chloro-Ligand. Der nucleophilere dmpe-Ligand kann im zweiten Schritt die zwei restlichen Liganden verdrängen. Bei den einfachsubstituierten Komplexen mit den Liganden dppe und mppe, die eine geringere Nucleophilie besitzen, werden der Chloro- und der Trimethylphosphin-Ligand aufgrund des *trans*-Effektes stärker gebunden, wodurch eine weitere Substitution erschwert wird.

Daher wurden die Austauschreaktionen unter Zusatz von AgBF_4 als Dehalogenierungsmittel wiederholt. Die isolierten Feststoffe enthielten paramagnetische Produkte, deren Abtrennung nicht gelang. Die Bildung von paramagnetischen Verbindungen kann durch die Eliminierung des Chloro-Liganden in *trans*-Position zum Oxo-Liganden erfolgen, wodurch weitere Nebenreaktionen möglich sind.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde, um die Reaktivität gegenüber den Austauschreaktionen zu erhöhen, der äquatoriale Chloro-Ligand des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ersetzt. Zum einen wurde er gegen einen weiteren Trimethylphosphin-Liganden ersetzt, wodurch der kationische Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]^+$ erhalten wurde. Die Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6^-$ erfolgte durch die Umsetzung^[108] von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$, Trimethylphosphin und Kaliumhexafluorophosphat im Verhältnis 1:1 in THF (Abb. 4-7).

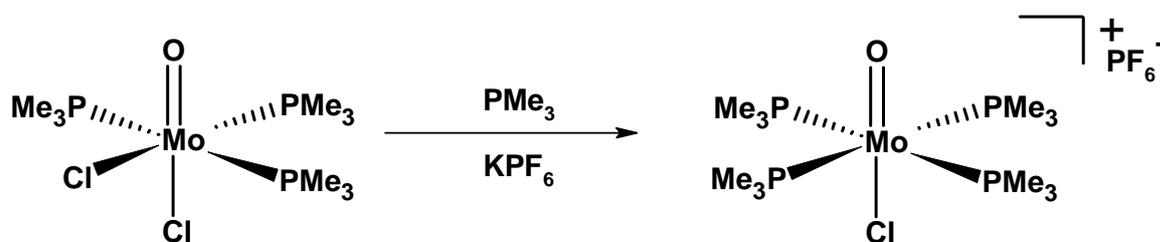


Abb. 4-7 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6^-$.

In einer weiteren Synthese wurden in einer Finkelstein-Reaktion gemäß Abb. 4-8 die zwei Chloro-Liganden durch Iodo-Liganden substituiert, wodurch der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ erhalten werden konnte ^[109]. Da Iod in der Reihe der Halogene die beste Abgangsgruppe darstellt, könnte somit eine vollständige Substitution erreicht werden.

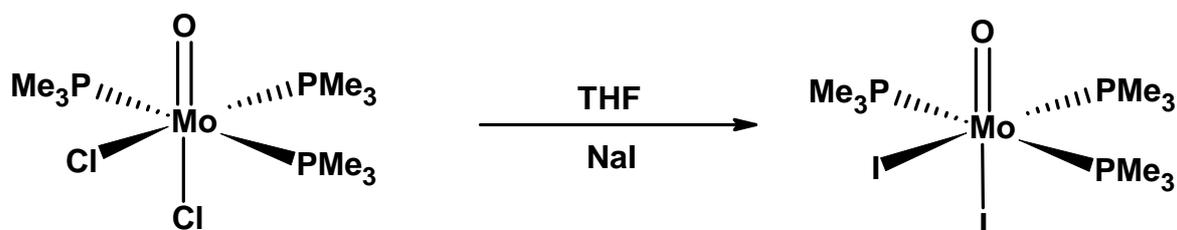


Abb. 4-8 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$.

4.3.1 Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ mit mppe

Da der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ in THF unlöslich ist, wurde die Umsetzung mit dem Liganden mppe in Dichlormethan durchgeführt (Abb. 4-9). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit THF und Diethylether gewaschen und aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Zur weiteren Charakterisierung wurden eine Elementar- und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und ein IR- und Raman-Spektrum aufgenommen.

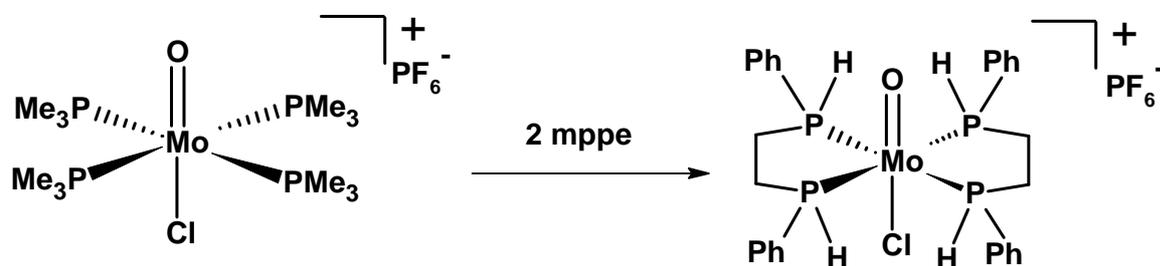


Abb. 4-9 Umsetzung mit 2 Äquivalenten mppe.

4.3.2 Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit mppe

Für die Komplexierung des Liganden mppe wurden die Edukte im Verhältnis 2:1 in THF gelöst und 6 h bei 60 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

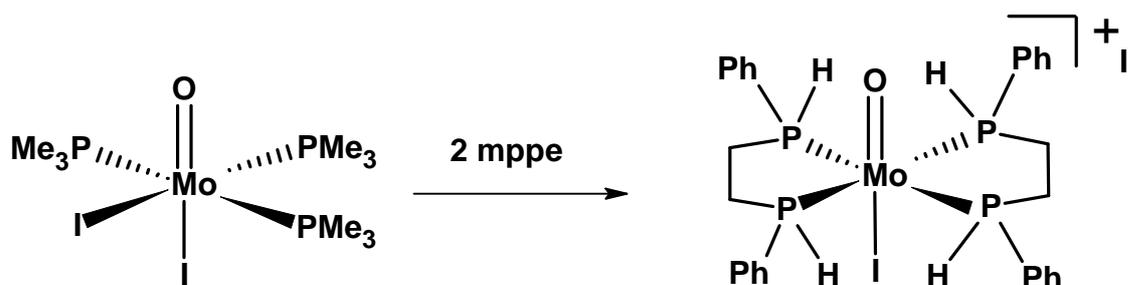


Abb. 4-10 Umsetzung mit 2 Äquivalenten mppe.

Zur Charakterisierung wurden eine Elementar- und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und ein IR- und Raman-Spektrum aufgenommen. Des Weiteren wurde der erhaltene Komplex mittels der NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Ergebnis der Elementaranalysen zeigte keine Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für die zweifach substituierten Komplexe, sondern deutete auf die Bildung der einfachsubstituierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ hin. Durch die erhaltenen Röntgenstrukturen (Kapitel 4.4) konnte dieser Befund bestätigt werden. Die Konfiguration des koordinierten mppe Liganden entspricht bei beiden Komplexen der *meso*-Form.

4.4 Einkristallstrukturanalyse

4.4.1 $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$

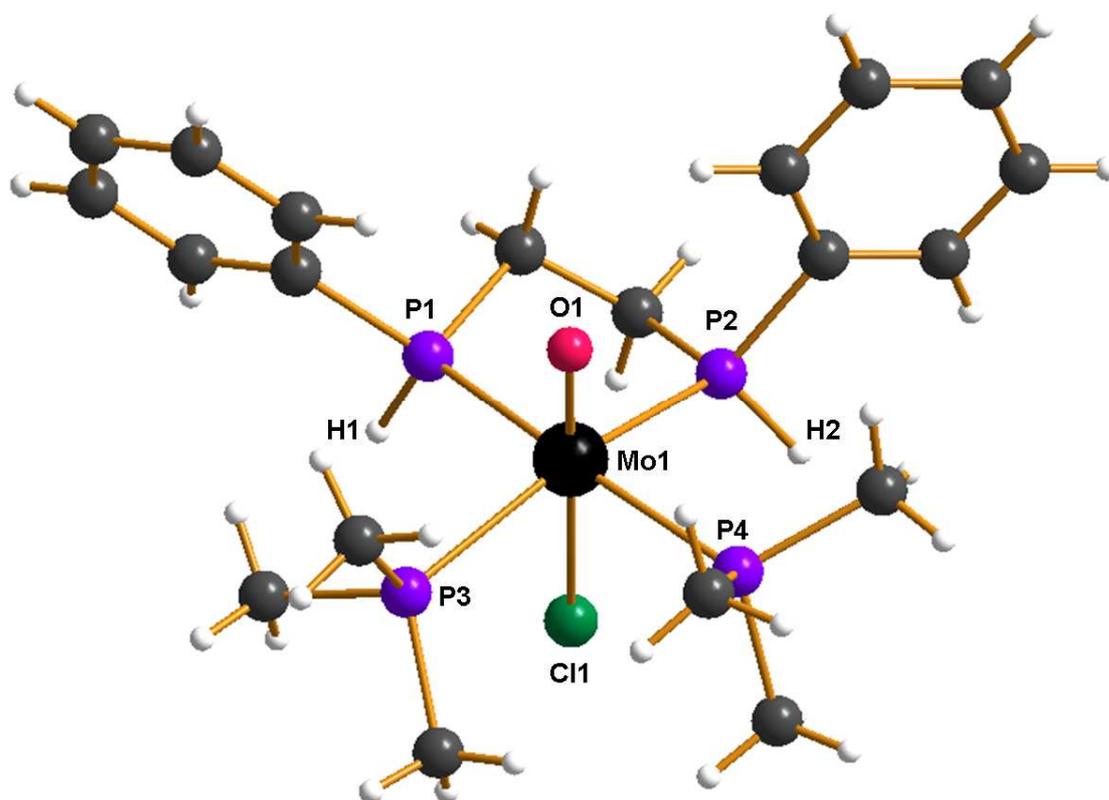
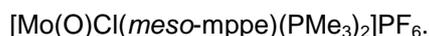


Abb. 4-11 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$.

Violette Einkristalle von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ konnten durch die Diffusion von Diethylether in eine Chloroformlösung erhalten werden. Die Struktur ist in Abb. 4-11 dargestellt. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Das Gegenion ist Hexafluorophosphat. Die Phosphoratome des mppe- und der zwei Trimethylphosphin-Liganden befinden sich in einer Ebene des Koordinationsoktaeders. Die Bestimmung der Konfiguration der Phosphoratome P1 und P2 erfolgte nach den *Cahn-Ingold-Prelog*-Regeln^{[110][111][112]}. Die Konfiguration des mppe-Liganden entspricht der *meso*-Form (in Abb. 4.11 P1= *R* und P2= *S*). Die Phenylgruppen der chiralen Phosphoratome P1 und P2 befinden sich jeweils in der äquatorialen und axialen Stellung des aufgespannten Fünfringes und sind in Richtung des kleineren Oxo-Liganden orientiert, während die zwei kleineren Wasserstoffatome zum Chloro-Liganden orientiert sind.

Mo(1)-O(1)	1.6827(17)	Mo(1)-P(2)	2.5141(6)
Mo(1)-Cl(1)	2.5502(8)	Mo(1)-P(3)	2.5176(7)
Mo(1)-P(1)	2.5300(6)	Mo(1)-P(4)	2.5135(6)
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	177.75(6)	O(1)-Mo(1)-P(1)	92.27(6)
O(1)-Mo(1)-P(2)	100.06(6)	O(1)-Mo(1)-P(3)	98.84(6)
O(1)-Mo(1)-P(4)	92.01(6)	P(1)-Mo(1)-Cl(1)	81.87(2)
P(2)-Mo(1)-Cl(1)	78.38(2)	P(4)-Mo(1)-Cl(1)	89.64(2)
P(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.58(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	160.54(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	79.45(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	90.80(2)
P(3)-Mo(1)-P(1)	93.96(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	93.10(2)
P(4)-Mo(1)-P(1)	168.16(2)		

Tabelle 4-2 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel [°]



Die Metall-Phosphor-Bindungslängen der zwei Trimethylphosphin-Liganden betragen 2.5176 Å und 2.5135 Å. Beim mppe-Liganden betragen die Bindungslängen zum Metall 2.5141 Å (P2) und 2.5300 Å (P1). Der Bisswinkel des mppe-Liganden beträgt 79.45°, der der zwei PMe_3 -Liganden 93.10°.

Der Metall-Sauerstoff- und Metall-Chlor-Abstand beträgt 1.682 Å bzw. 2.550 Å. Für den O-Mo-Cl-Bindungswinkel wurde ein Wert von 177.75° ermittelt. Die O-Mo-P Bindungswinkel sind aufgrund des *trans*-Einflusses des Oxo-Liganden größer als 90°. In Tabelle 4-3 sind die Metall-Oxo- und Metall-Cl-Abstände sowie der O-Mo-Cl-Bindungswinkel einiger Mo(IV)-Oxo-Chloro-Komplexe mit unterschiedlichen Phosphin-Liganden zusammengetragen.

	Mo-Cl	Mo-O	O-Mo-Cl
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2][\text{ZnCl}_3, \text{O}(\text{CH}_3)_2]^{[113]}$	2.46 Å	1.69 Å	-
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$	2.50 Å	1.73 Å	178.18°
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]^{[114]}$	2.55 Å	1.70 Å	169.5°
	2.53 Å	1.69 Å	169.5°
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dmpe})_2]\text{Cl}$	2.56 Å	1.69 Å	177.89
$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$	2.55 Å	1.68 Å	177.75

Tabelle 4-3 Vergleich der Mo-Cl, Mo-O-Bindungslängen und O-Mo-Cl-Bindungswinkel.

Ein Vergleich zeigt, dass der mppe-Komplex ähnliche Werte wie der dmpe-Komplex aufweist. Eine Auswahl der Bindungslängen und Bindungswinkel ist in Tabelle 4-2 zusammengetragen. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 4-6 angegeben.

4.4.2 [Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]I

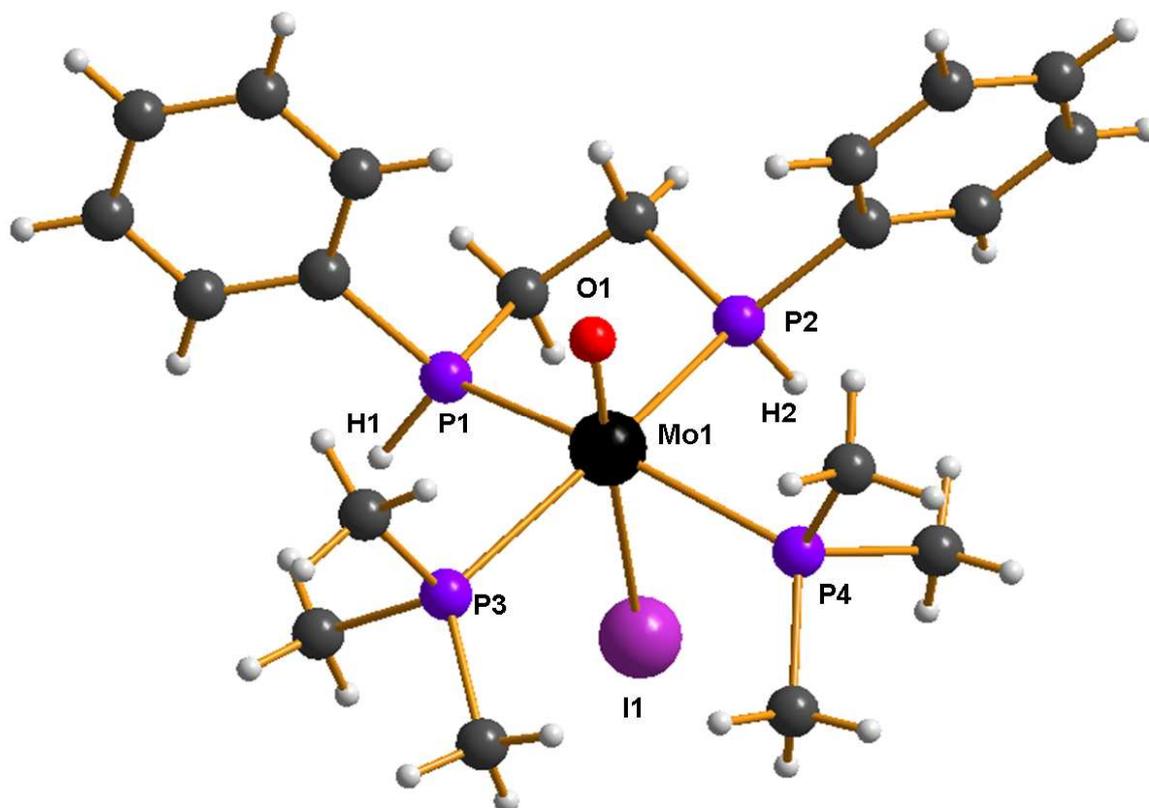


Abb. 4-12 Kristallstruktur von [Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]I.

Kristalle des Komplexes [Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]I konnten aus einer gesättigten Dichlormethanolösung durch Etherdiffusion erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Das Gegenion ist Iodid. Die Phenylsubstituenten sind *cis*-ständig zueinander und in *cis*-Position zum Oxo-Liganden (Abb. 4-12).

Der Mo-O-Bindungsabstand beträgt 1.678 Å. Der relative lange Mo-I-Abstand von 2.93 Å ist auf den starken *trans*-Einfluss des Oxo-Liganden zurückzuführen. Beim Komplex [Mo(O)I(dmpe)₂]I wurde ein Mo-I-Abstand von 2.96 Å bestimmt^[115]. In

Tabelle 4-5 sind die Mo-I- und Mo-O-Bindungslängen und der O-Mo-I-Bindungswinkel der bekannten Mo(IV)-Oxo-Komplexe zusammengetragen.

Mo(1)-O(1)	1.678(4)	Mo(1)-P(2)	2.5286(12)
Mo(1)-I(1)	2.9337(6)	Mo(1)-P(3)	2.5245(14)
Mo(1)-P(1)	2.5141(13)	Mo(1)-P(4)	2.5252(13)
O(1)-Mo(1)-I(1)	178.73(13)	O(1)-Mo(1)-P(1)	100.10(13)
O(1)-Mo(1)-P(2)	96.10(13)	O(1)-Mo(1)-P(3)	97.28(13)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.05(13)	P(1)-Mo(1)-I(1)	80.60(3)
P(2)-Mo(1)-I(1)	82.98(3)	P(4)-Mo(1)-I(1)	84.02(3)
P(3)-Mo(1)-I(1)	81.88(4)	P(2)-Mo(1)-P(3)	91.85(4)
P(2)-Mo(1)-P(1)	78.74(4)	P(2)-Mo(1)-P(4)	162.49(4)
P(3)-Mo(1)-P(1)	160.99(5)	P(3)-Mo(1)-P(4)	97.89(5)
P(4)-Mo(1)-P(1)	87.60(4)	P(1)-H(1)	1.3

Tabelle 4-4 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$.

Der Bisswinkel des mppe-Liganden beträgt 78.74° (Chloro-Komplex 79.45°). Der Winkel zwischen Molybdän und den zwei Trimethylphosphin-Liganden ist mit 97.98° im Vergleich zum Chloro-Komplex (93.10°) aufgeweitet, dementsprechend sind die Winkel P1-Mo-P4 und P2-Mo-P3 kleiner als beim Chloro-Komplex. Des Weiteren sind die O-Mo-P-Bindungswinkel aufgrund der kürzeren Mo-O-Bindung größer als beim Chloro-Komplex.

	Mo-I	Mo-O	O-Mo-I
$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]^{[106]}$	2.92 Å	1.68 Å	172.2°
$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})_2]^{[113]}$	2.96 Å	1.68 Å	176.0
$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$	2.93 Å	1.67 Å	178.7

Tabelle 4-5 Vergleich der Mo-Cl, Mo-O-Bindungslängen und O-Mo-Cl-Bindungswinkel.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Kristall	[Mo(O)I(mppe)(PMe ₃) ₂]I	[Mo(O)Cl(mppe)(PMe ₃) ₂]PF ₆
Summenformel	C ₂₀ H ₃₄ I ₂ MoOP ₄	C ₂₀ H ₃₄ ClF ₆ MoOP ₅
Molmasse	764.09	690.71
Temperatur (K)	170(2)	170(2)
Strahlung Mo K α (Å)	0.71073	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.12 x 0.10 x 0.08	0.15 x 0.12 x 0.08
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
Z	8	2
a (Å)	21.4641(16)	11.5675(8)
b (Å)	11.6262(7)	12.2510(9)
c (Å)	23.3913(16)	13.3027(9)
α (°)	90	96.197(9)
β (°)	100.418(8)	110.316(8)
γ (°)	90	118.037(8)
Volumen in (Å ³)	5741.0(7)	1474.33(18)
hkl Bereich	-27 \leq h \leq 27 -14 \leq k \leq 12 -24 \leq l \leq 29	-15 \leq h \leq 15 -14 \leq k \leq 16 -17 \leq l \leq 17
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.768	1.556
Gerät	STOE Image Plate	
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	2.840	0.857
F(000)	2960	700
Θ -Bereich (°)	2.00 - 27.00	2.42 - 28.02
Beobachtete Reflexe	20058	13654
Unabhängige Reflexe	6229[R(int)=0.0369]	6994[R(int)=0.0380]
Daten/Parameter	6229/ 0 / 254	6994/ 0 / 352
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	0.993
R[$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0.0427, wR2= 0.1122	R1 = 0.0326, wR2= 0.0787
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0570, wR2= 0.1193	R1 = 0.0443, wR2= 0.0829
$\delta F(e. \text{Å}^{-3})$	1.623/ -2.047	0.676 / -0.858

 Tabelle 4-6 Messprotokoll für [Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]I und [Mo(O)Cl(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]PF₆.

4.5 NMR-Spektroskopie

4.5.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

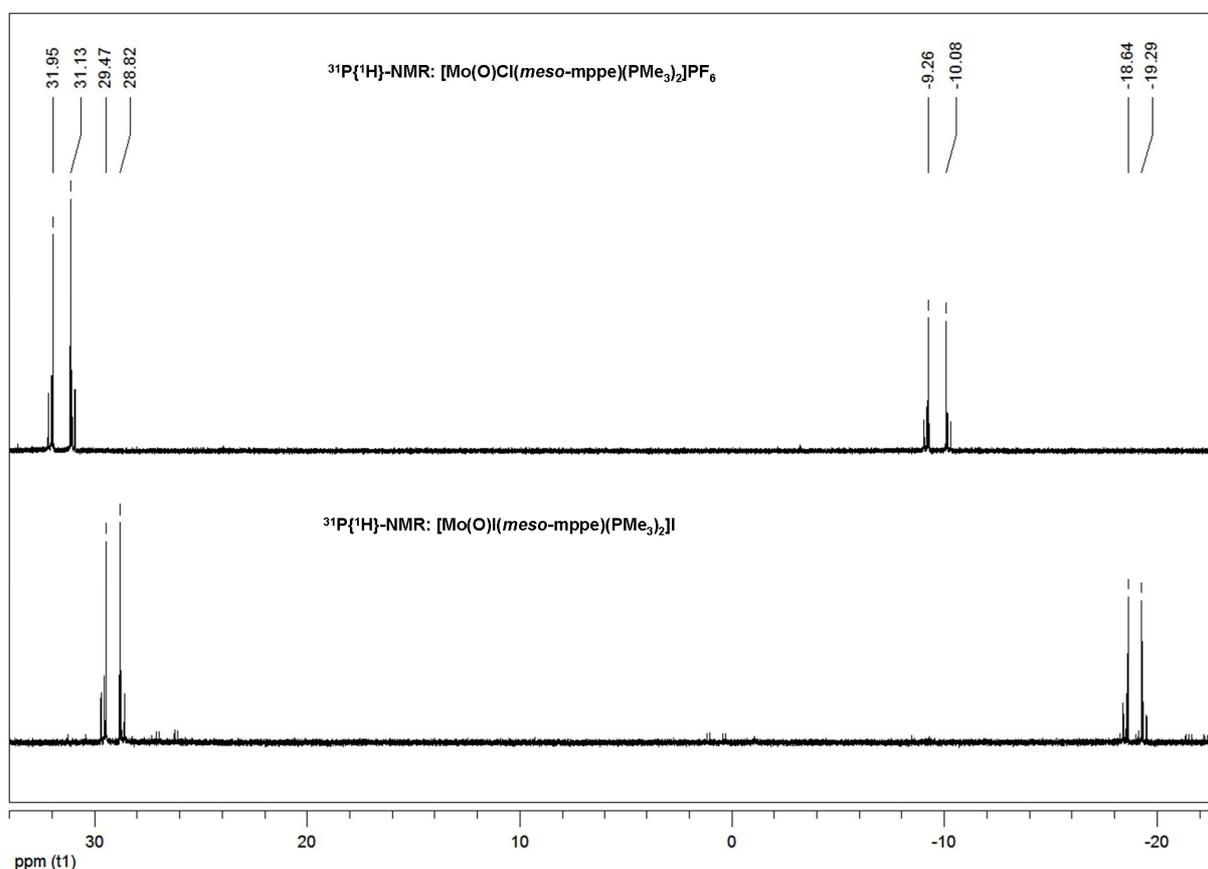


Abb. 4-13 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (oben) und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ (unten).

In Abb. 4-13 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Komplexe gegenübergestellt. Für die vier Phosphoratome der Komplexe resultiert ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster. Dieses setzt sich aus einem AA' - und einem XX' -Halbspektrum zusammen. Die Phosphoratome des mppe-Liganden bilden das AA' -Halbspektrum und die der Trimethylphosphin-Liganden das XX' -Halbspektrum. Die Halbspektren des Chloro-Komplexes liegen bei 31.53 ppm ($\text{P}_{\text{AA}'}$) und -9.60 ppm ($\text{P}_{\text{XX}'}$), die des Iodo-Komplexes bei 28.97 ppm ($\text{P}_{\text{AA}'}$) und -19.66 ppm ($\text{P}_{\text{XX}'}$). Die Änderung der chemischen Verschiebung der Trimethylphosphin-Liganden beträgt 0.4 ppm und 1.97 ppm im Vergleich zu den eingesetzten Komplexen $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ (-9.23 ppm) und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (-17.75 ppm).

Die Substitution des Chloro-Liganden durch den Iodo-Liganden bewirkt eine stärkere Abschirmung der Phosphoratome. Dies äußert sich in einer Hochfeldverschiebung

der Signale. Für das Halbspektrum des Trimethylphosphin-Liganden beträgt die Verschiebung 10 ppm. Dieser Effekt beträgt bei den Komplexen $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ zu $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3] \approx 10$ ppm, und beim $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ zu $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dppe})_2]^+$ wird eine Verschiebung von 7.5 ppm beobachtet. Für die mppe-Liganden ergibt sich eine Verschiebung von 2.56 ppm.

Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte nach der Analysemethode von Günther *et al.* ^[116]. Jedes Halbspektrum setzt sich aus 10 Linien zusammen die symmetrisch um ν_a und ν_x angeordnet sind. Die 10 Linien setzen sich aus den vier Kopplungskonstanten $J_{AA'}$, $J_{AX'/A'X}$, $J_{AX/AX'}$ und $J_{XX'}$ zusammen (Abb. 4-14).

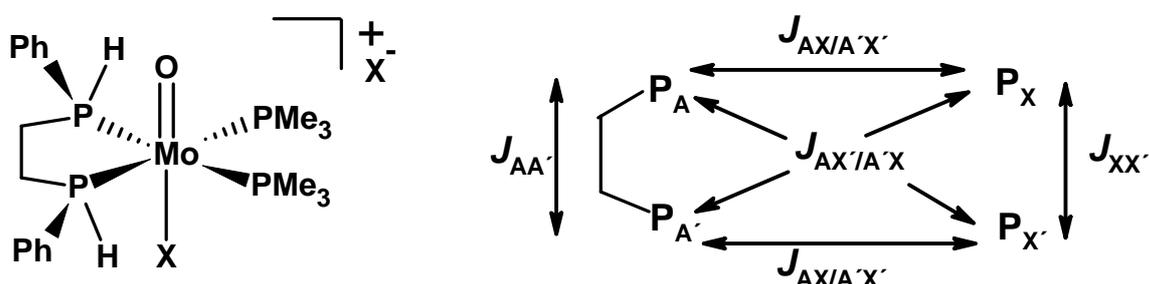


Abb. 4-14 Zuordnung der Kopplungskonstanten.

Die Kopplungskonstanten ergeben sich durch Lösen folgender Gleichungen:

$$N = J_{AX/AX'} + J_{AX'/A'X}, \quad L = J_{AX/AX'} - J_{AX'/A'X}, \quad K = J_{AA'} + J_{XX'}, \quad M = J_{AA'} - J_{XX'}$$

Die Werte N, L, K und M ergeben sich aus folgenden Beziehungen:

$$N = a - b,$$

$$L = \sqrt{(c-f)(d-e)} = \sqrt{(g-j)(h-i)},$$

$$K = g - h = i - j,$$

$$M = c - d = e - f.$$

Hierbei entsprechen die Werte $a-j$ den Frequenzen der 10 Linien eines Halbspektrums des $AA'XX'$ -Systems.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

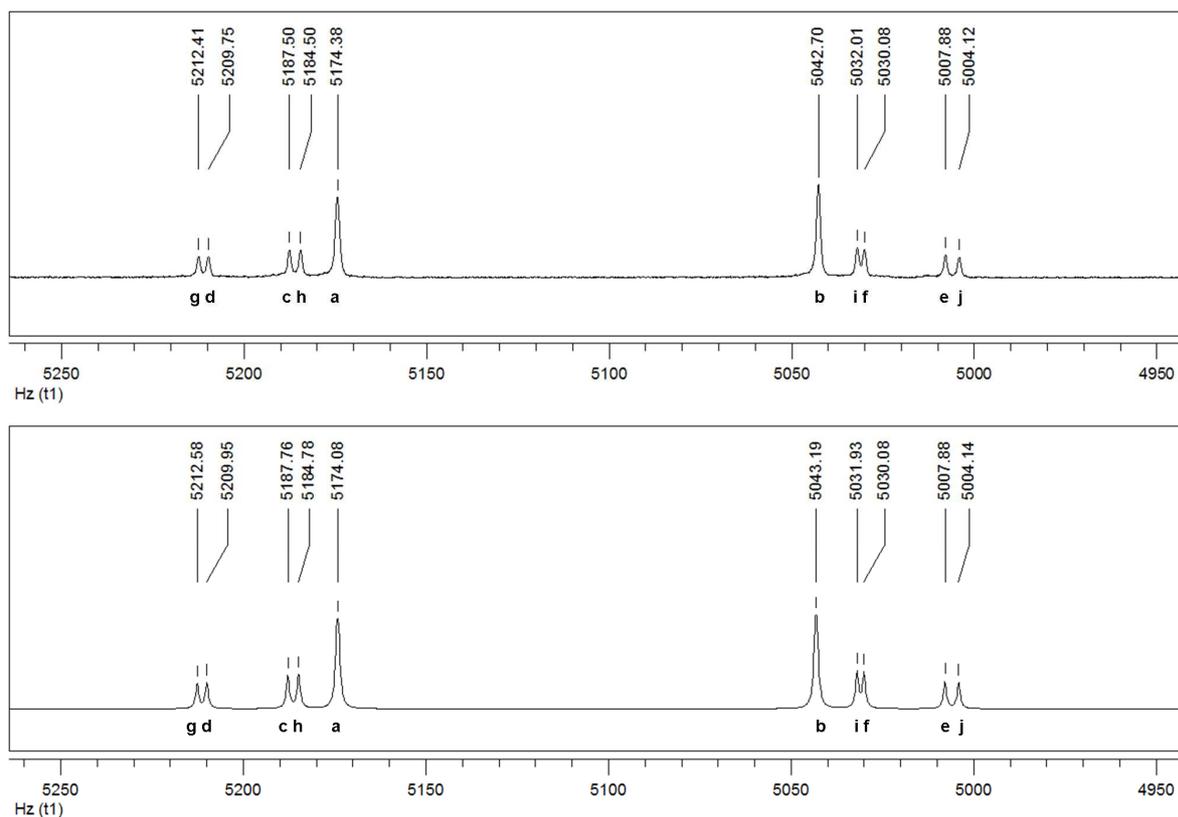


Abb. 4-15 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR AA'-Halbspektrum bei 31.53 ppm gemessen (oben) und simuliertes (unten) von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$.

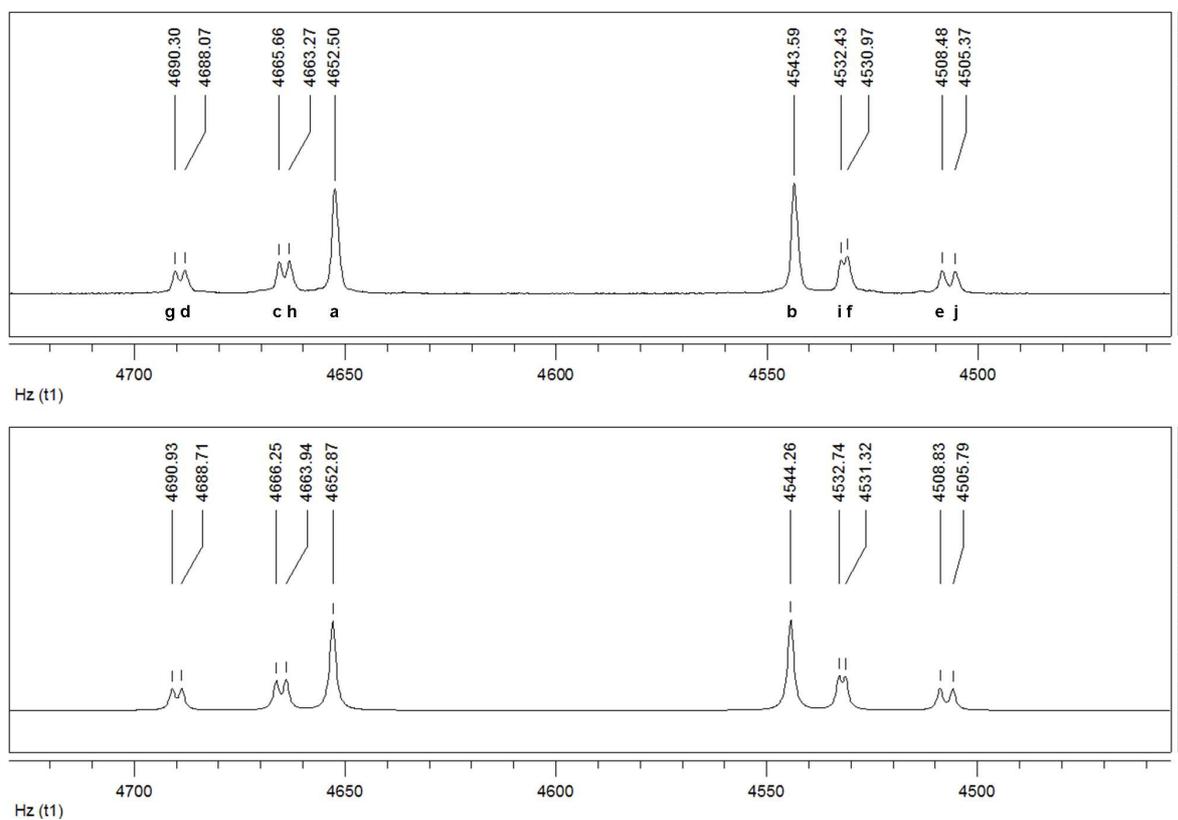


Abb. 4-16 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]$ AA'-Halbspektrum bei 28.38 ppm gemessen (oben) und simuliert (unten).

Die ermittelten Kopplungskonstanten des Iodo- und des Chloro-Komplexes sind in Tabelle 4-7 wiedergegeben.

[Mo(O)I(<i>meso</i> -mppe)(PMe ₃) ₂] ⁺		[Mo(O)Cl(<i>meso</i> -mppe)(PMe ₃) ₂] ⁺		ΔJ
P _{AA'} δ= 28.97	^{2/3} J _{AA'} = 2.3 Hz	P _{AA'} δ = 31.53	^{2/3} J _{AA'} = 2.8 Hz	+0.5
P _{XX'} δ= -19.71	² J _{XX'} = -24.7 Hz	P _{XX'} δ = -9.60	² J _{XX'} = -25.0 Hz	-0.3
	² J _{AX'/A'X} = 132.2 Hz		² J _{AX'/A'X} = 154.7 Hz	+22.5
	² J _{AX/A'X'} = - 23.3 Hz		² J _{AX/A'X'} = -23.2 Hz	0.1

Tabelle 4-7 Kopplungskonstanten des Iodo- und Chloro-Komplexes.

In Abb. 4-15 und Abb. 4-16 sind die simulierten Spektren den experimentellen Spektren gegenübergestellt. Mit den ermittelten Kopplungskonstanten können die Spektren in Lage und Intensität exakt wiedergegeben werden. Die Werte für die *cis*-Kopplungskonstanten unterscheiden sich um 0.5 Hz. Die *trans*-Kopplungskonstante unterscheidet sich dagegen um 22.5 Hz. Der Mo-O-Abstand ist bei dem Iodo-Komplex kürzer als beim Chloro-Komplex, wodurch die O-Mo-P₁₋₄-Bindungswinkel größer werden. Die Wechselwirkung der *trans*-ständigen Phosphoratome über das Metallzentrum wird somit verringert.

Des Weiteren sind im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Chloro-Komplexes das PF₆⁻-Gegenion mit einem Signal bei -143.87 ppm zu erkennen, welches eine *sept*-Struktur besitzt (¹J_{PF}= 710.7 Hz).

4.5.2 ¹H-NMR-Spektren

Die Auswertungen der ³¹P-gekoppelten ¹H-NMR-Spektren sind in Tabelle 4-8 zusammengetragen. Die ¹J_{PH}-Kopplung beträgt für den Chloro-Komplex 373 Hz. Für den Iodo-Komplex resultiert eine Kopplungskonstante von 386 Hz. Das Dublett des Iodo-Komplexes liegt bei 7.21 ppm. Dieses ist im Vergleich zum Chloro-Komplex, welches bei 6.35 ppm liegt, tieffeldverschoben (entschirmt). Die Elektronendichte der Phosphoratome ist beim Iodo-Komplex erniedrigt.

Für die 18 Protonen der Trimethylphosphin-Liganden resultiert jeweils ein Dublett bei 1.68 ppm (Chloro) und 1.79 ppm (Iodo). Die Protonen der Ethylenbrücke ergeben jeweils zwei Multipletts im Verhältnis 2:2. Die Differenz der beiden Multipletts beträgt

0.48 und 0.72 ppm. Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso-mppe})]$ wurde eine Differenz von 0.4 ppm bestimmt.

	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})]^+$
- PCH_3	1.68 (d, $^2J_{\text{PH}} = 9$ Hz, 18H)	1.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 9$ Hz, 18H)
- CH_2P	2.19-2.38 (m, 2H)	2.23-2.24 (m, 2H)
- CH_2P	2.65-2.85 (m, 2H)	2.96-3.15 (m, 2H)
- PH	6.35 (d, $^1J_{\text{PH}} = 373$ Hz, 2H)	7.21 (d, $^1J_{\text{PH}} = 386$ Hz, 2H)
- PPh	7.50-7.56 (m, 4H)	7.44-7.50 (m, 4H)
- PPh	7.58-7.63 (m, 2H)	7.54-7.56 (m, 2H)
- PPh	7.70-7.77 (m, 4H)	7.66-7.75 (m, 4H)

Tabelle 4-8 $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

4.5.3 Schwingungsspektroskopie

In Abb. 4-17 und Abb. 4-18 sind die IR- und Raman-Spektren des Iodo- und Chloro-Komplexes gegenübergestellt. Die Mo-O-Streckschwingungen entsprechen den sehr intensiven Banden bei 952 cm^{-1} (Chloro) und 949 cm^{-1} (Iodo). Bei beiden Komplexen wird eine weitere intensive Bande bei 967 cm^{-1} und 966 cm^{-1} beobachtet. Diese ist der jeweiligen P- CH_3 -Schwingung der Trimethylphosphin-Liganden zuzuordnen. Die Banden zwischen 1400 cm^{-1} und 1486 cm^{-1} entsprechen den C=C-Streckschwingungen der Phenylsubstituenten des mppe-Liganden. Die aromatischen C-H-Streckschwingungen werden zwischen 741 cm^{-1} und 644 cm^{-1} beobachtet. Das Spektrum des Chloro-Komplexes zeigt zwei sehr intensiven Banden bei 839 cm^{-1} und 557 cm^{-1} . Diese entsprechen der antisymmetrischen P-F-Streckschwingung und der F-P-F-Biegeschwingung des PF_6^- -Gegenions. Die PH-Streckschwingungen zeigen in beiden Spektren nur eine geringe Intensität. Die PH-Banden des Chloro-Komplexes bei 2393 cm^{-1} und 2385 cm^{-1} sind gegenüber denen der Iodo-Verbindung bei 2385 cm^{-1} und 2362 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

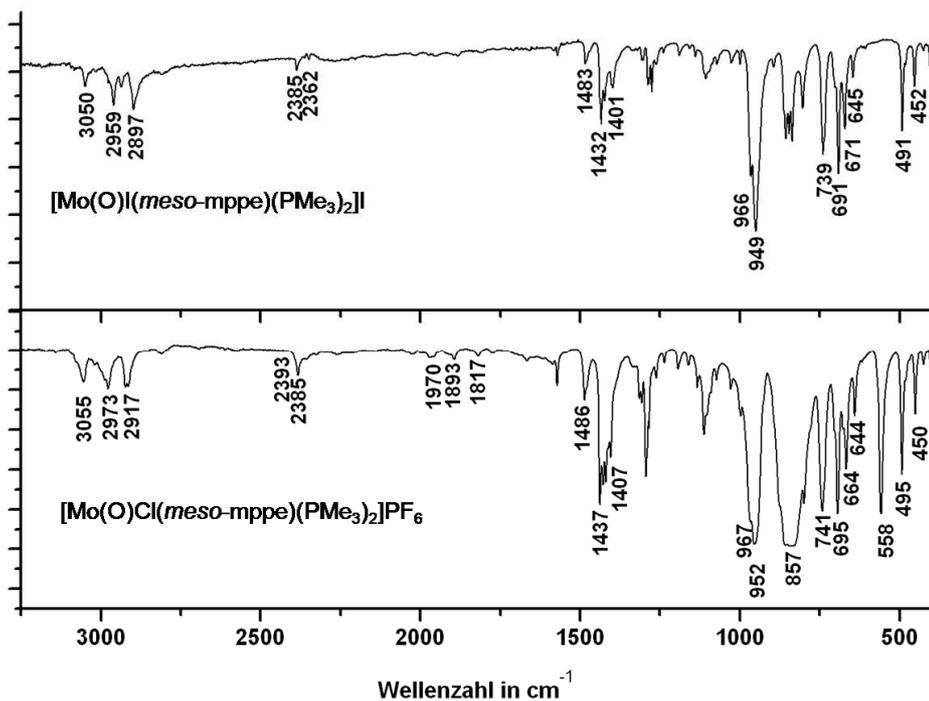


Abb. 4-17 IR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ / $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$.

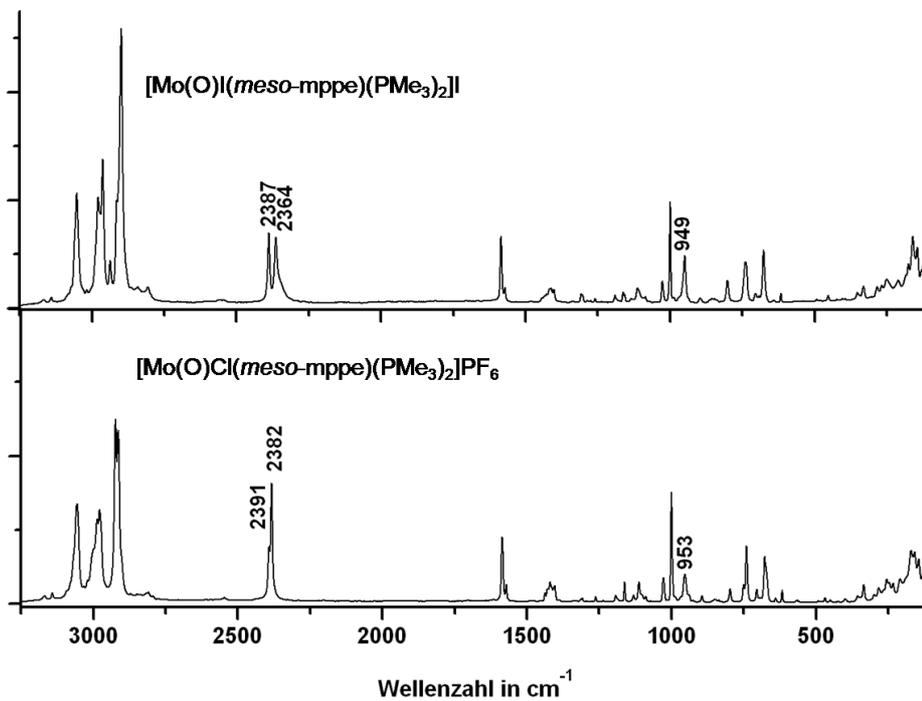


Abb. 4-18 Raman-Spektren von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ / $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$.

Im Raman-Spektrum besitzen die Banden der PH-Schwingungen eine deutlich größere Intensität. Der Energieunterschied der beiden PH-Banden beträgt beim Chloro-Komplex 8 cm^{-1} , während für den Iodo-Komplex ein Wert von 23 cm^{-1} bestimmt wurde. Basierend auf den Kristallstrukturen der Komplexe wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie¹¹⁷ die IR- und Raman-Spektren berechnet. Die berechneten Banden der PH-Schwingungen sind in Tabelle 4-9 zusammengetragen.

	[Mo(O)I(mppe)(PMe ₃) ₂]		[Mo(O)Cl(mppe)(PMe ₃) ₂]	
	exp (cm ⁻¹)	B3LYP (cm ⁻¹)	exp (cm ⁻¹)	B3LYP (cm ⁻¹)
PH _(IR)	2385/2362 ($\Delta=23$)	2381/2357 ($\Delta=24$)	2393/2385 ($\Delta=8$)	2373/2367 ($\Delta=6$)
PH _(Ra)	2387/2364 ($\Delta=23$)	2380/2359 ($\Delta=21$)	2391/2382 ($\Delta=9$)	2373/2366 ($\Delta=7$)

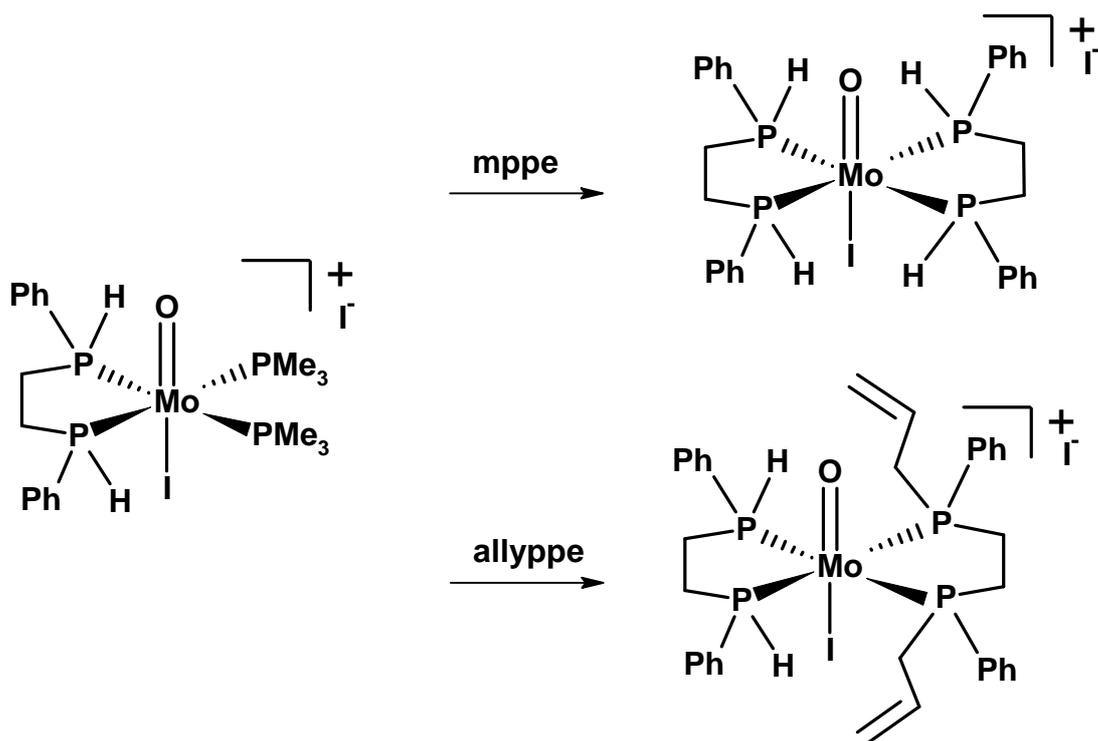
Tabelle 4-9 Vergleich der PH-Banden.

Die berechneten Banden sind im Vergleich zu den experimentellen Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Der Energieunterschied zwischen den einzelnen Banden stimmt mit den experimentellen Werten überein. Die Zuordnung der Banden zeigt, dass die P-H-Schwingung, bei der sich der Wasserstoff in axialer Position befindet, zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist.

Die Bande der Mo-I- bzw. Mo-Cl-Streckschwingung liegt im FIR-Bereich bei 130 cm^{-1} bzw. 236 cm^{-1} .

4.6 Reaktion der Mo(IV)-Oxo-Komplexe

Da der Komplex [Mo(O)I(*meso*-mppe)₂(PMe₃)₂] bei der Umsetzung von [Mo(O)I₂(PMe₃)₃] mit mppe in THF als Lösungsmittel als Feststoff ausfällt und somit einer weiteren Umsetzung entzogen wird, wurde die Reaktion jeweils in Toluol und Aceton durchgeführt. Bei den Versuchen mit Toluol und Aceton wurde jedoch ebenfalls der einfach substituierte Komplex erhalten.

Abb. 4-19 Synthesepfad für die Substitution der zwei PMe_3 -Liganden.

Des Weiteren wurden Versuche unternommen, die zwei Trimethylphosphin-Liganden von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ zum einen durch einen zweiten *mppe*-Liganden und zum anderen durch den Liganden *allyppe* zu substituieren (Abb. 4-19). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ wurden die Reaktionen in Dichlormethan durchgeführt. Hierbei wurden der Iodo-Komplex und die Liganden *mppe* bzw. *allyppe* im Verhältnis 1:1 in Dichlormethan gelöst und bei 35°C für 4 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die Rückstände mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Bei dem Feststoff aus der Umsetzung mit *allyppe* handelt es sich, wie die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt, um ein Produktgemisch, dessen Zuordnung aufgrund der Vielzahl von Signalen nicht möglich ist. Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

Des Weiteren konnte ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster identifiziert werden, dessen chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten denen des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})_2(\text{PMe}_3)_2]^+$ entsprechen. Dies deutet auf einen Halogen-austausch zwischen dem Komplex und dem Lösungsmittel Dichlormethan hin. Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ wurde von Poli *et al.* ein vollständiger Austausch von Iod gegen Chlor in Chloroform beobachtet^{[106] [118]}.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abb. 4-20) des Feststoffes aus der Umsetzung mit mppe bestätigte diese Vermutung.

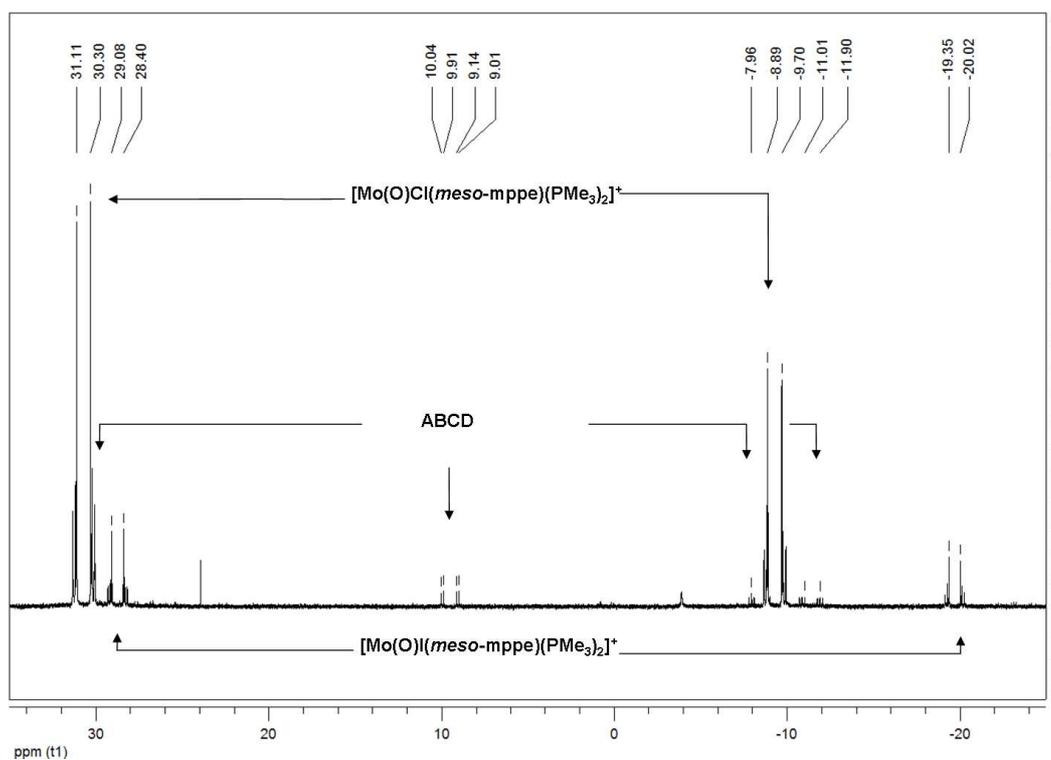


Abb. 4-20 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 vom der Reaktion in CH_2Cl_2 mit mppe.

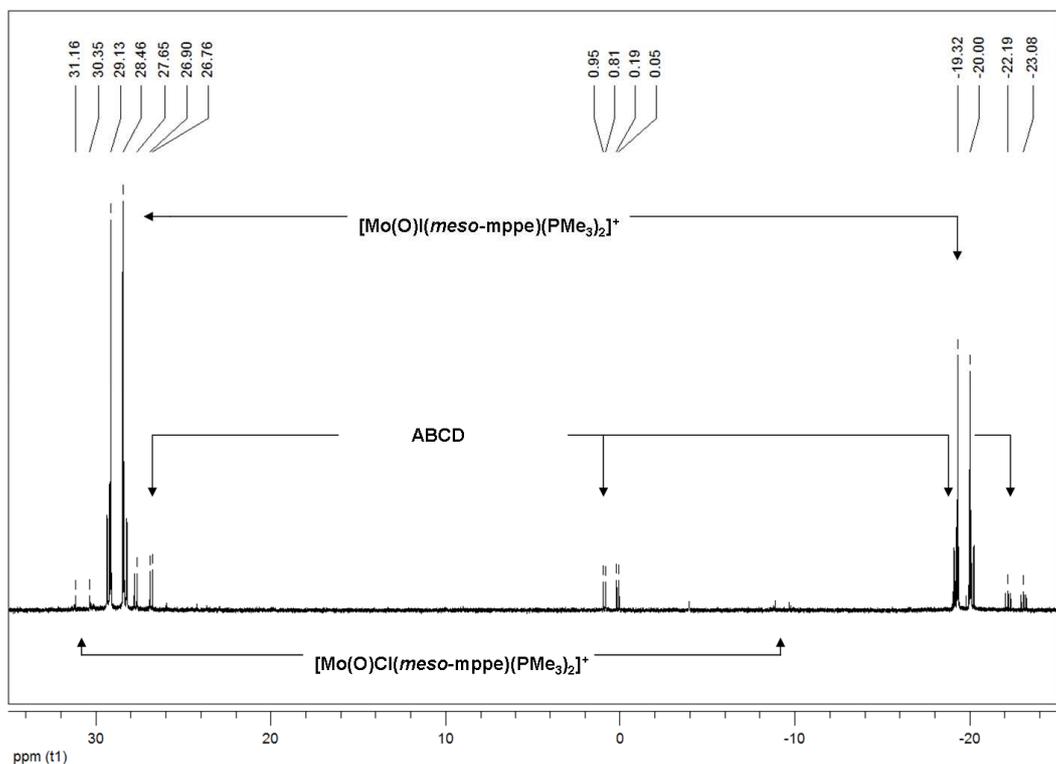


Abb. 4-21 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 vom der Reaktion in CH_2Cl_2 mit mppe + NaI.

Das Spektrum zeigt, dass keine weitere Substitution der PMe_3 -Liganden erreicht wurde, sondern eine fast vollständige Substitution des Iodo-Liganden durch einen Chloro-Liganden. Des Weiteren kann ein Nebenprodukt, das ein ABCD-Kopplungsmuster ergibt, identifiziert werden (ABCD 1). Durch die Zugabe von geringen Mengen NaI zur Reaktionslösung kann, wie das in Abb. 4-21 dargestellte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, der Austausch minimiert werden. Auch hier kann ein Nebenprodukt mit einem ABCD-Spinsystem (ABCD 2) beobachtet werden. Die Signallagen von ABCD1 sind im Vergleich zu ABCD 2 tieffeldverschoben. Eine genaue Analyse erfolgt im nächsten Kapitel.

4.7 Verhalten der Komplexe in Lösung

4.7.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

Die Bildung von ABCD 1 und ABCD 2 ist, wie die weitere NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ in CD_2Cl_2 zeigte, auf eine Umwandlung der *meso*-Verbindungen in Lösung zurückzuführen.

Im Laufe der Zeit kann in einer CD_2Cl_2 -Lösung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ die Bildung von ABCD 2 beobachtet werden. Neben der Bildung von 2 entsteht durch einen Halogenaustausch $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$. Nach längerer Reaktionszeit kann die Bildung von ABCD 1 beobachtet werden. Die Verschiebung von 1 zu 2 deutete darauf hin, dass aus 1 durch einen Iod-Chlor-Austausch 2 entsteht (siehe Abb. 4-19 und Abb. 4-20). Diese Vermutung wurde durch das Auftreten der Signale von 2 beim Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ in CD_2Cl_2 bestätigt. Da die Bildung des ABCD-Systems auch beim Chloro-Komplex zu beobachten ist, liegt deren Bildung nicht in einem Halogenaustausch begründet.

In Abb. 4-22 ist die Änderung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe dargestellt. Die für die zwei ABCD-Systeme ermittelten Kopplungskonstanten können basierend auf ihrer Größe zwei verschiedenen *trans*- und drei unterschiedlichen *cis*-Kopplungen zugeordnet werden. Bei den *cis*-Kopplungen handelt es sich aufgrund der Größe um metallvermittelte 2J -Kopplungen. Eine $^{2/3}J$ -*cis*-Kopplung konnte nicht ermittelt werden. Da zwei *trans*-Kopplungen auftreten, liegen die Phosphoratome P_A ,

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

P_B , P_C und P_D in einer Koordinationsebene. Hierbei sind P_A und P_D bzw. P_B und P_C zueinander *trans*-ständig. Die zueinander *cis*-ständigen Paare werden von P_A/P_B und P_C/P_D gebildet. Im ^1H -gekoppelten Spektrum zeigen die Signale von P_A und P_B eine zusätzliche $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung, deren Größe durch die Verbreiterung der Signale nicht exakt zu bestimmen ist. P_A und P_B entsprechen daher dem Liganden *mppe* und P_C und P_D zwei Trimethylphosphin-Liganden.

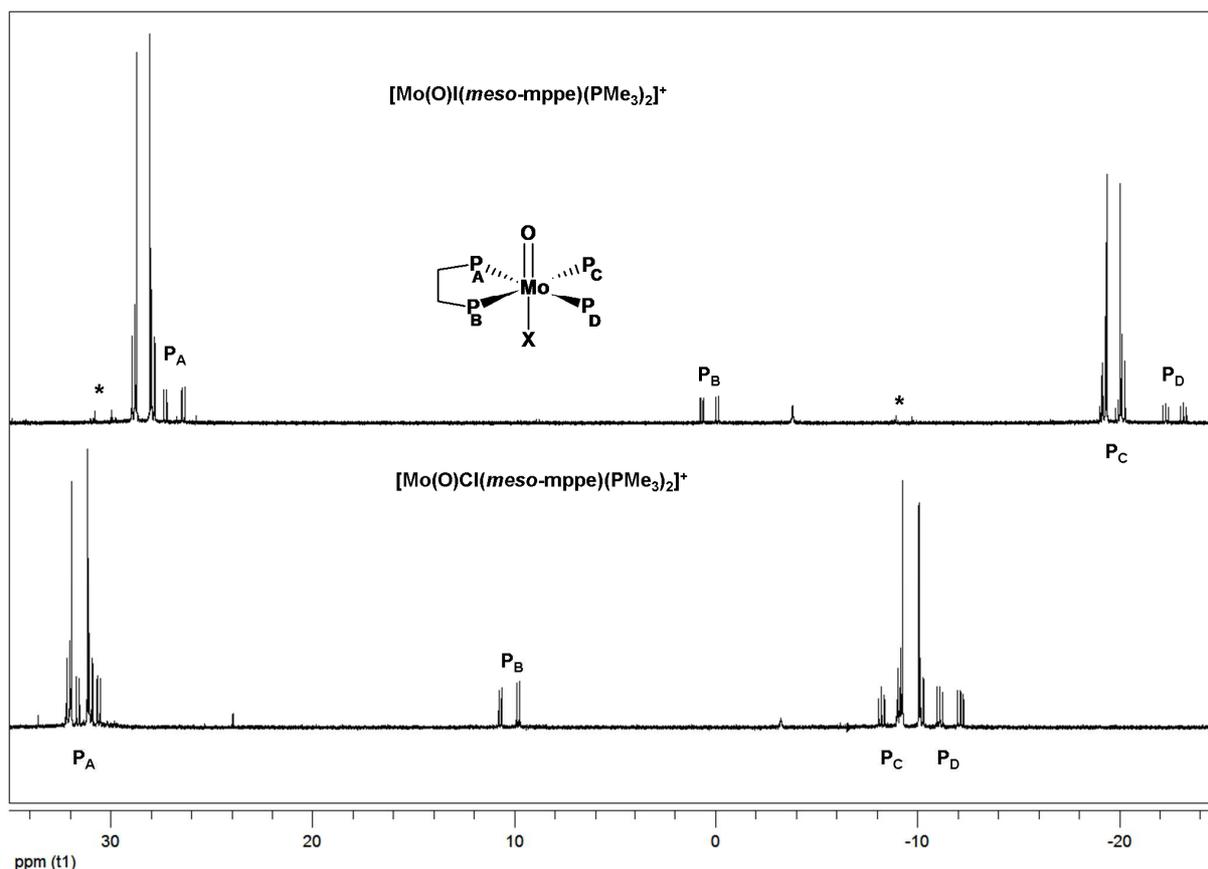


Abb. 4-22 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$.

Der Vergleich der in Tabelle 4-10 aufgeführten Differenzen der chemischen Verschiebung der Iodo-Verbindung mit der Chloro-Verbindung zeigt, dass die Signale von P_A und P_B eine deutlich größere Verschiebung (4.8 ppm und 9.9 ppm) gegenüber den *meso*-Komplexen aufweisen ($\Delta P_{AA'} = 2.25$ ppm). Für P_C und P_D ergibt sich eine etwa gleiche Verschiebung wie bei $P_{XX'}$ von 11 ppm. Die Unterschiede der zwei *trans*-Kopplungen betragen ≈ 23 Hz und entsprechen der Größe, die für die *meso*-Verbindungen bestimmt wurde.

ABCD 2 (Mo-I)		ABCD 1 (Mo-Cl)		$\Delta\delta$	ΔJ
$P_A \delta = 26.85$	${}^2J_{AD} = 144.5 \text{ Hz}$	$P_A \delta = 31.09$	${}^2J_{AD} = 167.2 \text{ Hz}$	4.8	22.7
$P_B \delta = 0.30$	${}^{2/3}J_{AB} \approx 0 \text{ Hz}$	$P_B \delta = 10.21$	${}^{2/3}J_{AB} \approx 0 \text{ Hz}$	9.9	
$P_C \delta = -19.56$	${}^2J_{AC} = -23.7 \text{ Hz}$	$P_C \delta = -8.60$	${}^2J_{AC} = -23.6 \text{ Hz}$	10.9	0.1
$P_D \delta = -22.72$	${}^2J_{BC} = 122.4 \text{ Hz}$	$P_D \delta = -11.56$	${}^2J_{BC} = 146.2 \text{ Hz}$	11.1	23.8
	${}^2J_{BD} = -22.6 \text{ Hz}$		${}^2J_{BD} = -22.3 \text{ Hz}$		0.3
	${}^2J_{CD} = -24.3 \text{ Hz}$		${}^2J_{CD} = -24.6 \text{ Hz}$		0.3

Tabelle 4-10 Kopplungskonstanten von ABCD 2 und ABCD 1.

In Tabelle 4-7 sind die Änderungen der ABCD-Systeme gegenüber den jeweiligen *meso*-Verbindungen aufgeführt. Der Vergleich der Signallagen und Kopplungskonstanten von $P_{XX'}$ mit denen von P_C und P_D zeigt, dass sich bei beiden Verbindungen nur geringe Änderungen ergeben.

ABCD-Mo-I		$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$		$\Delta\delta$	ΔJ
$P_A \delta = 26.85$	${}^2J_{AD} = 144.5 \text{ Hz}$	$P_{AA'} \delta = 28.97$	${}^2J_{AX'/A'X} = 132.2 \text{ Hz}$	2.1	+12.3
$P_B \delta = 0.30$	${}^2J_{BC} = 122.4 \text{ Hz}$			28.6	-9.8
$P_C \delta = -19.56$	${}^{2/3}J_{AB} \approx 0 \text{ Hz}$	$P_{XX'} \delta = -19.71$	$ {}^{2/3}J_{AA'} = 2.3 \text{ Hz}$	0.15	-
$P_D \delta = -22.72$	${}^2J_{AC} = -23.7 \text{ Hz}$		${}^2J_{AX'/A'X} = -23.3 \text{ Hz}$	3.1	0.4
	${}^2J_{BD} = -22.6 \text{ Hz}$				0.7
	${}^2J_{CD} = -24.3 \text{ Hz}$		${}^2J_{XX'} = -24.7 \text{ Hz}$		0.3

ABCD Mo-Cl		$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$		$\Delta\delta$	ΔJ
$P_A \delta = 31.09$	${}^2J_{AD} = 167.2 \text{ Hz}$	$P_{AA'} \delta = 31.53$	${}^2J_{AX'/A'X} = 154.7 \text{ Hz}$	0.4	+12.4
$P_B \delta = 10.21$	${}^2J_{BC} = 146.2 \text{ Hz}$			21.3	-8.6
$P_C \delta = -8.60$	${}^{2/3}J_{AB} \approx 0 \text{ Hz}$	$P_{XX'} \delta = -9.60$	$ {}^{2/3}J_{AA'} = 2.8 \text{ Hz}$	1	-
$P_D \delta = -11.56$	${}^2J_{AC} = -23.6 \text{ Hz}$		${}^2J_{AX'/A'X} = -23.2 \text{ Hz}$	1.9	0.4
	${}^2J_{BD} = -22.3 \text{ Hz}$				0.9
	${}^2J_{CD} = -24.6 \text{ Hz}$		${}^2J_{XX'} = -25.0 \text{ Hz}$		0.6

Tabelle 4-11 Vergleich der Kopplungskonstanten mit den *meso*-Komplexen.

Für P_B wird dagegen eine größere Verschiebung von 21.3 ppm (Cl) und 28.6 ppm (I) beobachtet. Die Verschiebung bewirkt eine Änderung der *trans*-Kopplung. Im Gegensatz zu den *meso*-Komplexen bei denen eine *trans*-Kopplung beobachtet wird, resultieren bei ABCD 1 und 2 jeweils zwei unterschiedliche *trans*-Kopplungen. Hierbei ist auffällig, dass die ${}^2J_{AD}$ -Kopplung um 12 Hz größer wird und die ${}^2J_{BC}$ -Kopplung um 10 Hz kleiner.

4.7.2 Veränderungen im 1H -NMR-Spektrum

In den ${}^{31}P$ -gekoppelten 1H -NMR-Spektren ist neben den Signalen der *meso*-Verbindungen ein zweiter Signalsatz zu beobachten, der den jeweiligen ABCD-Systemen zugeordnet werden kann (Tabelle 4-12).

	ABCD Mo-Cl	ABCD Mo-I
- PCH_3	1.42 (d, ${}^2J_{PH} = 9$ Hz, 9H)	1.59 (d, ${}^2J_{PH} = 9$ Hz, 9H)
- PCH_3	1.52 (d, ${}^2J_{PH} = 9$ Hz, 9H)	1.72 (d, ${}^2J_{PH} = 9$ Hz, 9H)
- CH_2P	1.71-1.81 (m, 1H)	1.97-2.11 (m, 1H)
- CH_2P	2.04-2.13 (m, 1H)	2.41-2.56 (m, 1H)
- CH_2P	2.92-3.36 (m, 2H)	3.21-3.55 (m, 2H)
-PH	6.21 (d, ${}^1J_{PH} = 368$ Hz, 1H)	6.81 (d, ${}^1J_{PH} = 336$ Hz, 1H)
-PH	6.22 (d, ${}^1J_{PH} = 334$ Hz, 1H)	7.21 (d, ${}^1J_{PH} = 380$ Hz, 1H)
-PPh	7.39-7.70 (m, 8H)	7.48-7.79 (m, 8H)
-PPh	7.74-7.79 (m, 2H)	8.00-8.08 (m, 2H)

Tabelle 4-12 1H -NMR-Daten von ABCD-Cl und ABCD-I.

Die Methylprotonen der zwei Trimethylphosphin-Liganden ergeben jeweils für ABCD 1 und 2 zwei Dubletts bei 1.52 ppm und 1.42 ppm (${}^2J_{HP} = 8.95$ Hz) bzw. 1.72 ppm und 1.59 ppm (${}^2J_{HP} = 9$ Hz). Für die vier Protonen der Ethylbrücke resultieren drei Signale im Verhältnis 2:1:1. Die Verschiebung der Signale ist größer als bei den *meso*-Verbindungen. Im Gegensatz zu den *meso*-Verbindungen geben die PH-Protonen im ${}^{31}P$ -gekoppelten 1H -Spektrum zwei Dubletts. Beim Iodo-Komplex liegt ein Dublett bei 7.21 ppm mit einer ${}^1J_{HP} = 380$ Hz, diese ist um 6 Hz kleiner als beim *meso*-Komplex. Das zweite Dublett ist dagegen hochfeldverschoben und liegt bei

6.81 ppm. Die Größe der $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplung beträgt 336 Hz und ist im Vergleich um 50 Hz kleiner.

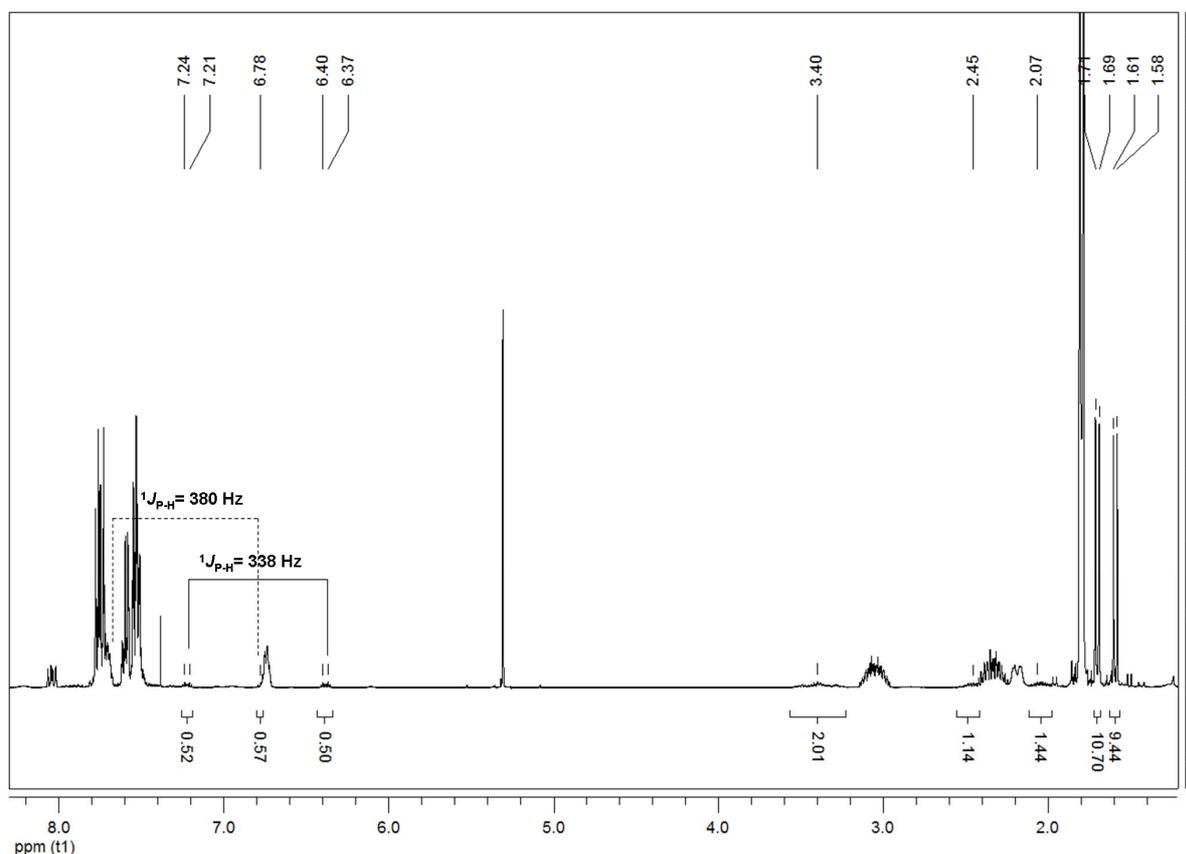


Abb. 4-23 ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{rac-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$.

Beim Chloro-Komplex überlagern sich die zwei Dubletts der PH-Protonen mit denen der *meso*-Verbindung, wodurch eine eindeutige Bestimmung erschwert wird. Auch durch die Aufnahme des Spektrums an einem 500 MHz-Gerät konnten die Signale nicht voneinander getrennt aufgelöst werden (Abb. 4-25). Die zwei Dubletts liegen bei ungefähr 6.29 ppm und 6.36 ppm. Eine genaue Bestimmung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten ist durch die Überlagerung zwar nicht möglich, jedoch ist aus dem Spektrum zu entnehmen, dass sich die einzelnen Kopplungskonstanten in ihrer Größe voneinander unterscheiden. Eine Kopplungskonstante hat einen Wert von ungefähr 367 Hz und liegt in der gleichen Größenordnung wie die des *meso*-Komplexes. Die zweite Kopplungskonstante hat einen Wert von ungefähr 330 Hz.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

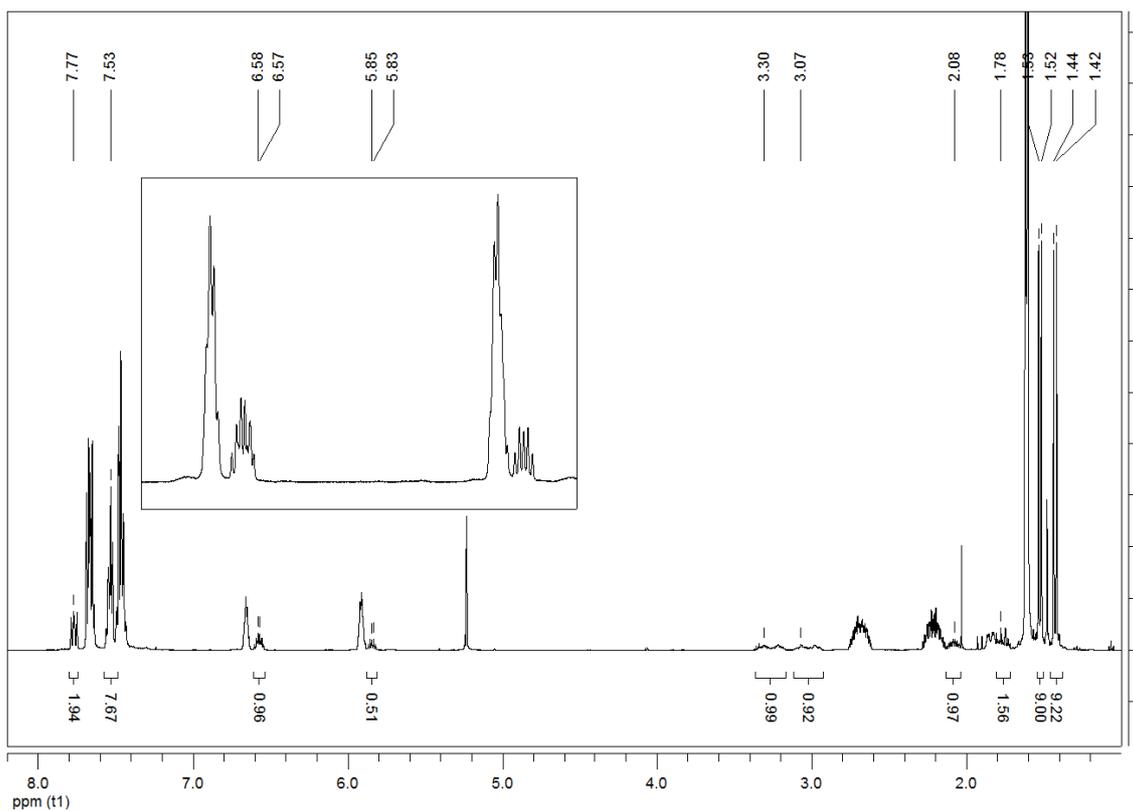


Abb. 4-24 ^1H -NMR (500 MHz) in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$

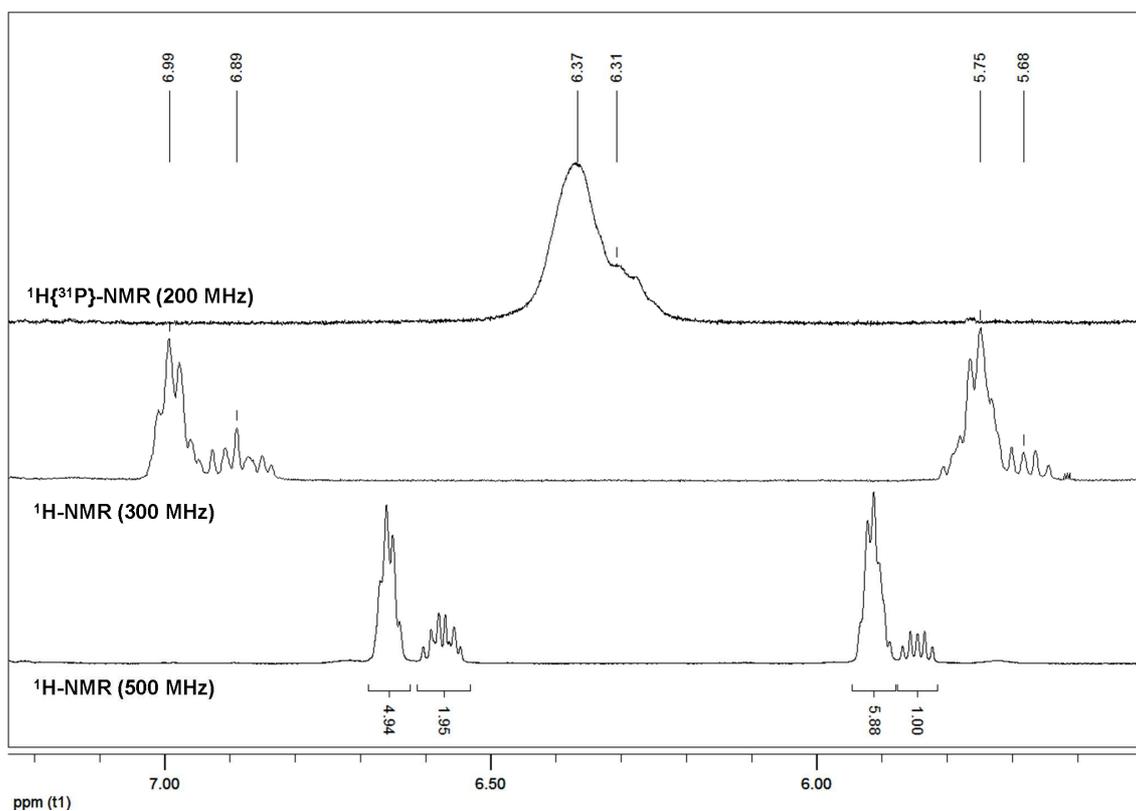


Abb. 4-25 ^1H -NMR bei unterschiedlichen Messfrequenzen.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Die Bildung der ABCD-Systeme wird auch in CDCl_3 , CD_3CN und CD_3OD beobachtet, in denen die Komplexe jedoch nur sehr schlecht löslich sind. In THF, Aceton, Toluol, Ethanol sind die Komplexe unlöslich. In CDCl_3 zeigt der Iodo-Komplex ebenfalls einen Chloro-Austausch, der jedoch zu einer Zersetzung des Komplexes führt. Bei der Zersetzung des Komplexes wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von CHDCl_2 beobachtet.

Die weitere $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Komplexe zeigte, dass sich in einer Dichlormethanolösung weitere Komplexe bilden. Nach längerer Reaktionszeit wurde bei beiden Komplexen die Bildung von zwei AMX-Kopplungsmustern beobachtet (Abb. 4-26 und Abb. 4-27). Die zwei AMX-Systeme entsprechen den zwei AMX-Systemen, die im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem mppe-Liganden beobachtet wurden (siehe Kapitel 4.2.2.). Die Bildung der AMX-Systeme deutet auf den Austausch eines PMe_3 -Liganden durch einen Chloro-Liganden hin. Des Weiteren kann die Bildung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ beobachtet werden.

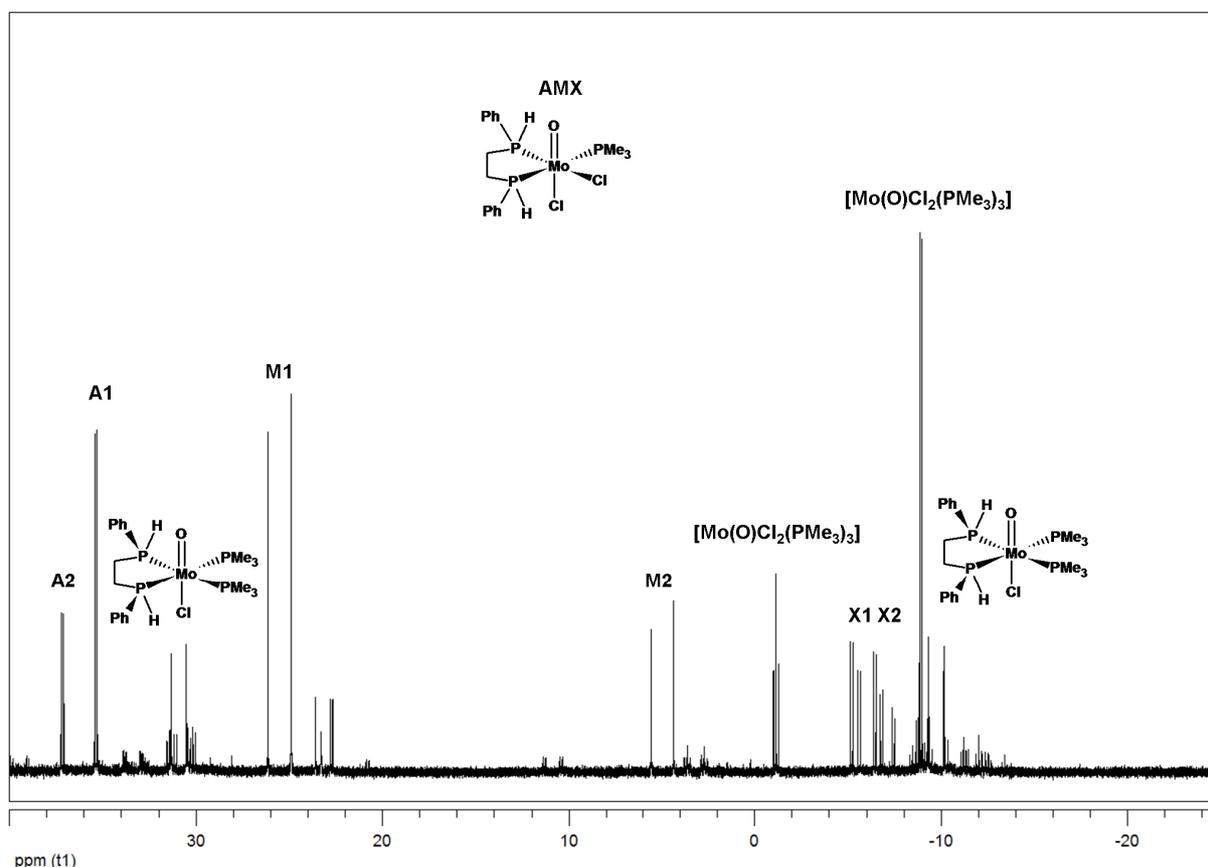


Abb. 4-26 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]$ nach 2 Monaten.

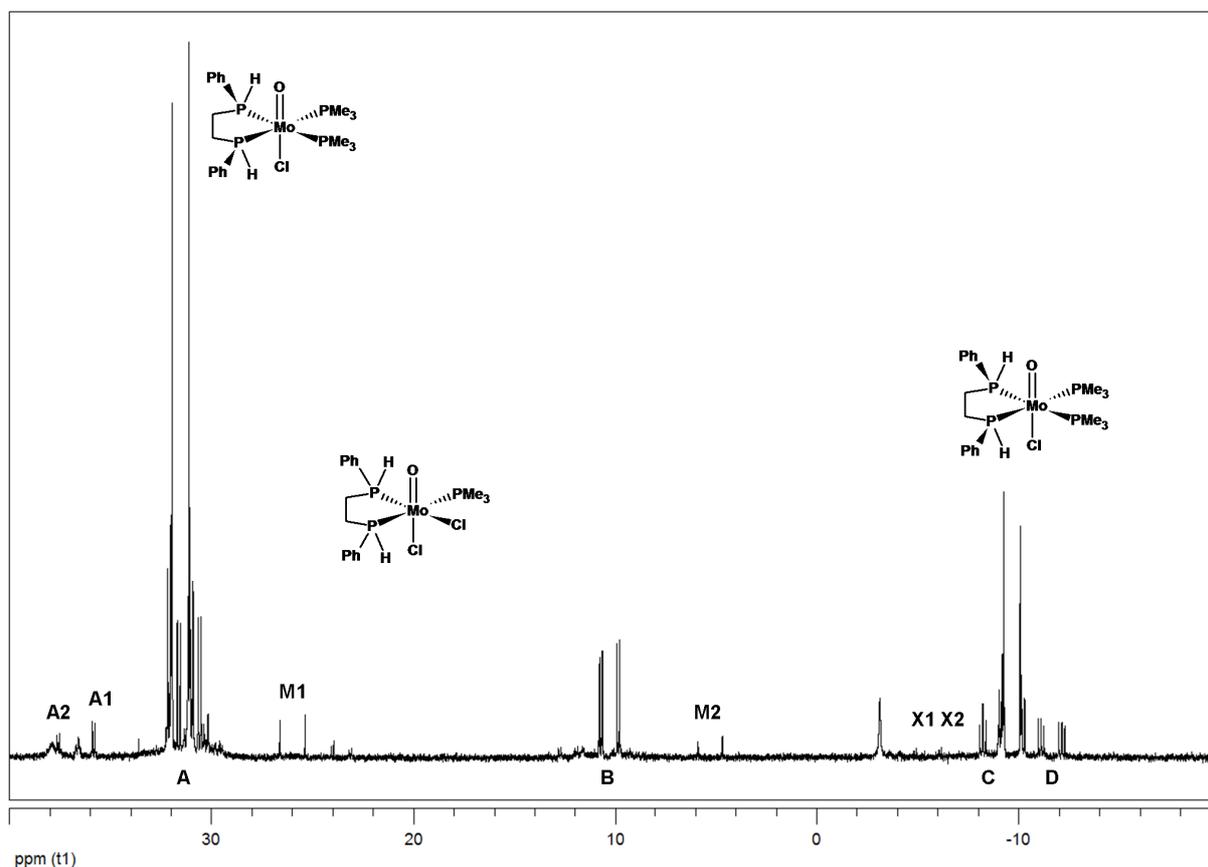


Abb. 4-27 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ nach 24 h.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass der koordinierte *meso*-Ligand sowohl beim Chloro-Komplex als auch beim Iodo-Komplex eine Racemisierungsreaktion eingeht. Die Racemisierung könnte durch eine Deprotonierung des mppe-Liganden erfolgen. Bei einer Deprotonierung des Phosphoratoms käme es zur Bildung eines Phosphido-Intermediats, welches ein freies Elektronenpaar besitzt und somit die Aktivierungsbarriere für die Invertierung herabsetzt und somit durch erneute Protonierung in das *rac*-Isomer überführbar wäre. Um diese Vermutung zu bestätigen wurden im folgenden Experimente durchgeführt, die zum einen das Vorliegen der *rac*-Form des mppe-Liganden und zum anderen die Acidität der PH-Protonen und den möglichen Austausch beweisen.

4.8 Deuteriumaustausch

Protonen-Deuterium-Austauschreaktionen sind von Phenyl- und Diphenylphosphin in Methanol- d_4 bekannt^[119]. Des Weiteren konnte ein Deuteriumaustausch an den

Komplexen $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2]$ durch die Umsetzung^[120] mit Methanol- d_4 unter Zusatz von Triethylamin beobachtet werden.

Der erste PH/PD-Austausch von einem sekundären Phosphin an einem Übergangsmetall-Komplex wurde von Meek *et al.* vorgestellt^[121]. Der Austausch erfolgte an einem Platin(II)-Phosphin-Komplex mit dem Liganden cypPH ($\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{H}$) in Methanol- d_4 .

Um die Acidität der koordinierten PH-Protonen zu überprüfen, wurde der Iodo-Komplex in Methanol- d_4 gelöst. Nach 10 min Rühren bei RT wurde ein ^1H -NMR und ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das ursprüngliche AA'-Halbspektrum des mpe-Liganden bei 28.60 ppm spaltet durch die Kopplung mit dem Deuterium in ein Triplet auf. Die unterschiedlichen Intensitäten entstehen durch eine Überlagerung der Signale aufgrund der resultierenden *Triplet*-Struktur (Abb. 4-28). Für das P_{XX}-Halbspektrum wird keine zusätzliche Aufspaltung beobachtet. Eine Simulation (Abb. 4-29) des AA'-Halbspektrums erfolgte mit dem Programm WINDAISY.

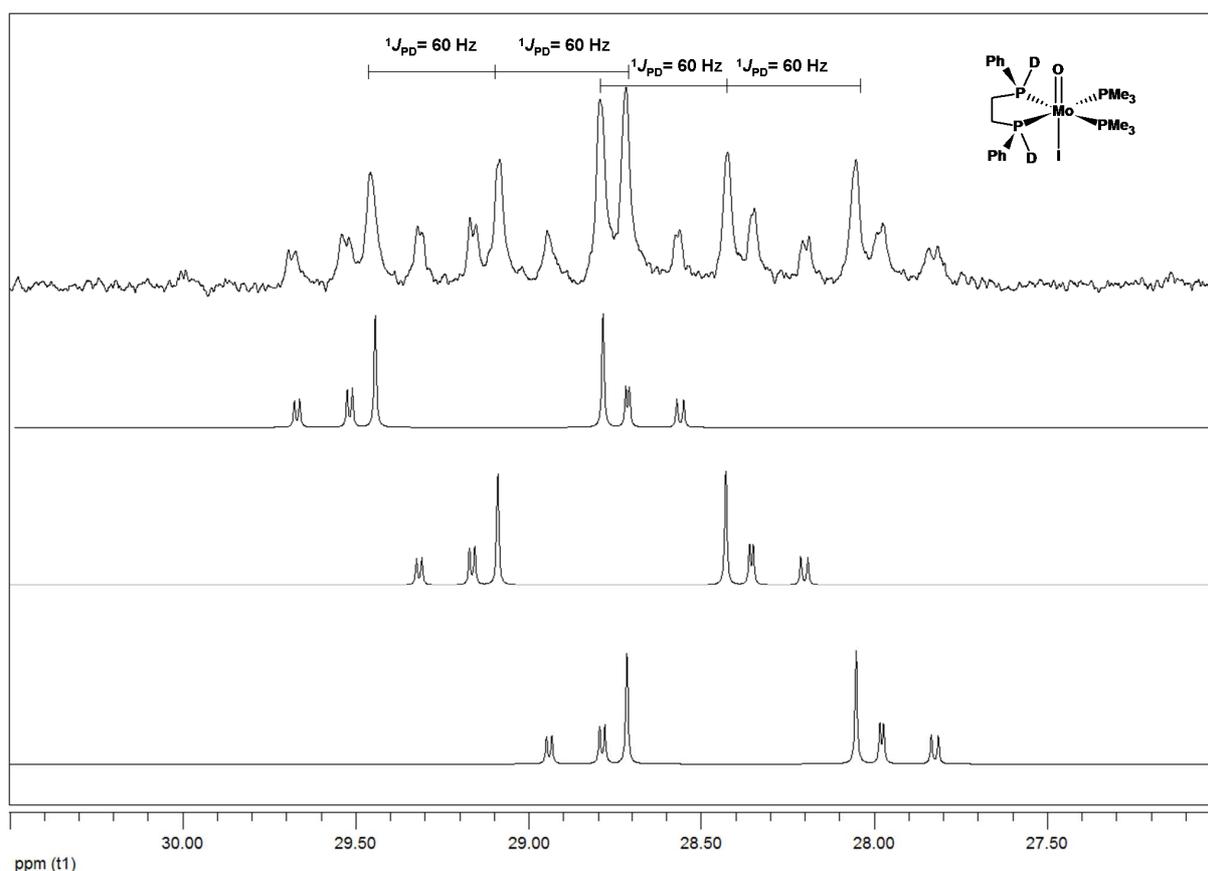


Abb. 4-28 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in Methanol- d_4 von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$.

Für Kerne in gleicher Nachbarschaft gilt für die Kopplung des Kerns X (P) mit Wasserstoff bzw. Deuterium das folgende Verhältnis:

$$\frac{J_{PH}}{J_{PD}} = \frac{\gamma_H}{\gamma_D} = 6.5145.$$

Nach der Gleichung setzt sich das Verhältnis der Änderung der reduzierten Kopplungskonstante aus dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse von Wasserstoff und Deuterium zusammen.

Aus dem ^{31}P -Spektrum resultiert eine $^1J_{PD}$ -Kopplung von 60 Hz. Für die $^1J_{PH}$ -Kopplung wurde ein Wert von 386 Hz ermittelt, dies entspricht einem Verhältnis von 6.43. Die theoretische Kopplungskonstante hat einen Wert von 59.01 Hz ($\Delta^1J_{PD} = 0.9$ Hz). Die in Tabelle 4-13 aufgeführten Kopplungskonstanten zeigen eine Änderung von 0.2 Hz bis 1.6 Hz gegenüber dem nicht deuterierten Komplex. Die Verschiebung der Signale ist auf die leicht veränderte Umgebung durch das Deuterium zurückzuführen.

$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$
$P_{AA'} \delta = 28.97$	$P_{AA'} \delta = 28.75$
$ ^{2/3}J_{AA'} = 2.3$ Hz	$ ^{2/3}J_{AA'} = 2.5$ Hz
$P_{XX'} \delta = -19.66$	$P_{XX'} \delta = -19.61$
$^2J_{XX'} = -24.7$ Hz	$^2J_{XX'} = -24.8$ Hz
$^2J_{AX'/A'X} = 132.2$ Hz	$^2J_{AX'/A'X} = 130.5$ Hz
$^2J_{AX/A'X} = -23.3$ Hz	$^2J_{AX/A'X} = -23.3$ Hz

Tabelle 4-13 Kopplungskonstanten für den deuterierten und nicht deuterierten Iodo-Komplex.

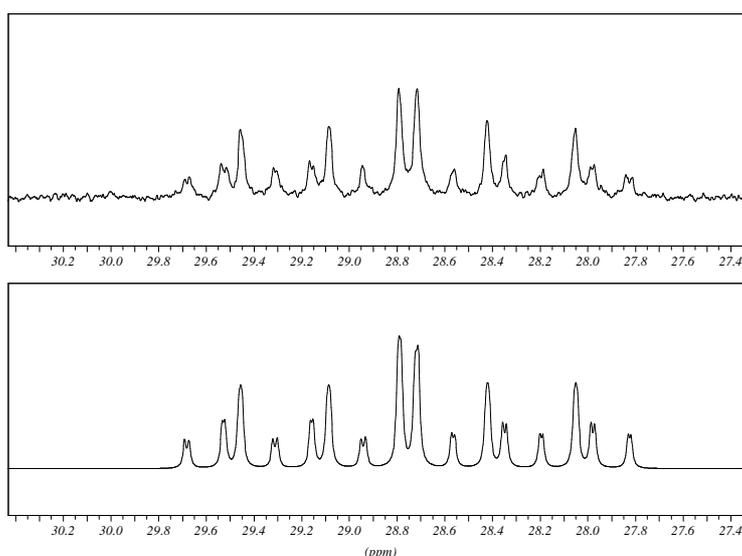


Abb. 4-29 Simulation des AA'-Halbspektrums mit dem Programm WINDAISY.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Die Signale von ABCD 2 können ebenfalls im Spektrum beobachtet werden und besitzen durch die Kopplung mit dem Deuterium eine *Triplet*-Struktur. In Abb. 4-30 ist das Signal von P_A bei 26.26 ppm dargestellt. Die ¹J_{PD}-Kopplung beträgt ungefähr 60 Hz (¹J_{PH} = 380 Hz) und entspricht einem Verhältnis von 6.33. Für P_B wurde eine ¹J_{PD}-Kopplung von 50 Hz bestimmt (6.56). Die in Tabelle 4-14 aufgeführten Kopplungskonstanten zeigen nur eine geringe Abweichung gegenüber dem nicht deuterierten Komplex.

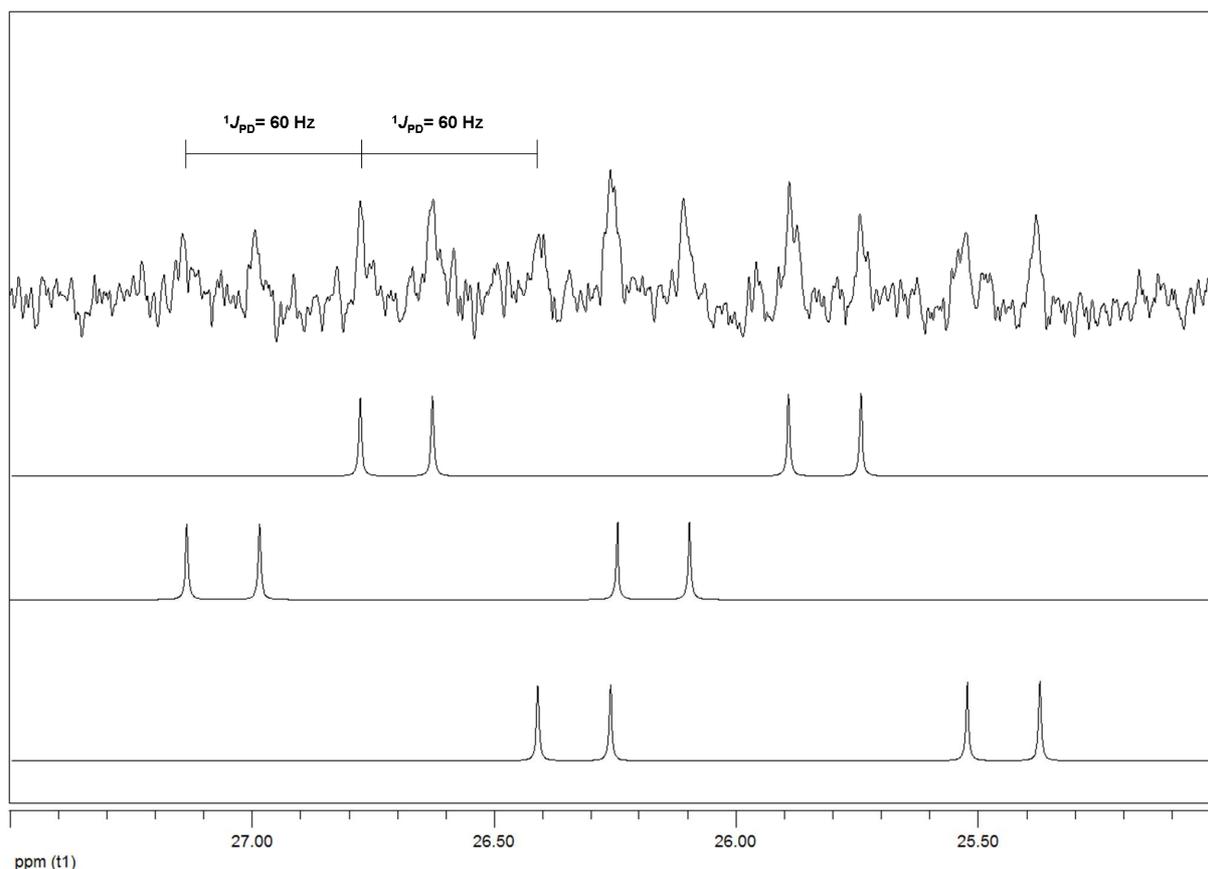


Abb. 4-30 ³¹P{¹H}-NMR in Methanol-*d*₄ von [Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂].

ABCD-I (-H ₂)		ABCD-I (-D ₂)	
P _A δ= 26.85	² J _{AD} = 144.5 Hz	P _A δ= 26.26	² J _{AD} = 143.8 Hz
P _B δ= 0.30	^{2/3} J _{AB} ≈ 0 Hz	P _B δ= 0.01	^{2/3} J _{AB} ≈ 0 Hz
P _C δ= -19.56	² J _{AC} = -23.7 Hz	P _C δ= -19.31	² J _{AC} = -24.3 Hz
P _D δ= -22.72	² J _{BC} = 122.4 Hz	P _D δ= -22.68	² J _{BC} = 122.2 Hz
	² J _{BD} = -22.6 Hz		² J _{BD} = -22.3 Hz
	² J _{CD} = -24.3 Hz		² J _{CD} = -23.8 Hz

Tabelle 4-14 Kopplungskonstanten für den deuterierten/nicht deuterierten Komplex.

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Im Spektrum wurden weitere Signale bei 7 ppm und -9 ppm beobachtet. Das Signal bei 7 ppm zeigt eine *Triplet*-Struktur mit einer $^1J_{PD}$ -Kopplung von 52 Hz. Es wurde vermutet, dass es sich hierbei um den entsprechenden Komplex mit einem Methoxo-Liganden in *trans*-Position zum Oxo-Liganden handelt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde der Iodo-Komplex mit Natriumcarbonat im Verhältnis 1:1 in Methanol- d_4 gelöst. Nach 10 min Rühren bei RT wurde ein ^1H -NMR und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das ursprüngliche AA'-Halbspektrum bei 28.75 ppm ist im Spektrum nicht zu sehen. Stattdessen ist eine AA'XX'-Kopplungsmuster bei 6.98 ppm und -9.04 ppm zu beobachten, welches dem Methoxo-Komplex zugeordnet werden kann.

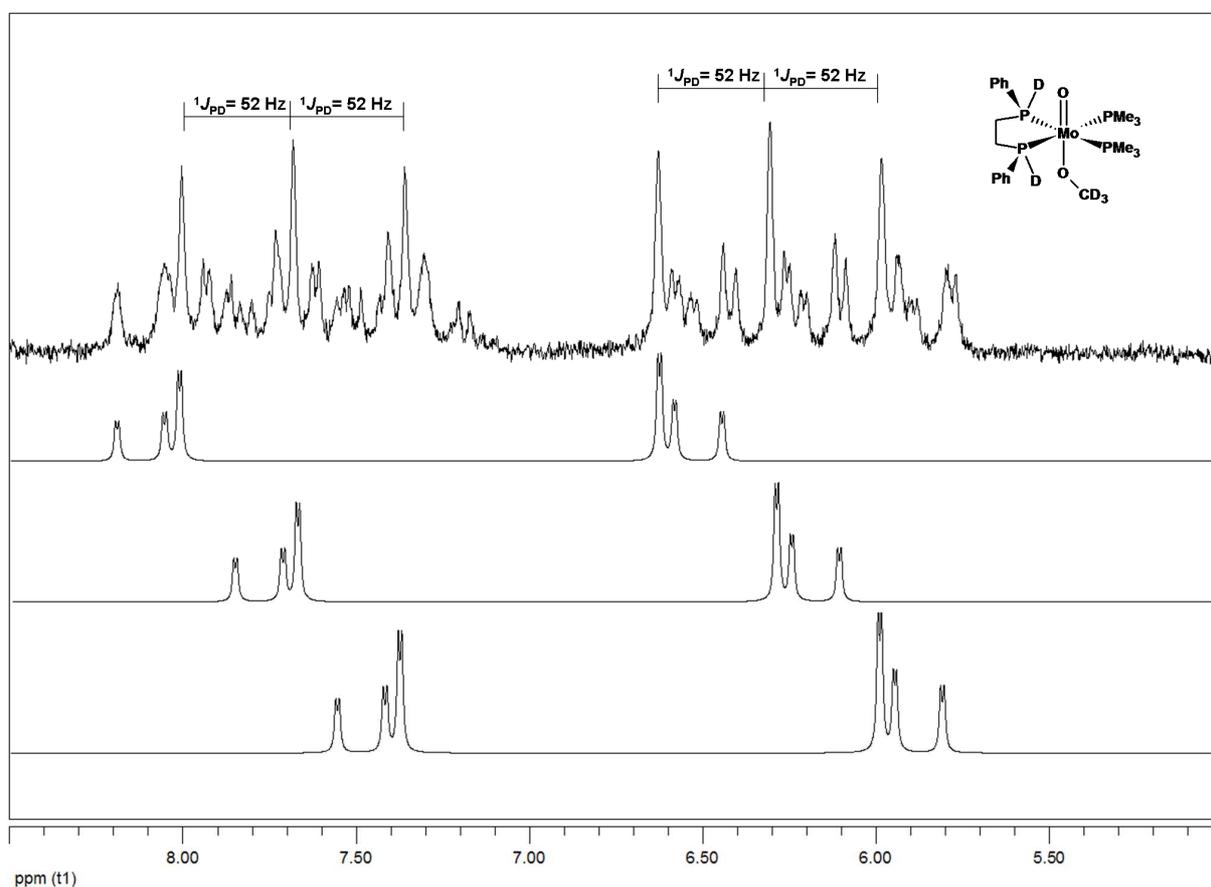


Abb. 4-31 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in Methanol- d_4 von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCD}_3)(\text{mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$.

Ein Vergleich der in Tabelle 4-15 aufgeführten Kopplungskonstanten des Methoxo-Komplexes mit dem Iodo-Komplex zeigt, dass die $^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung beim Methoxo-Komplex mit 242.2 Hz um 100 Hz größer ist als beim Iodo-Komplex. Diese Änderung beim Methoxo-Komplex kann auf kleinere O-Mo-P-Bindungswinkel zurückgeführt werden, wodurch eine bessere Wechselwirkung zwischen den *trans*-

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

ständigen Phosphoratomen ermöglicht wird. Die Signale von $P_{AA'}$ sind beim Methoxo-Komplex hochfeldverschoben (22 ppm).

$[Mo(O)I(meso-mppe)(PMe_3)_2]^+$		$[Mo(O)(OMe)(meso-mppeD_2)(PMe_3)_2]^+$	
$P_{AA'}$ $\delta = 28.97$	$ ^{2/3}J_{AA'} = 2.5$ Hz	$P_{AA'}$ $\delta = 6.98$	$ ^{2/3}J_{AA'} = \leq 1$ Hz
$P_{XX'}$ $\delta = -19.66$	$^2J_{XX'} = -24.8$ Hz	$P_{XX'}$ $\delta = -9.04$	$^2J_{XX'} = -22.2$ Hz
	$^2J_{AX'/A'X} = 130.5$ Hz		$^2J_{AX'/A'X} = 242.2$ Hz
	$^2J_{AX/A'X'} = -23.3$ Hz		$^2J_{AX/A'X'} = -17.7$ Hz

Tabelle 4-15 Berechnete Kopplungskonstanten.

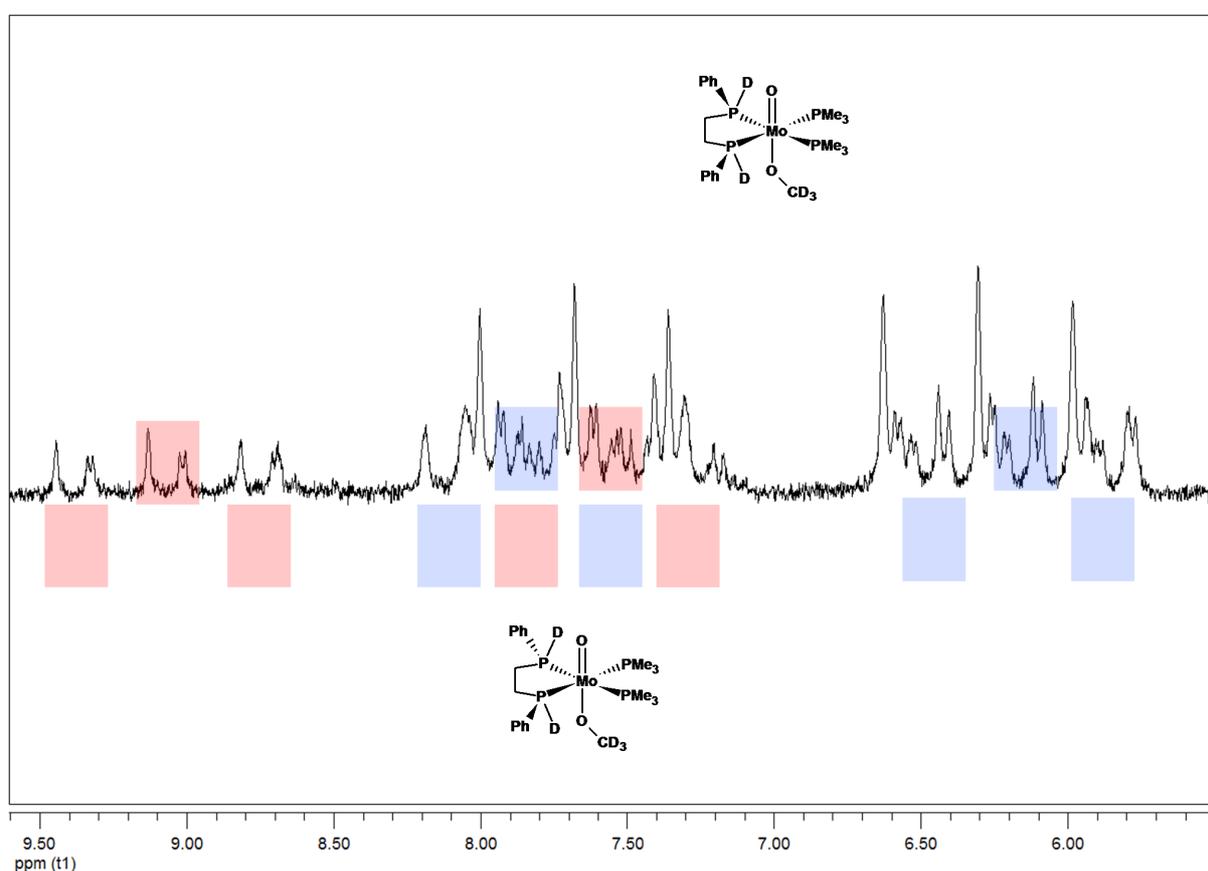


Abb. 4-32 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR in Methanol- d_4 von $[ABCD-I (-D_2)]^+$.

Die Signale des ABCD-Systems überlagern sich mit den Signalen der *meso*-Verbindung, wodurch eine eindeutige Zuordnung und Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Das Verhältnis von *meso* zu ABCD beträgt ungefähr 3:2. In Abb. 4-32 ist eine ungefähre Zuordnung getroffen worden, die die *Triplet*-Struktur der Signale wieder gibt. Die $^1J_{PD}$ -Kopplungen betragen ≈ 52 Hz und ≈ 50 Hz.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben die vier CH_2 -Protonen der Ethylenbrücke jeweils zwei Multipletts im Verhältnis 1:1. Die Signale der *meso*-Verbindung liegen bei 2.50 ppm und 2.12 ppm mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.38 ppm. Beim ABCD-System liegen die Signale bei 3.03 ppm und 1.84 ppm ($\Delta\nu = 1.22$ ppm). Eine ähnliche Signallage und Verschiebungsdifferenz der Signale wurde bei $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\textit{meso}\text{-mppe})]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\textit{rac}\text{-mppe})]$ beobachtet (*rac*: 2.85 ppm/1.39 ppm ($\Delta\delta = 1.45$ ppm) und *meso*: 2.31 ppm/2.01 ppm ($\Delta\delta = 0.3$ ppm)).

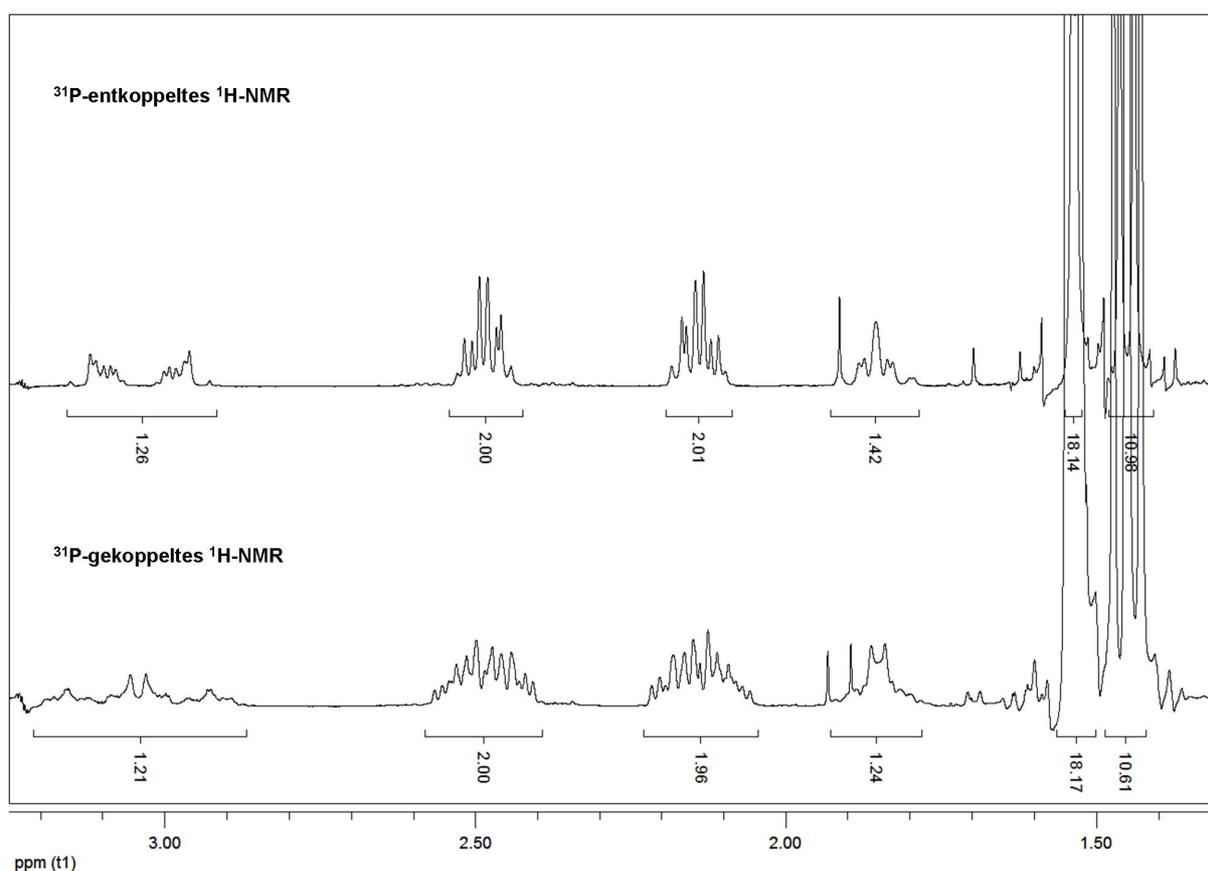


Abb. 4-33 ^{31}P -entkoppeltes und ^{31}P -gekoppeltes $^1\text{H-NMR}$ von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\textit{mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$.

4.8.1 Schwingungsspektroskopie

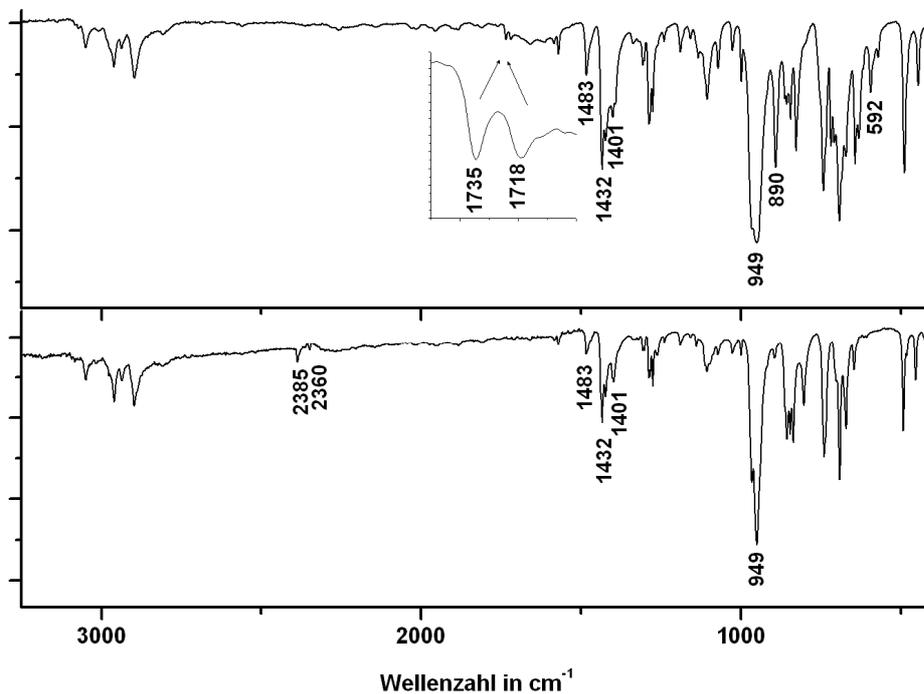


Abb. 4-34 IR-Spektren von: $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$ (oben) / $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ (unten).

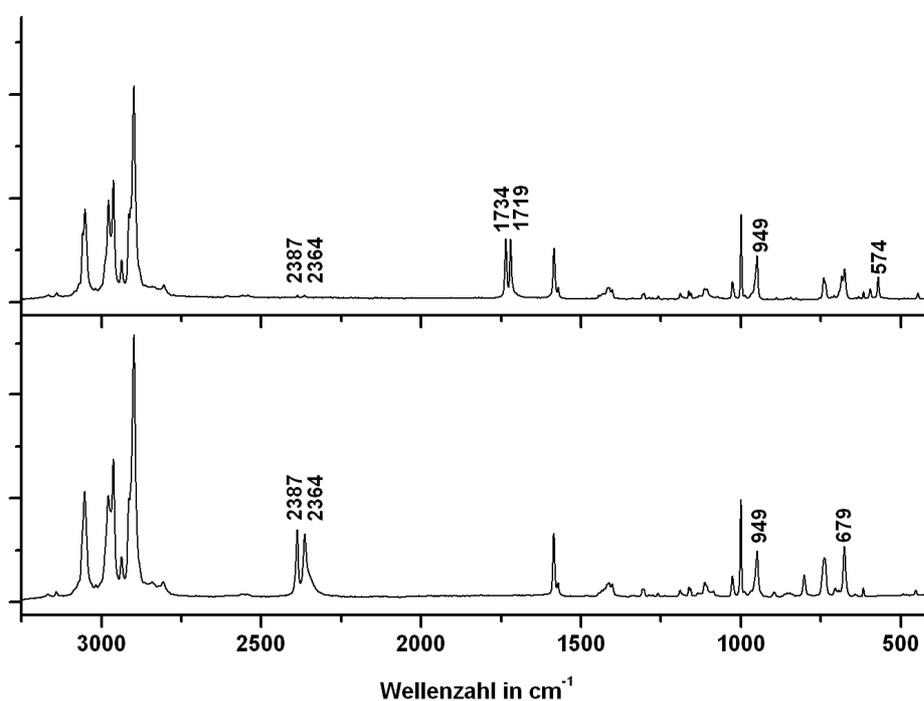


Abb. 4-35 Raman-Spektren von: $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppeD}_2)(\text{PMe}_3)_2]^+$ (oben) / $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ (unten).

In den Abb. 4-34 und Abb. 4-35 sind die IR- und Raman-Spektren von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ vor und nach der Behandlung mit Methanol- d_4 gegenübergestellt. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass der Isotopenshift der PH/PD-Banden 650 cm^{-1} bzw. 646 cm^{-1} beträgt. Die PD-Banden liegen bei 1735 cm^{-1} und 1718 cm^{-1} . Das Verhältnis von PH/PD beträgt 1.37 (1.41). Desweiteren sind die Banden bei 890 cm^{-1} und 592 cm^{-1} hinzugekommen, die jedoch nicht zugeordnet werden können.

Im Raman-Spektrum sind die Banden der PD-Streckschwingung deutlich intensiver als im IR-Spektrum und liegen bei 1734 cm^{-1} und 1719 cm^{-1} . Die Differenz der zwei PH-Banden beträgt 23 cm^{-1} , während die der PD-Banden 15 cm^{-1} beträgt.

4.9 Reaktion mit dmpe

Die Deprotonierungsexperimente haben gezeigt, dass sich die PH-Protonen unter milden Bedingungen gegen Deuterium austauschen lassen. Um ein Vorliegen der *rac*-Form des mppe Liganden zu beweisen, wurde der ursprünglich isomerenreine Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ mit dem Liganden dmpe in CD_2Cl_2 umgesetzt. Dies führt zu einem Austausch des mppe-Liganden gegen einen dmpe-Liganden. Das Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 4-36) können sowohl die Signale des *meso*- als auch die des *rac*-Isomers identifiziert werden (-46.32 ppm und -46.49 ppm).

Als weitere Reaktionsprodukte sind die Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})_2]^+$ (21.03 ppm) und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dmpe})_2]^+$ (29.25 ppm) entstanden (3:1). Die Bildung des Chloro-Komplexes ist ebenfalls auf einen Halogenaustausch mit dem Lösungsmittel zurückzuführen, da sich das Verhältnis der Signale mit der Zeit zugunsten des Chloro-Komplexes ändert. Nach 48 h beträgt das Verhältnis 2.62:1 und nach 14 d 0.30:1. Des Weiteren können die zwei entsprechenden einfach substituierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ identifiziert werden. Dies zeigt, dass im ersten Schritt der mppe-Ligand gegen einen dmpe-Liganden ersetzt wird.

In Tabelle 4-16 sind die chemischen Verschiebungen und die ermittelten Kopplungskonstanten gegenübergestellt. Die Verschiebung von $P_{AA'}$ und $P_{XX'}$ beträgt 8.86 ppm und 10.76 ppm . Für die Differenz der *trans*-Kopplung wurde ein Betrag von 22.9 Hz ermittelt. Bei den entsprechen mppe-Komplexen wurde jeweils eine

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

Differenz von 22.5 Hz bestimmt. Eine Simulation der Spektren ist in Abb. 4-37 und Abb. 4-38 dargestellt.

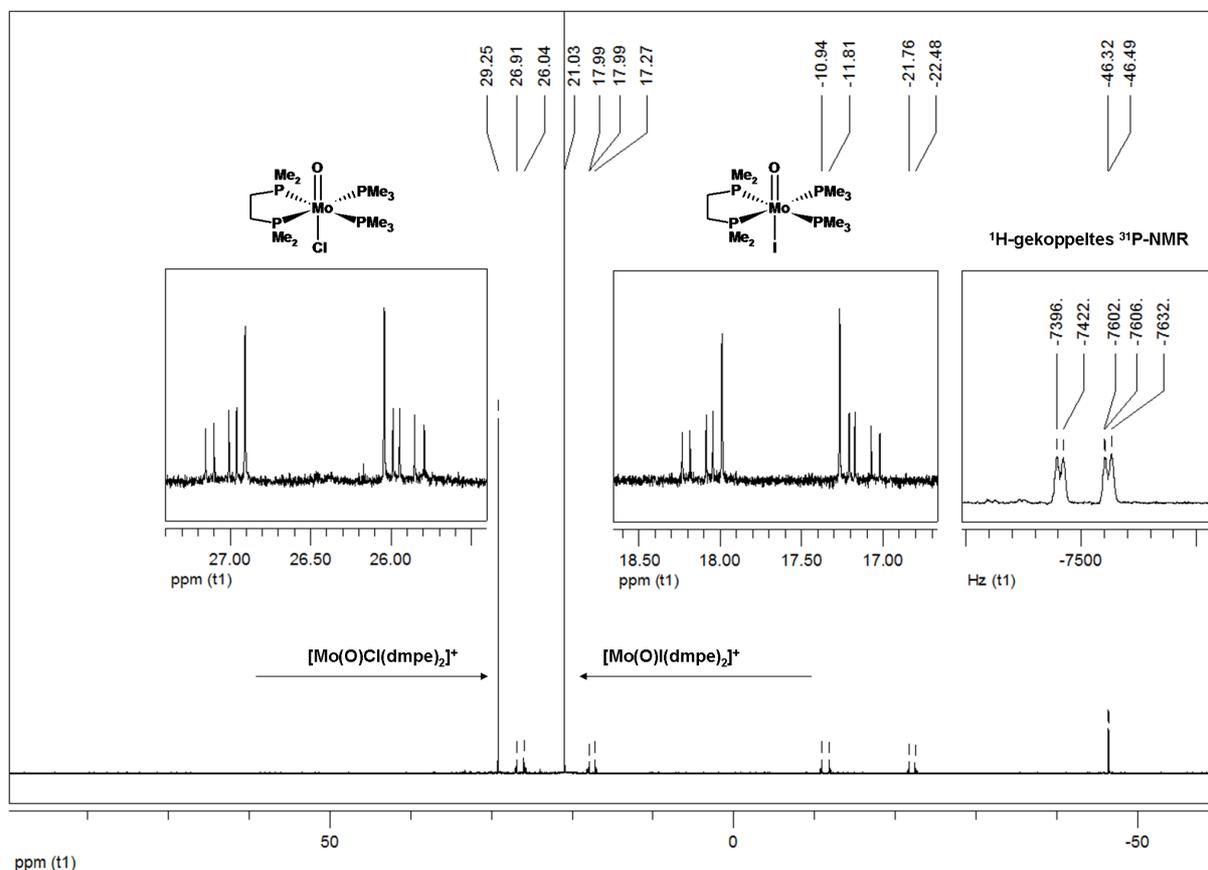


Abb. 4-36 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom $\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+ + \text{dmpe}$.

Nach 14 d kann die Bildung eines AMX-Systems beobachtet werden, welches dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]$ zugeordnet werden kann. Dies zeigt, dass ein PMe_3 -Ligand durch einen Chloro-Liganden ersetzt wurde.

$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$		$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$		ΔJ
$\text{P}_{\text{AA}'}$ $\delta = 17.61$	$ ^{2/3}J_{\text{AA}'} = 7.2$ Hz	$\text{P}_{\text{AA}'}$ $\delta = 26.47$	$ ^{2/3}J_{\text{AA}'} = 8.1$ Hz	0.9
$\text{P}_{\text{XX}'}$ $\delta = -22.14$	$^{2}J_{\text{XX}'} = -23.4$ Hz	$\text{P}_{\text{XX}'}$ $\delta = -11.38$	$^{2}J_{\text{XX}'} = -23.2$ Hz	0.1
	$^{2}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 140.2$ Hz		$^{2}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 163.1$ Hz	22.9
	$^{2}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}'} = -23.0$ Hz		$^{2}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}'} = -23.0$ Hz	0

Tabelle 4-16 Kopplungskonstanten von $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ (X= I und Cl).

4 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit bidentaten Phosphin-Liganden

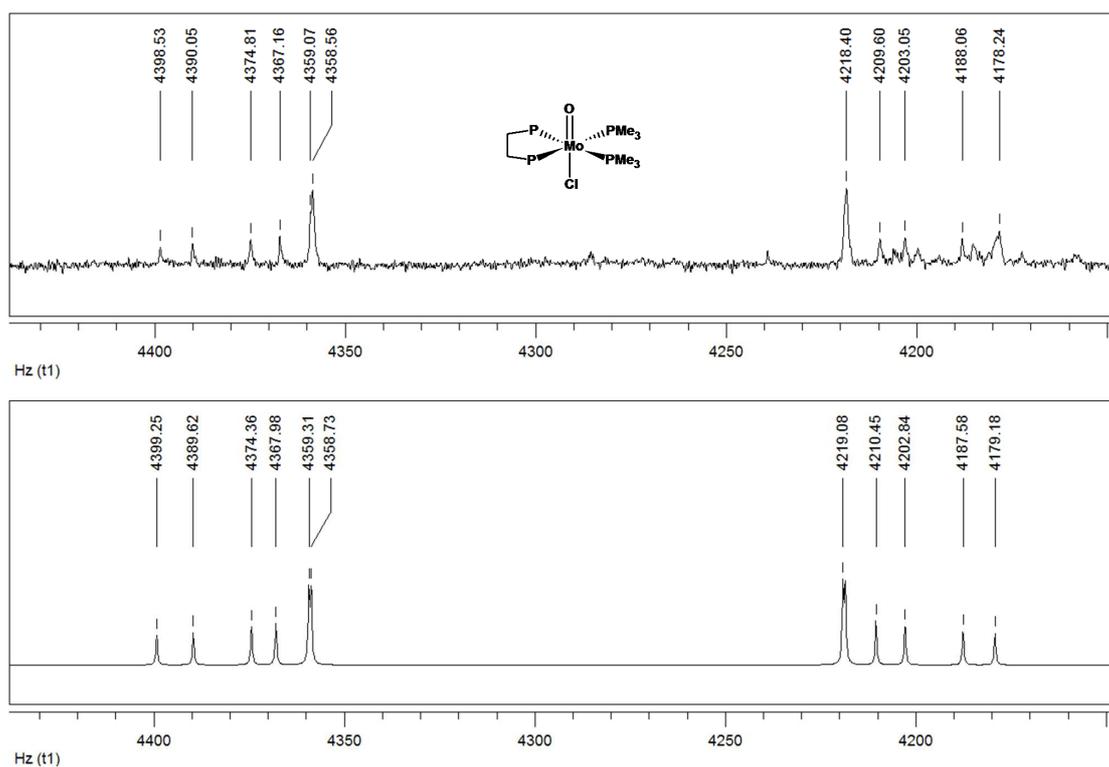


Abb. 4-37 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ gemessen (oben) simuliert (unten).

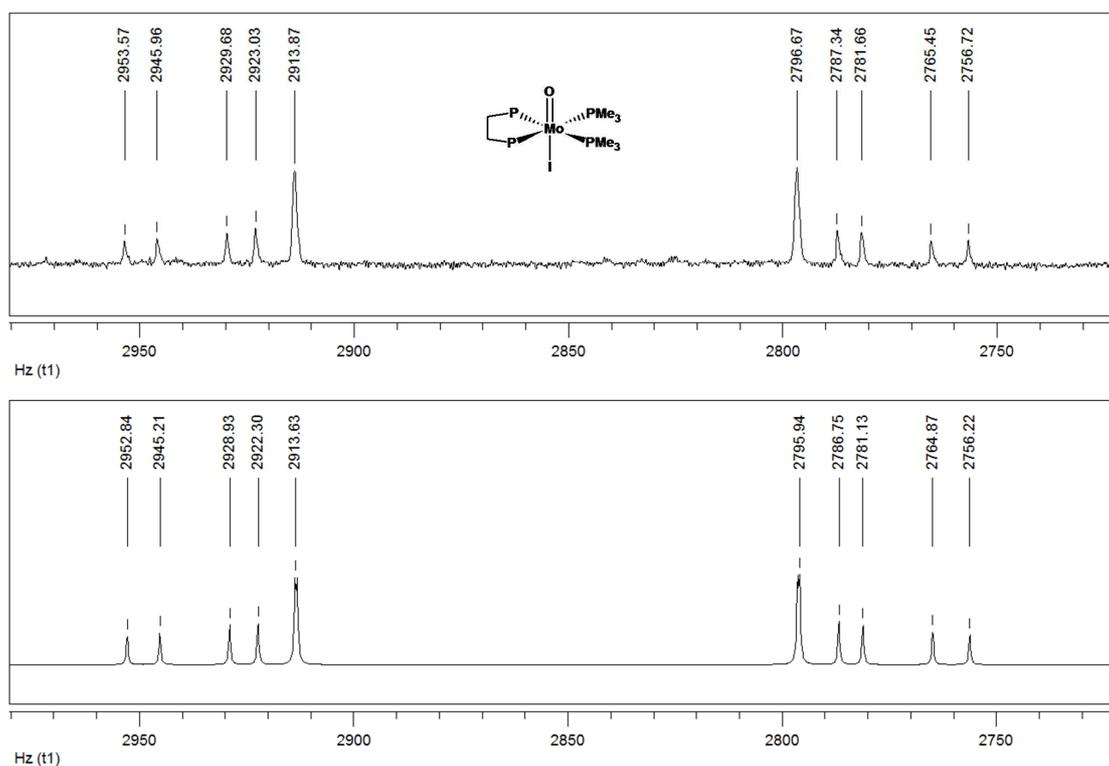


Abb. 4-38 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{dmpe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ gemessen (oben) simuliert (unten).

4.10 Synthesen

4.10.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$

Zu einer Suspension von 1.0 g (2.6 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$ und 40 mL Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 1.3 mL (13 mmol) Trimethylphosphin und einige Tropfen sauerstofffreies Wasser gegeben. Anschließend wurde 5 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 15 mL Ethanol aufgenommen, filtriert und auf wenige Milliliter eingengt. Nach Stehen über Nacht bei -42 °C wurde der Feststoff abfiltriert, mit 10 mL Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 411.07 g · mol⁻¹ $\text{Mo}_1\text{Cl}_2\text{O}_1\text{P}_3\text{C}_9\text{H}_{27}$

Elementaranalyse: ber.: C: 26.3 %, H: 6.6 %, Cl: 17.2 %,
gef.: C: 26.4 %, H: 6.9 %, Cl: 17.5 %.

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 9H, PCH_3), 1.59 (vt, $J = 3.9$ Hz, 18H, PCH_3), ¹³C{H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 15.90 (t, $J = 12.4$ Hz, PMe_3), 20.52 (d, 1H, $J = 25.2$ Hz, PMe_3), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): -0.30 (t, $^2J = 21.6$ Hz, 1P, PMe_3), -8.02 (d, $^2J = 21.6$ Hz, 2P, PMe_3).

4.10.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

410 mg (1.0 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und 541 mg (2.2 mmol) mppe (bzw. 0.90 g (2.2 mmol) dppe) wurden in 15 mL THF gelöst. Die Lösung wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -42 °C stehen gelassen. Der erhaltende Feststoff wurde filtriert, mit jeweils 5 mL Toluol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. In beiden Fällen wurde ein Produktgemisch erhalten und es gelang nicht das jeweilige reine Produkt zu isolieren.

4.10.3 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{BPh}_4$

Zu 411 mg (1.00 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 15 mL THF wurden 0.2 mL (1.93 mmol) Trimethylphosphin und 190 mg (1.03 mmol) Kaliumhexafluorophosphat gegeben. Der Ansatz wurde 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand zweimal mit jeweils 15 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der violette Feststoff wurde mit 15 mL Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

$$M_{\text{W.}} = 596.67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{Cl}_1\text{O}_1\text{P}_5\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{F}_6$$

Elementaranalyse: ber.: C: 24.1 %, H: 6.0 %, Cl: 5.9 %,
gef.: C: 23.5 %, H: 5.7 %, Cl: 5.7 %.

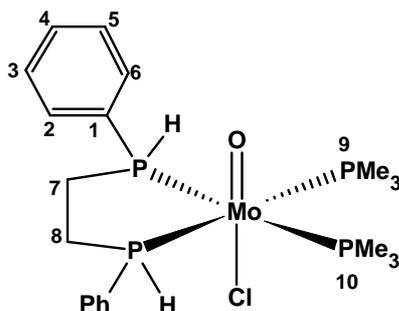
^1H -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.66 (m, 36H, PMe_3), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -9.23 (s, 4P, PMe_3).

4.10.4 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$

Zu 596 mg (1.00 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ in 15 mL Dichlormethan wurden 541 mg (2.2 mmol) mppe gegeben. Der Ansatz wurde 24 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand zweimal mit jeweils 15 mL Toluol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_{\text{W.}} = 690.71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{P}_5\text{O}_1\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{Cl}$$

Elementaranalyse: ber.: C: 34.7 %, H: 4.9 %, Cl: 5.1 %, F: 16.5 %,
gef.: C: 34.9 %, H: 4.8 %, Cl: 5.0 %, F: 16.3 %.



[Mo(O)Cl(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]PF₆:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.68 (d, 18H, ¹J_{PH}= 9 Hz, PCH₃), 2.18-2.38 (m, 2H, CH₂P), 2.66-2.85 (m, 2H, CH₂P) 6.31 (d, 2H, ¹J_{PH}= 373 Hz, PH), 7.50-7.57 (m, 4H, PPh), 7.57-7.64 (m, 2H, PPh), 7.69-7.78 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 18.29 (m, N= 28.4 Hz, C9/C10), 24.52 (m, N= 39.2 Hz, C7/C8), 125.91 (d, ¹J_{CP}= 35.6 Hz, C1), 130.19 (d, ³J_{CP}= 9.8 Hz, C3/C5), 132.59 (d, ⁴J_{CP}= 1.8 Hz, C4), 133.74 (d, ²J_{CP}= 11 Hz, C2/C6), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 31.53 (AA', 2P), -9.60 (XX', 2P, ^{3/2}J_{AA'}= 2.8 Hz, ²J_{AX/A'X'}= -25.0 Hz, ²J_{AX'/A'X}= 154.7 Hz, ²J_{XX'}= -23.2 Hz).

[Mo(O)Cl(*rac*-mppe)(PMe₃)₂]PF₆:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.42 (d, 9H, ¹J_{PH}= 9 Hz PCH₃), 1.52 (d, 9H, ¹J_{PH}= 9 Hz PCH₃) 1.71-1.81 (m, 1H, CH₂P), 2.01-2.13 (m, 1H, CH₂P) 2.92-3.36 (m, 2H, CH₂P) 6.21 (d, 1H, ¹J_{PH}= 368 Hz, PH), 6.22 (d, 1H, ¹J_{PH}= 334 Hz, PH), 7.39-7.70 (m, 8H, PPh), 7.74-7.79 (m, 2H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 17.32 (m, N= 27.9 Hz, C9/C10), 24.23 (m, N= 41.2 Hz, C7/C8), 126.87 (d, ¹J_{CP}= 37.8 Hz, C1), 130.07 (d, ³J_{CP}= 9.6 Hz, C3/C5), 132.52 (d, ⁴J_{CP}= 2.5 Hz, C4), 133.40 (d, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C2/C6), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 31.09 (dd, 1P, ²J_{AD}= 167.2 Hz, ^{2/3}J_{AB} ≈ 0 Hz, ²J_{AC}= -23.6 Hz, P_A), 10.21 (dd, 1P, ²J_{BC}= 146.2 Hz, ²J_{BD}= -22.3 Hz, ^{2/3}J_{AB} ≈ 0 Hz, P_B), -8.60 (dd, 1P, ²J_{BC}= 146.2 Hz, ²J_{CD}= -24.6 Hz, P_C), -11.56 (dd, 1P, ²J_{AD}= 167.2 Hz, ²J_{CD}= -24.6 Hz, P_D).

4.10.5 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$

Zu einer Lösung aus 0.870 g (2.12 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 30 mL Tetrahydrofuran wurden 1.60 g (10.6 mmol) NaI gegeben. Die Lösung wurde 2 h bei 50°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Zu der dunkel grünen Lösung wurden langsam 70 mL *n*-Pentan gegeben. Der grüne Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 mL *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 593.98 g · mol⁻¹ $\text{Mo}_1\text{I}_2\text{O}_1\text{P}_3\text{C}_9\text{H}_{27}$

Elementaranalyse ber.: C: 18.2 %, H: 4.6 %, I: 42.7 %,
gef.: C: 18.5 %, H: 4.7 %, I: 42.1 %.

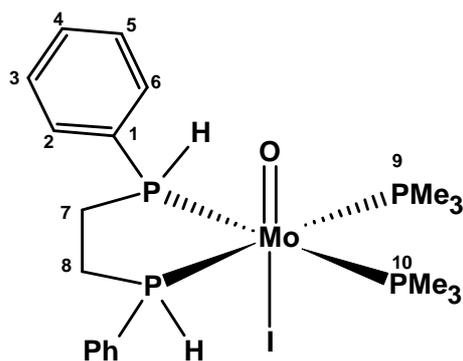
¹H-NMR (δ, Aceton-*d*₆, 300 K): 1.76 (d, 9H, ²J_{PH}= 8.7 Hz, PMe₃) 1.87 (t, 18H, ²J_{PH}= 4.1 Hz, PMe₃), ¹³C{¹H}-NMR (δ, Aceton-*d*₆, 300 K): 18.74 (t, J= 13.9 Hz, PMe₃) 21.12 (d, J= 26.2 Hz, PMe₃), ³¹P{¹H}-NMR (δ, Aceton-*d*₆, 300 K): -14.54 (t, 2P, ²J= 22.7 Hz), -17.75 (d, 2P, ²J= 22.7 Hz, PMe₃).

4.10.6 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_3]\text{I}$

1.00 g (1.67 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und 0.83 g (3.34 mmol) mppe wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst. Im Anschluss wurden 0.49 g (1.67 mmol) Natriumtetraphenylborat hinzugegeben und der Ansatz 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 15 mL Ethanol und Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 764.1 g · mol⁻¹ $\text{Mo}_1\text{I}_2\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{20}\text{H}_{34}$

Elementaranalyse: ber.: C: 31.4 %, H: 4.5 %, I: 33.2 %,
gef.: C: 32.4 %, H: 5.2 %, I: 34.3 %.



[Mo(O)I(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]I:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.79 (d, 18H, ¹J_{PH}= 9 Hz, PCH₃), 2.25-2.45 (m, 2H, CH₂P), 2.96-3.15 (m, 2H, CH₂P) 7.21 (d, 2H, ¹J_{PH}= 386 Hz, PH), 7.44-7.50 (m, 4H, PPh), 7.54-7.56 (m, 2H, PPh), 7.66-7.75 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 19.77 (m, N= 29.56 Hz, C9/C10), 25.75 (m, N= 39.6 Hz, C8/C7), 125.54 (m, N= 33.7 Hz, C1), 129.89, (m, N= 9.7 Hz, C3/C5), 132.23 (m, N= 2.0 Hz, C4), 133.26 (m, N= 10.8 Hz, C2/C6), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 28.97 (AA', 2P), -19.71 (XX', 2P, ^{3/2}J_{AA'}= 2.3 Hz, ²J_{AX/A'X'}= -24.7 Hz, ²J_{AX'/A'X}}= 132.2 Hz, ²J_{XX}}= -24.7 Hz).}

[Mo(O)I(*rac*-mppe)(PMe₃)₂]I:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.59 (d, 9H, ¹J_{PH}= 9 Hz PCH₃), 1.72 (d, 9H, ¹J_{PH}= 9 Hz PCH₃) 1.97-2.11 (m, 1H, CH₂P), 2.41-2.56 (m, 1H, CH₂P) 3.21-3.55 (m, 2H, CH₂P) 6.81 (d, 1H, ¹J_{PH}= 336 Hz, PH), 7.21 (d, 1H, ¹J_{PH}= 380 Hz, PH), 7.48-7.79 (m, 8H, PPh), 8.80-8.08 (m, 2H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 17.55 (m, N= 29.8 Hz, C9/C10), 24.24 (m, N= 43.2 Hz, C8/C7), 127.29 (m, N= 34.6 Hz, C1), 129.52 (m, N= 9.8 Hz, C3/C5), 132.18 (m, N= 2.1 Hz, C4), 133.62 (m, N= 10.8 Hz, C2/C6), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 26.85 (dd, 1P, ²J_{AD}= 144.5 Hz, ^{2/3}J_{AB} ≈ 0 Hz, ²J_{AC}= -23.7 Hz, P_A), 0.3 (dd, 1P, ²J_{BC}= 122.4 Hz, ²J_{BD}= -22.6 Hz, ^{2/3}J_{AB} ≈ 0 Hz, P_B), -19.56 (dd, 1P, ²J_{BC}= 122.4 Hz, ²J_{CD}= -24.3 Hz, P_C), -22.72 (dd, 1P, ²J_{AD}= 144.5 Hz, ²J_{CD}= -24.3 Hz, P_D).

5 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden

5.1 Isomere bei Komplexen mit tetradentaten Liganden

Neben den bidentaten Liganden *mppe* und *dppe* wurden Austauschreaktionen mit den P₄-Liganden *prP₄* und *tet-1* durchgeführt. Bei einer vollständigen Substitution der Liganden in der äquatorialen Koordinationsebene des Diiodo-Komplexes sind die in Abb. 5-1 dargestellten κ^4 -Komplexe mit dem Liganden *prP₄* in der *meso*- und *rac*-Form möglich.

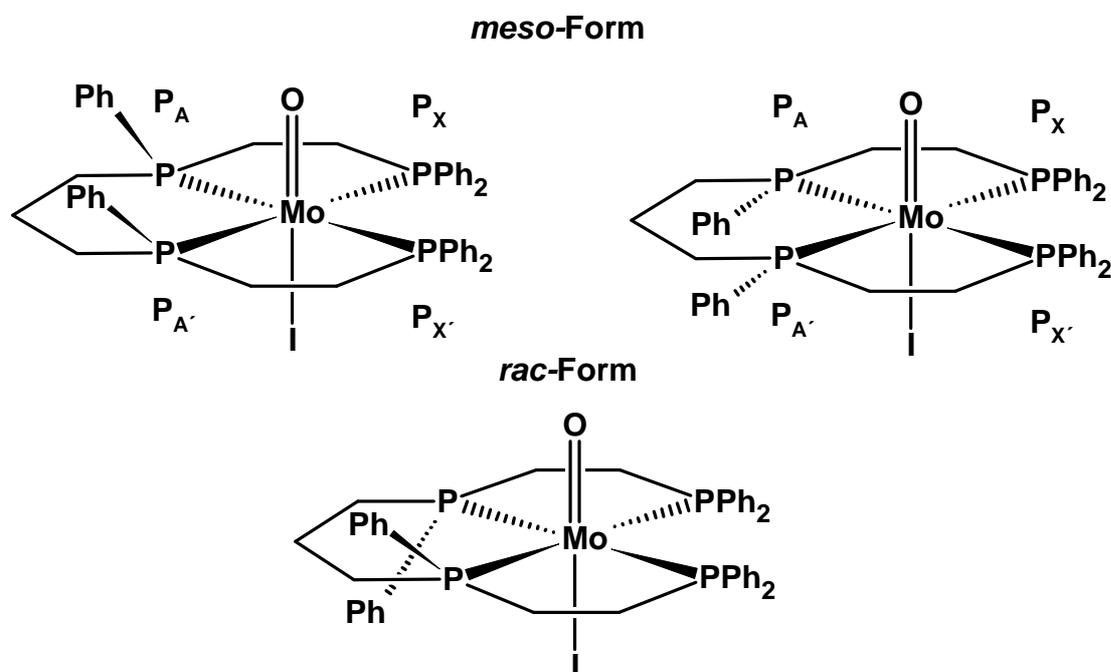


Abb. 5-1 Mögliche Isomere von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]$ *meso*-Form (oben), *rac*-Form (unten).

Bei der *rac*-Form sind die Phenylsubstituenten der inneren Phosphoratome zueinander *trans*-ständig und somit ist jeweils ein Phenylsubstituent *cis*-ständig zum Oxo-Liganden und einer *cis*-ständig zum Iodo-Liganden. Bei den zwei κ^4 -Komplexen der *meso*-Formen sind die Phenylsubstituenten zueinander *cis*-ständig, daher können die beiden Phenylsubstituenten entweder *cis*-ständig zum Oxo- oder zum

Iodo-Liganden sein. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Iodo-Liganden sollte der *cis*-Oxo-Komplex bevorzugt gebildet werden.

5.2 Umsetzung mit dem prP_4 -Liganden

Zur Darstellung (Abb. 5-2) des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]$ wurde der Ligand prP_4 im Verhältnis 1:1 mit dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ in THF gelöst. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent Natriumtetraphenylborat gegeben und die Lösung 6 h bei 60 °C gerührt.

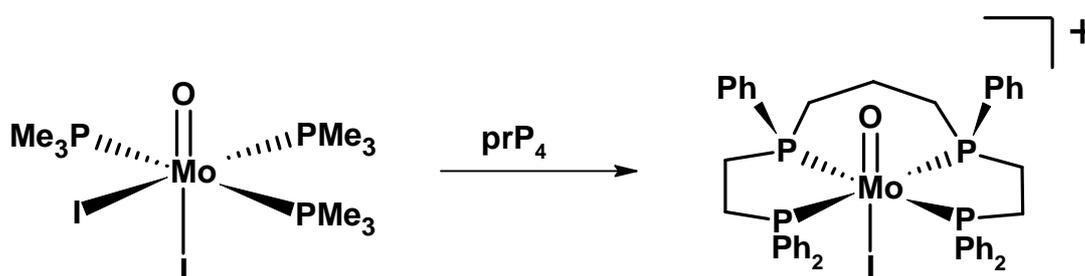
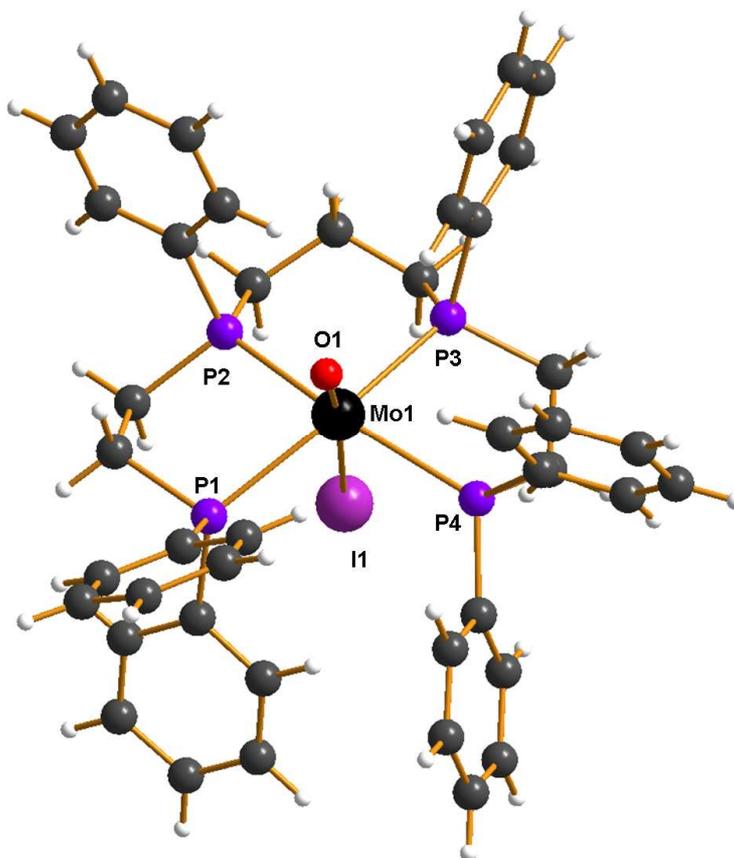


Abb. 5-2 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]^+$.

Während der Reaktion wurde ein Farbumschlag von grün nach rotbraun beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Aceton und Toluol gewaschen. Als Rohprodukt wurde ein blauer Feststoff erhalten. Dieser wurde aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Die erhaltenen blauen Kristalle wurden i. Vak. getrocknet. Zur Charakterisierung der Kristalle wurden eine Elementar- und eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt und ein IR- und Raman-Spektrum aufgenommen. Des Weiteren wurden die Kristalle und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ handelt. Die Phenylsubstituenten der chiralen Phosphoratome sind *cis*-ständig zum Oxo-Liganden.

5.3 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ Abb. 5-3 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$.

Einkristalle des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus 0.5 mL Chloroform und 45 mg Komplex über einen Zeitraum von 24 h erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Komplexeinheiten pro Elementarzelle und einem Lösungsmittelmolekül Chloroform. Das Gegenion ist Tetraphenylborat. Die Struktur ist in Abb. 5-3 dargestellt. Die vier Phosphoratome des prP_4 -Liganden liegen in einer Ebene des Koordinationsoktaeders. Die terminalen Phosphoratome P1 und P4 bilden durch die Koordination an das Metallzentrum mit den inneren Phosphoratomen P2 und P3 zwei Fünfringe. Die inneren, chiralen Phosphoratome P2 und P3 erzeugen durch ihre Koordination einen Sechsring in der Sesselform. Die beiden Phenylsubstituenten von P1 und P2 befinden sich in axialer Position und stehen in *cis*-Position zueinander und sind *cis*-ständig zum Oxo-Liganden. Die Konfiguration des prP_4 -Liganden entspricht der *meso*-Form (in Abb. 5-3 P2= S und P3= R).

Mo(1)-O(1)	1.6926(18)	Mo(1)-P(2)	2.4960(6)
Mo(1)-I(1)	2.9526(3)	Mo(1)-P(3)	2.4999(6)
Mo(1)-P(1)	2.5693(6)	Mo(1)-P(4)	2.5357(6)
O(1)-Mo(1)-I(1)	172.56(6)	O(1)-Mo(1)-P(1)	92.62(6)
O(1)-Mo(1)-P(2)	100.47(6)	O(1)-Mo(1)-P(3)	103.27(6)
O(1)-Mo(1)-P(4)	99.53(6)	P(1)-Mo(1)-I(1)	80.264(15)
P(2)-Mo(1)-I(1)	80.594(16)	P(4)-Mo(1)-I(1)	80.844(16)
P(3)-Mo(1)-I(1)	84.104(17)	P(2)-Mo(1)-P(3)	87.69(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	80.25(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	157.74(2)
P(3)-Mo(1)-P(1)	161.59(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	78.27(2)
P(4)-Mo(1)-P(1)	108.51(2)		

Tabelle 5-1 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°]

Der Mo-O-Abstand beträgt 1.6926 Å. Die Mo-I-Bindungslänge hat einen Wert von 2.9526 Å. Ein Vergleich mit den in Tabelle 5-2 aufgeführten Werten weiterer Mo-Oxo-Iodo-Komplexe zeigt, dass diese im selben Größenbereich liegen.

	Mo-I	Mo-O	O-Mo-I
[Mo(O)I ₂ (PMe ₃) ₃] ^[106]	2.92 Å	1.68 Å	172.2°
[Mo(O)I(dmpe) ₂] ^[113]	2.96 Å	1.68 Å	176.0°
[Mo(O)I(<i>meso</i> -mppe)(PMe ₃) ₂]PF ₆	2.93 Å	1.67 Å	178.7°
[Mo(O)I(<i>meso</i> -prP ₄)]BPh ₄	2.95 Å	1.69 Å	172.5°

Tabelle 5-2 Vergleich der Mo-I-, Mo-O-Abstände und O-Mo-I-Bindungswinkel.

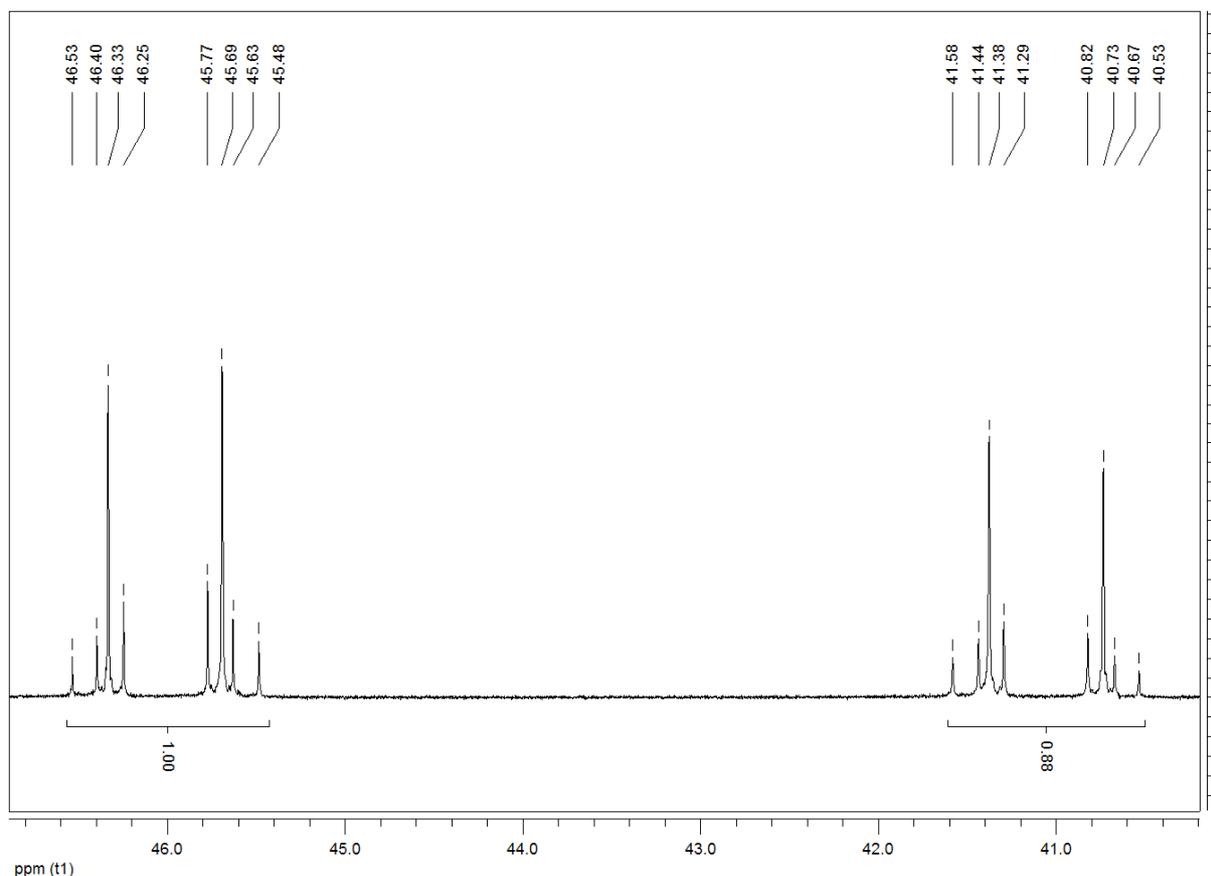
Der Bindungswinkel zwischen den inneren Phosphoratomen und dem Metallzentrum beträgt 87.69 Å (P2-Mo-P3). Die Abstände zwischen den inneren Phosphoratomen (P2 und P3) und dem Metallzentrum wurden auf 2.49 Å bestimmt. Die Abstände der terminalen Phosphoratome und dem Metallzentrum sind dagegen mit Werten von 2.56 Å (P1) und 2.53 Å (P4) größer. Für die Bindungswinkel zwischen den terminalen und den inneren Phosphoratomen über das Molybdänzentrum wurden die folgenden Werte bestimmt: P1-Mo-P2= 80.25° und P4-Mo-P3= 78.27°. Der Winkel zwischen den terminalen Phosphoratomen hat mit 108.51° den größten Wert. Aufgrund des *trans*-Einflusses des Oxo-Liganden sind alle O-Mo-P-Bindungswinkel größer als 90°.

5 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden

Die Werte für die O-Mo-P-Winkel von P2, P3 und P4 betragen 100.47°, 99.53° und 103.27°. Der O-Mo-P1-Bindungswinkel ist mit 92.62° deutlich kleiner ist.

Kristall	[Mo(O)I(<i>meso-prP</i> ₄)]BPh ₄ x CHCl ₃
Summenformel	C ₆₈ H ₆₅ BCl ₃ IMoOP ₄
Molmasse	1362.08
Temperatur (K)	170(2)
Strahlung Mo Kα (Å)	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.22 x 0.14 x 0.07
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Z	4
a (Å)	17.94343(11)
b (Å)	14.7008(6)
c (Å)	23.8189(13)
α (°)	90
β (°)	98.423(7)
γ (°)	90
Volumen in (Å ³)	6212.1(6)
hkl Bereich	-22 ≤ h ≤ 22 -18 ≤ k ≤ 18 -30 ≤ l ≤ 29
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.456
Gerät	STOE Image Plate
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.983
F(000)	2768
Θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.22 - 26.97
Beobachtete Reflexe	49191
Unabhängige Reflexe	13436[R(int)=0.0313]
Daten/Parameter	13436/ 0 / 713
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.029
R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2= 0.0883
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0458, wR2= 0.0931
δF(e. Å ⁻³)	1.003 / -1.271

Tabelle 5-3 Messprotokoll [Mo(O)I(*meso-prP*₄)]BPh₄ x CHCl₃.

5.3.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SpektroskopieAbb. 5-4 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$ ist in Abb. 5-4 dargestellt. Das Spektrum zeigt das $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster eines Vierspin-Systems. Die zwei Halbspektren liegen bei 45.98 ppm und 40.99 ppm. Da in jedem Halbspektrum alle Informationen enthalten sind, ist die Analyse eines Zweiges ausreichend für die vollständige Bestimmung der Kopplungskonstanten.

Jedes Halbspektrum besteht aus acht Linien, im Gegensatz zum Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-mppe})(\text{PMe}_3)_2]$, bei dem jedes Halbspektrum aus 10 Linien besteht. Der Grund hierfür ist, dass die Linien a und d sowie die Linien b und e jeweils unter einer Linie zusammen fallen. Unter dieser Annahme wurden die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt:

$$|^{2/4}J_{\text{AA}'}| = 28.5 \text{ Hz}, \quad ^2J_{\text{XX}'} = -18.1 \text{ Hz}, \quad ^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 108.7 \text{ Hz} \text{ und } |^{2/3}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}| = 4.9 \text{ Hz}.$$

Die ${}^{2/4}J_{AA'}$ -Kopplung setzt sich aus der 2J -*cis*-Kopplung, die über das Metallzentrum vermittelt ist und der 4J -*cis*-Kopplung über die Propylenbrücke zusammen. Der Wert der ${}^{2/4}J_{AA'}$ -Kopplung entspricht -28.5 Hz. Bei der Interaktion zwischen den terminalen Phosphoratomen P_X und $P_{X'}$ handelt es sich um eine metallvermittelte 2J -*cis*-Kopplung, deren Größe auf -18.1 Hz bestimmt wurde. Für die $J_{A'X'/AX}$ -*cis*-Kopplung, die sowohl über das Metall als auch über die Ethylenbrücke vermittelt ist, ergibt sich ein Wert von $|{}^{2/3}J| = 4.9$ Hz. Die ${}^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung hat mit 108.6 Hz den größten Wert.

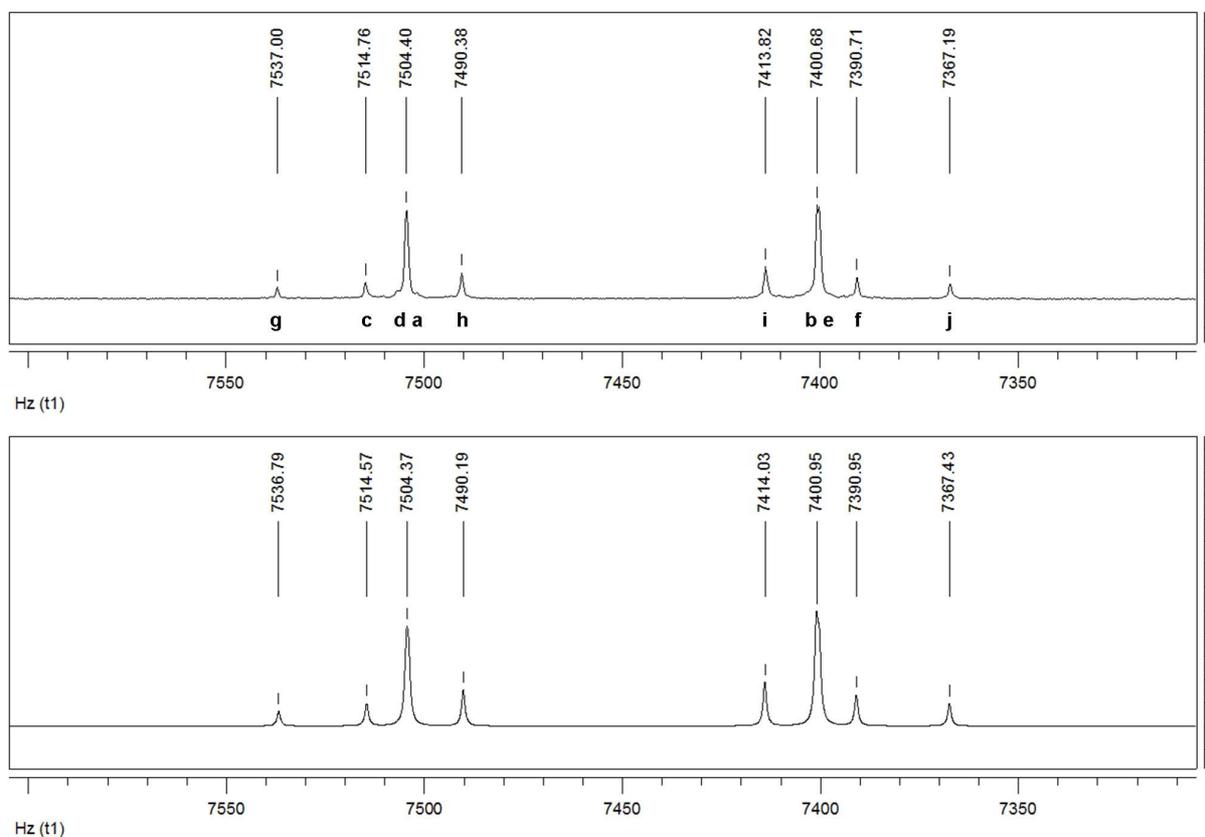


Abb. 5-5 ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$.

Wie die Simulation (Abb. 5-5) zeigt, ist es möglich die Kopplungskonstanten vollständig zu bestimmen und zu einer sehr guten Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum zu gelangen. Dies beweist die Richtigkeit der Annahme, dass die Linien a und d ebenso wie die Linien b und e jeweils unter einer Linie zusammenfallen. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand des ${}^{31}\text{P}$ - ${}^1\text{H}$ -HMQC-Spektrums.

5 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden

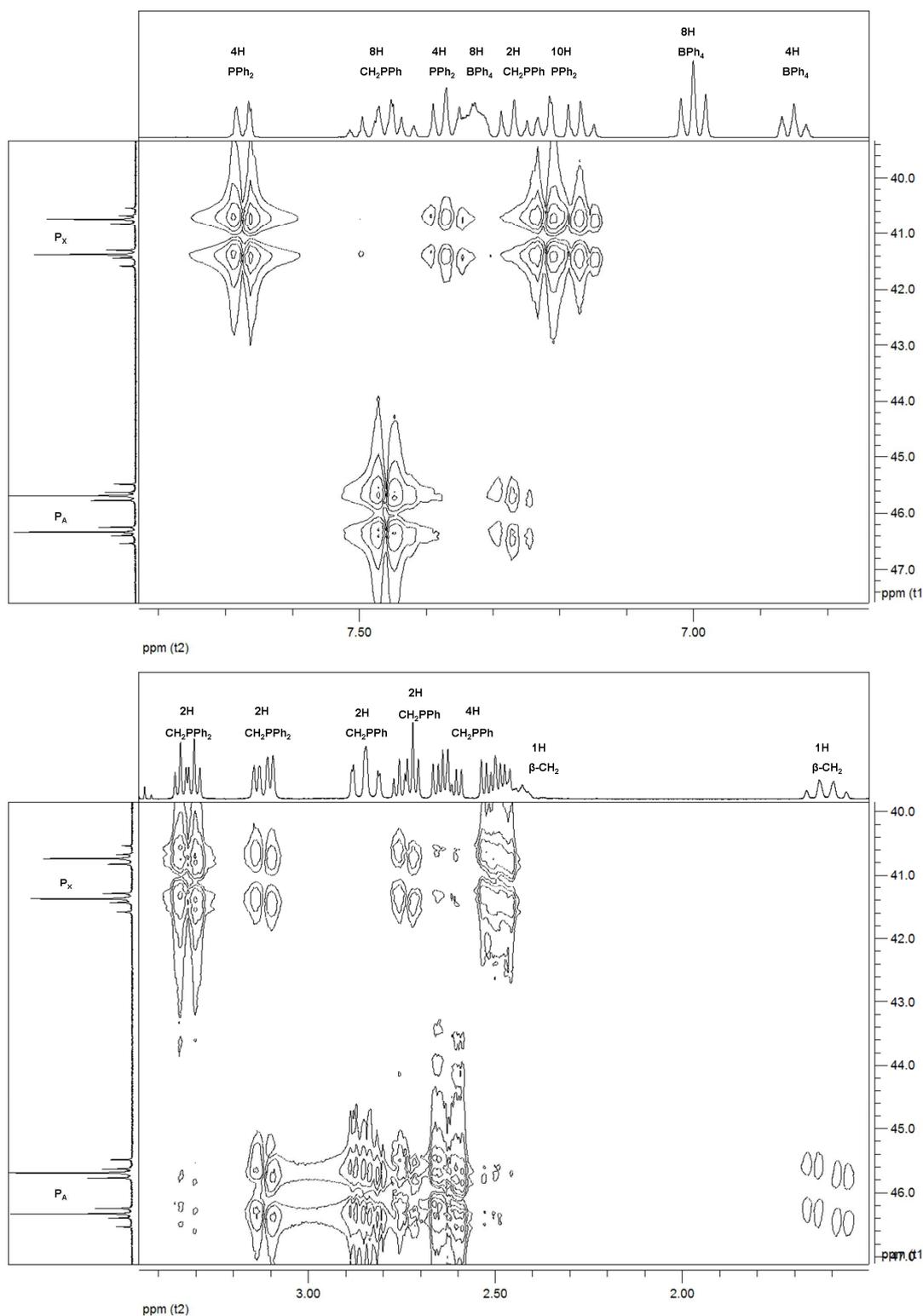


Abb. 5-6 ^{31}P - ^1H -HMQC-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]$ Alkylprotonenbereich.

In Abb. 5-6 ist die Vergrößerung der Korrelation mit den Aromatenprotonen dargestellt. Das Halbspektrum bei 45.98 ppm korreliert nur mit den Protonen bei 7.45 ppm und bei 7.2 ppm. Das Halbspektrum bei 40.99 ppm korreliert mit den

restlichen Protonen. Die inneren Phosphoratome P_A und $P_{A'}$ können somit dem Halbspektrum bei 45.98 ppm und die terminalen P_X und $P_{X'}$ dem Halbspektrum bei 40.99 ppm zugeordnet werden.

5.3.1.1 ^1H -NMR-Spektrum

Im ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum sind die Protonen der Alkylbrücken im Vergleich zum freien Liganden tieffeldverschoben. Das Multiplett bei 1.60 ppm wird von dem axialen Proton der $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppe erzeugt. Das äquatoriale Proton überlagert sich mit den Multiplett bei 2.50 ppm (äquatoriale Protonen werden aufgrund des Anisotropieeffektes der C-C-Bindung tieffeldverschoben).

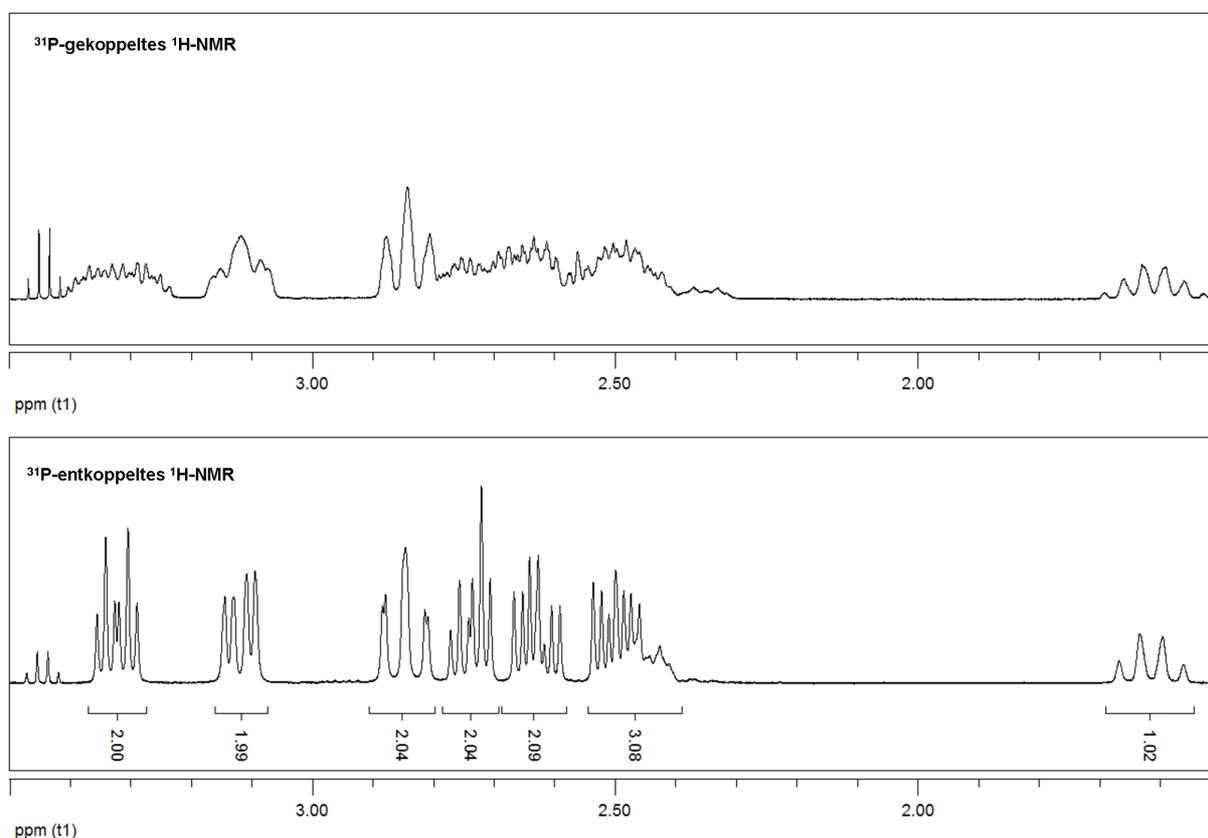
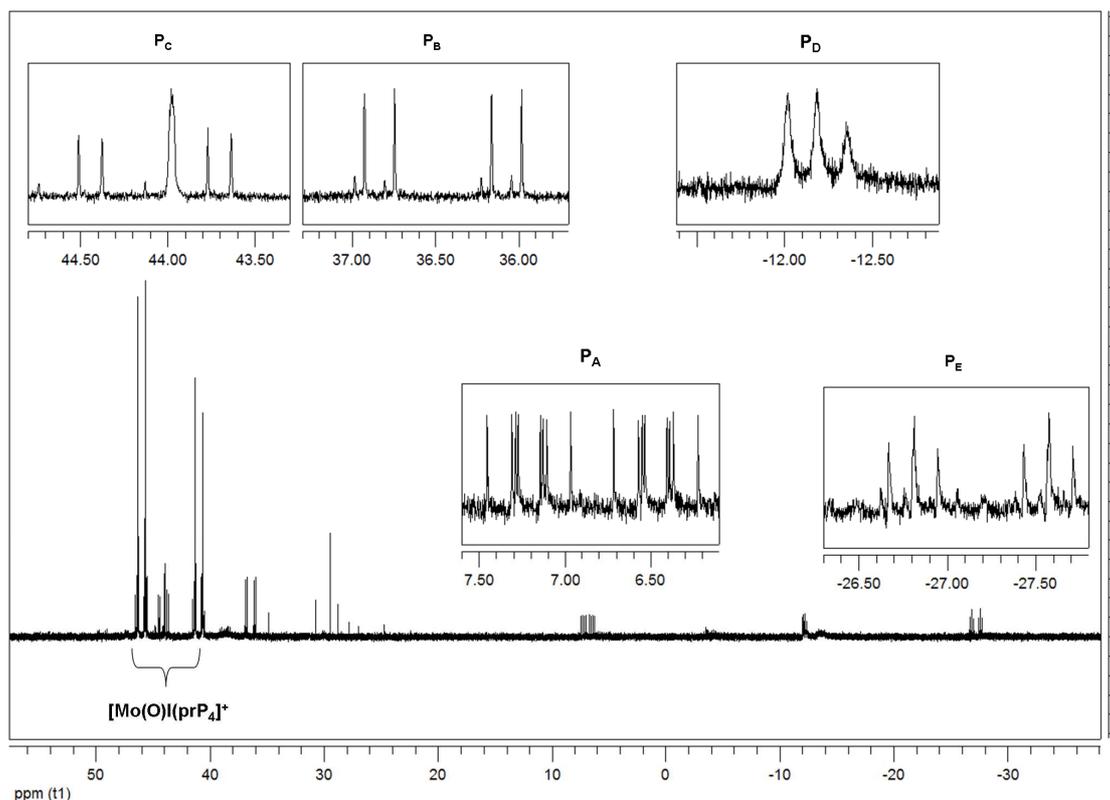
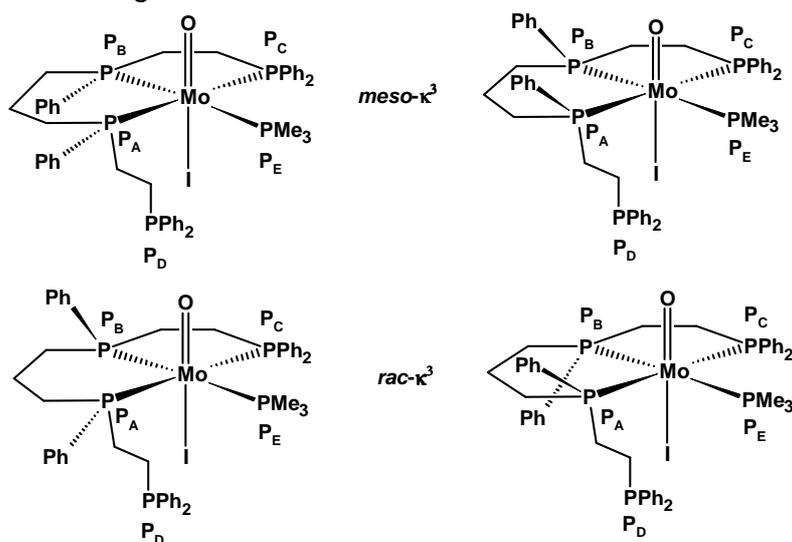


Abb. 5-7 ^{31}P -gekoppeltes (oben) und entkoppeltes (unten) ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$.

5.4 Analyse der Reaktionsmischung

Abb. 5-8 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes (vor dem Umkristallisieren).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Rohproduktes sind neben dem AA'XX'-Kopplungsmuster des Komplexes $\text{trans}[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ mehrere Signale mit unterschiedlichen Multiplizitäten zu erkennen. Eine Zuordnung der Signale konnte mit Hilfe der ^{31}P - ^{31}P -Korrelation erfolgen.

Abb. 5-9 Mögliche Reaktionsprodukte mit einer κ^3 -Koordination des prP_4 -Liganden.

Das Nebenprodukt entspricht einem Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex, bei dem der prP_4 -Ligand eine κ^3 -Koordination besitzt, die vierte äquatoriale Koordinationsposition wird durch einen verbliebenen Trimethylphosphin-Liganden abgesättigt. Die möglichen Komplexe mit einer κ^3 -Koordination des Liganden sind in Abb. 5-9 dargestellt. Die resultierenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Isomer A	
$P_A \delta = 6.84 \text{ ppm (dddd)}$	${}^2J_{ac} = 119.8 \text{ Hz}$ ${}^{2/4}J_{ab} = -29.1 \text{ Hz}$ ${}^2J_{ae} = 23.8 \text{ Hz}$ ${}^3J_{ad} = -26.8 \text{ Hz}$
$P_B \delta = 36.46 \text{ ppm (dd)}$	${}^{2/4}J_{ba} = -29.1 \text{ Hz}$ ${}^2J_{be} = 123.7 \text{ Hz}$ $ {}^{2/3}J_{bc} \approx 0 \text{ Hz}$
$P_C \delta = 44.07 \text{ ppm (dd)}$	${}^2J_{ca} = 119.8 \text{ Hz}$ ${}^2J_{cd} = -21.9 \text{ Hz}$ $ {}^{2/3}J_{cb} \approx 0 \text{ Hz}$
$P_D \delta = -12.10 \text{ ppm (dd)}$	${}^3J_{da} = -26.8 \text{ Hz}$
$P_E \delta = -27.19 \text{ ppm (dd)}$	${}^2J_{eb} = 123.7 \text{ Hz}$ ${}^2J_{ea} = -23.8 \text{ Hz}$ ${}^2J_{ec} = -21.9 \text{ Hz}$

Tabelle 5-4 ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten vom Isomer A.

Das nichtkoordinierte, terminale Phosphoratom P_D liegt, wie beim freien Liganden bei -11.23 ppm und ergibt durch die 3J -Kopplung über die Ethylbrücke mit dem Phosphoratom P_A ein Dublett. Für das Phosphoratom P_A (6.84 ppm) resultiert im Vergleich zum κ^4 -Komplex eine deutliche Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta \approx 40 \text{ ppm}$). Der Betrag für die ${}^{4/2}J_{AB}$ -Kopplung ist mit 29.1 Hz gleich geblieben. Die ${}^2J_{AC}$ -Kopplung ist mit 119.8 Hz um 11 Hz größer geworden. Das innere Phosphoratom P_B entspricht dem Signal (ddd -Struktur) bei 36.48 ppm . Die Hochfeldverschiebung ist für das Phosphoratom P_B weniger ausgeprägt ($\Delta\delta \approx 8 \text{ ppm}$). Die 2J -*trans*-Kopplung mit dem Trimethylphosphin-Liganden (P_E) beträgt 123.7 Hz . Die 3J -Kopplung mit dem terminalen Phosphoratom P_C ist kleiner als 1 Hz . Während die Phosphoratome P_A

und P_B eine Hochfeldverschiebung erfahren, ist das terminale Phosphoratom P_C tieffeldverschoben und liegt bei 44.07 ppm (41.09 ppm). Das Signal (*dd*-Struktur) bei -27.19 ppm wird vom Trimethylphosphin-Liganden P_E erzeugt, welches hochfeldverschoben ist ($\Delta \approx 8$ ppm). Die 2J -*cis*-Kopplungen mit P_A bzw. P_C betragen -23.8 Hz bzw. -21.8 Hz. Der Anteil des κ^3 -Komplexes beträgt 14%.

Um eine Aussage treffen zu können, um welches Konformer es sich bei dem κ^3 -Komplex handelt, wurde die Reaktion des Diiodo-Komplexes mit dem prP_4 -Liganden mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurden der Iodo-Komplex und der Ligand im Verhältnis 1:1 in $thf-d_8$ gelöst und in ein NMR-Röhrchen überführt. Über einen Zeitraum von 6 Wochen wurde die Reaktion mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die anfänglich grüne Lösung zeigte über den Reaktionszeitraum einen Farbumschlag nach tiefblau.

In Abb. 5-10 ist die zeitliche Änderung der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren während der Reaktion dargestellt. Die Signale des Komplexes $[Mo(O)I_2(PMe_3)_3]$ bei -16.2 ppm (*) und -18.5 ppm (*) nehmen wie die Signale des Liganden prP_4 bei -12.2 ppm und -21 ppm im Verlaufe der Reaktion deutlich ab. Durch die Koordination des Liganden wird Trimethylphosphin freigesetzt, dessen Singulett bei -61 ppm liegt und im Laufe der Reaktion zunimmt. Das AA'XX'-Spektrum der *meso*-Verbindung ist bereits im dritten aufgenommen Spektrum deutlich zu erkennen und nimmt im Laufe der Reaktion zu. Ein weiteres AA'XX'-Kopplungsmuster kann über den gesamten Reaktionszeitraum nicht beobachtet werden. Die Signale der κ^3 -Verbindung (grau unterlegt) können im ersten Spektrum beobachten werden.

Des Weiteren wird die Bildung eines zweiten Isomers (B) mit einer κ^3 -Koordination beobachtet. Das Isomer B ist im ersten aufgenommen Spektrum zu erkennen. Zu Beginn der Reaktion beträgt das Verhältnis der Isomere A zu B 1:1.5. Im Verlaufe der Reaktion verschiebt sich das Verhältnis von A zu B auf 3:1. In Abb. 5-11 ist die ^{31}P - $^{31}P\{^1H\}$ -Korrelation der Reaktionsprodukte nach 6 Wochen dargestellt.

5 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden

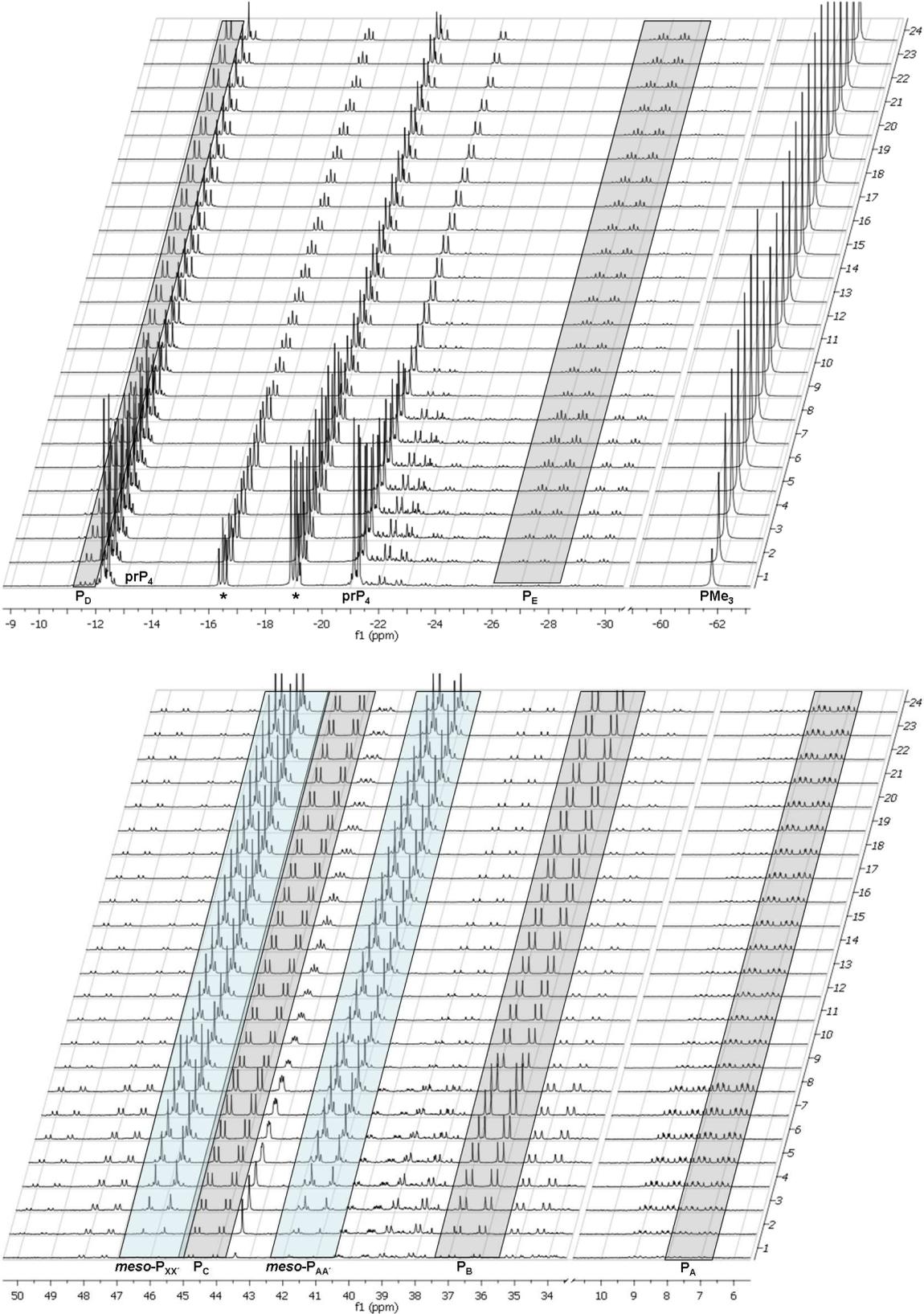


Abb. 5-10 Zeitliche Änderung der 31P{1H}-NMR-Spektren.

5 Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden

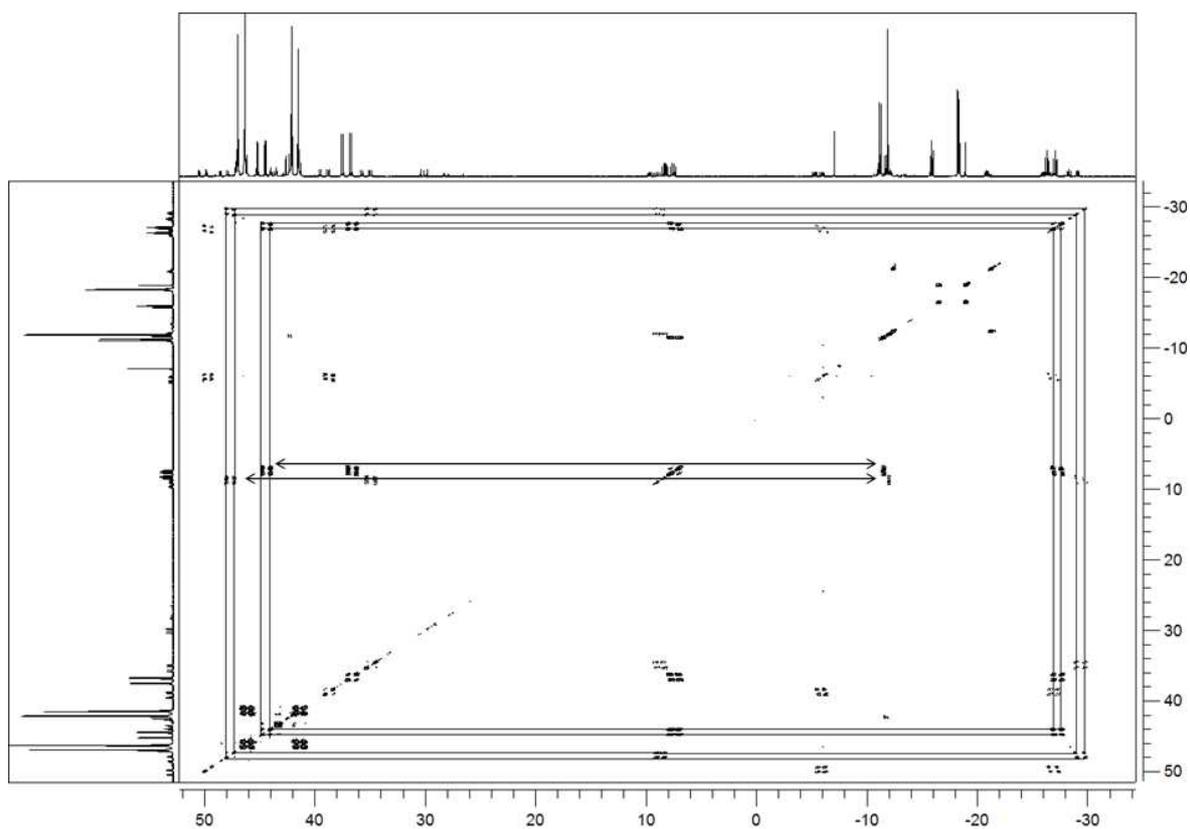


Abb. 5-11 ^{31}P - ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -Korrelation bei 300 K in $\text{thf-}d_8$ der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und prP_4 nach 6 Wochen.

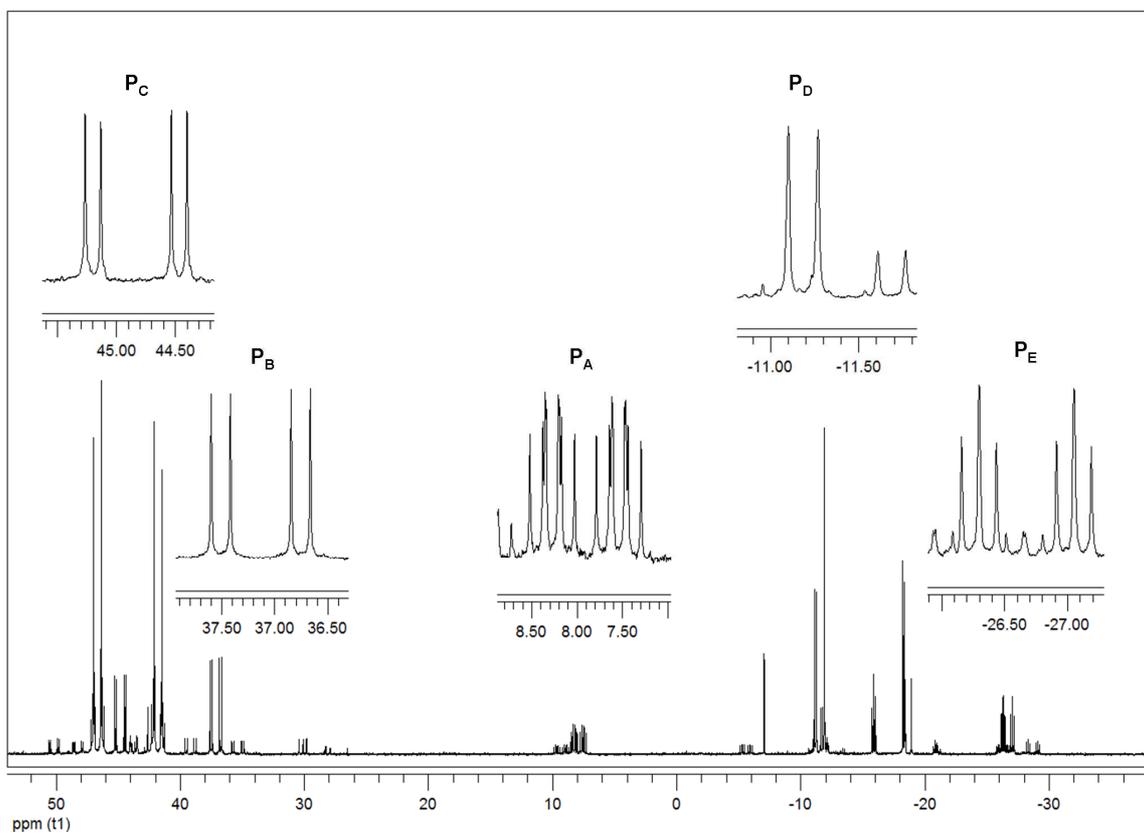


Abb. 5-12 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und prP_4 nach 10 Wochen.

In Abb. 5-12 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Produkte mit einer Zuordnung der Phosphoratome für das Isomer A dargestellt. Die Kopplungskonstanten der κ^3 -Komplexe sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Die Phosphoratome P_A der κ^3 -Komplexe unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um 1.4 ppm. Die *trans*-Kopplung mit dem entsprechenden terminalen Phosphoratom P_C ist beim Isomer B um 8 Hz kleiner und entspricht ungefähr dem Wert der *trans*-Kopplung beim *meso*- κ^4 -Komplex. Die $^{2/3}J$ -*cis*-Kopplung zwischen den terminalen Phosphoratom P_C und dem inneren Phosphoratom P_B ist beim Isomer A kleiner als 1 Hz, während für das Isomer B ein Wert von 2.2 Hz resultiert. Beim *meso*-Komplex wurde ein Wert von 4.4 Hz ermittelt. Die nichtkoordinierten terminalen Phosphoratome P_D der Isomere unterscheiden sich um 0.5 ppm. Auffällig ist, dass die $^3J_{\text{DA}}$ -Kopplung mit Werten von 27.3 Hz für A und 25.3 Hz für B kleiner ist als im freien Liganden (28.5 Hz).

Isomer A		Isomer B	
$\text{P}_A \delta = 7.91 \text{ ppm (dddd)}$	$^2J_{\text{ac}} = 118.6 \text{ Hz}$	$\text{P}_A \delta = 9.31 \text{ ppm (dddd)}$	$^2J_{\text{ac}} = 110.5 \text{ Hz}$
	$^{2/4}J_{\text{ab}} = -29.2 \text{ Hz}$		$^{2/4}J_{\text{ab}} = -30.6 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{ae}} = 23.0 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{ae}} = -23.1 \text{ Hz}$
	$^3J_{\text{ad}} = -27.3 \text{ Hz}$		$^3J_{\text{ad}} = -25.3 \text{ Hz}$
$\text{P}_B \delta = 37.13 \text{ ppm (dd)}$	$^{2/4}J_{\text{ba}} = -29.2 \text{ Hz}$	$\text{P}_B \delta = 35.36 \text{ ppm (dd)}$	$^{2/4}J_{\text{ba}} = -30.6 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{be}} = 122.1 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{be}} = 127.9 \text{ Hz}$
	$ ^{2/3}J_{\text{bc}} \approx 0 \text{ Hz}$		$ ^{2/3}J_{\text{bc}} = 2.2 \text{ Hz}$
$\text{P}_C \delta = 44.83 \text{ ppm (dd)}$	$^2J_{\text{ca}} = 118.6 \text{ Hz}$	$\text{P}_C \delta = 48.42 \text{ ppm (dd)}$	$^2J_{\text{ca}} = 110.5 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{cd}} = -21.6 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{cd}} = -21.3 \text{ Hz}$
	$ ^{2/3}J_{\text{cb}} \approx 0 \text{ Hz}$		$ ^{2/3}J_{\text{cb}} = 2.2 \text{ Hz}$
$\text{P}_D \delta = -11.19 \text{ ppm (dd)}$	$^3J_{\text{da}} = -27.3 \text{ Hz}$	$\text{P}_D \delta = -11.69 \text{ ppm (dd)}$	$^3J_{\text{da}} = -25.3 \text{ Hz}$
$\text{P}_E \delta = -26.69 \text{ ppm (dd)}$	$^2J_{\text{eb}} = 122.1 \text{ Hz}$	$\text{P}_E \delta = -28.78 \text{ ppm (dd)}$	$^2J_{\text{eb}} = 127.9 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{ea}} = -23.0 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{ea}} = -23.1 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{ec}} = -21.6 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{ec}} = -21.3 \text{ Hz}$

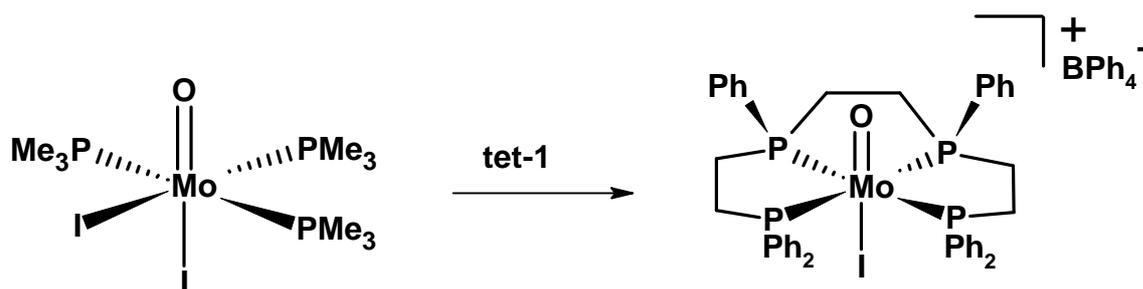
Tabelle 5-5 Kopplungskonstanten der Isomere A und B.

Beim Isomer A handelt es sich um das *rac*-Isomer. Da das Isomer B nur in der Reaktionslösung nachzuweisen ist und dessen Anteil nicht mit der Zeit zugenommen

hat, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um einen κ^3 -Komplex mit dem *meso*-Liganden handelt. Des Weiteren sind die Kopplungskonstanten vom Isomer B mit denen des *meso*- κ^4 -Komplexes annähernd identisch. Eine eindeutige Zuordnung, ob es sich um den *cis*-Oxo- bzw. *cis*-Iodo-Komplex handelt, kann jedoch nicht getroffen werden. Ebenso kann nicht eindeutig bestimmt werden, welche Konfiguration die inneren Phosphoratome P_A und P_B des κ^3 -Komplexes A besitzen.

Die Bildung des *rac*-Komplexes mit einer κ^4 -Koordination ist aufgrund des sterisch anspruchsvollen Iodo-Liganden gehindert. Aus der Einkristallstrukturanalyse des *meso*-Komplexes zeigt sich dass, die O-Mo- P_{1-4} -Bindungswinkel zwischen 92° und 103° liegen, hierbei sind die Bindungswinkel der inneren Phosphoratome mit 100.47° und 103.27° größer als die der terminalen Phosphoratome, deren Winkel 99.53° und 92.62° betragen. Somit ist die Koordinationsebene der Phosphoratome deutlich in Richtung des Iodo-Liganden verschoben. Bei einer Koordination des *rac*-Isomers ist ein Phenylsubstituent ebenfalls in Richtung des Iodo-Liganden orientiert. Da die terminalen Phosphoratome zuletzt koordinieren, entsteht eine Wechselwirkung zwischen dem Iodo-Liganden und den Phenylsubstituenten, wodurch eine κ^4 -Koordination des *rac*-Isomers gehindert ist. Die sterische Wechselwirkung eines *meso*- κ^3 -Komplex, bei dem die Phenylsubstituenten *cis*-ständig zum Iodo-Liganden sind, wäre noch größer. Des Weiteren konnte bei einer Umsetzung mit dem Liganden dppe, der insgesamt vier Phenylsubstituenten enthält keine Reaktion beobachtet werden.

Eine weitere κ^3 -Koordination neben einer κ^4 -Koordination des prP_4 -Liganden wurde von Sönksen *et al.* bei der Reaktion von $[Mo(O)Cl(CNMe)_4]PF_6$ mit dem Liganden prP_4 beobachtet^[122].

5.5 [Mo(O)I(tet-1)]BPh₄Abb. 5-13 Umsetzung von [Mo(O)I₂(PMe₃)₃] mit dem Liganden tet-1.

Die Umsetzung des Liganden tet-1 mit dem Oxo-Iodo-Komplex wurde analog zu der des Liganden prP₄ durchgeführt. Da nach 6 h keine Farbänderung der Reaktionslösung zu beobachten war, wurde diese weitere 6 h bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol und Diethylether gewaschen und aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde durch eine Elementaranalyse, ein IR- und Raman-Spektrum sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

5.5.1 ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes ist in Abb. 5-14 dargestellt. Das Spektrum zeigt, dass es sich um ein Produktgemisch handelt. Neben einigen kleineren Signalen mit unterschiedlichen Multiplizitäten im Bereich zwischen 55 ppm und 31 ppm, deren Zuordnung nicht möglich war, ist ein AA'XX'-Kopplungsmuster als Hauptprodukt hervorzuheben. Ein Halbspektrum liegt bei 45.76 ppm, während das zweite bei 104.21 ppm liegt und somit stark tieffeldverschoben ist. Diese Entschirmung ist charakteristisch für Phosphoratome, die Bestandteil von zwei aufgespannten Fünfringen sind^{[123][124]}.

Beim Nickel(II)-Komplex [Ni(*meso*-tet-1)]⁺ liegt das Halbspektrum der inneren Phosphoratome bei 103.4 ppm und das der terminalen Phosphoratome bei 50.4 ppm^[125]. Die Halbspektren des *rac*-Komplexes liegen bei 110.3 ppm und 45.5 ppm. Beim Komplex [Mo(O)I(tet-1)]⁺ sind die inneren Phosphoratome P_A und P_{A'} Bestandteile von zwei Fünfringen und können dem Halbspektrum bei 104.21 ppm

zugeordnet werden. Die terminalen Phosphoratome P_X und $P_{X'}$ bilden das XX' -Halbspektrum bei 45.76 ppm. Die Analyse der Kopplungskonstanten ergab die in Tabelle 5-6 aufgeführten Werte, mit denen das in Abb. 5-15 dargestellte Spektrum simuliert werden konnte.

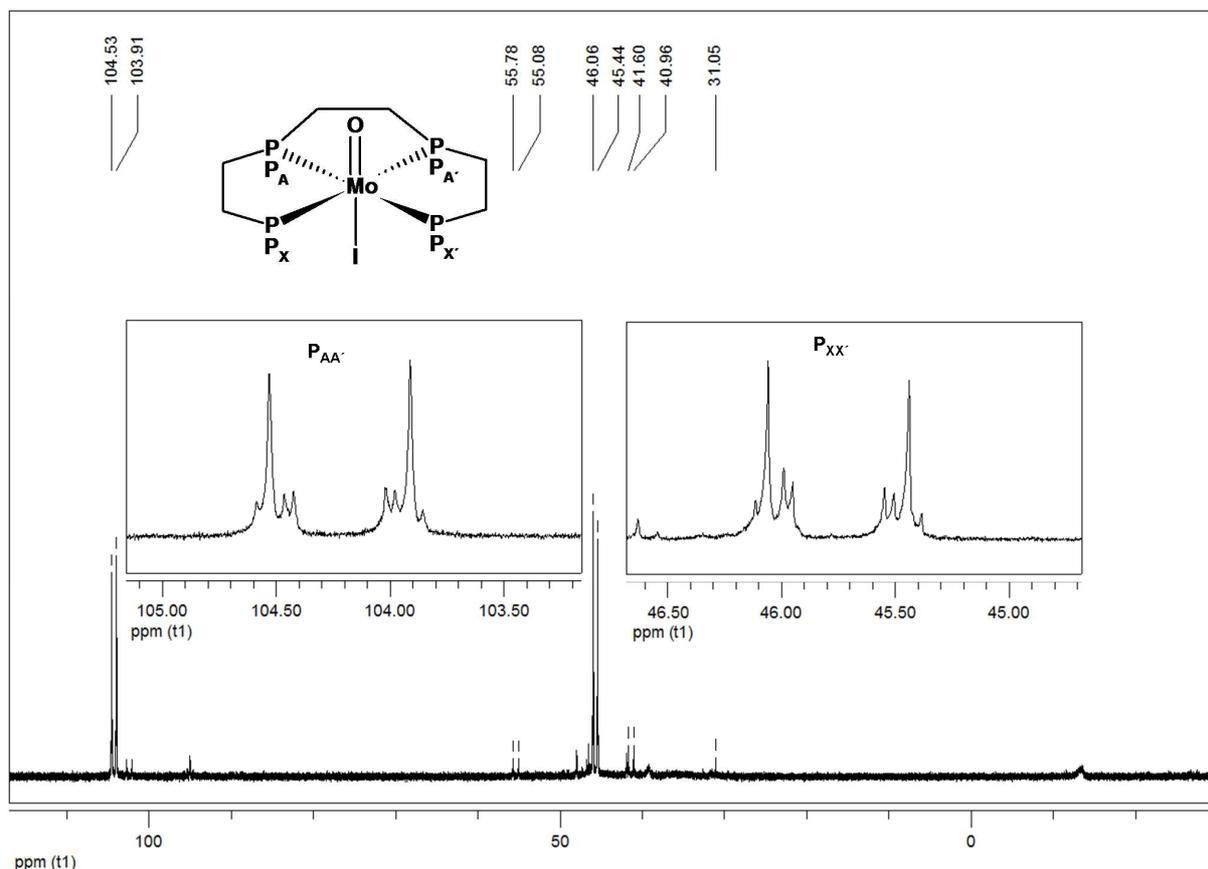


Abb. 5-14 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]\text{BPh}_4$.

	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$	$[\text{Ni}(\text{R,R,tet-1})]^{2+}$
$^{2/3}J_{AA'}$ bzw. $^{2/4}J_{AA'}$	7.8 Hz	-28.4 Hz	-20 Hz
$^2J_{XX'}$	-18.4 Hz	-18.1 Hz	-33 Hz
$^2J_{AX'/A'X}$	94.5 Hz	108.6 Hz	177/180 Hz
$ ^{2/3}J_{AX/A'X} $	5.5 Hz	4.9 Hz	27/28 Hz

Tabelle 5-6 Ermittelte Kopplungskonstanten von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]^+$.

Beim Nickel(II)-Komplex wurden deutlich größere Werte für die einzelnen Kopplungskonstanten bestimmt. Beim *rac*-Komplex wurden für die $^2J_{AX'/A'X}$ - und die $^{2/3}J_{AX/A'X}$ -

Kopplung jeweils leicht unterschiedliche Werte ermittelt. Ein Vergleich mit dem Iodo- prP_4 -Komplex zeigt, dass sich die ${}^2J_{\text{XX}'}$ - und ${}^{2/3}J_{\text{AX/A}'\text{X}'}$ -Kopplungskonstanten um weniger als 1 Hz unterscheiden.

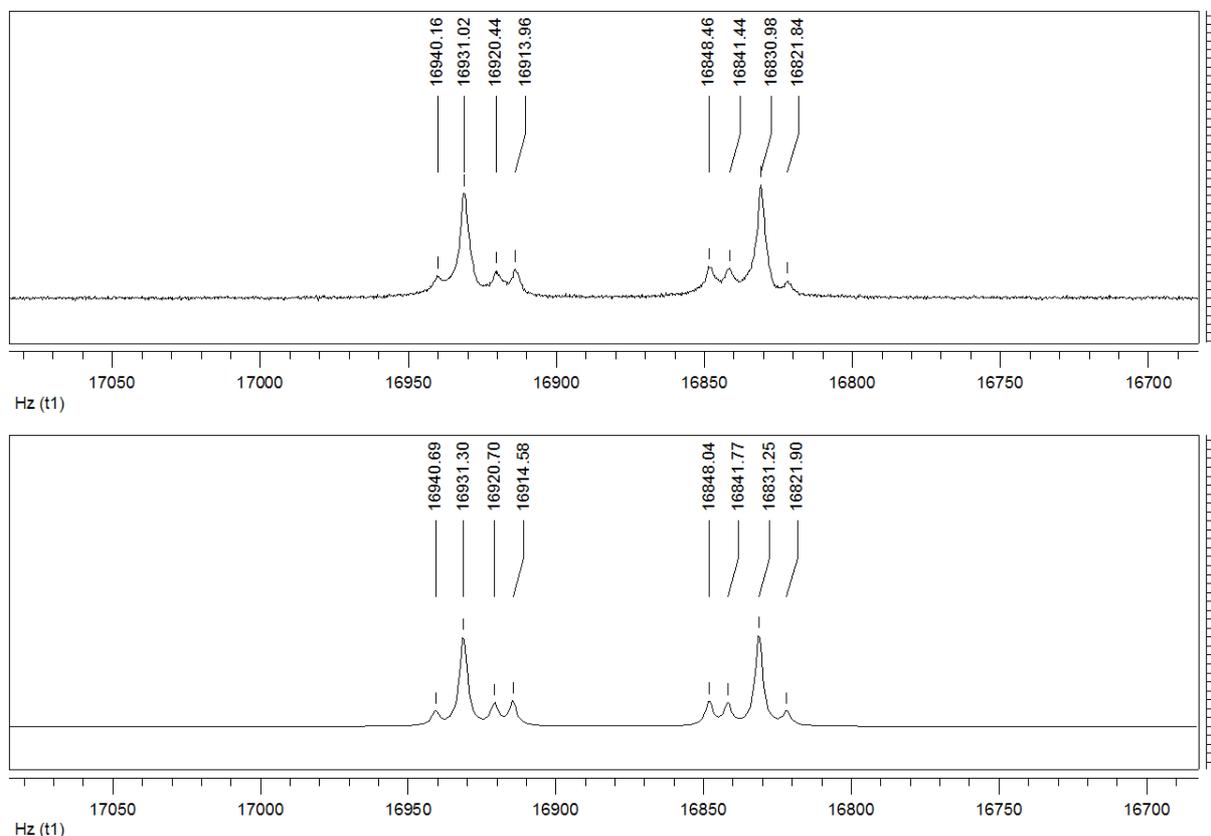


Abb. 5-15 ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Halbspektrum bei 104.21 ppm gemessen (oben) und simuliert (unten).

Die Kopplung zwischen P_A und P_A' entspricht beim tet-1-Komplex einer ${}^{2/3}J$ -Kopplung, wodurch der positive Anteil der Ethylbrücke zunimmt und zu einer kleineren Kopplungskonstante führt. Die kleinere *trans*-Kopplung kann auf größere O-Mo-P₁₋₄-Bindungswinkel zurückzuführen sein, wodurch eine kleinere Wechselwirkung der *trans*-ständigen Phosphoratome resultiert.

Das resultierende AA'XX'-Kopplungsmuster und der Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen des *meso*- prP_4 -Komplexes deuten darauf hin, dass der Ligand in der *meso*-Konfiguration an das Metallzentrum koordiniert ist.

Eine κ^4 -Koordination des *rac*-Isomers des prP_4 -Liganden konnte nicht nachgewiesen, da dessen Bildung durch den sterisch anspruchsvollen Iodo-Liganden gehindert ist.

Beim *rac*-Isomer wird eine κ^3 -Koordination beobachtet, hierbei befinden sich zwei Phenylsubstituenten *cis*-ständig zum Iodo-Liganden. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Liganden und den Substituenten wird eine weitere Koordination verhindert. Beim tet-1-Komplex resultieren durch die drei Ethylbrücken kleiner P-Mo-P-Bindungswinkel als beim *prP*₄-Liganden, wodurch die Wechselwirkung des Iodo-Liganden mit den Phenylsubstituenten bei einer κ^3 -Koordination größer ist und die weitere Reaktion zum κ^4 -Komplex gehindert sein wird. Eine Kristallstruktur des Komplexes konnte nicht erhalten werden. Eine Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren konnte aufgrund der Überlagerung der Signale mit den verschiedenen Nebenprodukten nicht erfolgen.

5.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

5.6.1 IR- und Raman-Spektrum von [Mo(O)I(*meso-prP*₄)]BPh₄

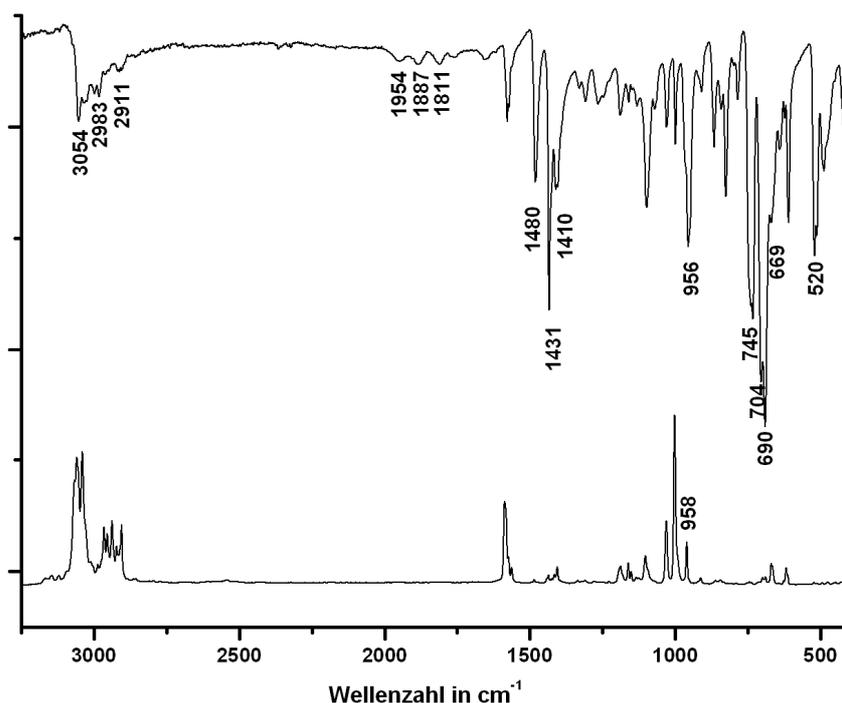


Abb. 5-16 IR- und Raman-Spektrum von [Mo(O)I(*meso-prP*₄)]BPh₄.

Das IR- und Raman-Spektrum des Komplexes [Mo(O)I(*meso-prP*₄)]BPh₄ ist in Abb. 5-16 gegenübergestellt. Die charakteristische Mo-Oxo-Schwingung entspricht im

IR-Spektrum der Bande bei 956 cm^{-1} und im Raman-Spektrum der Bande bei 958 cm^{-1} . Die charakteristischen Banden 1480 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} können den aromatischen C=C-Schwingungen der Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Im FIR-Spektrum konnten die folgenden charakteristischen Banden zugeordnet werden; die Mo-O-Biegeschwingung bei 244 cm^{-1} und die Mo-I-Schwingung bei 137 cm^{-1} .

5.6.2 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]\text{BPh}_4$

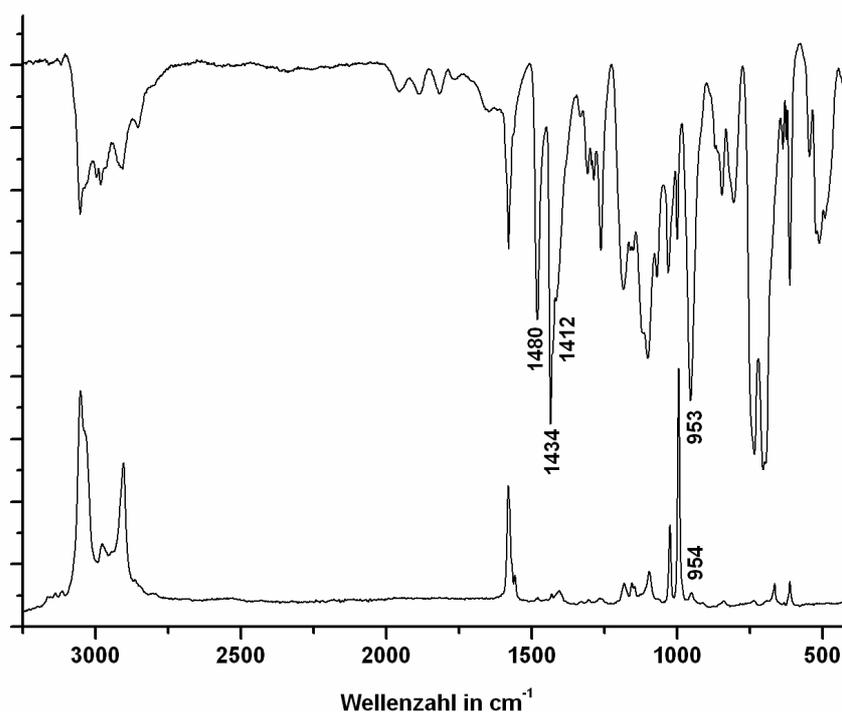


Abb. 5-17 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]\text{BPh}_4$.

Das IR- und Raman-Spektrum des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{tet-1})]^+$ ist in Abb. 5-17 dargestellt. Die charakteristische Mo-O-Streckschwingung entspricht im IR-Spektrum der Bande bei 953 cm^{-1} , im Raman-Spektrum liegt diese bei 954 cm^{-1} . Die Banden bei 1480 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} und 1412 cm^{-1} können den aromatischen C=C-Streckschwingungen des tet-1 Liganden zugeordnet werden.

5.7 Synthesen

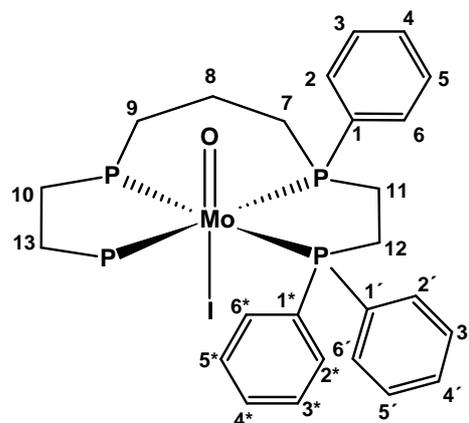
5.7.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]\text{BPh}_4$

1.00 g (1.67 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und 1.50 g (2.01 mmol) prP_4 wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst. Im Anschluss wurden 0.57 g (1.67 mmol) Natriumtetraphenylborat hinzugegeben und der Ansatz 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Aceton versetzt und filtriert. Die Lösung wurde über Nacht bei $-42\text{ }^\circ\text{C}$ stehengelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : $1242.76\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{Mo}_1\text{I}_1\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{B}_1$

Elementaranalyse ber.: C: 64.7 %, H: 5.1 %, I: 10.2 %,
gef.: C: 64.3 %, H: 5.0 %, I: 10.1 %.

^1H -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.54-1.68 (m, 1H, CH), 2.39-2.55 (m, 3H, CH, CH_2P), 2.57-2.68 (m, 2H, CH_2P), 2.68-2.78 (m, 2H, CH_2P), 2.79-2.90 (m, 2H, CH_2P), 3.07-3.16 (m, 2H, CH_2P), 3.27-3.37 (m, 2H, CH_2P), 6.80-6.88 (m, 4H, p-BPh₄), 6.95-7.04 (m, 8H, m-BPh₄), 7.13-7.20 (m, 4H, PPh₂), 7.19-7.29 (m, 8H, o-BPh₄), 7.29-7.34 (m, 8H, PPh₂), 7.34-7.40 (m, 6H, PPh₂), 7.40-7.52 (m, 8H, PPh₂), 7.64-7.70 (m, 4H, PPh₂), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR



(δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 21.58 (s, C8), 27.74 (m, N= 33.3 Hz, C7/C9/C10/C11), 29.63 (m, N= 44.3 Hz, C12/C13), 126.97 (m, N= 36.5 Hz, C1) 128.42 (m, N= 10.1 Hz, C3*/C5*), 129.10 (m, N= 9.4 Hz, C3/C5), 129.27 (m, N= 9.6 Hz, C3'/C5'), 130.50 (s, C4*), 131.56 (s, C4), 132.03 (s, C4'), 132.12 (m, N= 33.4 Hz, C1), 132.3 (m, N= 10.5 Hz, C2/C6*), 132.4 (m, N= 8.5 Hz, C2/C6), 133.18 (m, N= 11.7 Hz, C2'/C6'), 133.48 (m, N= 42.8 Hz, C1), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 40.99 (AA', 2P), 45.98 (XX', 2P, $^{42}J_{AA'} = -28.4\text{ Hz}$, $^{2/3}J_{AX/A'X'} = -4.9\text{ Hz}$, $^2J_{AX'/A'X} = 108.6\text{ Hz}$, $^2J_{XX'} = -18.1\text{ Hz}$), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -8.86 (s, 1B, BPh₄).

5.7.2 Synthese von [Mo(O)I(tet-I)]BPh₄

1.00 g (1.67 mmol) [Mo(O)I₂(PMe₃)₃] und 1.34 g (2.01 mmol) tet-1 wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst. Im Anschluss wurden 0.57 g (1.67 mmol) Natriumtetraphenylborat hinzugegeben und der Ansatz 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Aceton versetzt und filtriert. Die Lösung wurde über Nacht bei -42 °C stehengelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit jeweils 10 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 1228.74 g · mol⁻¹ Mo₁I₁O₁P₄C₆₆H₆₂B₁

Elementaranalyse: ber.: C: 64.5 %, H: 5.1 %, I: 10.3 %,

gef.: C: 63.3 %, H: 4.4 %, I: 9.1 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 104.21 (AA', 2P), 45.76 (XX', 2P, ^{3/2}J_{AA'} = 7.8 Hz, |^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 5.5 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 94.5 Hz, ²J_{XX'} = -18.4 Hz),

6 Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit Phosphin-Liganden

6.1 Synthesestrategie

Die Umsetzung des Liganden prP_4 mit dem Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex lieferte, wie die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigen, selektiv den Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$. Basierend auf diesen Ergebnissen sollte im nächsten Syntheseschritt der Iodo-Ligand gegen einen Fluoro-Liganden ausgetauscht werden. Der Fluoro-Ligand wurde ausgewählt, da der ^{19}F -Kern bei einer natürlichen Häufigkeit von 100% mit einem Kernspin von $I=1/2$ und einem positiven gyromagnetischen Verhältnis hervorragend für die NMR-Spektroskopie geeignet ist und die ^{19}F -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit der ^{31}P -NMR-Spektroskopie Informationen über die Koordinationseigenschaften des Phosphin-Liganden liefert.

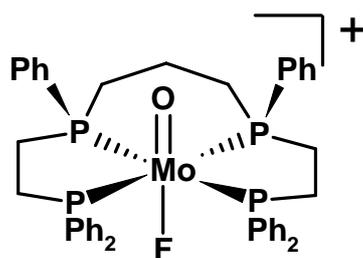


Abb. 6-1 $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]^+$.

Die Einführung des Fluoro-Liganden sollte in einer zweistufigen Synthese über den entsprechenden Mo(IV)-Oxo-Methoxo-Komplex erfolgen. Im zweiten Reaktionsschritt wird der Methoxo-Ligand durch die Umsetzung mit HBF_4 -Etherat protoniert und gegen den Fluoro-Liganden ausgetauscht.

6.1.1 $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

Für die Ausarbeitung des Syntheseweges wurde der Mo(IV)-Oxo-Chloro-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ verwendet, da dieser synthetisch einfacher zugänglicher ist und sowohl der Methoxo- als auch der Fluoro-Komplex in der Literatur beschrieben sind^[126]. Es ist jedoch kein direkter Syntheseweg vom Methoxo- zum Fluoro-Komplex

beschrieben worden. Ausgehend von Molybdän(V)chlorid wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ in einer zweistufigen Synthese dargestellt (Abb. 6-2). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ergeben die vier Phosphoratome des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ein Singulett bei 41.28 ppm.

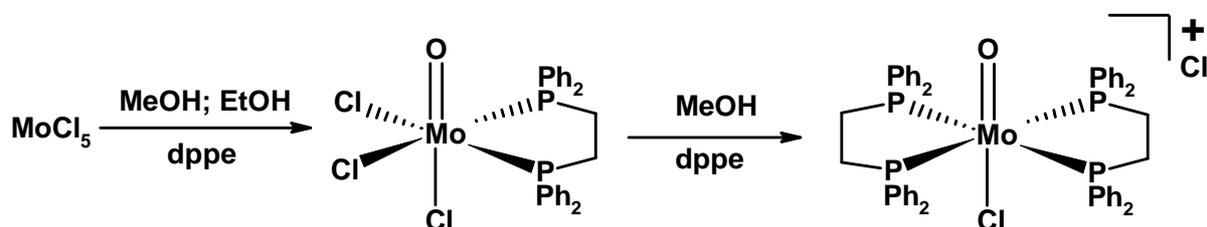


Abb. 6-2 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.

6.1.2 $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

Für die Darstellung des Methoxo-Komplexes wurden die in Abb. 6-3 dargestellte Synthesestrategien verwendet. Sowohl bei Weg A als auch bei Weg B erfolgt der Austausch des Chloro-Liganden in einer basischen methanolischen Lösung.

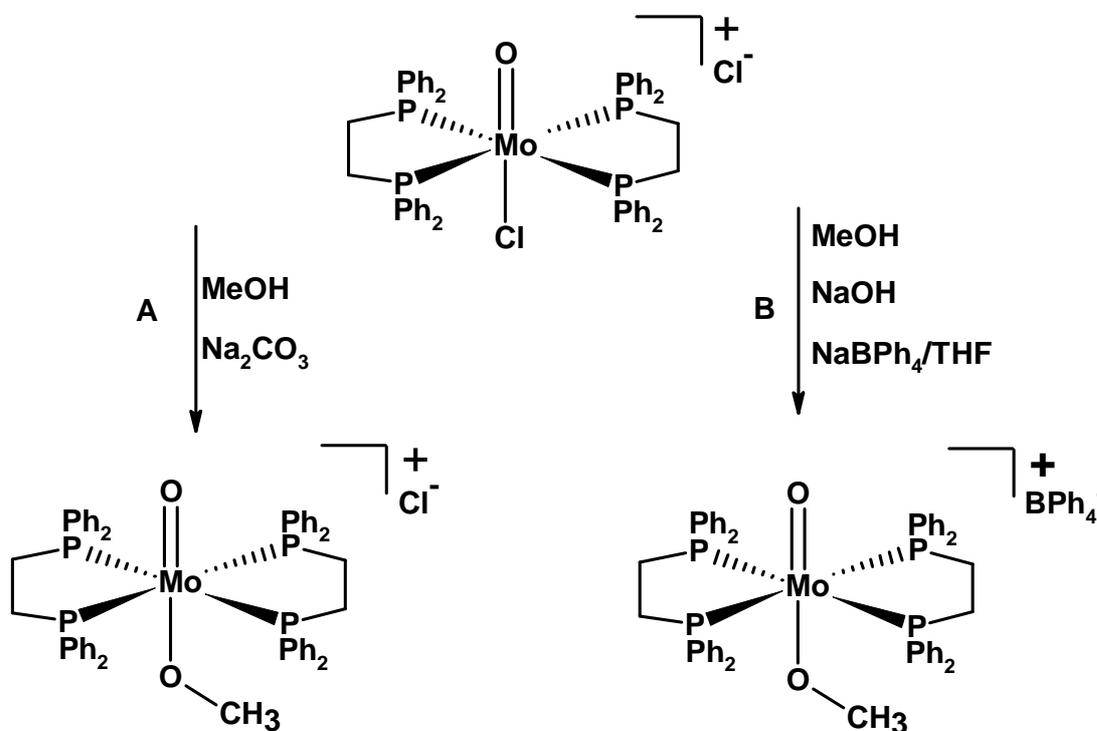


Abb. 6-3 Darstellung des Methoxo-Komplexes.

Der Syntheseweg A entspricht dem von Chatt *et al.* beschriebenen Syntheseweg. Hierbei wurde ein Gemisch aus dem Chloro-Komplex und Natriumcarbonat in Methanol 20 min unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte einen lilafarbenen Feststoff. Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt, dass aus der Reaktion ein Produktgemisch erhalten wurde, welches aus dem Chloro- und Methoxo-Komplex im Verhältnis 1:1 besteht. Das Singulett bei 41.08 ppm ist dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ zuzuordnen und das Singulett bei 38.34 ppm dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$. Daher wurde im Syntheseweg B die stärkere Base Natriumhydroxid verwendet. Nach der Aufarbeitung wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die Analyse des in Abb. 6-4 dargestellten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt, dass der Feststoff noch 5% $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ enthält.

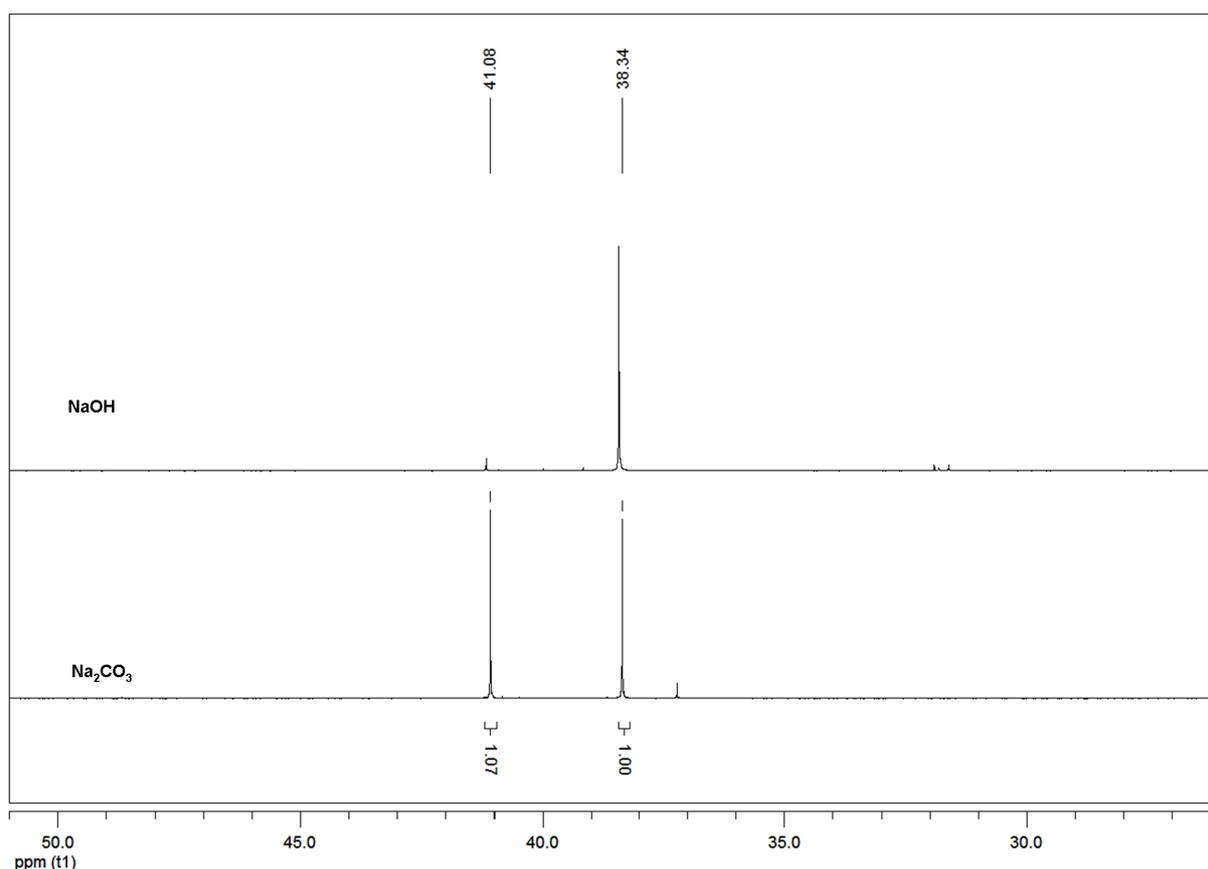


Abb. 6-4 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ Weg A mit Na_2CO_3 (oben) und $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ Weg B mit NaOH (unten).

Im ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum ergeben die drei Protonen des Methoxo-Liganden ein Signal bei 2.08 ppm mit einer $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 1.1 Hz. Im ^{13}C -NMR liegt das Kohlenstoffatom des Methoxo-Liganden bei 54.25 ppm. Da der Methoxo-Komplex Chlorid als Gegenion besitzt und dieses bei der Umsetzung mit HBF_4 als Ligand an das Molybdän binden kann, wurde das Gegenion in einer Salzmetathese durch Tetraphenylborat ersetzt.

6.1.3 $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$

Für die Darstellung des Fluoro-Komplexes wurde der Methoxo-Komplex in Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit HBF_4 -Etherat versetzt (Abb. 6-5). Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt als pinkfarbener Feststoff erhalten. Die Charakterisierung erfolgte durch eine Elementaranalyse, ein ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum sowie durch die Aufnahme eines IR- und Raman-Spektrums.

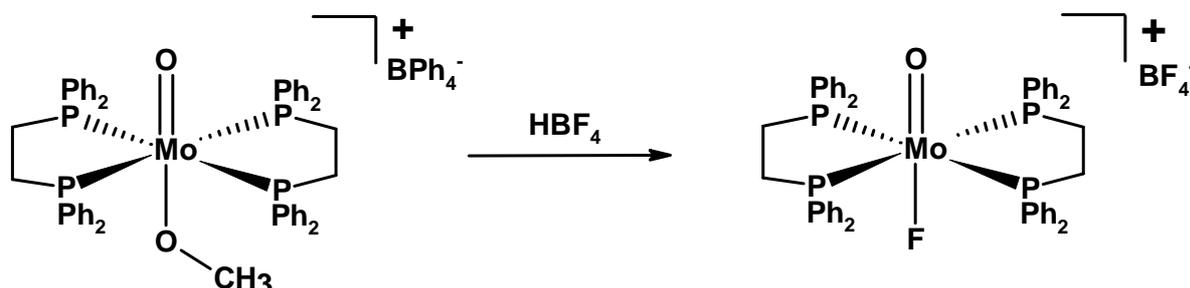


Abb. 6-5 Synthese des Fluoro-Komplexes.

In Abb. 6-6 sind das ^{19}F -gekoppelte und das ^{19}F -entkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des Fluoro-Komplexes dargestellt. Das Singulett bei 42.86 ppm entspricht den vier Phosphoratomen der zwei dppe Liganden. Im ^{19}F -gekoppelten Spektrum resultiert dagegen durch die metallvermittelte 2J -Kopplung mit dem ^{19}F -Kern ein Dublett mit einem ausgeprägten Dacheffekt. Für die $^2J_{\text{P-F}}$ -Kopplung resultiert ein Wert von -39.8 Hz.

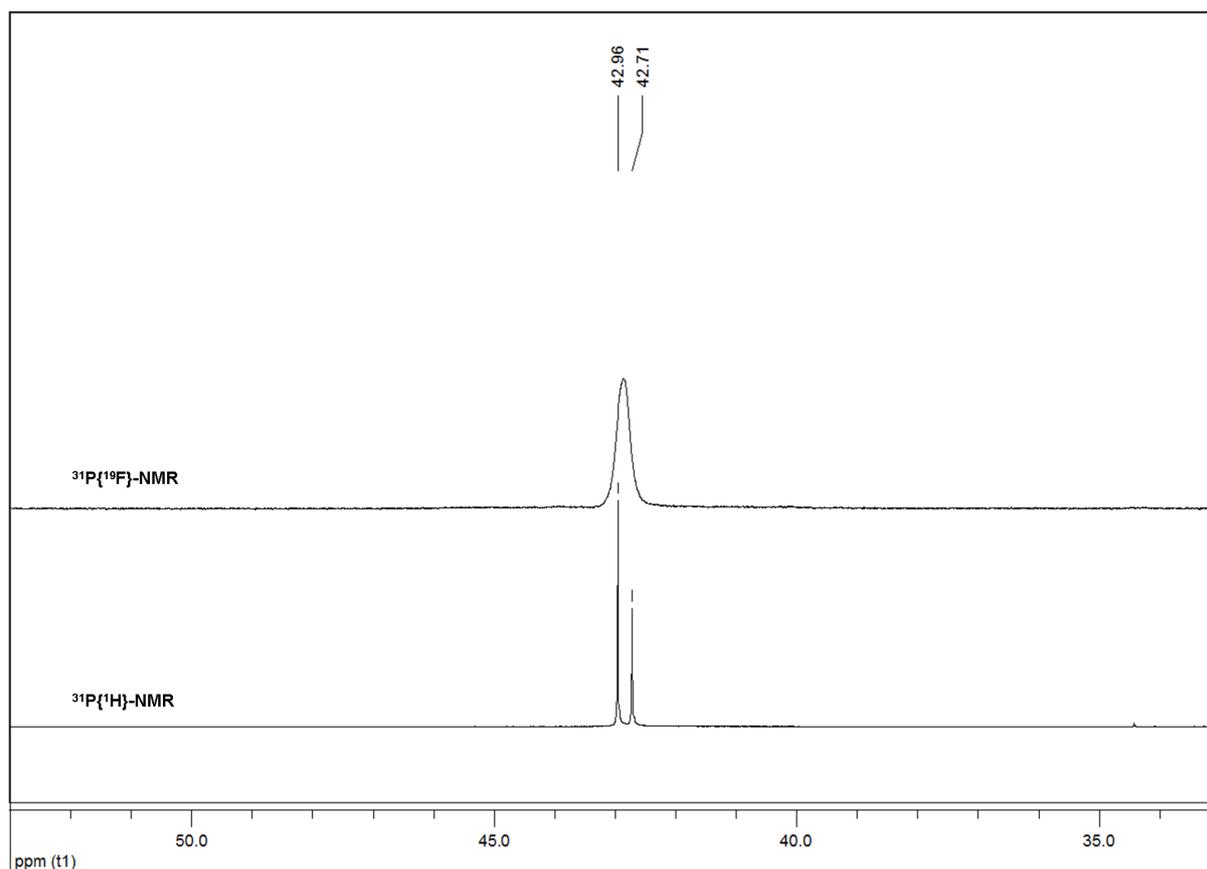


Abb. 6-6 ^{19}F -gekoppeltes (oben) und entkoppeltes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$.

Das ^{31}P -gekoppelte ^{19}F -NMR-Spektrum vom Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\text{F})(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ ist in Abb. 6-7 dargestellt. Durch die Kopplung mit den vier äquatorialen Phosphorkernen ergibt sich für den koordinierten Fluoro-Liganden bei -120.68 ppm ein Quintett ($^2J_{\text{P-F}} = -39.9$ Hz). Im ^{31}P -entkoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum ergibt sich für den Fluoro-Liganden ein Singulett bei -120.69 ppm. Das Signal bei -153.15 ppm wird durch das Gegenion Tetrafluoroborat hervorgerufen. Das Signal bei -153.09 ppm entspricht dem BF_4^- -Gegenion mit dem Isotop ^{10}B (20%) und das bei -153.15 ppm dem ^{11}B (80%). Aus dem Integralverhältnis wird ersichtlich, dass noch geringe Mengen an überschüssigen Tetrafluoroborat vorhanden sind.

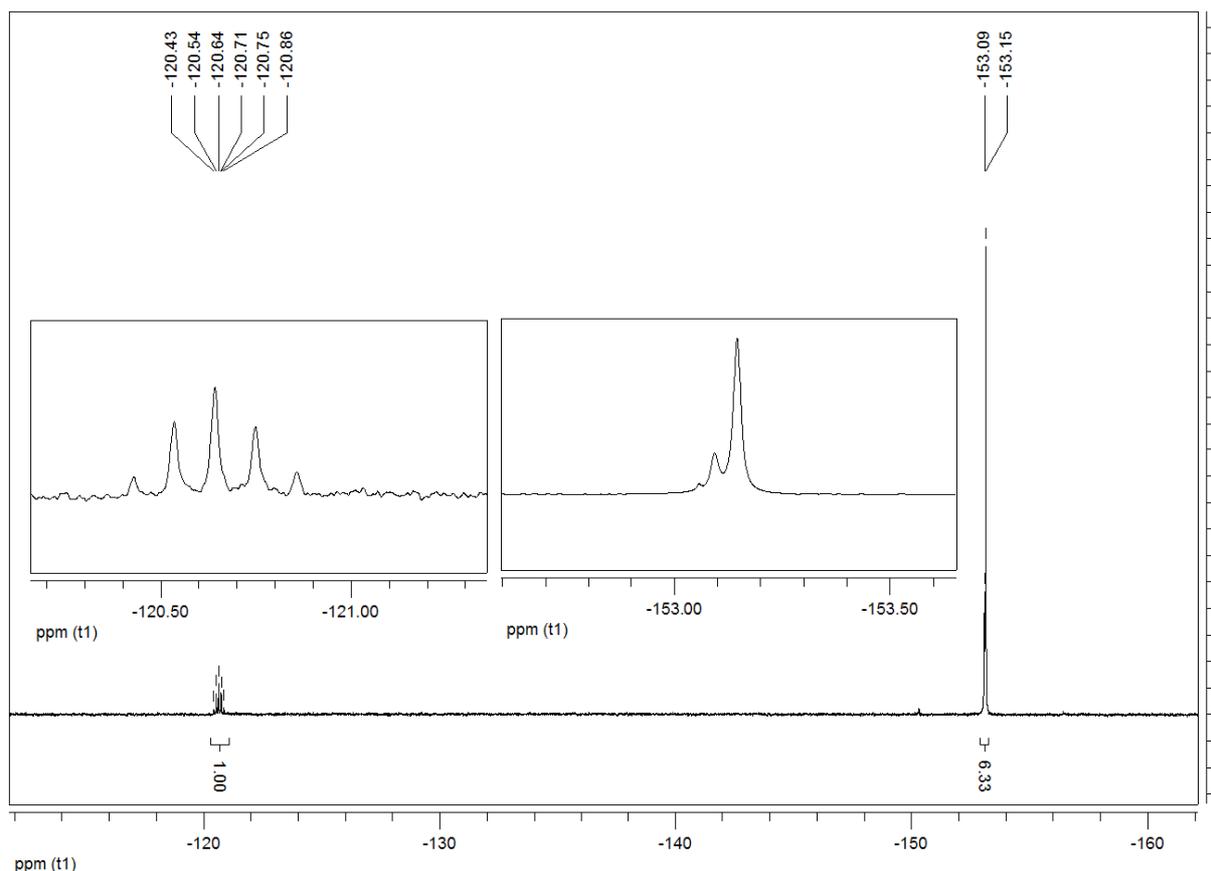


Abb. 6-7 ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$.

6.2 Schwingungsspektroskopie

6.2.1 IR- Spektren der $[\text{Mo}(\text{O})\text{X}(\text{dppe})_2]\text{X}$ -Verbindungen

Die IR-Spektren der drei dargestellten Mo(IV)-Oxo-Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ sind in Abb. 6-8 dargestellt. Die charakteristische Molybdän-Oxo-Schwingung der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit zwei dppe-Liganden ist im Vergleich zu den Mo(IV)-Oxo-Komplexen mit vier PMe_3 -Liganden von geringerer Intensität. Bei Halogen- oder pseudo-Halogen-Komplexen liegt die Mo-Oxo-Bande zwischen 930 cm^{-1} und 970 cm^{-1} , während sie bei Hydroxo- und Methoxo-Komplexen zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist und zwischen 900 cm^{-1} und 880 cm^{-1} liegt. Die Mo-Oxo-Schwingung des Chloro-Komplexes entspricht der Bande bei 942 cm^{-1} . Beim Methoxo-Komplex verschiebt sie sich zu niedrigeren Wellenzahlen und kann der Bande bei 889 cm^{-1} zugeordnet werden. Die charakteristische O- CH_3 -Schwingung des Methoxo-Liganden entspricht

der intensiven Bande bei 1184 cm^{-1} . Beim Fluoro-Komplex liegt die Mo-O-Schwingung bei 941 cm^{-1} . Weitere charakteristische Banden sind die Phosphin-Ligand-Schwingungen bei 1480 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} und 1412 cm^{-1} . Die intensiven Banden bei 1101 cm^{-1} und 1054 cm^{-1} entsprechen den B-F-Streck-schwingungen des BF_4^- -Gegenions.

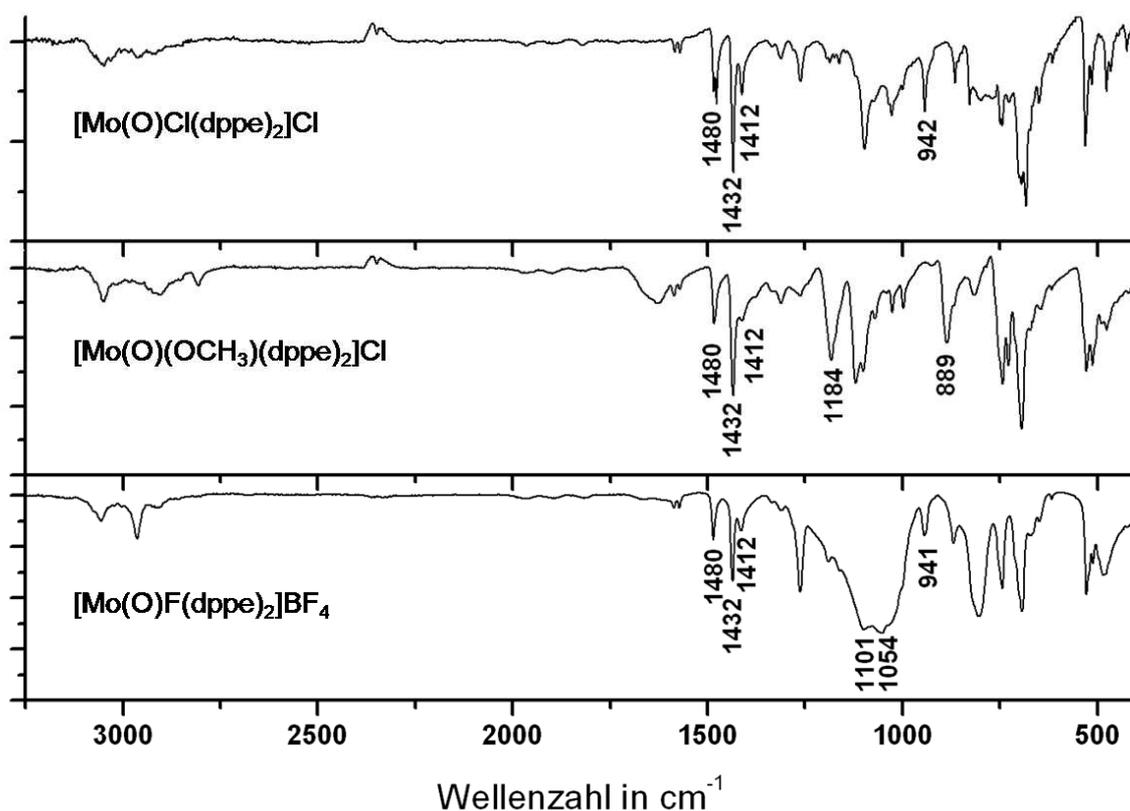


Abb. 6-8 IR-Spektren der Mo(IV)-Oxo- Chloro-, Methoxo- und Fluoro-Komplexe mit dppe.

Die Schwingungen des Phosphin-Liganden haben im Raman-Spektrum (Abb. 6-9) eine sehr geringe Intensität. Die O- CH_3 -Schwingung des Methoxo-Liganden wird im Raman-Spektrum von den Banden der C-C-Schwingungen überlagert.

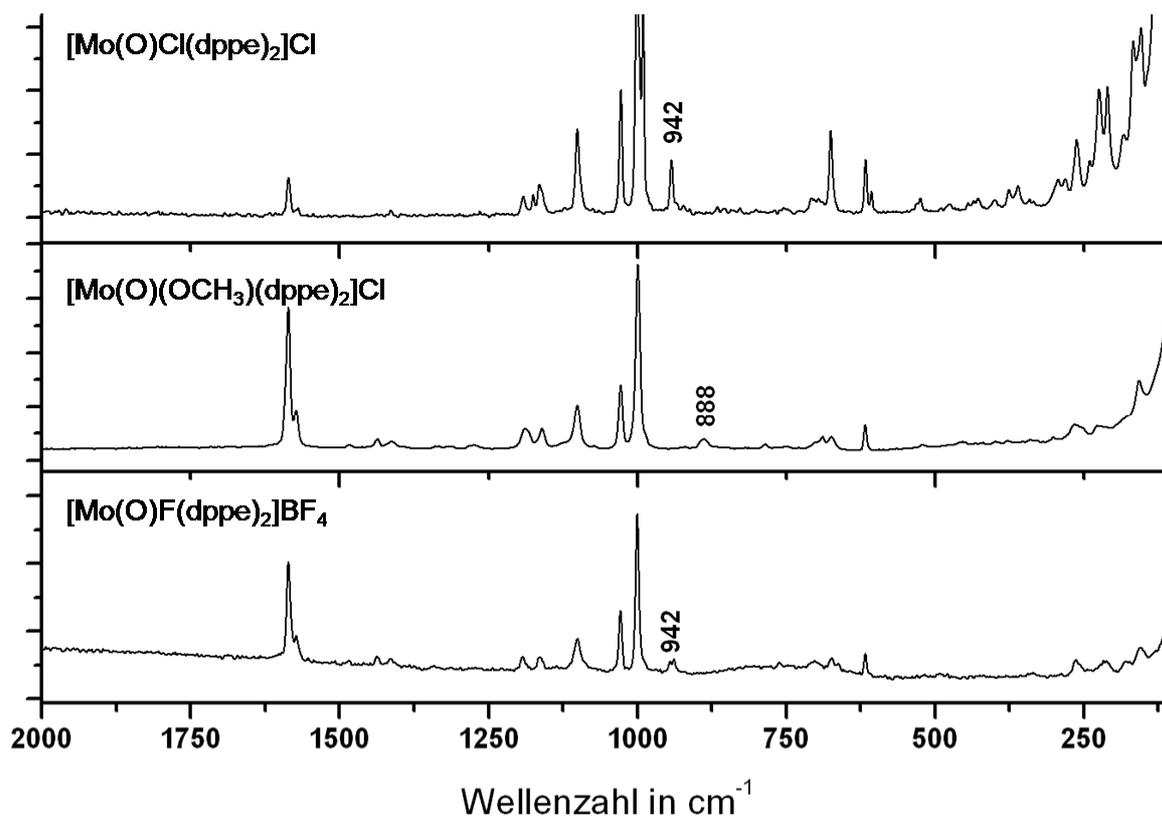


Abb. 6-9 Raman-Spektren der Mo(IV)-Oxo- Chloro-, Methoxo- und Fluoro-Komplexe mit dppe.

6.3 Synthese des Oxo-Fluoro-Komplexes mit dem prP₄-Liganden

Die Synthese des Komplexes [Mo(O)F(prP₄)]BF₄ erfolgt nach dem in Kapitel 6.1 erarbeiteten Syntheseweg B ausgehend vom Komplex [Mo(O)I(prP₄)]BPh₄ (Abb. 6-10). Dieser wurde in Methanol suspendiert, mit Natriumhydroxid versetzt und in den Methoxo-Komplex überführt. In einer Salzmetathese wurde das Gegenion (I⁻) durch Tetraphenylborat ersetzt, um bei der anschließenden Umsetzung mit HBF₄-Etherat die Bildung des Iodo-Komplexes zu verhindern.

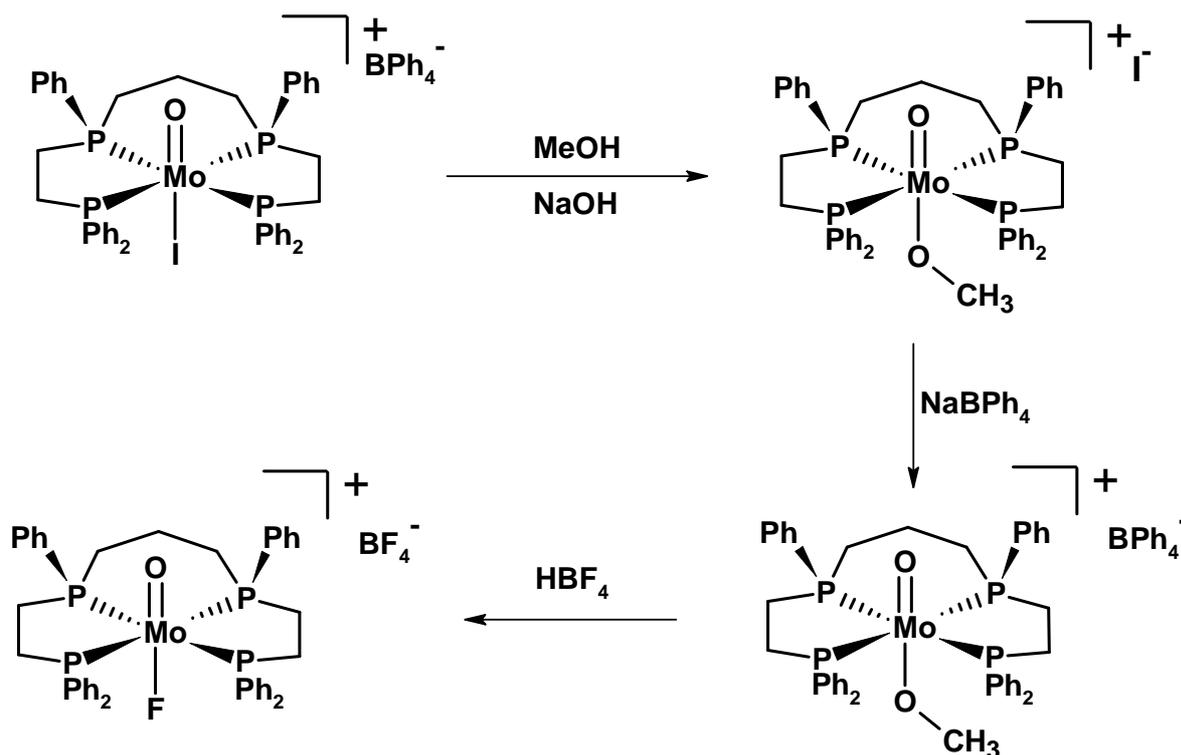


Abb. 6-10 Syntheseübersicht.

6.3.1 $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$

Für die Darstellung des Methoxo-Komplexes wurde der Iodo-Komplex mit Natriumhydroxid in Methanol suspendiert und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der Methoxo-Komplex wurde als gelber Feststoff erhalten. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte durch eine Elementaranalyse und durch IR/Raman- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie durch eine Einkristallstrukturanalyse.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 6-11) des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$ setzt sich aus zwei Halbspektren bei 43.44 ppm und 41.01 ppm zusammen. Im Vergleich zum Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]$, bei dem die Halbspektren bei 45.98 ppm (innere Phosphoratome) und 41.05 ppm (terminale Phosphoratome) liegen, sind beide Signale hochfeldverschoben.

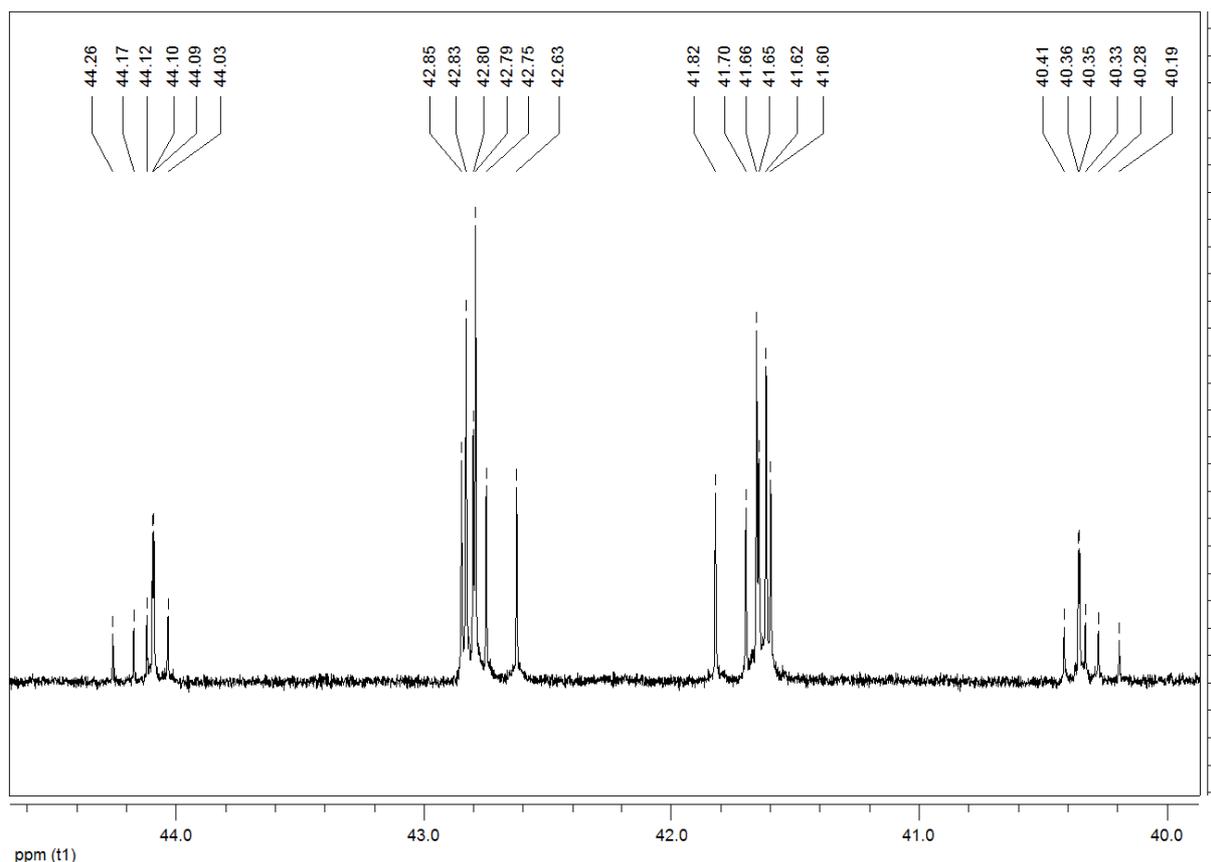


Abb. 6-11 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]^+$.

Die Halbspektren sind symmetrisch bezüglich des Mittelpunktes des gesamten Spektrums und nicht wie bei einem $\text{AA}'\text{XX}'$ -System symmetrisch zum Mittelpunkt eines Halbspektrums. Dies beweist, dass es sich nicht mehr um den Grenzfall eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Vierspinsystems handelt. Vergleicht man das Spektrum mit einem $\text{AA}'\text{BB}'$ -System^[113], so erweist sich auch dieser Grenzfall als nicht zutreffend für den Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]^+$. Eine Ermittlung der Kopplungskonstanten und eine Simulation des Spektrums (Abb. 6-12) waren über eine semiempirische Vorgehensweise jedoch trotzdem möglich und lieferten die folgenden Kopplungskonstanten:

$${}^{2/4}J_{\text{AA}'} = -26.7 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{XX}'} = -13.4 \text{ Hz}, {}^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 215.2 \text{ Hz}, |{}^{2/3}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}| = 5.5 \text{ Hz}.$$

Das gemessene Spektrum lässt sich mit Hilfe der berechneten Kopplungskonstanten mit einer Abweichung von weniger als 1 Hz reproduzieren.

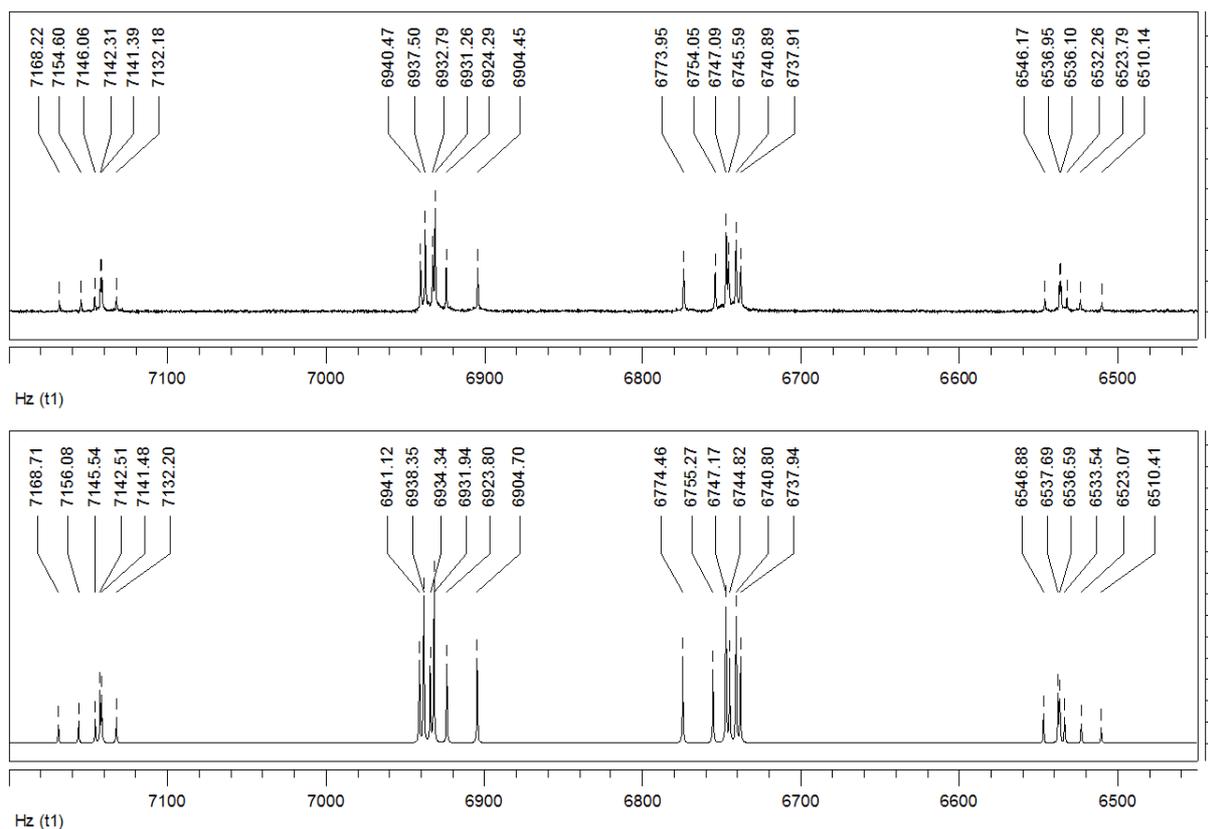


Abb. 6-12 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]$: gemessen (oben), simuliert (unten).

Der Wert für die $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}$ -*trans*-Kopplung beträgt 215.2 Hz und ist im Vergleich zum Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ (108.6 Hz) ungefähr doppelt so groß, was ebenfalls auf eine Änderung der Koordinationsgeometrie zurückzuführen ist. Die Werte für die $^2J_{\text{AA}'}$ - und $^2J_{\text{XX}'}$ -Kopplung sind dagegen kleiner geworden. Im ^1H -NMR ergeben die drei Protonen des Methoxo-Liganden ein Singulett bei 2.28 ppm und liegen in einem Multiplett der CH_2 -Protonen des prP_4 -Liganden. Das ^{13}C -Signal des OCH_3 -Liganden liegt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 54.21 ppm.

6.3.2 $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$

Durch Umsetzung des Methoxo-Komplexes in CH_2Cl_2 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit HBF_4 -Etherat wurde der Fluoro-Komplex als pinkfarbener Feststoff erhalten. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte durch ein IR- und Raman-Spektrum und

durch eine Elementar- und Einkristallstrukturanalyse. Des Weiteren wurde der Komplex NMR-spektroskopisch untersucht.

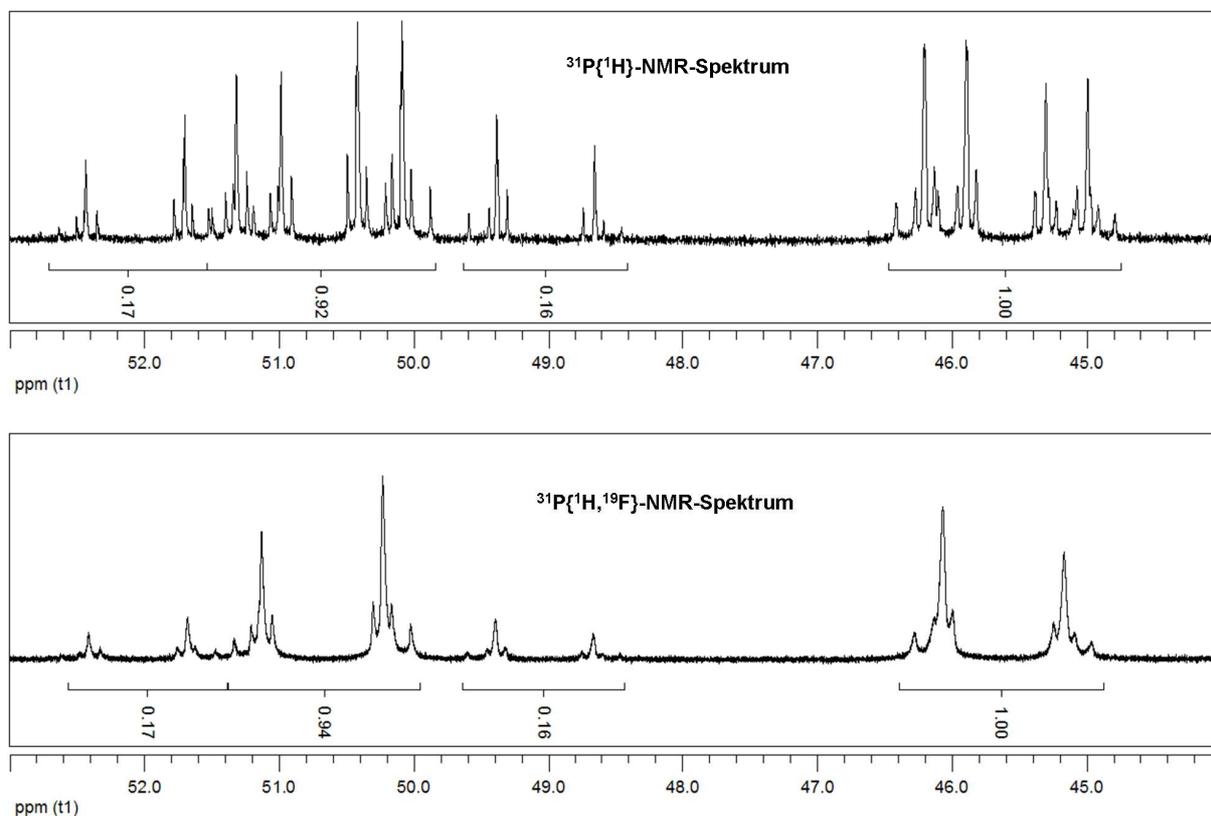


Abb. 6-13 ^{19}F -gekoppeltes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (oben) und $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}, ^1\text{H}\}$ -NMR (unten) in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.

In Abb. 6-13 ist das ^{19}F -gekoppelte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ dargestellt. Das ^{19}F -entkoppelte Spektrum besitzt die $\text{AA}'\text{XX}'$ -Struktur eines Vierspinsystems. Der in *trans*-Position zum Oxo-Liganden gebundene Fluoro-Ligand verursacht im ^{19}F -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum eine weitere Aufspaltung der Signale zu einem $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Kopplungsmuster.

Die Analyse des ^1H - ^{31}P -HMBC-Spektrums zeigt, dass das Signal bei 45.54 ppm den inneren Phosphoratomen P_A und P_A' zugeordnet werden kann, das XX' -Halbspektrum der terminalen Phosphoratome entspricht dem Signal bei 50.66 ppm. Die terminalen Phosphoratome sind im Vergleich zum Mo-Oxo-Iodo-Komplex deutlich tieffeldverschoben, während die inneren Phosphoratome eine sehr kleine Hochfeldverschiebung erfahren ($[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ $\text{P}_{\text{AA}'} = 45.98$ ppm und $\text{P}_{\text{XX}'} = 50.66$ ppm).

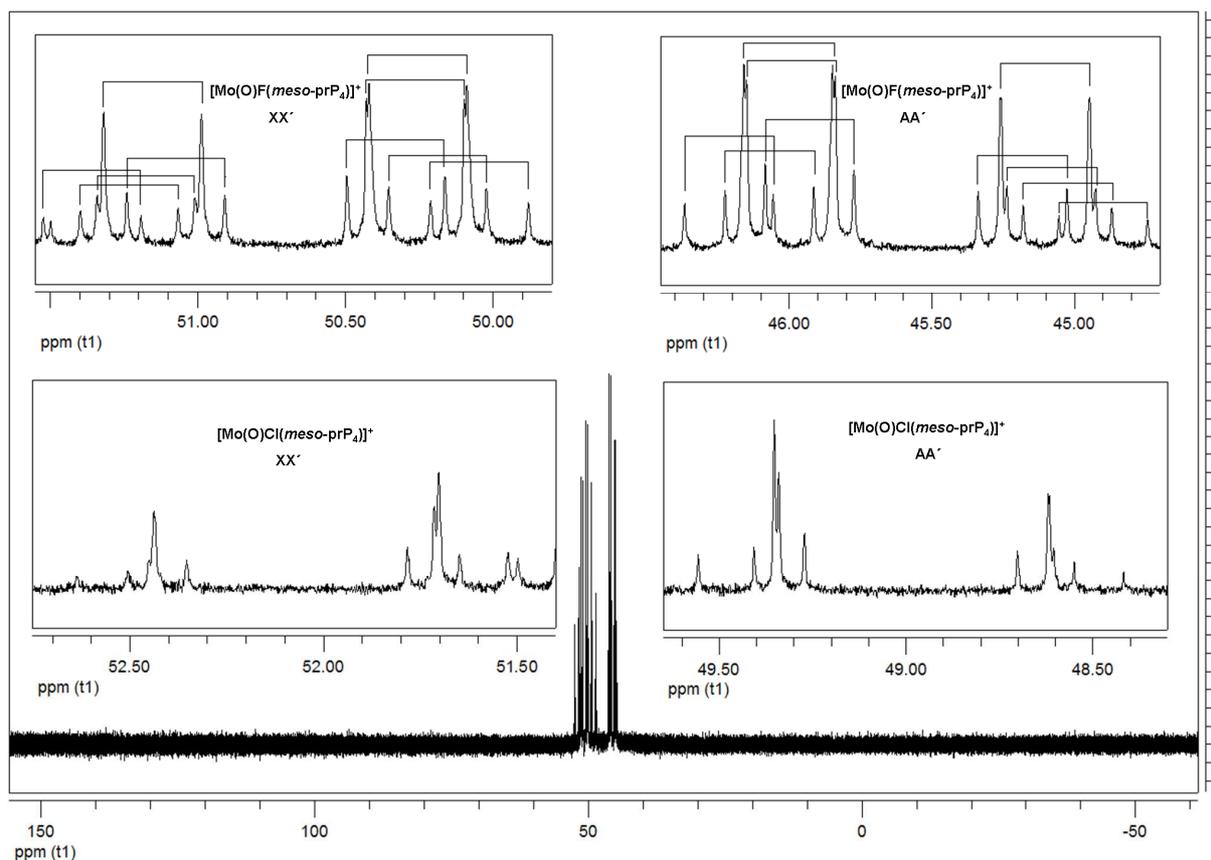


Abb. 6-14 ^{19}F -gekoppeltes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ (oben), $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ (unten).

Die metallvermittelte $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplung zwischen dem Fluoro-Liganden und den inneren Phosphoratomen P_A und $\text{P}_{A'}$ beträgt -50.3 Hz bzw. -53.7 Hz für die terminalen Phosphoratomen P_X und $\text{P}_{X'}$. Die $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplungen sind in Abb. 6-14 hervorgehoben. Die folgenden Kopplungskonstanten wurden aus den jeweiligen Frequenzen der Halbspektren ermittelt:

$${}^{2/4}J_{AA'} = -27.2 \text{ Hz}, {}^2J_{XX'} = -18.2 \text{ Hz}, {}^2J_{AX'/A'X} = 151.8 \text{ Hz}, |{}^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 6.5 \text{ Hz},$$

$${}^2J_{AF/A'F} = -50.3 \text{ Hz}, {}^2J_{XF'/X'F} = -53.7 \text{ Hz}.$$

Die *cis*-Kopplungen unterscheiden sich im Vergleich zu denen des Iodo-Komplexes nur um weniger als 3 Hz. Die *trans*-Kopplung ist dagegen um fast 50 Hz größer ($[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]$: $J_{AX'/A'X} = 108.4$ Hz). Die Simulation des ^{19}F -gekoppelten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist in Abb. 6-15 dargestellt.

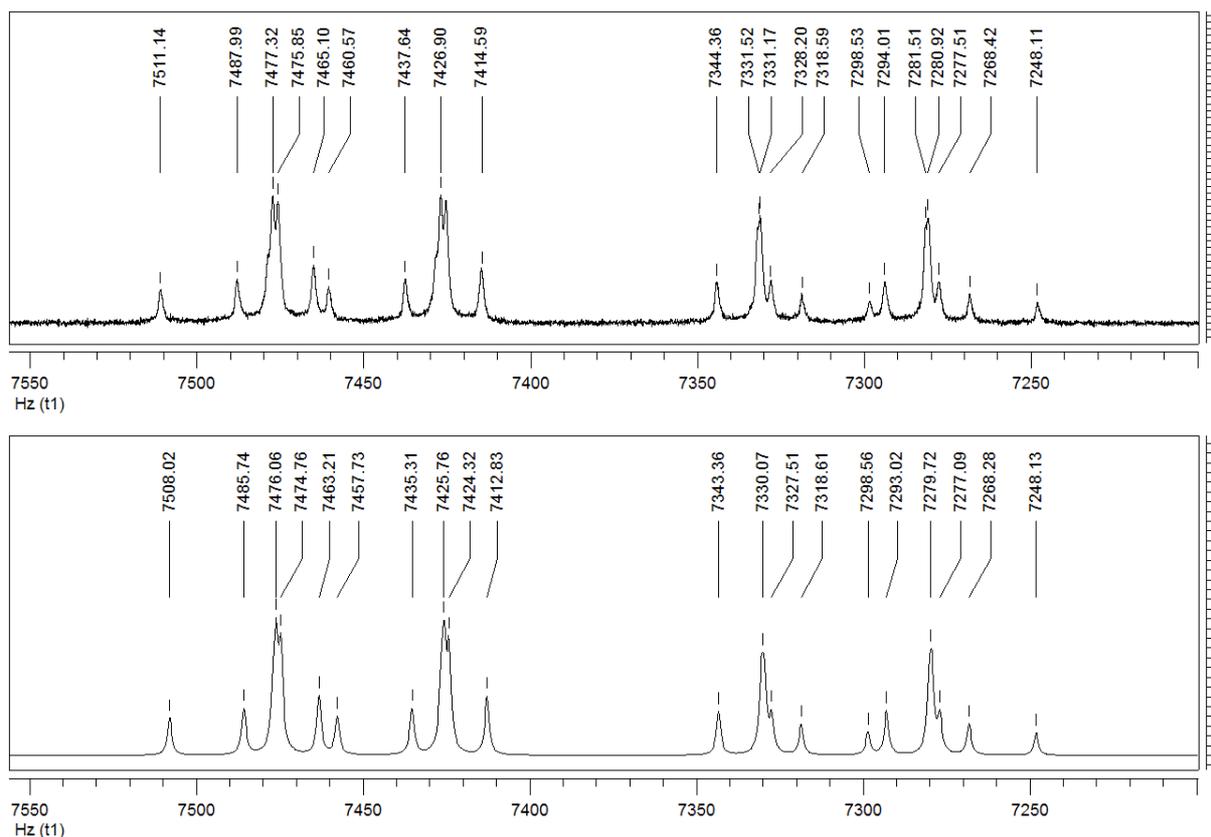


Abb. 6-15 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$: gemessen (oben), simuliert (unten).

Das Spektrum enthält ein weiteres AA'XX'-Kopplungsmuster eines Vierspinsystems. Die Halbspektren liegen bei 48.97 ppm und 52.06 ppm. Beide Halbspektren sind im Vergleich zu denen des Fluoro- und Iodo-Komplexes tieffeldverschoben. Im ^{19}F -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Signale keine zusätzliche Aufspaltung durch einen koordinierten Fluoro-Liganden. Die Analyse der Halbspektren lieferte die folgenden Kopplungskonstanten:

$${}^{2/4}J_{\text{AA}'} = -27.5 \text{ Hz}, \quad {}^2J_{\text{XX}'} = -18.5 \text{ Hz}, \quad {}^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 123.8 \text{ Hz} \text{ und } |{}^{2/3}J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}| = 4.9 \text{ Hz}.$$

Das simulierte Spektrum ist in Abb. 6-16 dargestellt. Die berechneten Kopplungskonstanten sowie die Lage der Signale stimmen mit denen des von Söncksen *et al.* dargestellten Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-prP}_4)]^+$ sehr gut überein^[127]. Die Bildung des Chloro-Komplexes ist nicht auf einen Austausch mit dem Lösungsmittel Dichlormethan- d_2 zurückzuführen, da sich das Verhältnis der Signale auch über mehrere Wochen nicht ändert. Der Komplex entsteht während der Umsetzung des Methoxo-Komplexes mit HBF_4 , da dabei Dichlormethan als

Lösungsmittel verwendet wurde. Es soll nocheinmal betont werden, dass der Methoxo-Komplex in Dichlormethan, welches Spuren von HCl enthalten kann, keinen Austausch zeigt. Der Austausch wird durch die verwendete Säure HBF_4 katalysiert.

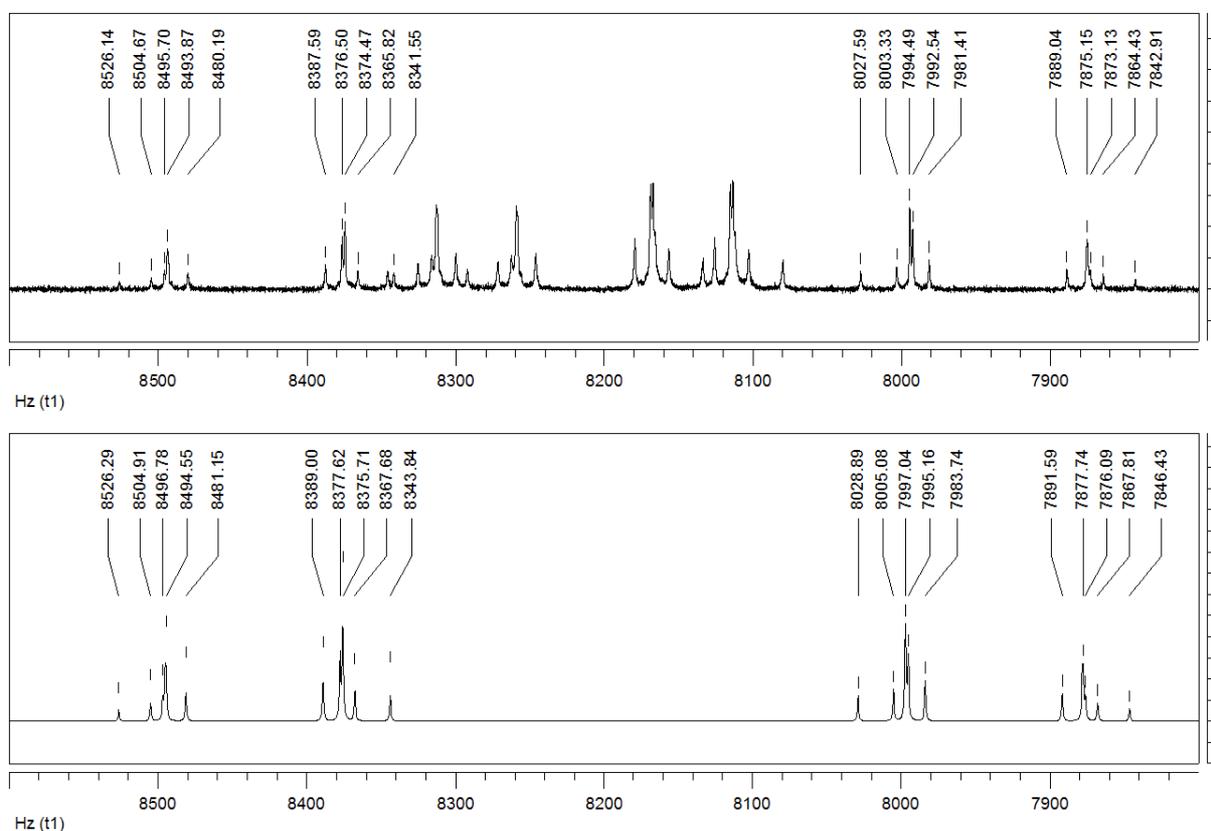


Abb. 6-16 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-prP}_4)]\text{BF}_4$: gemessen (oben), simuliert (unten).

In Abb. 6-17 sind das ^{31}P -gekoppelte und entkoppelte ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\textit{meso}\text{-prP}_4)]\text{BF}_4$ dargestellt. Aufgrund der geringen Unterschiede der zwei ermittelten $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplungen (-50.3 Hz und -53.7 Hz), ergibt sich für den koordinierten Fluoro-Liganden ein Signal in Form eines Quintetts bei -151.23 ppm. Im ^{31}P -entkoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum resultiert für das Signal ein Singulett bei -151.10 ppm. Die intensiven Signale bei -153.13 ppm und -153.18 ppm sind dem Gegenion BF_4^- zuzuordnen, wobei das weniger intensive Signal bei -153.18 ppm dem $^{10}\text{BF}_4^-$ (20%) und das intensivere Signal dem $^{11}\text{BF}_4^-$ (80%) entspricht. Aus dem Integralverhältnis wird deutlich, dass eine geringe Menge überschüssiges BF_4^- in der Probe enthalten ist. Der Überschuss ist dem Gegenion des ebenfalls entstandenen Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\textit{meso}\text{-prP}_4)]\text{BF}_4$ zuzuordnen. Abb. 6-18 zeigt, dass der Fluoro-Ligand beim prP_4 -Komplex im Vergleich zum dppe -Komplex hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 30.5$ ppm) ist.

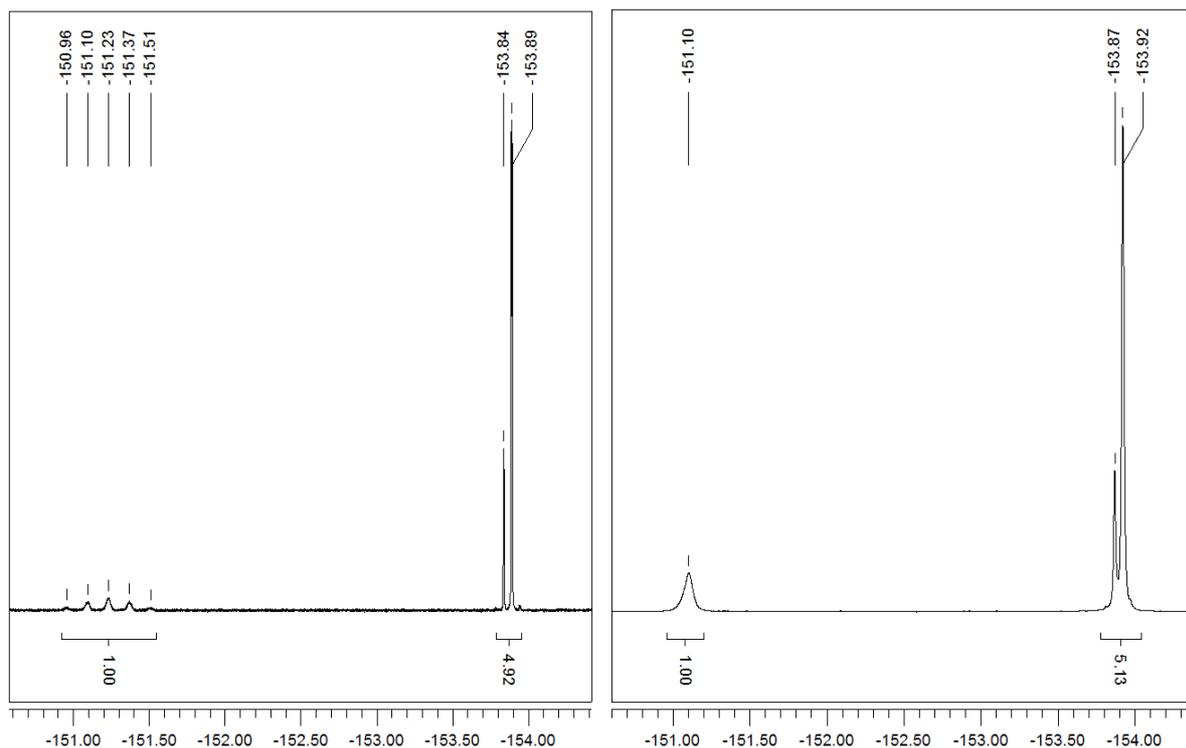


Abb. 6-17 ^{31}P -gekoppeltes (links) und entkoppeltes (rechts) ^{19}F -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.

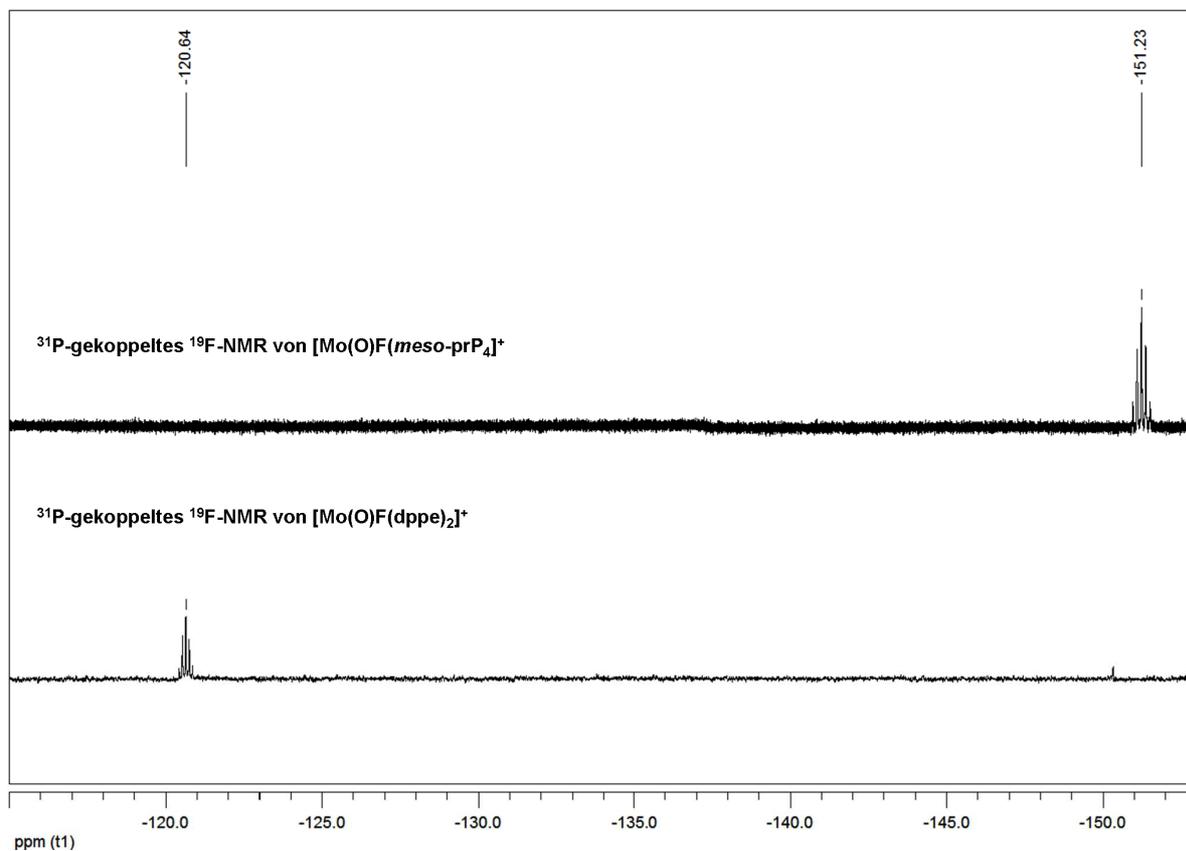


Abb. 6-18 ^{31}P -gekoppeltes ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]^+$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]^+$.

6.4 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$

Einkristalle des Mo(IV)-Oxo-Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$ konnten aus einer gesättigten methanolischen Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Das Gegenion ist Iodid. Des Weiteren befindet sich ein geringer Anteil von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen in der Elementarzelle. Die Struktur des Komplexes ist in Abb. 6-19 dargestellt.

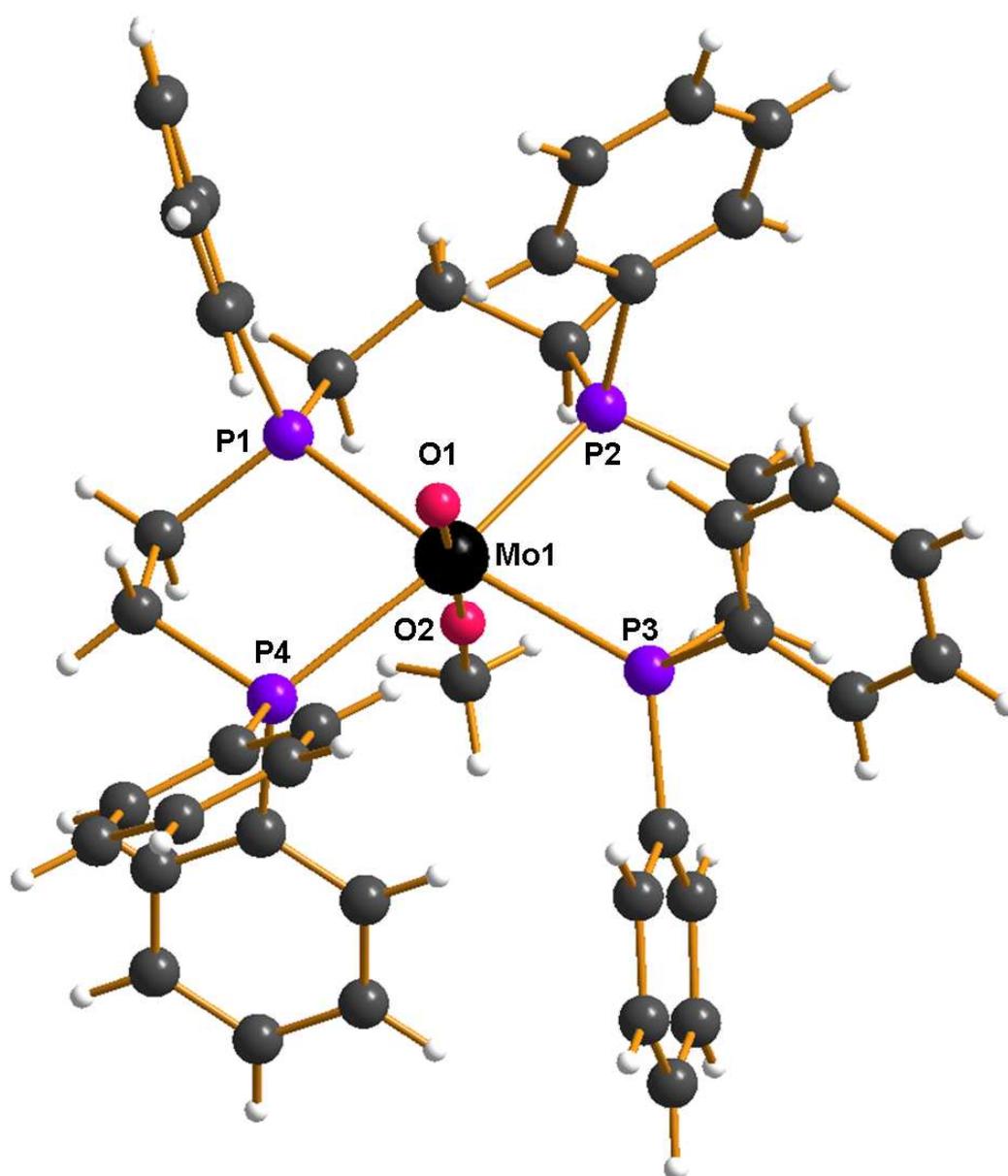


Abb. 6-19 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$.

Die beiden Phenylgruppen befinden sich in axialer Position und stehen in *cis*-Position zum Oxo-Liganden. Der Bindungswinkel zwischen den inneren Phosphoratomen und dem Molybdänzentrum beträgt 89.02° (Iodo-Komplex= 87.3°). Die Bindungslängen haben sich mit 2.49 \AA gegeben über denen des Iodo-Komplexes nicht verändert.

Der Bisswinkel zwischen den terminalen und inneren Phosphoratomen (P4-Mo-P1 und P3-Mo-P2) beträgt 80.30° und 78.40° . Im Vergleich zum Iodo-Komplex ist der Winkel zwischen den terminalen Phosphinen mit 110.05° um zwei Grad aufgeweitet. Die O1-Mo-P-Bindungswinkel von P1, P2 und P3 betragen ungefähr 98° , während der O1-Mo-P4-Bindungswinkel lediglich 90.02° beträgt und somit aus der P₄-Ebene heraussteht. Die Mo-O-Bindungslängen betragen 1.7097 \AA (Mo-O1) und 1.9845 \AA (Mo-O2). Der O1-Mo-O2 Winkel beträgt 177.68° . Der Mo-O-CH₃-Bindungswinkel ist mit 174.3° deutlich aufgeweitet. Ein annähernd linearer Bindungswinkel des Methoxo-Liganden wurde beim Mo(IV)-Oxo-Methoxo-Komplex mit zwei dppe Liganden und Mo(IV)-Dimethoxo-Komplex mit vier *tert*-Butylisonitril-Liganden beobachtet^{[128][129]} (Tabelle 6-1).

	[Mo(O)(OCH ₃)(dppe) ₂]BPh ₄	[Mo(OCH ₃) ₃ (CNtBu) ₄](PF ₆) ₂
Mo-O _{xo}	1.723	1.79
Mo-O _{Me}	1.920	1.79
Mo-O-C	176.0	172.5

Tabelle 6-1 Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°].

Die Aufweitung des Bindungswinkels kann auf eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung zwischen den Phenylsubstituenten der Phosphoratome P3 und P4 zurückzuführen sein.

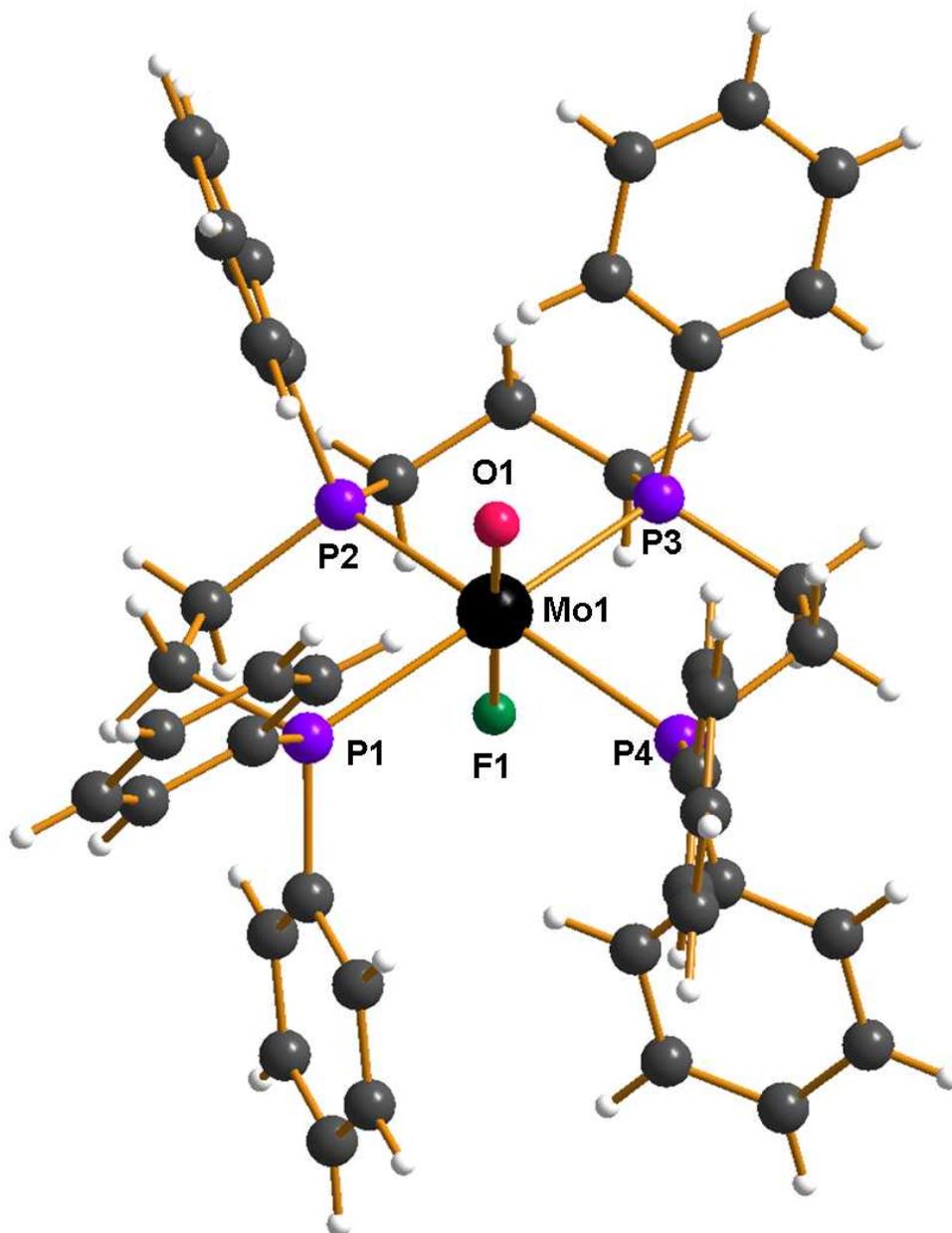
6.4.1 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ Abb. 6-20 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.

Abb. 6-20 zeigt die Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]^+$. Pinkfarbene Einkristalle erhält man durch die Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplex-Molekülen pro Formeleinheit. Neben dem Gegenion BF_4^- ist ein fehlgeordnetes Dichlormethan-Molekül co-kristallisiert. Die Phenylsubstituenten der inneren Phosphoratome sind *cis*-ständig zum Oxo-Liganden.

Für den analogen Mo(IV)-Oxo-Fluoro-Komplex^[130] mit zwei dppe-Coliganden $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ ergab die Einkristallstrukturanalyse eine Fehlordnung des Fluoro- und Oxo-Liganden. Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{py})_4]\text{BPh}_4$ wurde ebenfalls eine Fehlordnung der O-Mo-F-Achse beobachtet^[131]. In Tabelle 6-2 sind die bestimmten Mo-F- und Mo-O-Abstände zusammengetragen. Für den Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ betragen die Mo-F- und Mo-O-Bindungslängen 2.118 Å und 1.690 Å. Im Vergleich ist der Mo-O-Abstand kürzer und die Mo-F-Bindung länger. Für den O-Mo-F-Bindungswinkel wurde ein Wert von 178.06° bestimmt.

	Mo-F	Mo-O
$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$	1.95 Å	1.71 Å
	1.93 Å	1.71 Å
$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{py})_4]\text{BPh}_4$	2.01 Å	1.67 Å
	2.02 Å	1.66 Å
$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$	2.11 Å	1.69 Å

Tabelle 6-2 Vergleich der Mo-F- und Mo-O-Abstände.

Die Abstände zwischen den inneren Phosphoratomen und dem Molybdän sind mit 2.490 Å bzw. 2.4818 Å etwas kürzer als die Abstände zwischen den terminalen Phosphoratomen (2.5423 Å bzw. 2.5652 Å). Die Bindungswinkel der ethylenverbrückten Phosphoratome betragen 80.86° und 81.10°. Für die propylenverbrückten Phosphoratome resultiert ein Bindungswinkel von 88.73°. Der Winkel zwischen den terminalen Phosphoratomen (P3-Mo-P2) beträgt 105.41°. Ein Vergleich der Bindungswinkel zwischen den terminalen Phosphoratomen der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit dem prP_4 -Liganden zeigt eine Zunahme des Winkels von 105.41° auf 110.05° ($\text{Mo}(\text{O})\text{F} < \text{Mo}(\text{O})\text{I} < \text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)$).

Mo(1)-O(1)	1.690(2)	Mo(1)-P(2)	2.4818(9)
Mo(1)-F(1)	2.118(2)	Mo(1)-P(3)	2.4906(9)
Mo(1)-P(1)	2.5652(10)	Mo(1)-P(4)	2.5423(10)
O(1)-Mo(1)-F(1)	178.03(10)	O(1)-Mo(1)-P(1)	84.07(9)
O(1)-Mo(1)-P(2)	96.65(8)	O(1)-Mo(1)-P(3)	102.78(9)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.10(8)	P(1)-Mo(1)-F(1)	86.68(6)
P(2)-Mo(1)-F(1)	81.66(6)	P(4)-Mo(1)-F(1)	84.44(6)
P(3)-Mo(1)-F(1)	76.21(6)	P(2)-Mo(1)-P(3)	88.73(3)
P(2)-Mo(1)-P(1)	80.86(3)	P(2)-Mo(1)-P(4)	164.41(3)
P(3)-Mo(1)-P(1)	161.13(3)	P(3)-Mo(1)-P(4)	81.10(3)
P(4)-Mo(1)-P(1)	105.41(3)		

Tabelle 6-3 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] von [Mo(O)F(*meso-prP*₄)]BF₄.

Mo(1)-O(1)	1.7097(17)	Mo(1)-P(2)	2.4913(7)
Mo(1)-O(2)	1.9845(19)	Mo(1)-P(3)	2.5543(7)
Mo(1)-P(1)	2.4944(6)	Mo(1)-P(4)	2.5730(6)
O(1)-Mo(1)-O(2)	177.67(8)	O(1)-Mo(1)-P(1)	97.99(6)
O(1)-Mo(1)-P(2)	97.91(6)	O(1)-Mo(1)-P(3)	97.52(6)
O(1)-Mo(1)-P(4)	90.69(6)	P(1)-Mo(1)-O(2)	82.16(5)
P(2)-Mo(1)-O(2)	84.42(5)	P(4)-Mo(1)-O(2)	87.04(5)
P(3)-Mo(1)-O(2)	82.77(5)	P(2)-Mo(1)-P(3)	78.40(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	89.02(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	167.14(2)
P(3)-Mo(1)-P(1)	161.21(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	110.05(2)
P(4)-Mo(1)-P(1)	80.30(2)	C(0)-O(2)-Mo(1)	174.3(2)

Tabelle 6-4 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] von [Mo(O)(OCH₃)(*meso-prP*₄)]I.

6 Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit Phosphin-Liganden

	[Mo(O)F(prP ₄)]BF ₄ x 0.5 CH ₂ Cl ₂	[Mo(O)(OCH ₃)(prP ₄)]I
Summenformel	C _{43.5} H ₄₅ BCIF ₅ MoOP ₄	C ₄₄ H ₄₇ IMoO ₂ P ₄
Molmasse	944.88	954.54
Temperatur (K)	170(2)	170(2)
Strahlung Mo K α (Å)	0.71073	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.20 x 0.15 x 0.15	0.20 x 0.15 x 0.15
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
Z	2	2
a (Å)	10.3435(7)	10.1443(7)
b (Å)	12.4830(9)	14.5860(10)
c (Å)	16.7931(14)	14.9677(10)
α (°)	84.602(9)	99.800(8)
β (°)	87.563(9)	90.110(8)
γ (°)	81.822(8)	104.633(8)
Volumen in (Å ³)	2135.8(3)	2109.2(2)
hkl Bereich	-11 \leq h \leq 12 -15 \leq k \leq 15 -20 \leq l \leq 18	-13 \leq h \leq 13 -19 \leq k \leq 19 -19 \leq l \leq 19
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.469	1.503
Gerät	STOE Image Plate	STOE Image Plate
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.575	1.230
F(000)	966	964
Θ -Bereich in (°)	2.36 - 26.03	2.44 - 28.01
Beobachtete Reflexe	11944	21190
Unabhängige Reflexe	8017 [R(int)=0.0427]	9779 [R(int)=0.0327]
Daten/Parameter	8017/ 0 / 524	9779/ 0 / 471
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2	
Goodness-of-fit on F^2	0.983	0.969
R[$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0420, wR2= 0.0934	R1 = 0.0326, wR2= 0.0780
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0696, wR2= 0.1039	R1 = 0.0440, wR2= 0.0816
$\delta F(e. \text{Å}^{-3})$	0.700 / -0.541	0.834 / -1.261

Abb. 6-21 Messprotokoll für [Mo(O)(F)(*meso*-prP₄)]BF₄ und [Mo(O)(OCH₃)(*meso*-prP₄)]I.

6.5 IR- und Raman-Spektroskopie

6.5.1 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$.

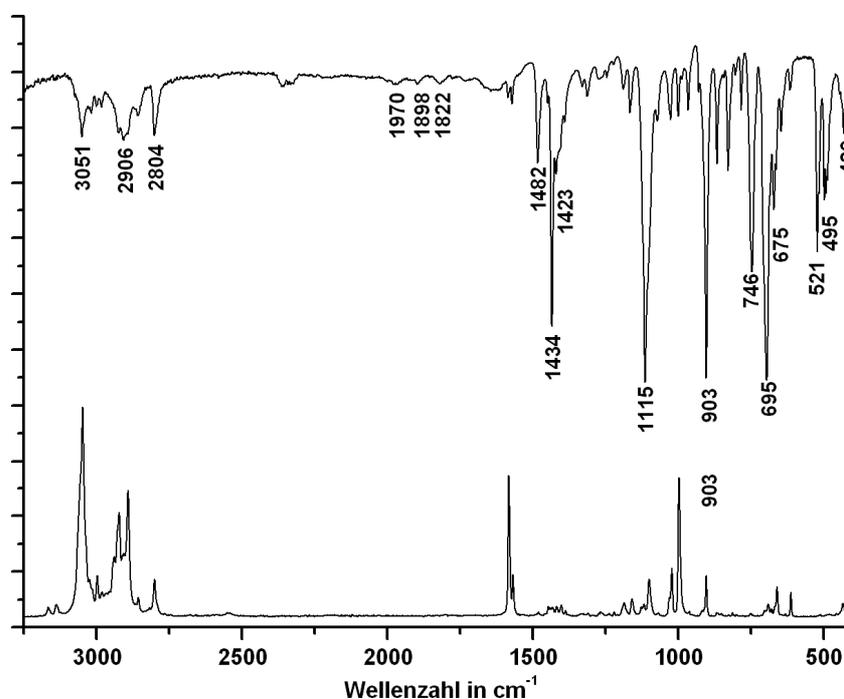
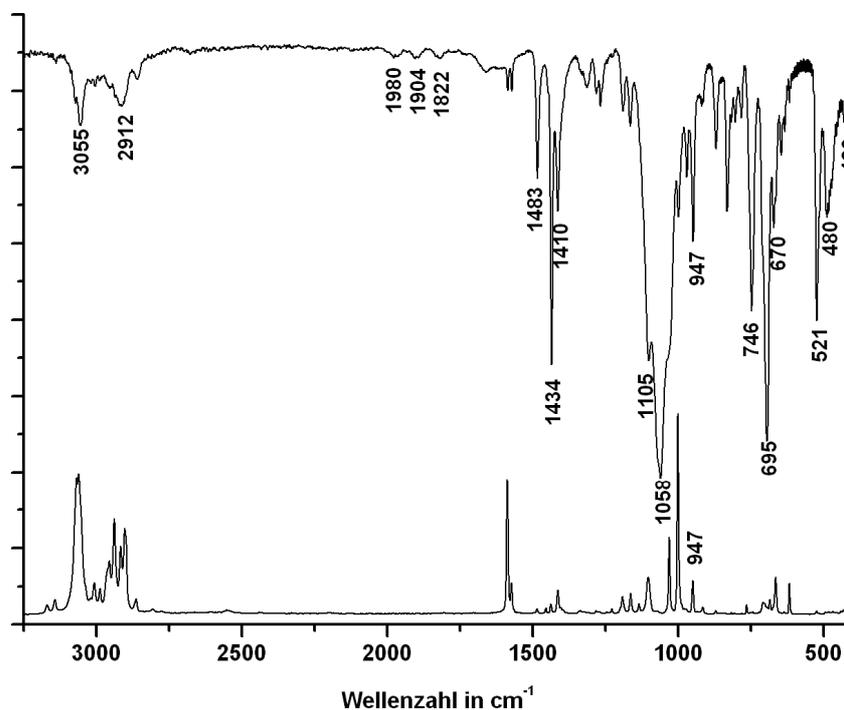


Abb. 6-22 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{meso-prP}_4)]\text{I}$.

Die sehr intensive Bande bei 1115 cm^{-1} entspricht der charakteristischen O-CH₃-Streckschwingung des Methoxo-Liganden. Im Raman-Spektrum wird diese Bande durch C-C-Schwingungen des Liganden überlagert. Die Mo-Oxo-Streckschwingung kann der intensiven Bande bei 903 cm^{-1} zugeordnet werden und ist im Vergleich zum Iodo-Komplex zu tieferen Wellenzahlen verschoben (956 cm^{-1}). Im Raman-Spektrum liegt die Mo-Oxo-Streckschwingung bei 903 cm^{-1} . Weitere charakteristische Banden des prP₄-Liganden liegen bei 1482 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} , sie entsprechen den aromatischen C=C-Schwingungen.

6.5.2 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{F})(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.Abb. 6-23 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{F})(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.

Die Mo-Oxo-Streckschwingung des Fluoro-Komplexes liegt bei 947 cm^{-1} . Die Mo-F-Bande konnte nicht zugeordnet werden. Die intensiven Banden bei 1105 cm^{-1} und 1058 cm^{-1} entsprechen den charakteristischen antisymmetrischen B-F-Streckschwingungen des BF_4 -Gegenions. Weitere Banden des prP_4 -Liganden bei 1482 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} können den aromatischen C=C-Streckschwingungen zugeordnet werden.

6.6 Synthesen

6.6.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$

3.00 g (10.0 mmol) Molybdänpentachlorid wurden unter Eiskühlung mit 5 mL Ethanol und 40 mL Methanol versetzt. Die grüne Lösung wurde 10 min unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden unter starkem Rühren 7.00 g (17.0 mmol) dppe gelöst in 60 mL Benzol hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei RT stehen gelassen. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 10 mL Benzol, Ethanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet^[132].

M_w : 600.73 g · mol⁻¹ $\text{Mo}_1\text{Cl}_3\text{O}_1\text{P}_2\text{C}_{26}\text{H}_{24}$

Elementaranalyse ber.: C: 50.6 %, H: 3.9 %, Cl: 17.2 %,
gef.: C: 50.6 %, H: 4.2 %, Cl: 17.0 %.

6.6.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

2.0 g (3.2 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$ und 4.0 g (10 mmol) dppe wurden mit 40 mL Methanol versetzt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde filtriert und die Lösung i. Vak. bis auf wenige Milliliter eingengt. Anschließend wurden 20 mL Benzol zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei 4 °C stehen gelassen. Der violette Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 mL Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 979.67 g · mol⁻¹ $\text{Mo}_1\text{Cl}_2\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{52}\text{H}_{48}$

Elementaranalyse ber.: C: 63.7 %, H: 4.9 %, Cl: 7.2 %,
gef.: C: 63.4 %, H: 5.7 %, Cl: 7.1 %.

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.75-2.90 (m, 4H, CH₂P), 3.03-3.19 (m, 4H, CH₂P), 6.93-7.53 (m, 40H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 27.76 (m, PCH₂), 128.38-

128.76 (m, PPh₂, C3/C5), 130.65-131.29 (m, PPh₂, C4), 132.39 (m, PPh₄, C1), 132.88 (m, PPh₂, C2/C6), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 41.22 (s, 4 P).

6.6.3 Synthese von [Mo(O)(OMe)(dppe)₂]Cl

Zu 1.00 g (1.02 mmol) [Mo(O)Cl(dppe)₂]Cl und 1.00 g (25.0 mmol) Natriumhydroxid wurden in 40 mL Methanol gelöst und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde jeweils dreimal mit 15 mL Wasser und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w: 975.25 g · mol⁻¹ Mo₁Cl₁O₂P₄C₅₃H₅₁

Elementaranalyse ber.: C: 65.2 %, H: 5.2 %, Cl: 3.6 %,
gef.: C: 66.1 %, H: 5.4 %, Cl: 3.5 %.

6.6.4 Synthese von [Mo(O)(OMe)(dppe)₂]BPh₄

0.50 g (0.51 mmol) [Mo(O)(OMe)(dppe)₂]Cl und 0.18 g (0.52 mmol) Natriumtetraphenylborat wurden in 25 mL Tetrahydrofuran gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 mL Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Die Lösung wurde auf wenige Milliliter eingengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Der Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

M_w: 1259.02 g · mol⁻¹ Mo₁B₁O₂P₄C₇₇H₇₁

Elementaranalyse ber.: C: 73.4 %, H: 5.6 %,
gef.: C: 73.8 %, H: 5.9 %.

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.03 (s, 3H, OCH₃), 2.58-2.69 (m, 4H, CH₂), 2.58-2.85 (m, 4H, CH₂), 6.93-7.53 (m, 60H, PPh, BPh), ¹³C{¹H}-NMR: 27.76 (m, PCH₂),

52.25 (s, OCH₃), 121.7 (s, BPh₄ C4), 125.5 (m, BPh₄, C3/C5), 129.05-128.86 (m, PPh₂, C3/C5), 131.08-130.83 (m, PPh₂, C4), 133.01-132.66 (m, PPh₂, C2/C6), 135.96 (m, BPh₄, C2/C6), 130.4 (m, PPh₄, C1), 164.83 (m, BPh₄, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 38.41 (s, 4 P).

6.6.5 Synthese von [Mo(O)(F)(dppe)]BF₄

250 mg (0.20 mmol) [Mo(O)(OMe)(dppe)₂]BPh₄ wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren langsam 0.15 mL HBF₄·Et₂O zugegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt und mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei -42 °C stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert mit 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w: 1014.56 g · mol⁻¹ Mo₁F₅O₁P₄C₅₁H₄₈B₁

Elementaranalyse ber.: C: 61.5 %, H: 4.6 %,

gef.: C: 61.1 %, H: 4.3 %.

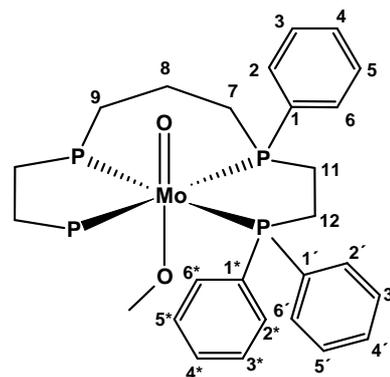
¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.67-2.87 (m, 6H, CH₂), 2.96-3.12 (m, 2H, PCH₂), 6.98-7.50 (m, 40H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 28.35 (m, PCH₂), 128.64-129.09 (m, C3/C5), 130.91-131.63 (m, C4), 133.07-132.64 (m, C2/C6), 130.43 (m, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 42.86 (d, ¹J_{PF} = -39.8 Hz, 4P), ¹⁹F-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): -120.64 (q, ¹J_{PF} = -39.8 Hz, 1F), -153.15 (s, 4F, BF₄⁻).

6.6.6 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OMe})(\text{prP}_4)]\text{I}$

1.00 g (1.02 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]\text{BPh}_4$ und 1.00 g (25.0 mmol) Natriumhydroxid wurden in 40 mL Methanol gelöst und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde anschließend dreimal mit jeweils 15 ml Wasser und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_W = 954.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{O}_2\text{P}_4\text{I}_1\text{C}_{44}\text{H}_{47}$$

Elementaranalyse ber.: C: 55.3 %, H: 4.9 %, I: 13.3 %,
gef.: C: 55.6 %, H: 5.1 %, I: 13.1 %.



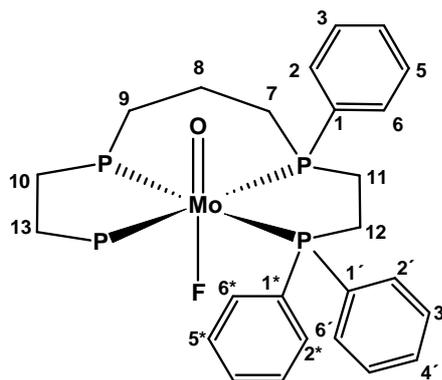
$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.46-1.68 (m, 3H, CH_2P), 1.94-2.12 (m, 2H, CH_2P), 2.2-2.54 (m, 7H, CH_2P , OCH_3), 2.59-2.77 (m, 2H, CH_2P), 2.83-3.02 (m, 4H, CH_2P) 7.27-7.48 (m, 20H, PPh_2), 7.71-7.80 (m, 10H, PPh_2), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 19.66 (s, C8), 25.95 (m, $^1J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, C7/C9/C10/C11), 27.23 (m, $^1J_{\text{CP}} = 36.7$ Hz, C12/C13), 54.22 (s, OCH_3), 128.94 (m, $^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, C3*/C5*), 128.96 (m, $^3J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, C3/C5), 129.12 (m, $^3J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, C3'/C5'), 129.88 (m, $^1J_{\text{CP}} = 43.4$ Hz, C1*), 130.23 (s, C4*), 131.07 (s, C4), 130.99 (m, $^1J_{\text{CP}} = 36.8$ Hz, C1), 131.63 (s, C4'), 132.92 (m, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, C2*/C6*), 132.90 (m, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C2/C6), 133.35 (m, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, C2'/C6'), 136.54 (m, $^1J_{\text{CP}} = 44.6$ Hz, C1), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 41.01 (AA', 2P), 43.44 (XX', 2P, $^{2/4}J_{\text{AA}'} = -26.7$ Hz, $|^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}}| = 5.5$ Hz, $^2J_{\text{AX}'/\text{A}\text{X}} = 215.2$ Hz, $^2J_{\text{XX}'} = -13.4$ Hz).

6.6.7 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{prP}_4)]\text{BF}_4$

250 mg (0.20 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})(\text{OMe})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden langsam 0.15 mL $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei RT gerührt, mit 15 mL *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei -42 °C stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert mit 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : $902.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Mo}_1\text{F}_5\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{B}_1$

Elementaranalyse ber.: C: 57.2 %, H: 4.9 %,
gef.: C: 56.6 %, H: 4.6 %.



$[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$:

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.56-1.75 (m, 1H, CH_2P), 1.88-1.98 (m, 2H, CH_2P), 2.17-2.27 (m, 2H, CH_2P), 2.41-2.53 (m, 5H, CH_2P), 2.66-2.81 (m, 4H, CH_2P), 6.95-6.99 (m, 8H, PPh_2), 7.15-7.23 (m, 2H, PPh_2), 7.28-7.34 (m, 4H, PPh_2), 7.43-7.48 (m, 6H, PPh_2), 7.50-7.57 (m, 2H, PPh_2), 7.60-7.64 (m, 4H, PPh_2), 7.81-7.85 (m, 4H, PPh_2), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 18.90 (s, C8), 24.58 (m, $^1J_{\text{CP}} = 30.1 \text{ Hz}$, C12-13), 26.15 (m, $^1J_{\text{CP}} = 33.8 \text{ Hz}$, C10-11), 26.89 (m, $^1J_{\text{CP}} = 40.4 \text{ Hz}$, C7/C9), 128.06 (m, $^1J_{\text{CP}} = 43.8 \text{ Hz}$, C1*), 128.73 (m, $^3J_{\text{CP}} = 9.5 \text{ Hz}$, C3*/C5*), 129.16 (m, $^3J_{\text{CP}} = 10.0 \text{ Hz}$, C3/C5), 129.34 (m, $^3J_{\text{CP}} = 9.6 \text{ Hz}$, C3'/C5'), 130.26 (s, C4*), 130.58 (m, $^1J_{\text{CP}} = 33.45 \text{ Hz}$, C1), 131.86 (s, C4), 131.89 (s, C4'), 131.28 (m, $^2J_{\text{CP}} = 12.5 \text{ Hz}$, C2*/C6*), 131.9 (m, $^1J_{\text{CP}} = 35.9 \text{ Hz}$, C1'), 132.55 (m, $^2J_{\text{CP}} = 11.4 \text{ Hz}$, C2/C6), 133.68 (m, $^2J_{\text{CP}} = 12.6 \text{ Hz}$, C2'/C6'), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 45.54 (AA', 2P), 50.66 (XX', 2P, $^{2/4}J_{\text{AA}} = -27.2 \text{ Hz}$, $|^2J_{\text{AX}/\text{A}'\text{X}'}| = 6.25 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{AX}'/\text{A}\text{X}} = 151.8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{XX}'} = -18.26 \text{ Hz}$), ^{19}F -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -151.13 (m, $^1J_{\text{AF}/\text{A}'\text{F}} = -50.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{XF}/\text{X}'\text{F}} = -53.7 \text{ Hz}$, 1F), -153.18 (s, 4F, BF_4^-).

[Mo(O)Cl(*meso*-prP₄)]BF₄:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.52-1.74 (m, 1H, CH₂P), 2.30-2.41 (m, 5H, CH₂P), 2.43-2.51 (m, 2H, CH₂P), 2.54-2.64 (m, 2H, CH₂P), 2.75-2.83 (m, 2H, CH₂P), 2.9-3.01 (m, 2H, CH₂P), 7.02-7.05 (m, 4H, PPh₂), 7.16-7.21 (m, 2H, PPh₂), 7.22-7.30 (m, 8H, PPh₂), 7.30-7.37 (m, 10H, PPh₂), 7.49-7.56 (m, 2H, PPh₂), 7.74-7.79 (m, 4H, PPh₂),
¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 19.52 (s, C8), 25.76 (m, ¹J_{CP}= 30.7 Hz, C12-13), 26.42 (m, ¹J_{CP}= 33.3 Hz, C10-11), 28.60 (m, ¹J_{CP}= 40.5 Hz, C7/C9), 128.53 (m, ³J_{CP}= 9.6 Hz, C3*/C5*), 128.55 (m, ¹J_{CP}= 39.5 Hz, C1*), 129.24 (m, ³J_{CP}= 11.0 Hz, C3/C5), 129.29 (m, ³J_{CP}= 9.4 Hz, C3'/C5'), 130.22 (s, C4*), 130.51 (m, ¹J_{CP}= 33.8 Hz, C1*), 131.83 (s, C4), 132.51 (m, ¹J_{CP}= 43.7 Hz, C1'), 131.92 (s, C4'), 131.62 (m, ²J_{CP}= 9.4 Hz, C2*/C6*), 132.30 (m, ²J_{CP}= 10.8 Hz, C2/C6), 133.35 (m, ²J_{CP}= 12.0 Hz, C2'/C6'),
³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 48.97 (AA', 2P), 52.06 (XX', 2P),
^{2/4}J_{AA'} = -27.5 Hz, |²J_{AX/A'X'}| = 4.9 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 123.8 Hz, ²J_{XX'} = -18.5 Hz).}}}}

7 Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP₄-Liganden

Die Umsetzung von [Mo(O)I₂(PMe₃)₃] mit dem Liganden prP₄ lieferte selektiv den Komplex [Mo(O)I(*meso*-prP₄)]⁺. Dieser Komplex ist das erste Beispiel eines einkernigen Mo(IV)-Komplexes mit einem linearen P₄-Liganden. Im folgenden Kapitel wurde eine Synthesemethode erarbeitet, um den Komplex zum Bis(distickstoff)-Komplex zu reduzieren.

7.1 Natriumamalgam als Reduktionsmittel

Bei den Versuchen zur Darstellung des Bis(distickstoff)komplexes mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel wurde der Komplex [Mo(O)I(*meso*-prP₄)]⁺ in THF gelöst und zum Natriumamalgam hinzugegeben. Der Ansatz wurde 24 h unter ständiger Stickstoffzufuhr gerührt. Während der Reaktion konnte ein Farbumschlag der überstehenden Lösung von blau nach gelb beobachtet werden. Die Aufarbeitung lieferte einen gelben Feststoff. Die Analyse des IR- und Raman-Spektrums zeigte jedoch keine N-N-Streckschwingung im Bereich zwischen 2050 cm⁻¹ und 1900 cm⁻¹. Des Weiteren zeigte die NMR-Spektroskopie, dass es sich um eine paramagnetische Verbindung handelte.

Bei wiederholten Versuchen der Reduktion mit Natriumamalgam konnte nicht der Bis(distickstoff)komplex erhalten werden.

7.2 Elektrochemische Reduktion

Alternativ zu der fehlgeschlagenen nasschemischen Syntheseroute wurde die Reduktion elektrochemisch durchgeführt. Die Synthese erfolgte analog zu der von Pickett *et al.* vorgestellten Bulkelektrolyse¹³³. Pickett *et al.* konnten den Komplex [Mo(O)Cl(dppe)]Cl in einer Vier-Elektronenreduktion unter Zusatz von Phenol in einer Stickstoffatmosphäre in den *trans*-Bis(distickstoff)komplex überführen (Abb. 7-1). Im

ersten Schritt wird der Mo(IV)-Komplex in einer Ein-Elektronenreduktion in den reaktiven Mo(III)-Komplex überführt. Dieser Schritt ist reversibel. Durch den Zusatz der schwachen Säure Phenol wird der Oxo-Ligand schrittweise protoniert und durch weiteren Elektronentransfer schließlich als Wasser abgespalten. Bei der von Pickett durchgeführten Elektrolyse wurde eine Hg-Pool-Kathode verwendet. Als Leitelektrolyt diente eine 0.2 M [NBu₄][BF₄]-THF-Lösung. Für die Eliminierung des Oxo-Liganden als Wasser werden zwei Äquivalente Phenol benötigt, welche dem Leitelektrolyten zugegeben wurden. Die Reduktion wurde bei einem konstanten Potential von -1.9 V gegen Ferrocenium-Ferrocen durchgeführt.

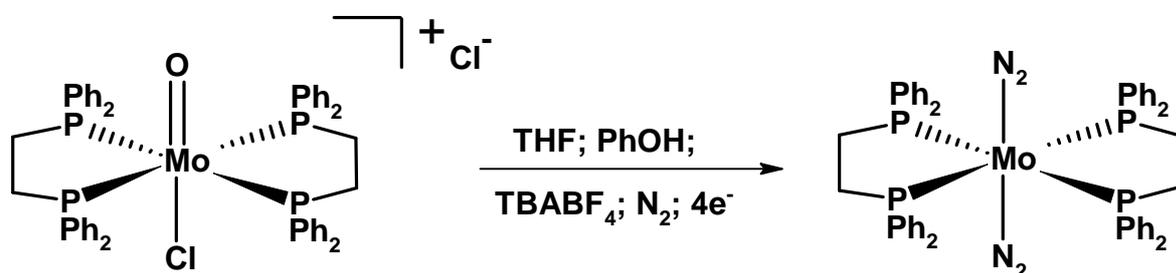


Abb. 7-1 Elektrochemische Reduktion nach Pickett *et al.*

Für die elektrochemische Reduktion des Komplexes *trans*-[Mo(O)I(meso-prP₄)]⁺ zum *trans*-[Mo(N₂)₂(meso-prP₄)] (Abb. 7-2) wurde eine Drei-Elektrodenzelle benutzt. Als Arbeitselektrode wurde eine Quecksilber-Pool-Kathode mit einer Oberfläche von 7 cm² verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht, welcher durch ein Tondiaphragma von der Arbeitselektrode separiert wurde. Ein Silberstab wurde als Pseudo-Referenzelektrode verwendet (Abb. 7-3).

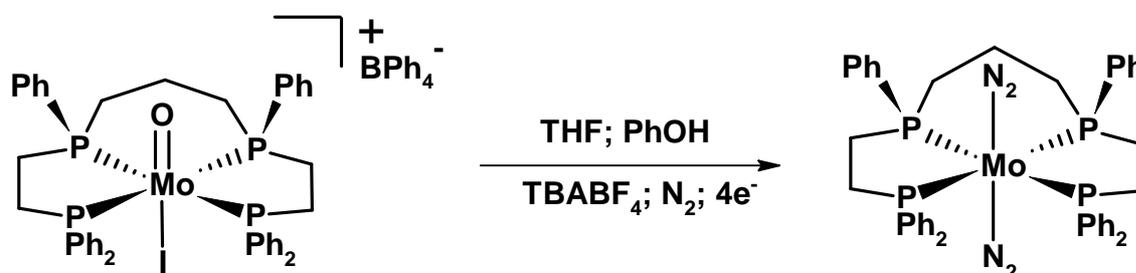


Abb. 7-2. Elektrochemische Darstellung von *trans*-[Mo(N₂)₂(meso-prP₄)].

Für die Umsetzung wurde die Zelle mit 10 mL einer 0.2 M $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ -THF-Lösung befüllt. Der Komplex wurde gelöst in 5 mL THF mit einer Spritze hinzugegeben. Im Anschluss wurden zwei Äquivalente Phenol in 3 mL THF hinzugegeben. Über eine Metallkanüle wurde während der Reaktion ein konstanter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Die Reduktion wurde bei einem konstanten Potential von -2.1 V (vs. Referenzelektrode) durchgeführt. Als Potentiostat wurde ein EG&G PAR (model 273A) verwendet.

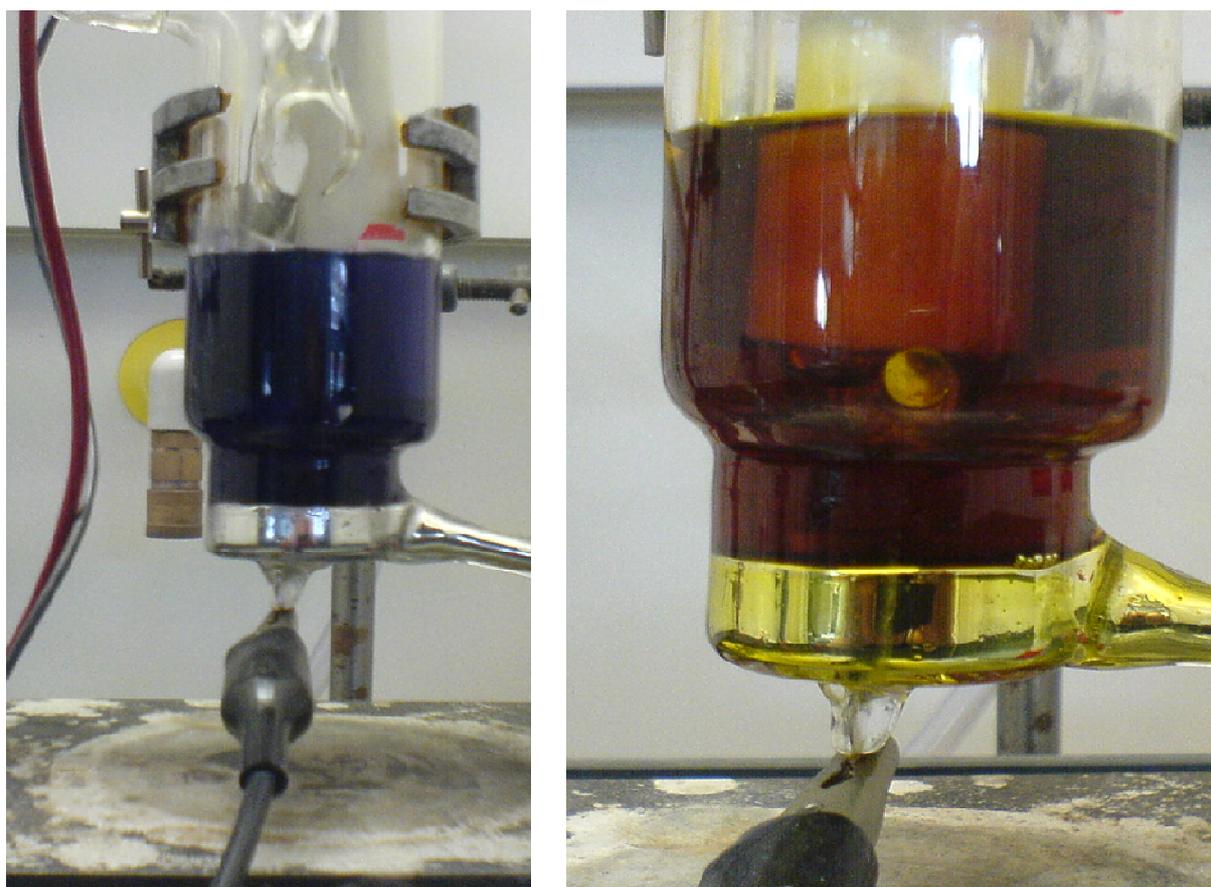


Abb. 7-3 Elektrolysezelle zu Beginn der Reaktion (links) und nach 12 h (rechts).

Während der Umsetzung konnte ein Farbumschlag von blau nach orange beobachtet werden (Abb. 7-3). Die Lösung wurde mit einer Spritze in einen Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand mit Benzol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. eingedunstet mit Methanol überschichtet und bei 4°C stehen gelassen. Der erhaltene gelb-orange

Feststoff wurde filtriert mit wenig kaltem Methanol und Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Zur Charakterisierung wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Des Weiteren wurden eine Elementaranalyse sowie eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt. Neben der Reduktion des Iodo-prP₄-Komplexes wurde die Reduktion ebenfalls mit dem Komplex [Mo(O)Cl(dppe)₂]Cl durchgeführt, dessen IR- und Raman-Spektren in Abb. 7-7 dargestellt sind.

7.3 NMR-Spektroskopische Untersuchung

7.3.1 ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie

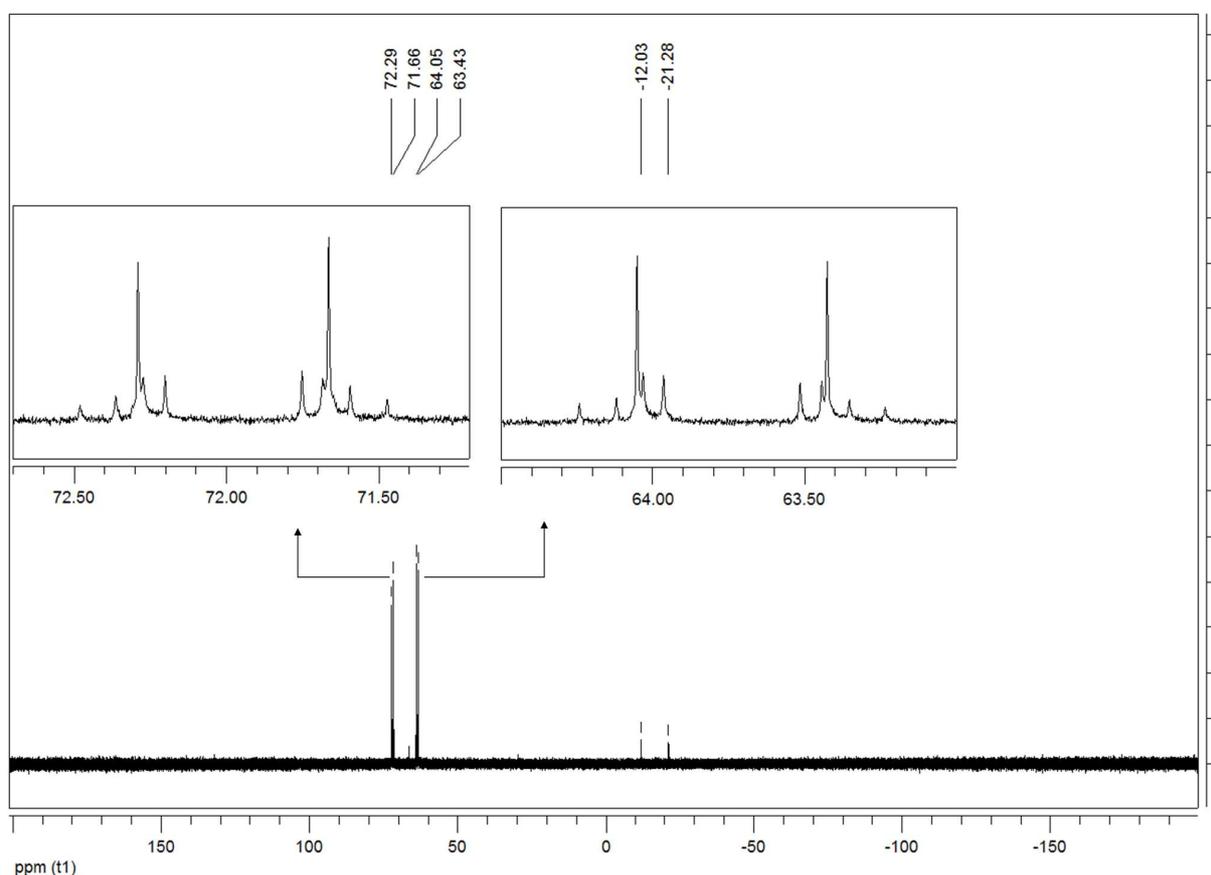


Abb. 7-4 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei 300 K in thf-*d*₈ von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)].

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Produkt aus der Elektrolyse des Komplexes [Mo(O)I(*meso*-prP₄)]⁺ ist in Abb. 7-4 dargestellt. Die Signale bei -12.1 ppm und -21.35 ppm entsprechen dem Liganden prP₄. Des Weiteren enthält das Spektrum ein AA'XX'-Kopplungsmuster eines Vierspinsystems bei 72.92 ppm und 63.73 ppm,

welches im Vergleich zum Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex hochfeldverschoben ist und den vier Phosphoratomen des Komplexes *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] zugeordnet werden kann. Die terminalen Phosphoratome P_X und P_{X'} entsprechen dem Halbspektrum bei 71.92 ppm ([Mo(N₂)₂(dppe)₂]: 66 ppm), das Halbspektrum bei 63.73 ppm den inneren Phosphoratomen P_A und P_{A'}. Im Gegensatz zum Iodo-Komplex bestehen die zwei Halbspektren nicht aus acht sondern aus 10 Linien (Abb. 7-4). Die Analyse der Halbspektren lieferte die folgenden Kopplungskonstanten:

$${}^{2/4}J_{AA'} = -29.9 \text{ Hz}, {}^2J_{XX'} = -15.3 \text{ Hz}, |{}^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 3.7 \text{ Hz} \text{ und } {}^2J_{AX'/A'X} = 105.1 \text{ Hz}.$$

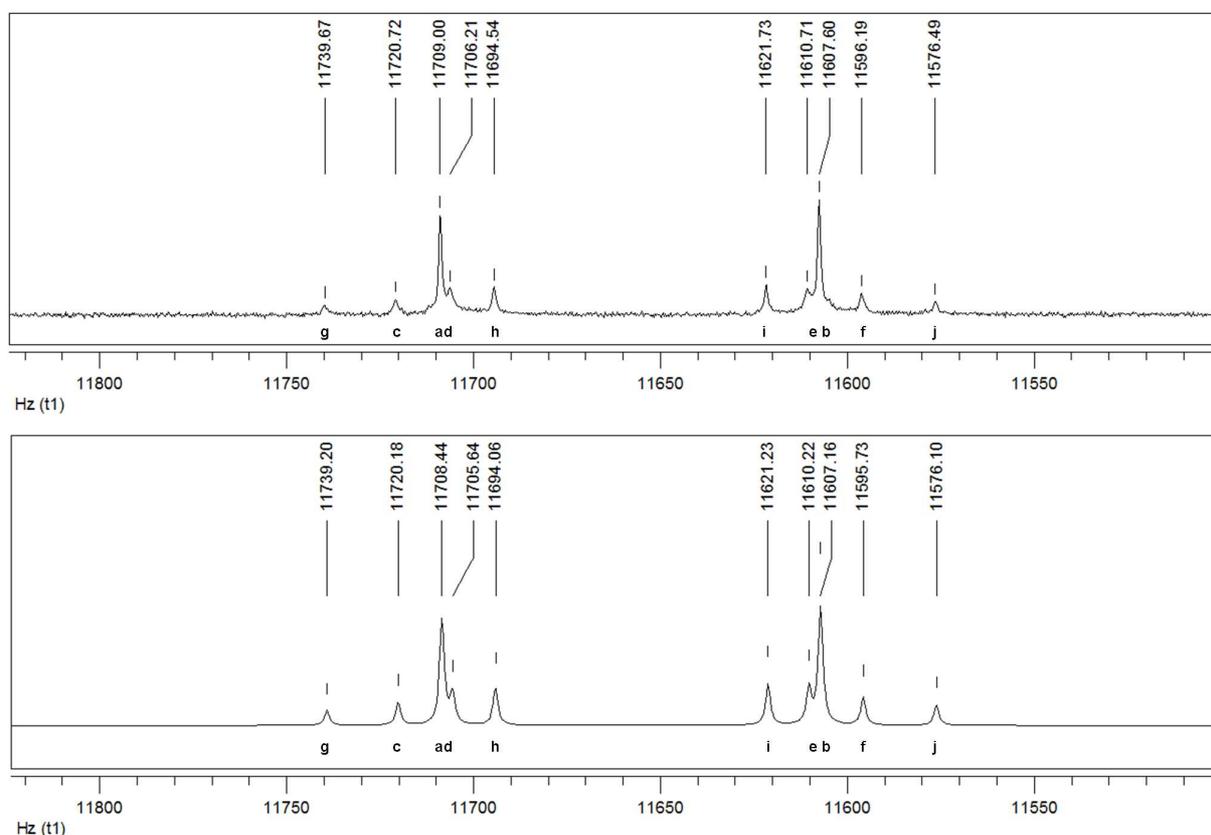


Abb. 7-5 ³¹P{¹H}-NMR von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]: gemessen (oben) und simuliert (unten).

Das simulierte Spektrum ist in Abb. 7-5 dargestellt. Der Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen des Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplexes zeigt, dass sich die einzelnen Werte nur um wenige Hz voneinander unterscheiden

Auffällig ist, dass die ²J_{XX'}-Kopplung zwischen den terminalen Phosphoratomen mit einem Wert von -15.3 Hz im Vergleich zum Iodo-Komplex um 2.8 Hz kleiner

geworden ist und somit die Linien d und e im Spektrum nicht mit den Linien a bzw. b zusammenfallen.

	[Mo(N ₂) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]	[Mo(O)l(<i>meso</i> -prP ₄)] ⁺
^{2/4} J _{AA'}	-29.9 Hz	-28.4 Hz
² J _{XX'}	-15.3 Hz	-18.1 Hz
² J _{AX'/A'X}	105.1 Hz	108.6 Hz
^{2/3} J _{AX/A'X'}	3.7 Hz	4.7 Hz

Tabelle 7-1 Berechnete Kopplungskonstanten von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)].

Für die Tatsache, dass sich die Konfiguration des Liganden nicht geändert hat und selektiv als einziges Produkt der Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] entstanden ist, sprechen die Befunde, dass das Spektrum nur ein AA'XX'-Kopplungsmuster zeigt und dass die Kopplungskonstanten denen des Komplexes [Mo(O)l(*meso*-prP₄)]⁺ sehr ähnlich sind.

7.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

7.4.1 IR- und Raman-Spektrum von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]

Das in Abb. 7-6 dargestellte IR- und Raman-Spektrum bestätigt, dass es sich um den *trans*-Bis(distickstoff)komplex handelt. Das IR- und Raman-Spektrum zeigt jeweils zwei N-N-Streckschwingungen. Die sehr intensive Bande bei 1964 cm⁻¹ entspricht der antisymmetrischen N-N-Streckschwingung und die weniger intensive Bande bei 2044 cm⁻¹ der symmetrischen N-N-Streckschwingung. Im Raman-Spektrum sind die Intensitäten der Banden invertiert. Aufgrund der geringeren Symmetrie von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] im Vergleich zu anderen *trans*-Bis(distickstoff)komplexen mit gleichartigen, äquatorialen Phosphin-Liganden (z.B. *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂]) ist der Intensitätsunterschied zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung nicht so stark ausgeprägt.

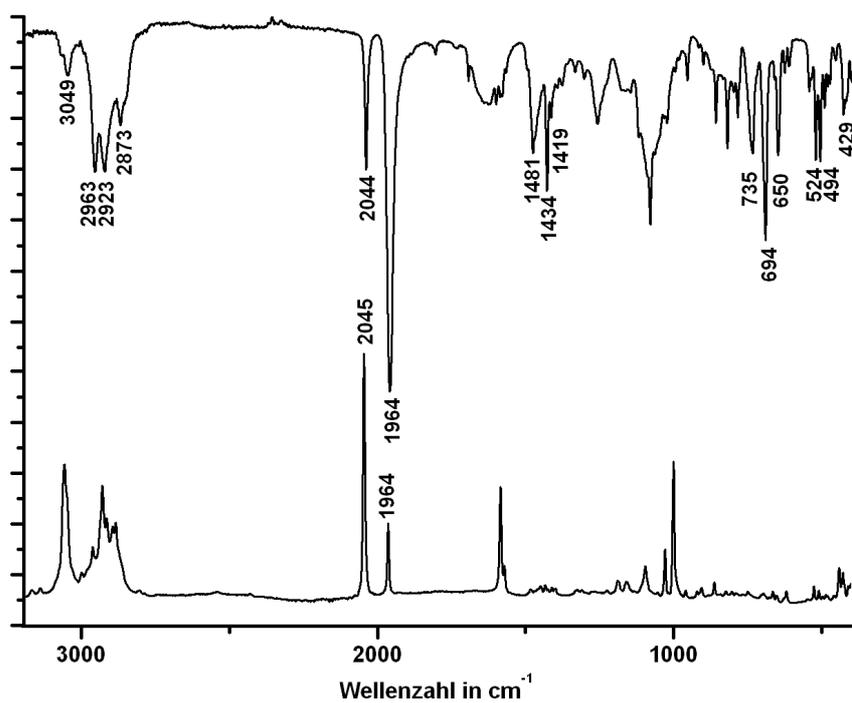


Abb. 7-6 IR- und Raman-Spektrum von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)].

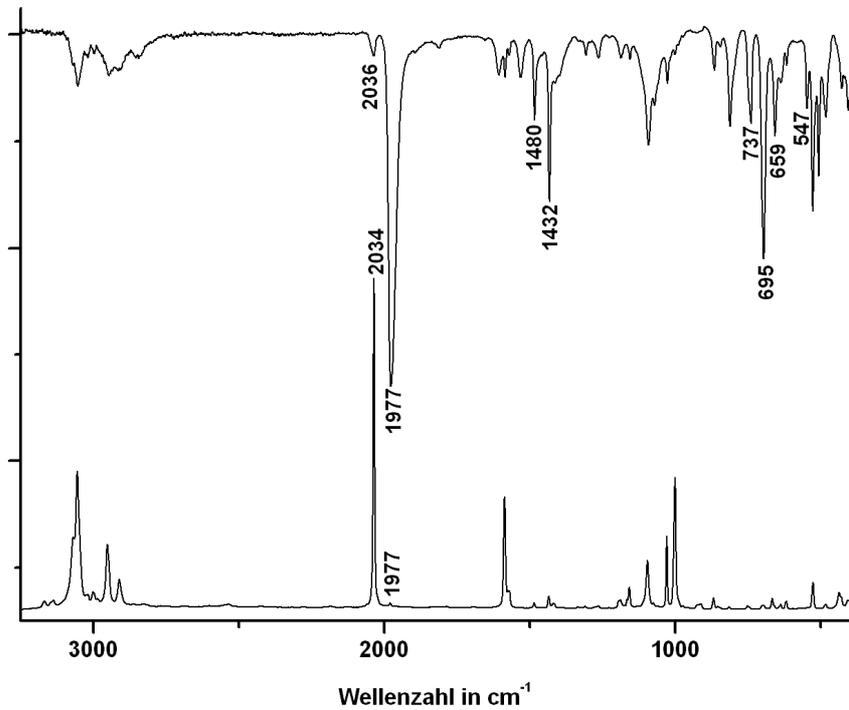


Abb. 7-7 IR- und Raman-Spektrum von *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂].

Dieser Unterschied wird durch einen Vergleich der Intensitäten für die symmetrische und antisymmetrische Schwingung von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] deutlich (Abb.7-7). Ein Vergleich der Bandenlage mit den analogen Komplexen *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂] (2036/1976 cm⁻¹) und *trans*-[Mo(N₂)₂(dppp)₂] (2010/1925 cm⁻¹) zeigt, dass die Banden des prP₄-Komplex zwischen beiden Komplexen einzuordnen ist. Die Differenz zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Bande beträgt 78 cm⁻¹ und ist wie beim Komplex mit zwei dppp-Liganden (85 cm⁻¹) größer als beim dppe-Komplex.

Weitere intensive Banden bei 1481 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ und 1419 cm⁻¹ entsprechen den charakteristischen C=C-Streckschwingungen der Phenylsubstituenten des prP₄-Liganden.

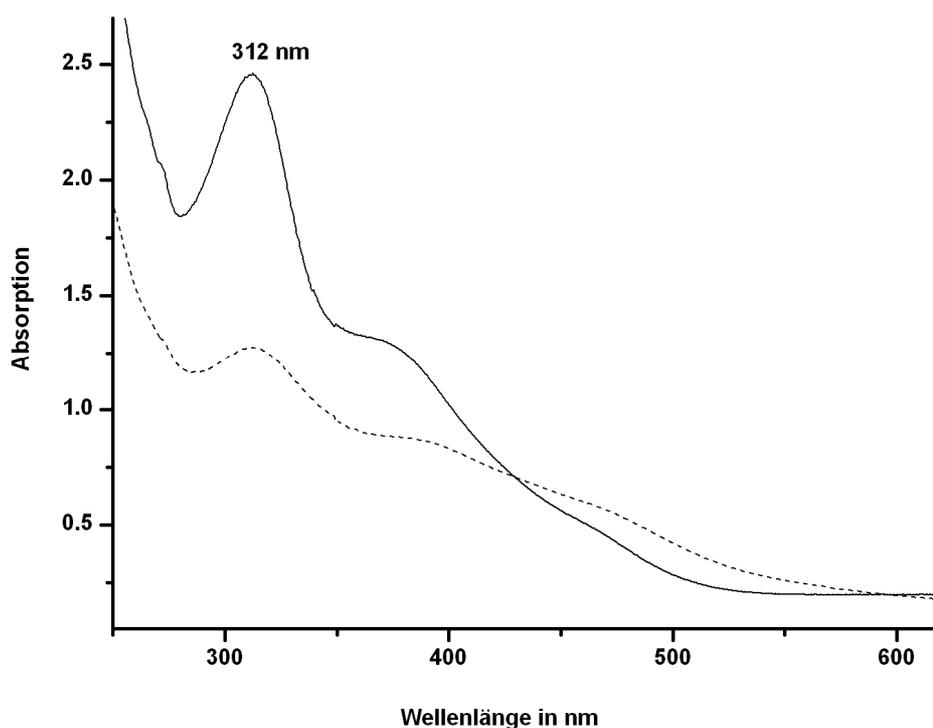


Abb. 7-8 UV-Vis-Spektrum von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] in KBr (gestrichelt) und CH₂Cl₂ (Linie).

Im UV-Vis-Spektrum entspricht die Bande bei 312 nm dem Übergang aus dem d_{xz} und d_{yz}-Orbitalen des Mo(0) in die π*_x- und π*_y-Orbitale des N₂-Liganden.

Die Elementaranalyse und das ¹H-NMR-Spektrum zeigen, dass der Komplex Verunreinigungen in Form des verwendeten Leitsalzes [NBu₄][BF₄] enthält. Dieses konnte auch durch mehrfaches Waschen und Umkristallisieren nicht entfernt werden. Daher wurden für die Synthese unterschiedliche Leitsalze, wie das schwerer lösliche

Tetradodecylammoniumtetraphenylborat [TDDA]BPh₄ und das Tetrabutylammoniumtetraphenylborat [TBA]BPh₄ verwendet. Bei der Verwendung von [TBA]BPh₄ konnte der Komplex erhalten werden, das Leitsalz jedoch nicht vollständig entfernt werden. Im Falle des [TDDA]BPh₄ konnte die Elektrolyse aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht erfolgreich durchgeführt werden.

7.5 Protonierung

In einer weiteren Reaktion wurde die Protonierbarkeit des erhaltenen Bis(distickstoff)komplexes untersucht. Hierzu wurde der Bis(distickstoff)komplex mit einer starken Säure (HBF₄-Etherat) umgesetzt und in den entsprechenden NNH₂-Komplex überführt (Abb. 7-9). Zur Darstellung des NNH₂-Komplexes wurde der Bis(distickstoff)komplex in Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit HBF₄-Etherat versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie. Des Weiteren wurde eine Elementaranalyse durchgeführt.

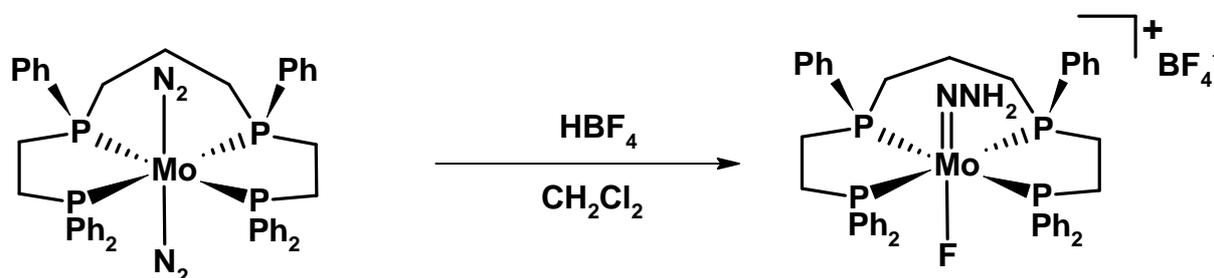


Abb. 7-9 Protonierung mit HBF₄-Etherat.

7.5.1 ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie

In Abb. 7-10 ist das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes dargestellt. Das Spektrum besteht aus einem AA'XX'-Kopplungsmuster. Die Halbspektren liegen bei 46.70 ppm und 41.90 ppm. Durch die Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums (Mo(0) zu Mo(IV)) sind die Signale im Vergleich zu denen des Bis(distickstoff)komplexes hochfeldverschoben.

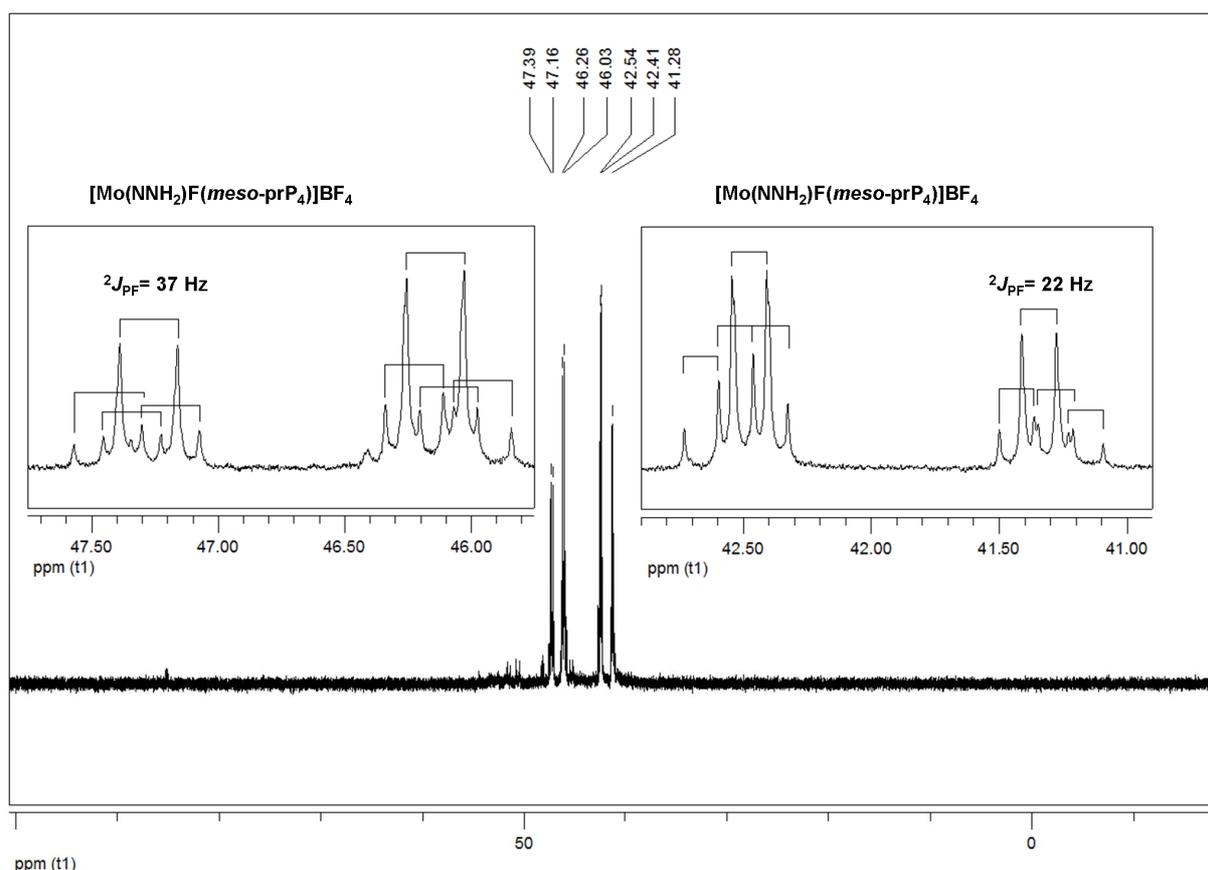


Abb. 7-10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$.

Eine Zuordnung der Halbspektren erfolgte mit Hilfe der ^{31}P - ^1H -Korrelation. Die inneren Phosphoratome P_A und $\text{P}_{A'}$ bilden das AA' -Halbspektrum bei 41.90 ppm. Das XX' -Halbspektrum bei 46.70 ppm entspricht den terminalen Phosphoratomen. Aufgrund der $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplung ist jedes Signal in ein Dublett aufgespalten. Für $\text{P}_{\text{AA}'}$ und $\text{P}_{\text{XX}'}$ werden zwei verschiedene $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplungen beobachtet. Die $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplung von $\text{P}_{\text{AA}'}$ beträgt -22 Hz, während für $\text{P}_{\text{XX}'}$ ein Wert von -37 Hz ermittelt wurde. Beim NNH_2 -Komplexe mit zwei dppe Liganden $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{F}(\text{dppe})]\text{BF}_4$ wurde eine $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplung von -30 Hz bestimmt^[134]. Von Stephan *et al.* wurde für den NNH_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)\text{F}(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)]\text{BF}_4$ eine $^2J_{\text{PF-cis}}$ -Kopplung von -31 Hz ermittelt^[66]. Die Werte sind im Vergleich zum Mo-Oxo-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{meso-prP}_4)]\text{BF}_4$ um 13 Hz bzw. 28 Hz kleiner ($^2J_{\text{AF}} = -50.35$ Hz, $^2J_{\text{XF}} = -53.70$ Hz). Die simulierten Halbspektren sind in Abb. 7-11 und Abb. 7-12 dargestellt.

7 Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP₄-Liganden

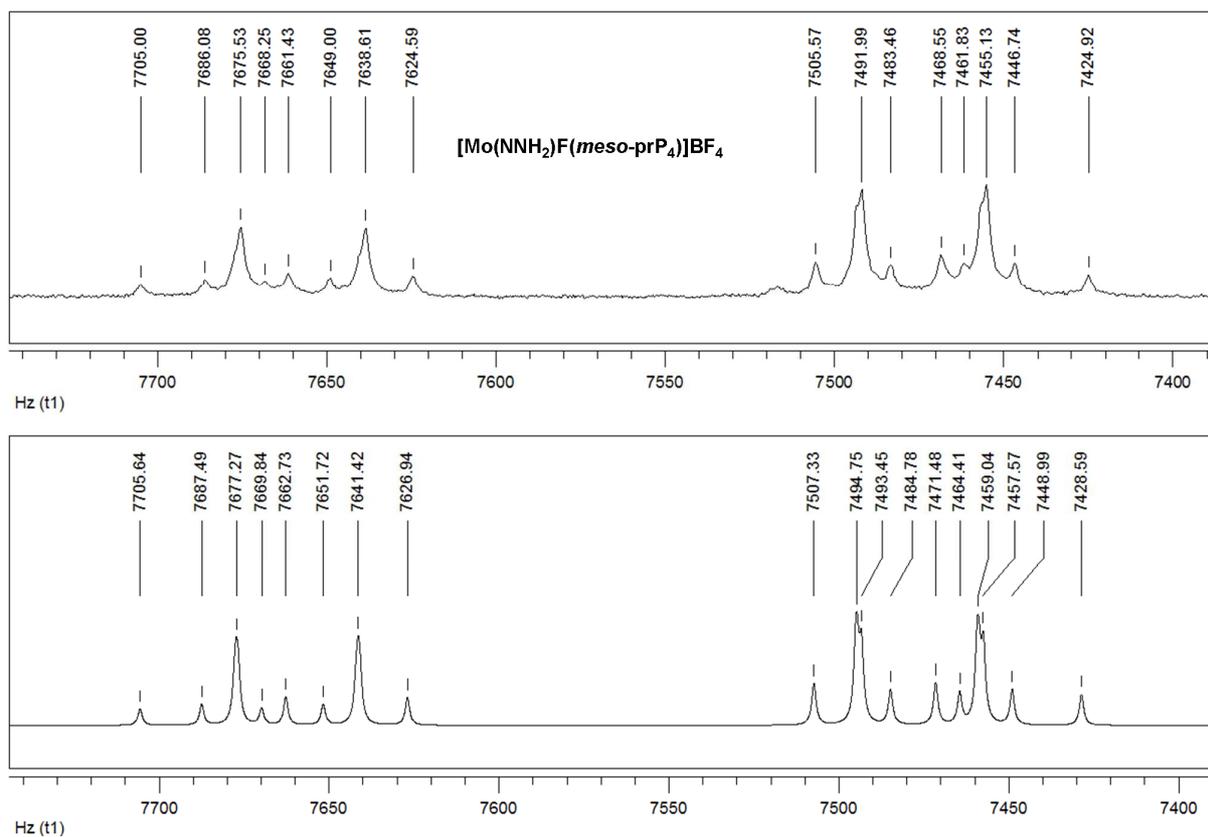


Abb. 7-11 XX'-Halbspektrum von [Mo(NNH₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄: Simulation (unten) Messung (oben).

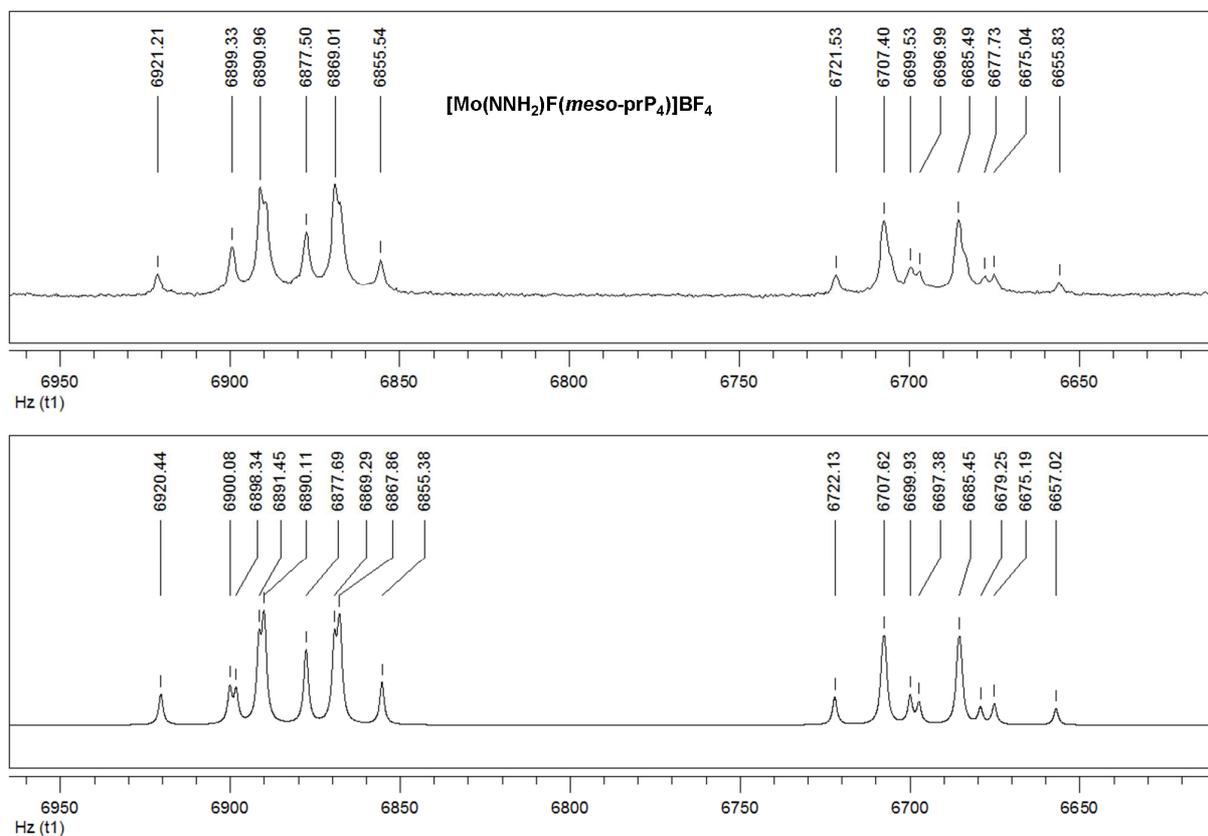


Abb. 7-12 AA'-Halbspektrum von [Mo(NNH₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄: Simulation (unten) Messung (oben).

7 Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP₄-Liganden

Der Vergleich der simulierten Spektren mit den gemessenen Spektren ergibt, dass die Spektren mit den in Tabelle 7-2 aufgeführten Kopplungskonstanten in Form und Lage ausgezeichnet wiedergeben werden können.

	[Mo(N ₂) ₂ (prP ₄)]	[Mo(NNH ₂)F(prP ₄)] ⁺	[Mo(O)F(prP ₄)] ⁺
² J _{AA'}	-29.9 Hz	-27.0 Hz	-27.2 Hz
² J _{XX'}	-15.3 Hz	-16.5 Hz	-18.2 Hz
² J _{AX'/A'X}	105.1 Hz	188.1 Hz	-151.8 Hz
² / ₃ J _{AX/A'X'}	3.7 Hz	4.6 Hz	6.5 Hz
² J _{AF/A'F}	-	-22 Hz	-50.3 Hz
² J _{XF'/X'F}	-	-37 Hz	-53.7 Hz

Tabelle 7-2 Vergleich der ermittelten Kopplungskonstanten.

Der Wert der ²J_{AX'/A'X}-*trans*-Kopplung ist beim NNH₂-Komplex um 83 Hz größer als beim Bis(distickstoff)komplex. Beim Mo-Oxo-Fluoro-Komplex wird eine kleinere *trans*-Kopplung beobachtet. Die *cis*-Kopplungen unterscheiden sich um wenige Hz.

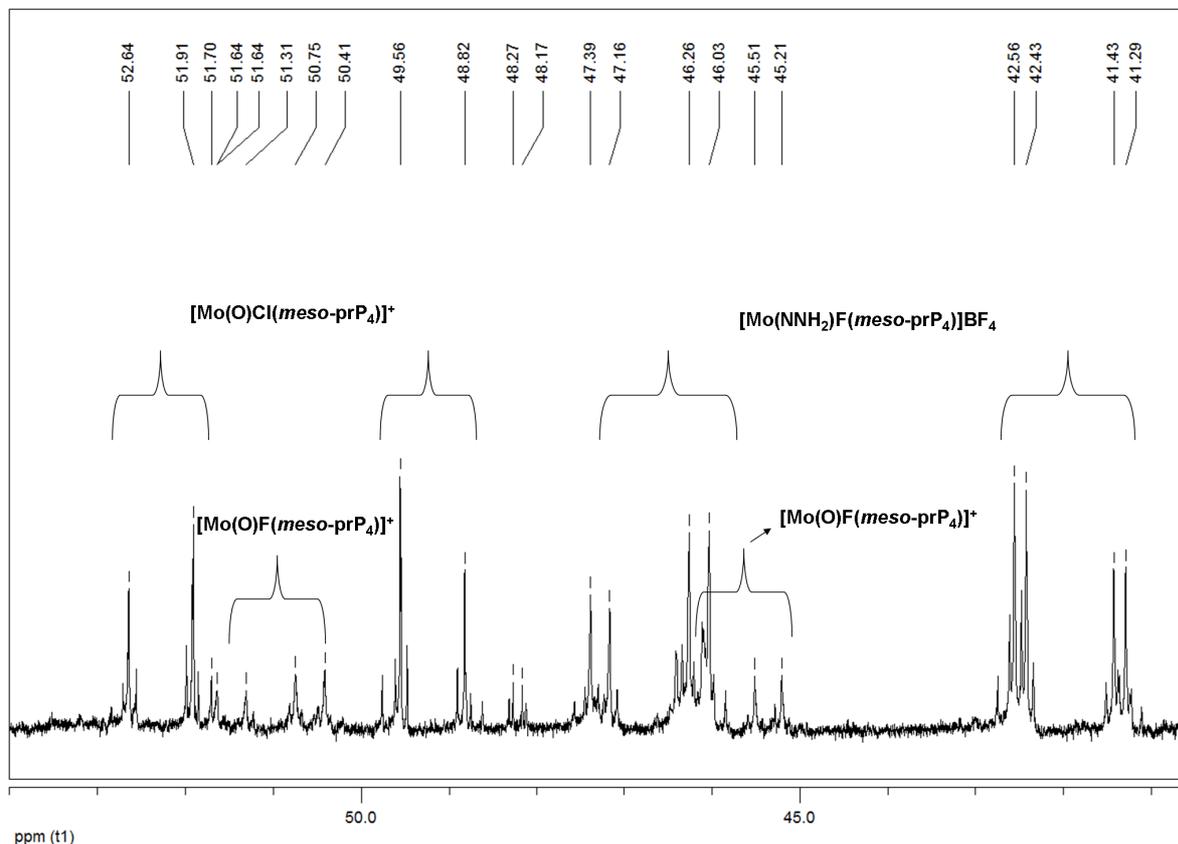


Abb. 7-13 ³¹P{¹H}-NMR in CD₂Cl₂ bei 300 K von [Mo(NNH₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄.

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann die Lage der NNH₂-Protonen nicht eindeutig bestimmt werden, da im Spektrum mehrere breite Signale vorhanden sind. Des Weiteren zersetzt sich der Komplex in Lösung, wie das in Abb. 7-13 dargestellte ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, wodurch eine weitere Zuordnung der Signale erschwert wird. Als Zersetzungsprodukte konnten die Mo(VI)-Oxo-Komplexe [Mo(O)Cl(prP₄)]⁺ und [Mo(O)F(prP₄)]⁺ identifiziert werden. Die Bildung der Oxo-Komplexe deutet auf eine Hydrolyse des NNH₂-Komplexes hin. Das Wasser könnte aus der verwendeten Säure stammen, da diese sehr hygroskopisch ist.

7.5.2 IR-Spektroskopie

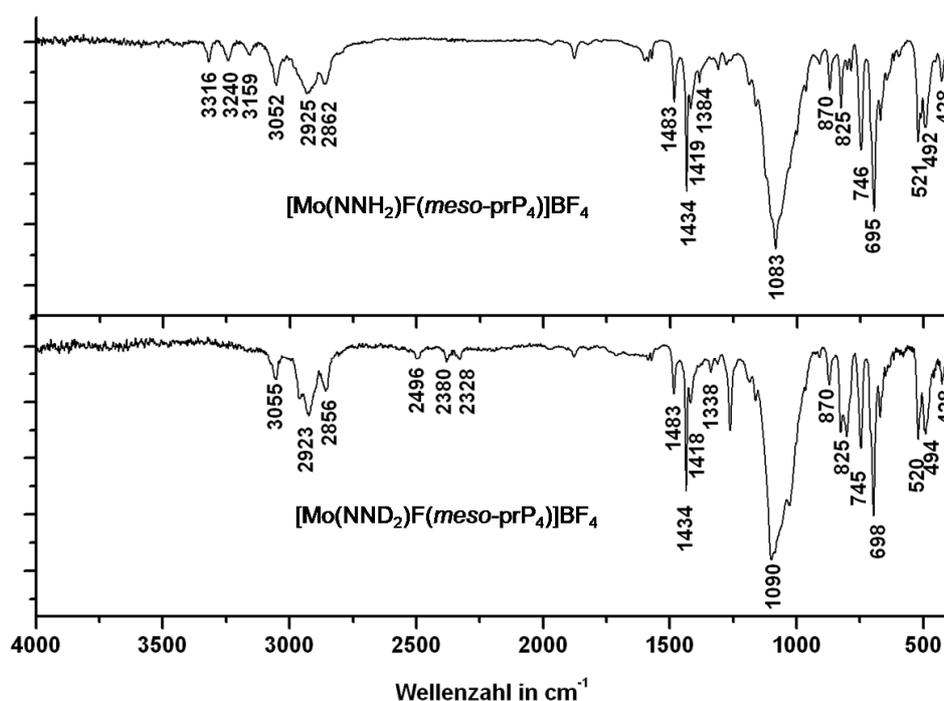


Abb. 7-14 IR-Spektrum von [Mo(NNH₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄ und [Mo(NND₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄.

In Abb. 7-14 ist IR-Spektrum des Komplexes dargestellt. Das Spektrum zeigt im Bereich zwischen 3320 cm⁻¹ und 3100 cm⁻¹ drei Banden bei 3316 cm⁻¹, 3240 cm⁻¹ und 3159 cm⁻¹ die den N-H-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Im Spektrum des deuterierten Komplexes^[135] zeigen diese Banden eine Verschiebung aufgrund des Isotopeneffektes. Die drei Banden liegen bei 2496 cm⁻¹, 2380 cm⁻¹ und 2328 cm⁻¹. Die Verhältnisse der N-H/N-D-Verschiebungen betragen 1.32, 1.36 und 1.35. Beim Komplex [W(NNH₂)F(dppe)₂]BF₄ werden zwei Banden beobachtet bei

3335 cm⁻¹ und 3258 cm⁻¹ die der symmetrischen und antisymmetrischen N-H-Valenzschwingung entsprechen. Des Weiteren wurde eine dritte N-H-Bande bei 3175 cm⁻¹ beobachtet. Diese wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der NH-Gruppe mit dem BF₄-Gegenion verursacht. Die entsprechenden N-D-Banden liegen bei 2500 cm⁻¹ (1.33), 2389 cm⁻¹ (1.36) und 2345 cm⁻¹ (1.41). Daher kann die Bande 3159 cm⁻¹ ebenfalls auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein. Im Gegensatz zum Bis(distickstoff)komplex zeigt das Spektrum keine intensive N-N-Valenzschwingung. Die N-N-Valenzschwingung ist von geringer Intensität und ohne Isotopensubstitution nur schwer zu identifizieren. Beim Komplex [Mo(NNH₂)Cl(dppe)]Cl liegt die N-N-Valenzschwingung bei 1398 cm⁻¹. Der Isotopenshift der Bande beträgt 24 cm⁻¹. Im Spektrum (Abb. 7-14) des NNH₂-Komplexes ist eine schwache Bande bei 1384 cm⁻¹ zu erkennen. Diese ist im Spektrum der deuterierten Verbindung nicht zu beobachten, stattdessen ist eine Bande bei 1338 cm⁻¹ hinzugekommen. Die Verschiebung ist deutlich größer als beim dppe-Komplex. Die Banden bei 1438 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ und 1419 cm⁻¹ entsprechen den C=C-Streckschwingungen des prP₄-Liganden.

7.6 Direktsynthese von Mo(0)-/W(0)-Bis(distickstoff)komplexen

Die elektrochemische Reduktion des Komplexes [Mo(O)](*meso*-prP₄)⁺ lieferte selektiv den *trans*-Bis(distickstoff)komplex [Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]. In einer weiteren Darstellung wurde der Ligand prP₄ direkt mit den Metallvorstufen MoCl₅ bzw. WCl₆ im Verhältnis 1:1 in THF mit Magnesiumspänen als Reduktionsmittel in einer Stickstoffatmosphäre umgesetzt.

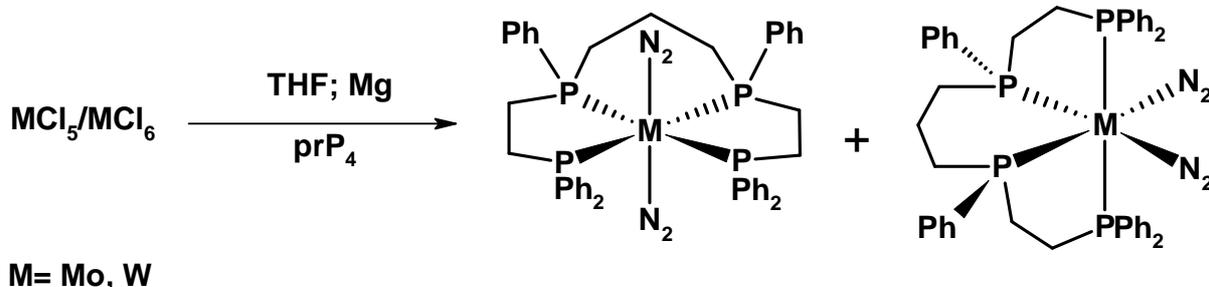


Abb. 7-15 Darstellung der Bis(distickstoff)komplexe.

Bei einer κ^4 -Koordination des Liganden ist bei dieser Darstellungsmethode als Reaktionsprodukt neben den *trans*-(*meso*/*rac*)-Bis(distickstoff)komplexen auch die Bildung des *cis*- α -Bis(distickstoff)komplexes möglich (Abb. 7-15).

Die erhaltenen Feststoffe wurden mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie und der IR-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren konnte aus dem Reaktionsprodukt von MoCl₅ mit dem Liganden prP₄ Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

7.7 NMR-Spektroskopische Untersuchung

7.7.1 [Mo(N₂)₂(prP₄)]

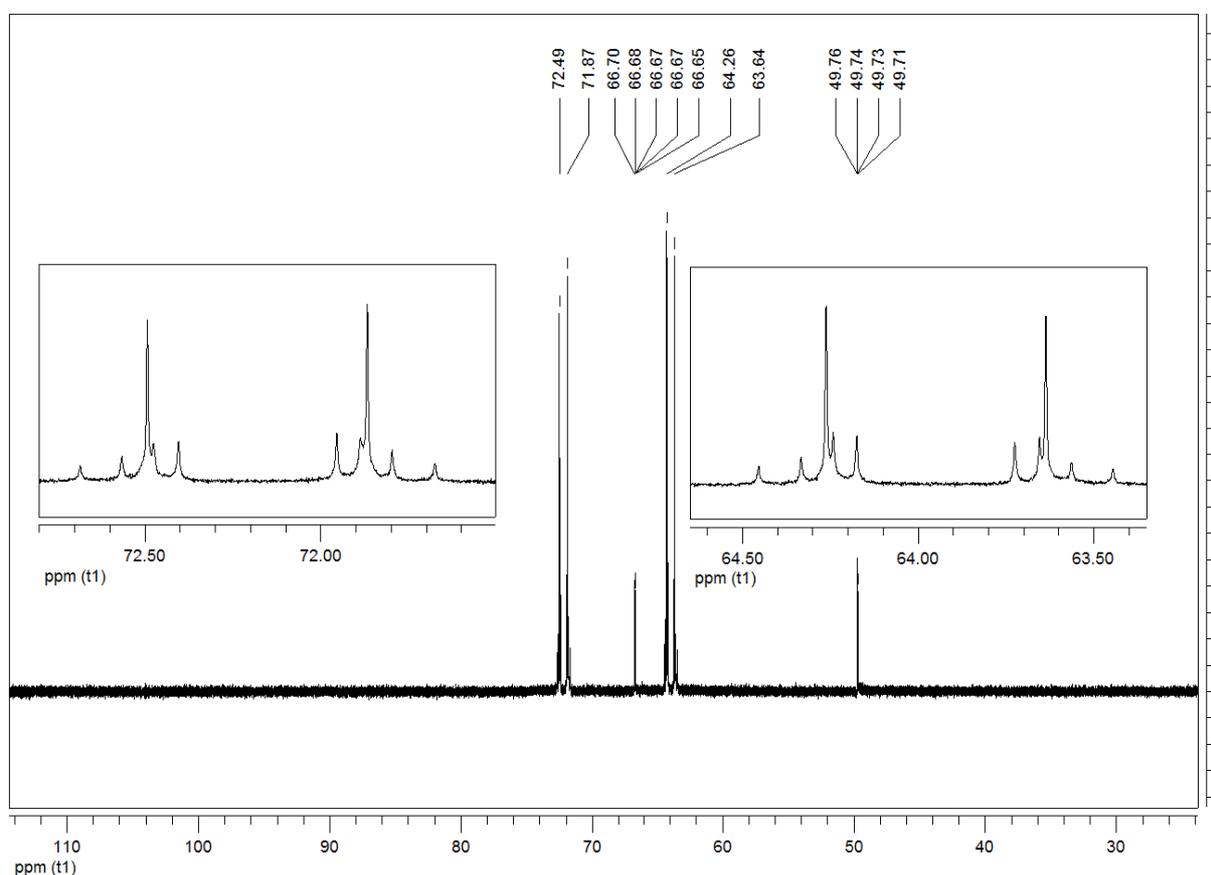


Abb. 7-16 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ bei 300 K von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Das ³¹P{¹H}-NMR zeigt ein AA'XX'-Kopplungsmuster eines Vierspinsystems bei 72.18 ppm und 63.94 ppm und entspricht dem Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]. Die Signale sind aufgrund des verwendeten Lösungsmittels Benzol-*d*₆ um 0.2 ppm

gegenüber der Messung in THF-*d*₈ gemessen verschoben. Die folgenden Kopplungskonstanten wurden ermittelt:

$${}^{2/4}J_{AA} = -29.9 \text{ Hz}, {}^2J_{XX} = -15.3 \text{ Hz}, |{}^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 3.7 \text{ Hz} \text{ und } {}^2J_{AX'/A'X} = 105.1 \text{ Hz}$$

Die Werte sind mit denen aus Kapitel 7.3.1 identisch.

Das ³¹P-³¹P{¹H}-COSY-45 Spektrum (Abb. 7-17) zeigt eine Korrelation der Signale bei 66.67 ppm und 49.73 ppm. In Abb. 7-18 ist eine Vergrößerung dieser Signale dargestellt, um ihrer *dd*-Struktur sichtbar zu machen.

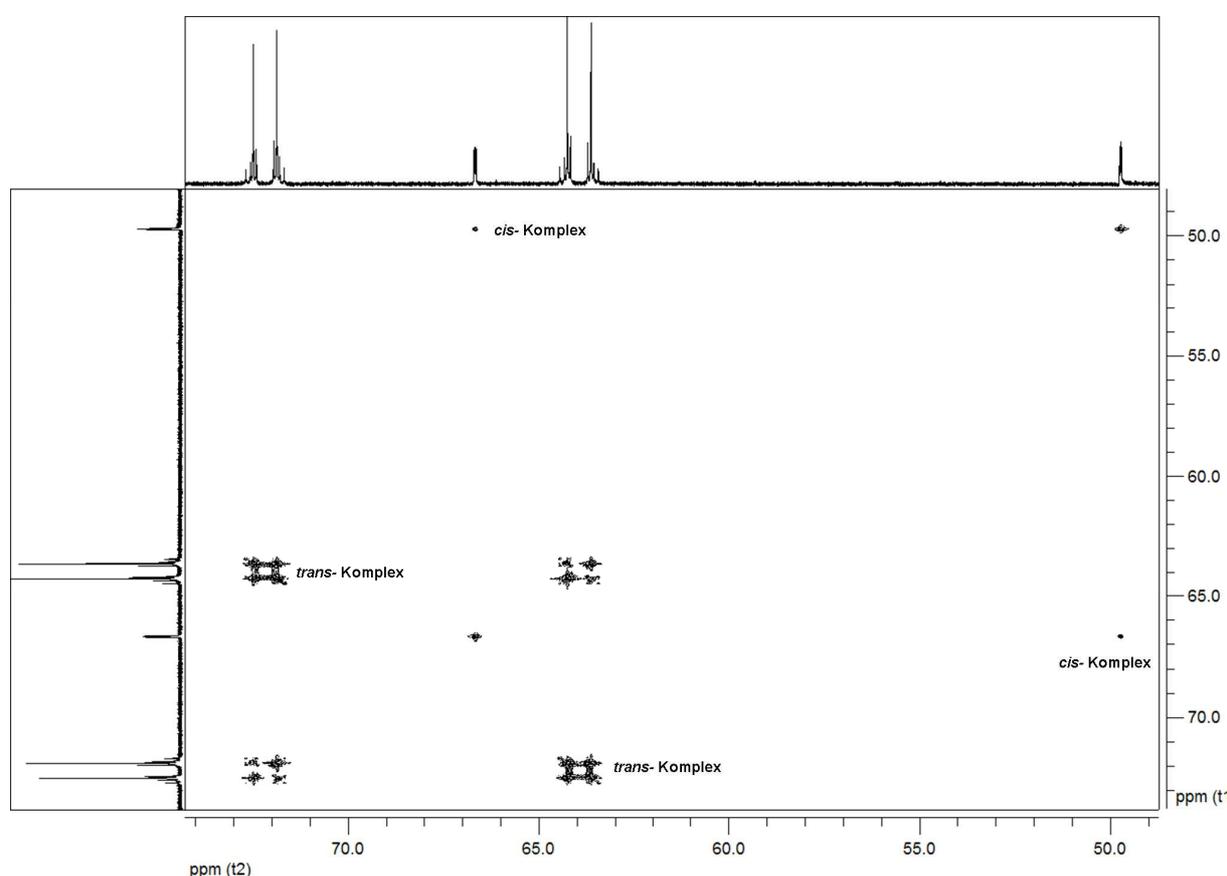


Abb. 7-17 ³¹P-³¹P{¹H}-COSY-45 Spektrum.

Die Einkristallstrukturanalyse (siehe Kapitel 7.8) ergab, dass es sich hierbei um den *cis*-Bis(distickstoff)komplex handelt, mit einer *cis-α*-Koordination des *rac*-Isomers. Bei dieser Koordination sind die beiden terminalen Phosphoratome zueinander *trans*-ständig, eine ²*J*_{trans}-Kopplung ist jedoch in diesem Fall nicht zu beobachten, da beide Phosphoratome äquivalent sind. Die inneren Phosphoratome liegen in einer Ebene

mit den zwei Distickstoff-Liganden. Die inneren Phosphoratome entsprechen dem Signal bei 49.73 ppm. Das Signal bei 66.67 ppm wird von den terminalen Phosphoratomen hervorgerufen. Beide Signale sind im Vergleich zum *trans-meso*-Komplex hochfeldverschoben (14.21 ppm bzw. 5.51 ppm). Die Verschiebungsdifferenz der Signale des *cis*-Komplexes beträgt 16.94 ppm, während die des *trans*-Komplexes nur 8.24 ppm beträgt.

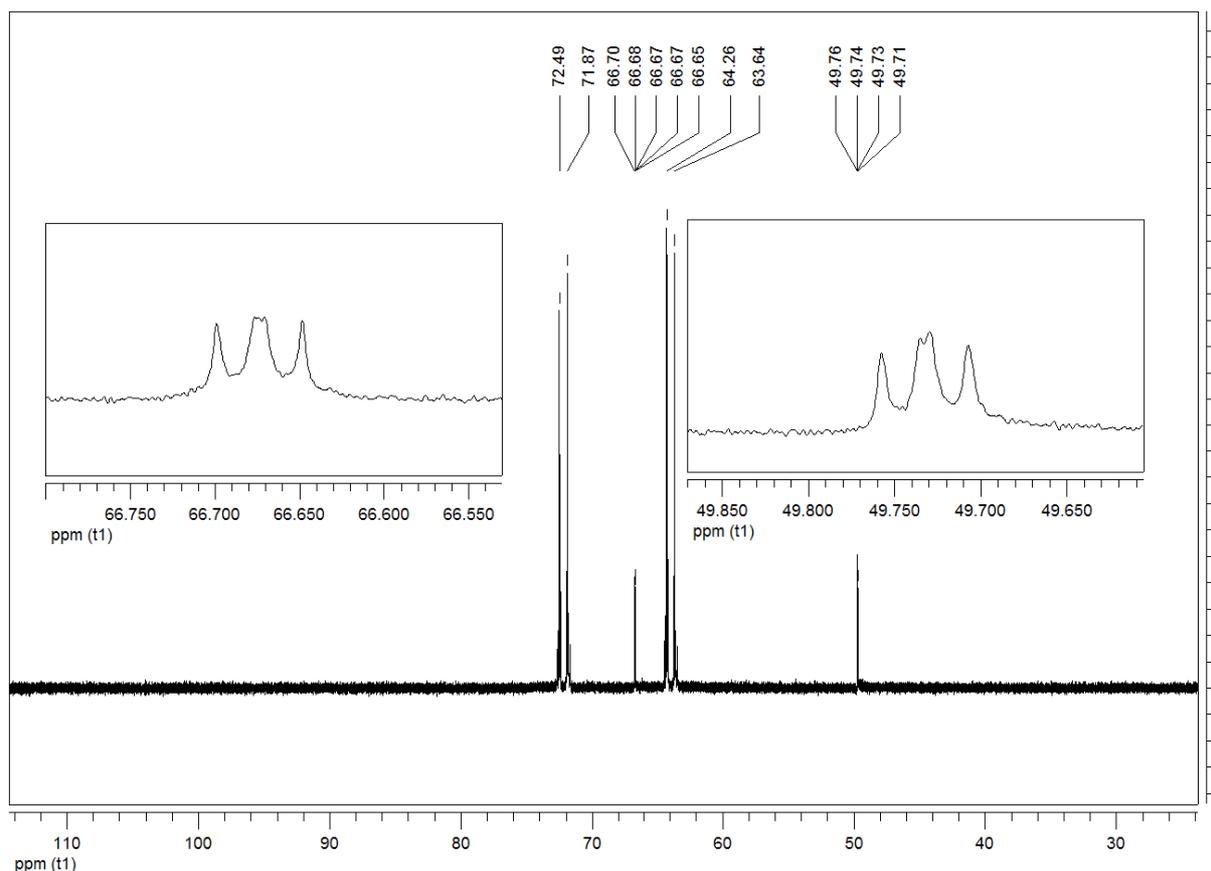


Abb. 7-18 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 bei 300 K von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Zwischen den terminalen Phosphoratomen und den inneren Phosphoratomen resultieren eine $^{2/3}J_{\text{PP-cis}}$ - und eine $^2J_{\text{PP-cis}}$ -Kopplung (4.6 Hz und 3.6 Hz). Eine Kopplung zwischen den terminalen Phosphoratomen kann nicht aus dem Spektrum entnommen werden. Eine Simulation ist in Abb. 7-19 dargestellt. Das Verhältnis von *meso* zu *rac* beträgt 5:1.

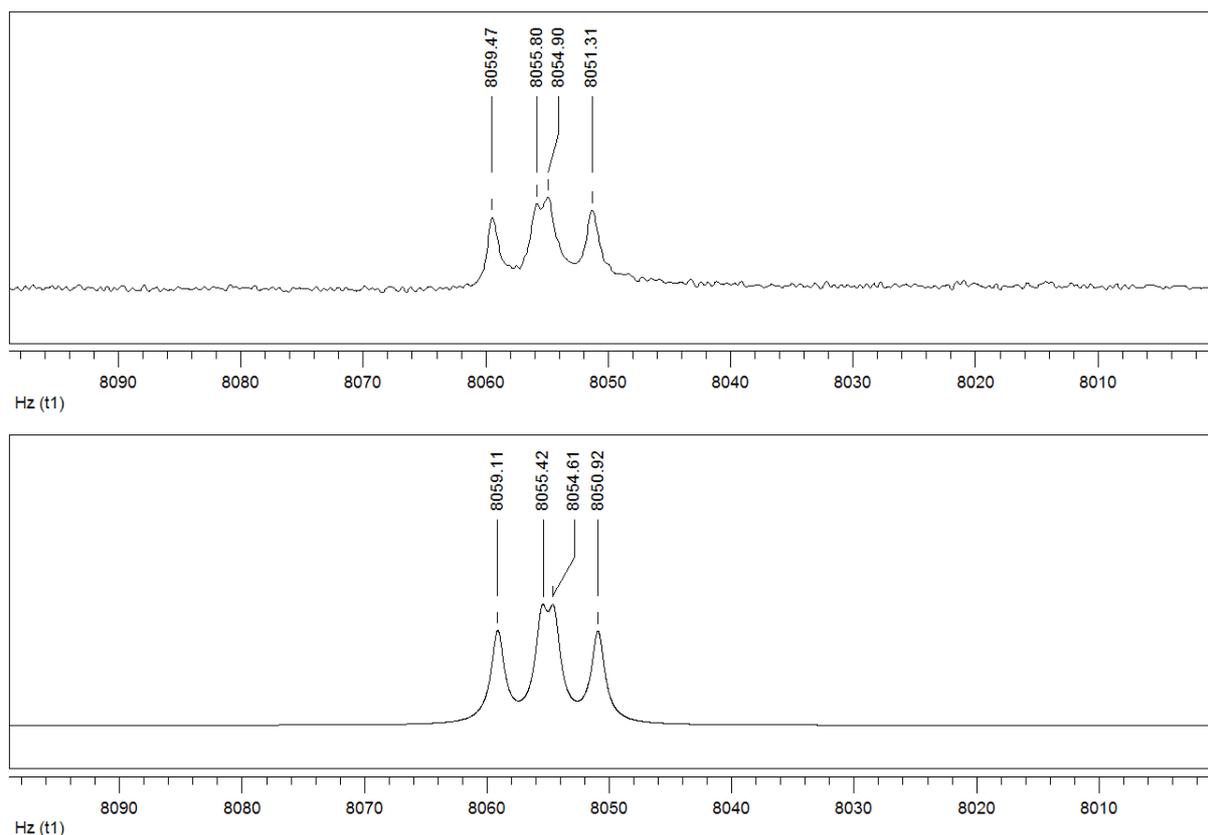


Abb. 7-19 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in Benzol- d_6 bei 300 K von $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ 49.74 ppm gemessen (oben), simuliert (unten).

7.7.2 $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$

7.7.2.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR

In Abb. 7-20 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ gezeigt. Es wird deutlich, dass das Produkt aus zwei Verbindungen besteht (analog zu der Umsetzung mit Mo). Das *trans*-Produkt (oben) zeigt das typische AA'XX'-Kopplungsmuster eines Vierspinsystems. Das Signal bei 56.49 ppm kann den terminalen Phosphoratomen (P_X und $\text{P}_{X'}$) zugeordnet werden. Die inneren Phosphoratome (P_A und $\text{P}_{A'}$) entsprechen dem Signal bei 40.99 ppm. Jedes Halbspektrum besitzt ein ^{183}W -Satelliten, die durch die 1J -Kopplung der Phosphoratome mit dem ^{183}W -Isotop mit 14.28% natürlicher Häufigkeit hervorgerufen werden. Die zwei $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplungen betragen 303 Hz ($\text{P}_{AA'}$) und 322 Hz ($\text{P}_{XX'}$). Beim Komplex $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ wurde für die $^1J_{\text{WP}}$ -Kopplung ein Wert von 322 Hz bestimmt^[136].

7 Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP₄-Liganden

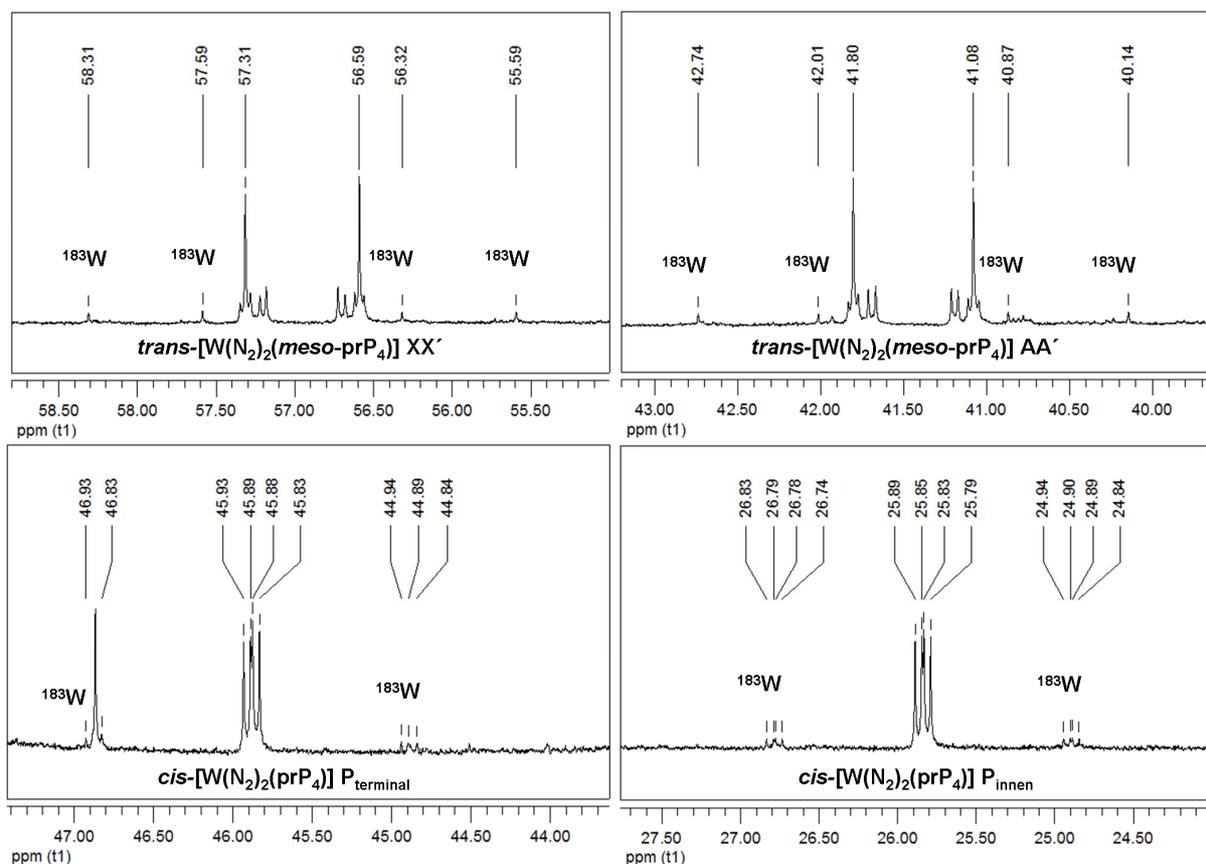


Abb. 7-20 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in thf-*d*₈ bei 300 K von *trans*-[W(N₂)₂(prP₄)] (oben) und *cis*-α-[W(N₂)₂(prP₄)] (unten).

Die Analyse der Halbspektren lieferte die in Tabelle 7-3 aufgeführten Kopplungskonstanten.

	<i>trans</i> -[W(N ₂) ₂ (prP ₄)]	<i>trans</i> -[Mo(N ₂) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]
^{2/4} J _{AA'}	18.3 Hz	-29.9 Hz
² J _{XX'}	-8.4 Hz	-15.3 Hz
² J _{AX'/A'X}	107.2 Hz	105.1 Hz
^{2/3} J _{AX/A'X'}	10.1 Hz	3.7 Hz

Tabelle 7-3 Kopplungskonstanten von [W(N₂)₂(prP₄)].

Die Verschiebungsdifferenzen der AA'- und XX'-Halbspektren betragen beim Mo-Komplex 8.19 ppm und beim W-Komplex 15.5 ppm. Die Signale des Wolfram-Komplexes sind im Vergleich zum Mo-Komplex hochfeldverschoben; die terminalen um 15 ppm; die inneren um 22.74 ppm. Die drei *cis*-Kopplungskonstanten der *trans*-

Mo(0)-/W(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit der *meso*-Form des prP₄-Liganden unterscheiden sich erheblich voneinander. Während die $J_{AA'}$ - und $J_{XX'}$ -Kopplungskonstanten beim Wolfram-Komplex um 11.5 Hz und 6.8 Hz kleiner sind, ist die *trans*-Kopplung um 2 Hz und die $J_{AX/A'X'}$ -Kopplung um 6.4 Hz größer. In Abb. 7-21 ist die Simulation des XX' -Halbspektrums vom Komplex *trans*-[W(N₂)₂(*meso*-prP₄)] dargestellt ($^1J_{PW} = 322$ Hz).

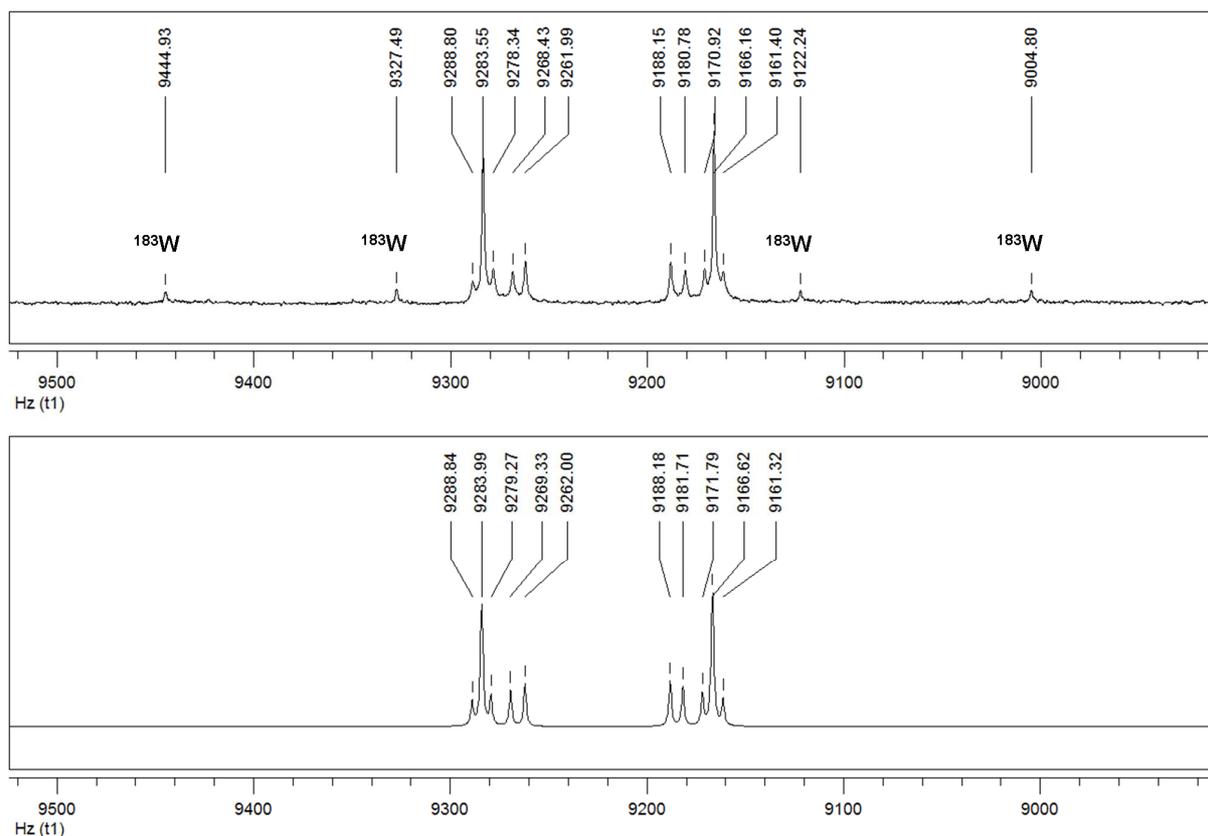


Abb. 7-21 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von *trans*-[W(N₂)₂(*meso*-prP₄)] 56.95 ppm: gemessen (oben) und simuliert (unten)

Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um das entsprechende *cis*-Isomer. Das Verhältnis von *meso* zu *rac* beträgt 2:1. Die Signale des *cis*-Komplexes sind im Vergleich zum Mo-Komplex hochfeldverschoben und liegen bei 45.43 ppm (terminale) und 25.39 ppm (innere). Die Verschiebungen betragen 21 ppm und 24.34 ppm. Die Signale besitzen eine *dd*-Struktur. Die Beträge der $^{2/3}J_{cis}$ - und $^2J_{cis}$ -Kopplungskonstante sind 7.0 Hz und 9.2 Hz. Eine Simulation des Spektrums ist in Abb. 7-22 dargestellt. Die $^1J_{WP}$ -Kopplungen betragen 306 Hz ($P_{AA'}$) und 322 Hz ($P_{XX'}$).

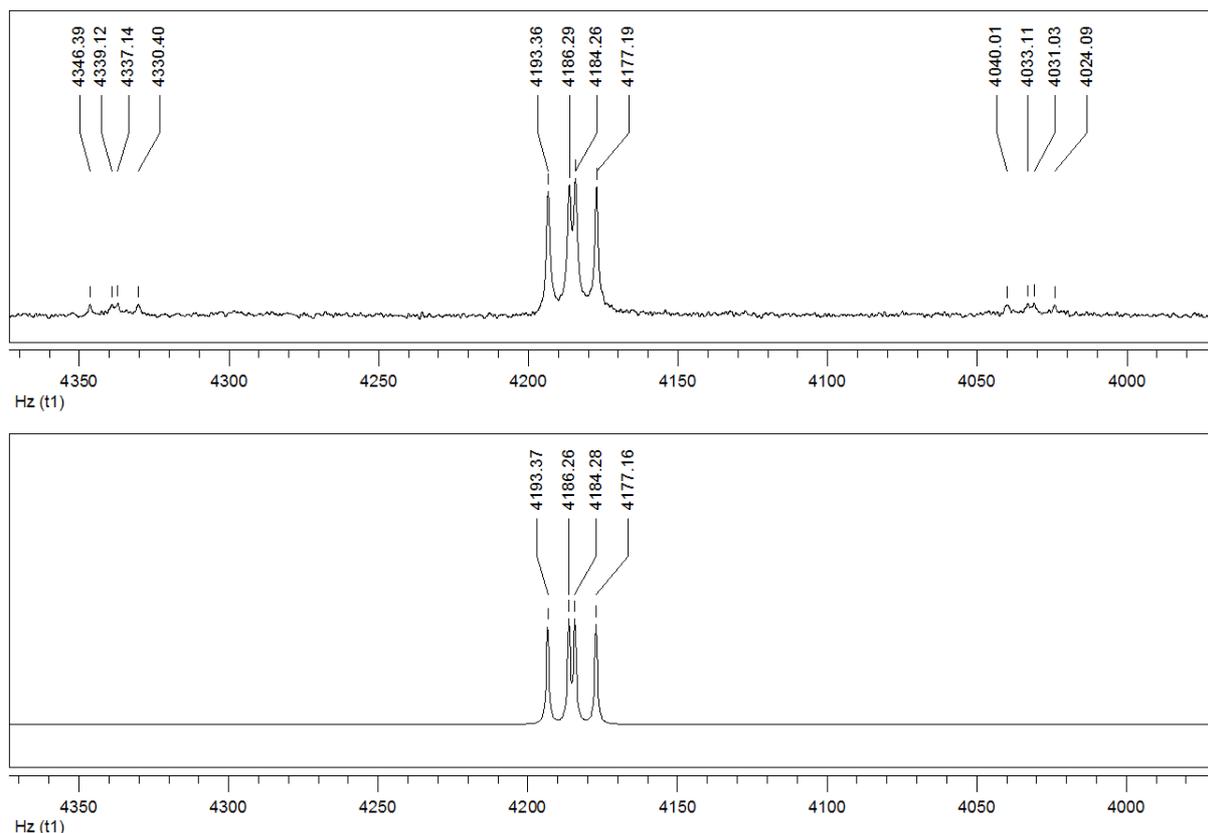


Abb. 7-22 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis*-[W(N₂)₂(*rac*-prP₄)] Halbspektrum bei 25.84 ppm: gemessen (oben) und simuliert (unten).

7.8 Kristallstruktur von *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)]

Einkristalle des Komplexes *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)] konnten aus einer benzolischen Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittel in einer Stickstoffatmosphäre erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplexmolekülen pro Formeleinheit. Bei dem vermessenen Kristall handelte es sich um einen Zwilling der eine pseudo-zweizählige Drehachse als Zwillingselement aufweist. Das β -Kohlenstoffatom der Propylenbrücke ist im Kristall fehlgeordnet. Die beiden Anordnungen sind in Abb. 7-23 und Abb. 7-24 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7-4 zusammengetragen.

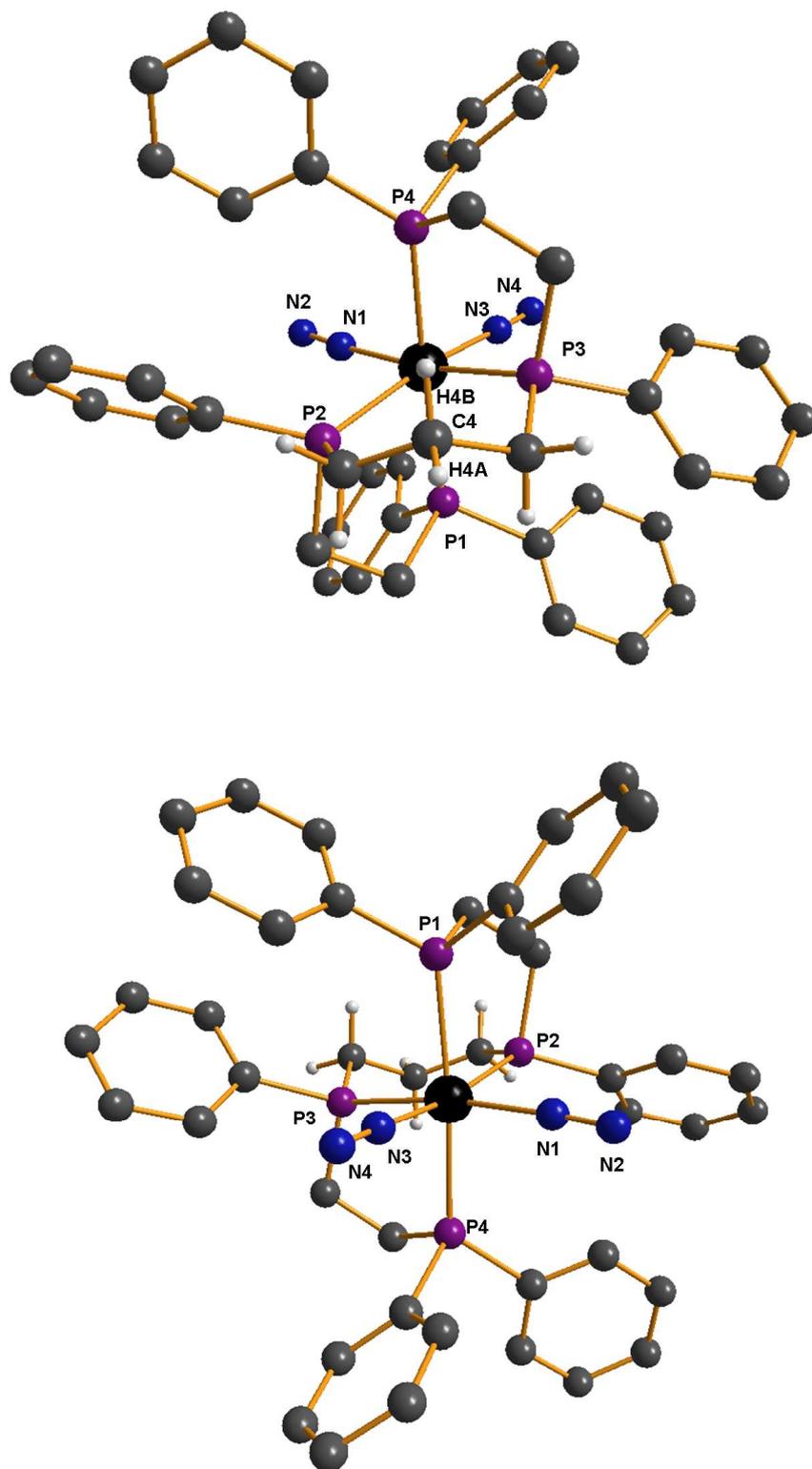


Abb. 7-23 Struktur von *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

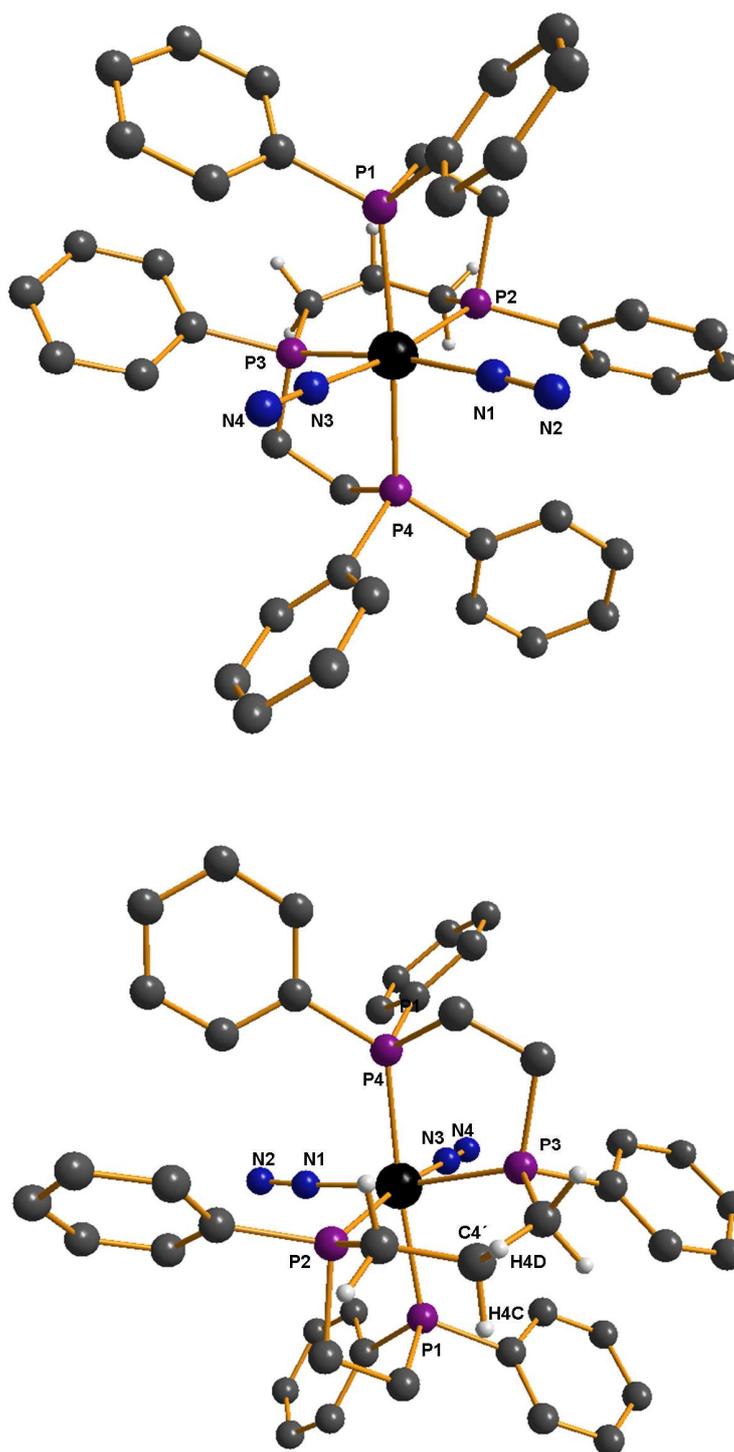


Abb. 7-24 Struktur von *cis-α*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Die beiden N₂-Liganden bilden mit den inneren Phosphoratomen P2 und P3 des prP₄-Liganden die äquatoriale Koordinationsebene des Oktaeders. Der Winkel zwischen dem Molybdän und den Stickstoffatomen N1 und N3 hat einen Wert von 86.21°. Der Mo-N-Abstand beträgt 2.037 Å bzw. 2.050 Å; der N-N-Abstand 1.119 Å bzw. 1.106 Å. Die N-N-Dreifachbindung der koordinierten Distickstoff-moleküle ist gegenüber dem freien N₂-Molekül (N-N= 1.095 Å) leicht aufgeweitet, aber noch intakt. Wie bei allen Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexen sind die N₂-Liganden moderat aktiviert.

Die terminalen Phosphoratome P4 und P1 stehen senkrecht zu der N1-N3-P2-P3 Ebene und sind in *trans*-Position zueinander. Der P4-Mo-P1-Bindungswinkel beträgt 173.65°. Der Bindungswinkel zwischen den terminalen und inneren Phosphoratomen entspricht 79.89° bzw. 80.52°. Für die propylenverb rückten inneren Phosphoratome resultiert ein größerer Winkel von 89.21°. Die Konfiguration der inneren chiralen Phosphoratome beträgt *R,R* bzw. *S,S* (*rac*). Die Phenylsubstituenten von P2 und P3 stehen zueinander in *trans*-Position.

Mo(1)-N(1)	2.037(7)	Mo(1)-P(2)	2.4566(19)
Mo(1)-N(3)	2.050(6)	Mo(1)-P(3)	2.420(2)
N(1)-N(2)	1.119(10)	N(3)-N(4)	1.106(9)
Mo(1)-P(1)	2.469(2)	Mo(1)-P(4)	2.4463(19)
N(1)-Mo(1)-N(3)	86.2(3)	N(1)-Mo(1)-P(3)	172.02(17)
N(1)-Mo(1)-P(1)	94.70(17)	N(1)-Mo(1)-P(4)	91.53(18)
N(1)-Mo(1)-P(2)	92.73(18)	N(3)-Mo(1)-P(1)	91.51(17)
N(3)-Mo(1)-P(2)	171.22(17)	N(3)-Mo(1)-P(4)	90.14(17)
N(3)-Mo(1)-P(3)	93.08(18)	P(2)-Mo(1)-P(3)	89.21(7)
P(2)-Mo(1)-P(1)	79.89(6)	P(2)-Mo(1)-P(4)	98.60(7)
P(3)-Mo(1)-P(1)	93.27(7)	P(3)-Mo(1)-P(4)	80.52(7)
P(4)-Mo(1)-P(1)	173.65(7)		

Tabelle 7-4 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°].

7 Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexe mit dem prP₄-Liganden

Kristall	[Mo(N ₂) ₂ (<i>rac</i> -prP ₄)]
Summenformel	C ₄₃ H ₄₄ MoN ₄ P ₄
Molmasse	836.64
Temperatur (K)	170(2)
Strahlung Mo K α (Å)	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.3 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
a (Å)	9.4885(8)
b (Å)	11.4201(11)
c (Å)	19.3015(17)
α (°)	92.688(11)
β (°)	90.529(10)
γ (°)	112.629(8)
Volumen in (Å ³)	1927.5(3)
hkl Bereich	-11 \leq h \leq 11 -14 \leq k \leq 14 -23 \leq l \leq 23
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.442
Gerät	STOE Image Plate
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.544
F(000)	864
Θ -Bereich der Datensammlung (°)	2.15 - 26.02
Beobachtete Reflexe	14373
Unabhängige Reflexe	7286R(int)=0.0449]
Daten/Parameter	7286 / 2 / 474
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.141
R[$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0725, wR2= 0.1884
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0952, wR2= 0.2007
$\delta F(e. \text{Å}^{-3})$	2.497 / -1.133

Tabelle 7-5 Messprotokoll für *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

7.9 Schwingungsspektroskopische Untersuchung

7.9.1 [Mo(N₂)₂(prP₄)]

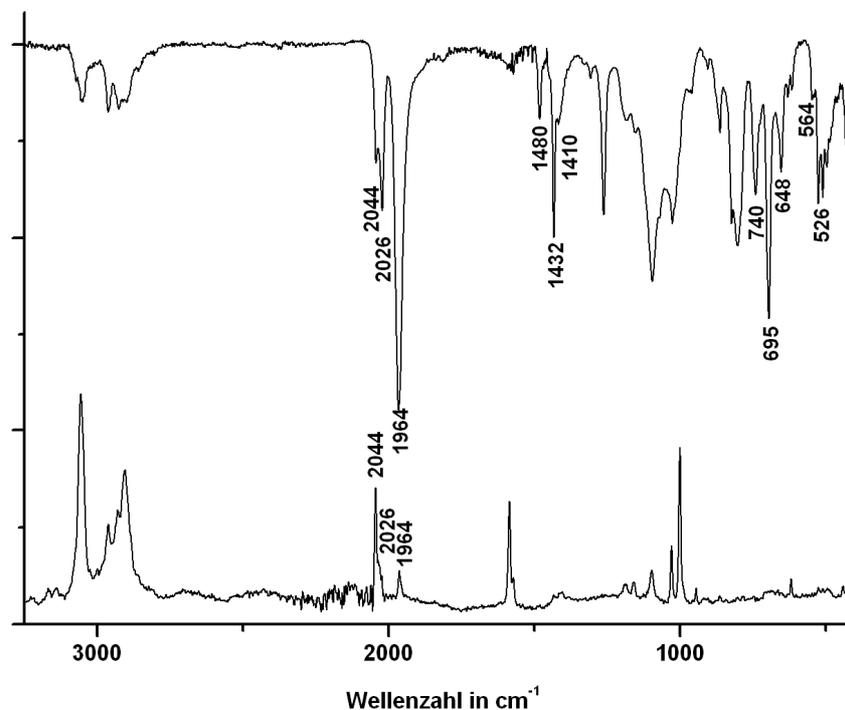


Abb. 7-25 IR- und Raman-Spektrum einer Mischung von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Die IR- und Raman-Spektren der Reaktionsprodukte *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)] sind in Abb. 7-25 dargestellt. Die sehr intensive Bande bei 1964 cm⁻¹ entspricht der antisymmetrischen N-N-Streckschwingung und die weniger intensive Bande bei 2044 cm⁻¹ der symmetrischen N-N-Streckschwingung des *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]. Im Raman-Spektrum sind die Intensitäten der Banden invertiert. Für den Komplex *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)] gilt das Alternativverbot nicht, da der Komplex kein Inversionszentrum besitzt und somit ergeben sich zwei Banden gleicher Intensität im IR- und Raman-Spektrum.

Beim *cis*-Komplex^[137] mit vier Trimethylphosphin-Liganden *cis*-[Mo(N₂)₂(PMe₃)₄] liegen die Banden der N-N-Streckschwingung bei 2020 cm⁻¹ und 1965 cm⁻¹. Die symmetrische N-N-Streckschwingung des Komplexes *cis*- α -[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)] kann der Bande bei 2026 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die antisymmetrische Schwingung wird

durch die Bande des *trans*-Komplexes überlagert. Die Zuordnung der antisymmetrischen Streckschwingung gelang, indem das IR-Spektrum des *trans*-Komplexes (elektrochemische Synthese) vom IR-Spektrum der Mischung subtrahiert wurde. In Abb. 7-26 ist das erhaltene IR-Spektrum dargestellt. Das Spektrum zeigt eine zweite Bande bei 1972 cm^{-1} , die dem *cis*-Komplex zugeordnet werden kann.

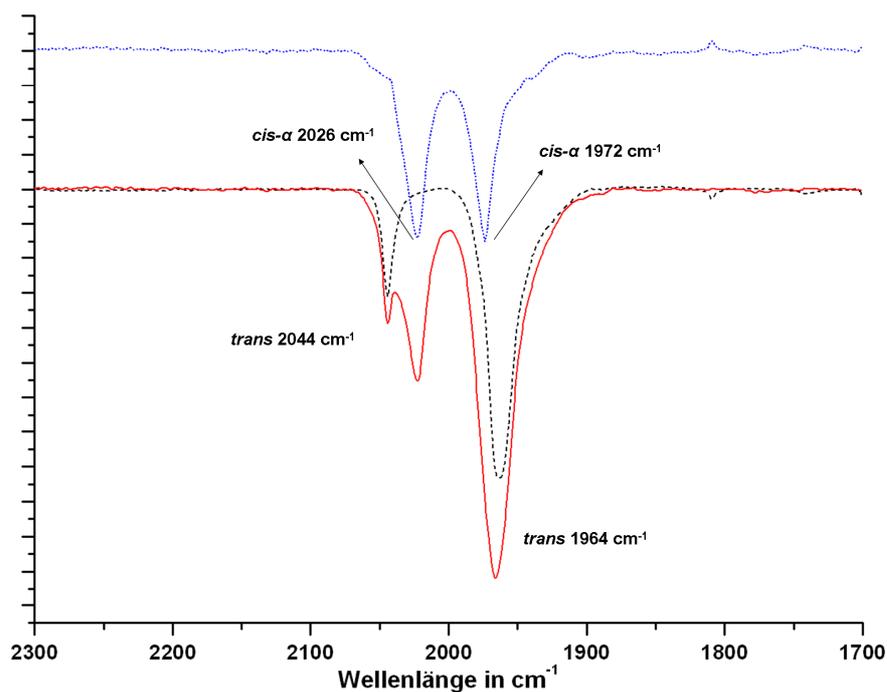


Abb. 7-26 IR-Spektren der Mischung von *cis*- und *trans*-Komplex (rot), *trans*-Komplex (gestrichelt) und *cis*-Komplex (oben).

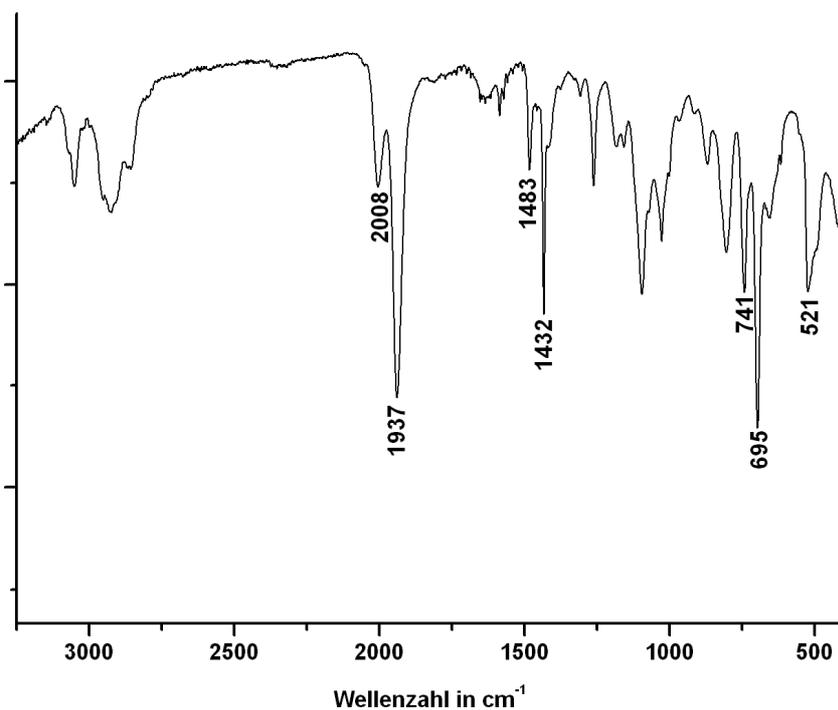
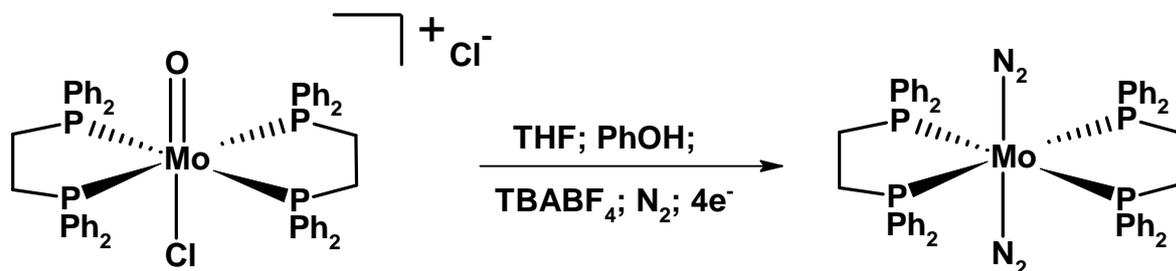
7.9.2 [W(N₂)₂(prP₄)]

Abb. 7-27 IR-Spektrum der Mischung von *trans*-[W(N₂)₂(*meso*-prP₄)] und *cis-α*-[W(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Das Raman-Spektrum des Wolframkomplexes zeigte über den gesamten Wellenlängenbereich eine starke Fluoreszenz, wodurch keine aussagekräftigen Daten erhalten werden konnten. Da das Produktgemisch aus dem *trans*- und *cis*-Komplex (Verhältnis 2:1 nach ³¹P-NMR) besteht, sollten vier oder drei Banden zu beobachten sein. Das IR-Spektrum in Abb. 7-27 zeigt zwei intensive Banden bei 2008 cm⁻¹ und 1937 cm⁻¹. Diese sind im Vergleich zu den Mo(0)-Komplexen zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Da die zwei Banden leicht verbreitert sind, liegen die Banden des *cis*-Komplexes unter denen des *trans*-Komplexes. Für den *cis*-Komplex mit vier Trimethylphosphin-Liganden *cis*-[W(N₂)₂(PMe₃)₄] liegen die zwei Banden für die N-N-Streckschwingungen^[137] bei 2000 cm⁻¹ und 1940 cm⁻¹ (in Nujol mull). Die symmetrische bzw. die antisymmetrische N-N-Streckschwingung von [W(N₂)₂(dppe)₂] liegt bei 2005 cm⁻¹ bzw. 1943 cm⁻¹.

7.10 Synthesen

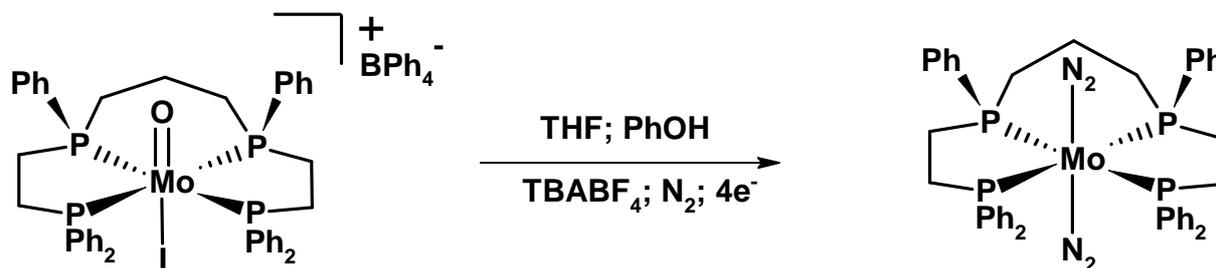
7.10.1 Synthese von *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂]

In 15 mL Tetrahydrofuran wurden 980 mg (1.00 mmol) [Mo(O)Cl(dppe)₂]Cl und 94 mg (10.0 mmol) Phenol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Spritze in eine Bulk-Elektrolysezelle (Siehe 9.1) überführt. Die Zelle wurde zuvor mit 35 mL Leitelektrolyt (0.2 M THF/TBABF₄-Lösung) befüllt. Durch die Lösung wurde unter Rühren ein konstanter Stickstoffstrom geleitet und es wurde bei einer konstanten Spannung von -2.1 V 15 h reduziert. Im Anschluss wurde die Lösung mit einer Kanüle in einen Schlenkcolben überführt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingeeengt, mit 20 mL Ethanol überschichtet und über Nacht stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 963.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{Mo}_1\text{N}_4$$

Elementaranalyse ber.: C: 66.0 %, H: 5.3 %, N: 5.8 %,
gef.: C: 68.2 %, H: 6.2 %, N: 5.4 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 66.01 (s, 4P).

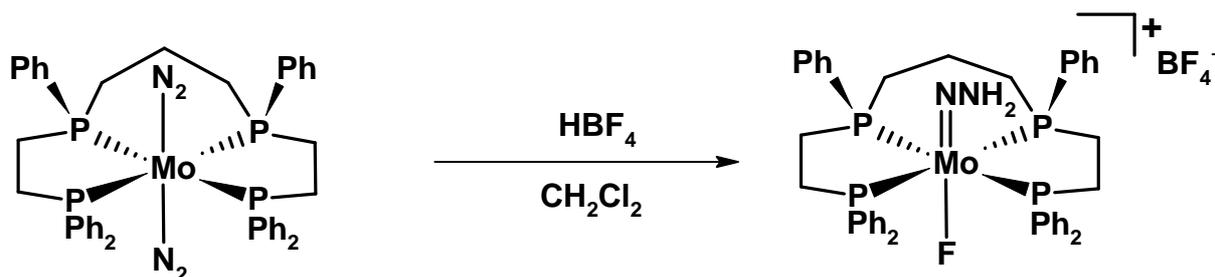
7.10.2 Synthese von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]

In 15 mL Tetrahydrofuran wurden 700 mg (0.56 mmol) [Mo(O)I(*meso*-prP₄)]BPh₄ und 94 mg (10.0 mmol) Phenol gelöst. Die Lösung wurde in eine Bulk-Elektrolysezelle (Siehe 9.1) überführt. Die Zelle wurde zuvor mit 35 mL Leitelektrolyt (0.2 M THF/TBABF₄-Lösung) befüllt. Durch die Lösung wurde unter Rühren ein konstanter Stickstoffstrom geleitet und es wurde bei einer konstanten Spannung von -2.1 V 15 h reduziert. Im Anschluss wurde die Lösung mit einer Kanüle in einen Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf 5 mL eingengt, mit 20 mL Ethanol überschichtet und über Nacht stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 836.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Mo}_1\text{N}_4$$

Elementaranalyse ber.: C: 61.7 %, H: 5.3 %, N: 6.6 %,
gef.: C: 64.1 %, H: 5.7 %, N: 4.7 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 71.92 (AA', 2P), 63.73 (XX', 2P, ^{2/4}J_{AA'} = -29.3 Hz, |^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 3.8 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 105.1 Hz, ²J_{XX'} = -13.4 Hz, 2P).

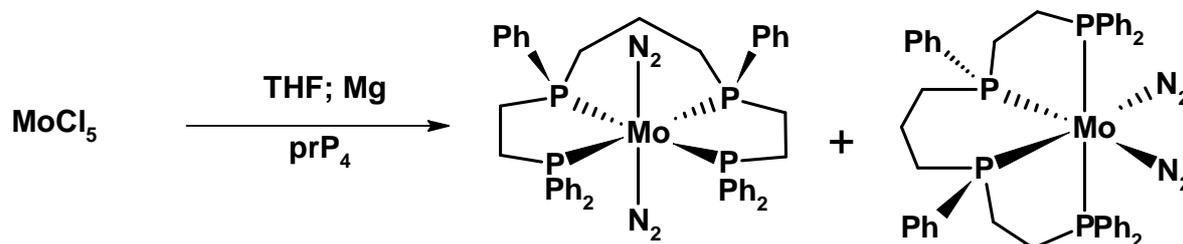
7.10.3 Synthese von *trans*-[Mo(NNH₂)F(*meso*-prP₄)]BF₄

Zu einer Lösung aus 400 mg (0.48 mmol) [Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)] in 10 mL Dichlormethan wurden bei 0 °C 0.25 mL HBF₄·Et₂O zugegeben. Der Ansatz wurde 30 min gerührt, langsam auf RT erwärmt und mit 20 mL *n*-Hexan überschichtet. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit 30 mL Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 916.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Mo}_1\text{N}_2\text{BF}_5$$

Elementaranalyse ber.: C: 56.3 %, H: 5.0 %, N: 3.0 %,
gef.: C: 56.3 %, H: 5.1 %, N: 2.3 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 46.70 (AA', 2P, ²J_{PF} = -22 Hz), 41.06 (XX', 2P, ^{2/4}J_{AA'} = -27 Hz, ^{2/3}J_{AX/A'X'} = 4.6 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 188 Hz, ²J_{XX'} = -16.5 Hz, ²J_{PF} = -37 Hz).}}}}}

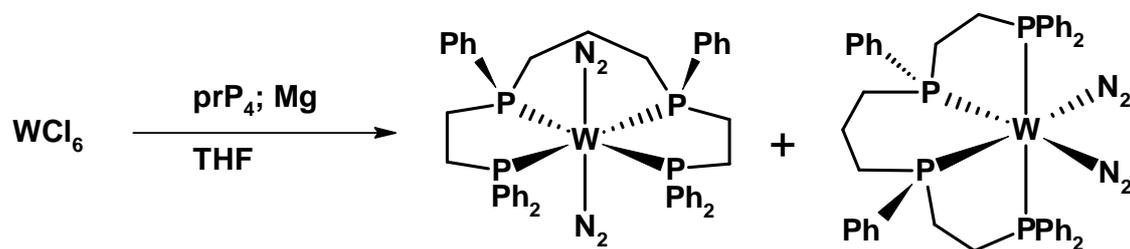
7.10.4 Synthese von *trans*-[Mo(N₂)₂(*meso*-prP₄)]/*cis*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)]

Über eine Glasbrücke wurden langsam 170 mg (0.51 mmol) MoCl₅ zu einem Gemisch aus 318 mg (12.5 mmol) Magnesiumspänen und 384 mg (0.51 mmol) prP₄ in 20 mL Tetrahydrofuran gegeben. Der Ansatz wurde 24 h bei RT gerührt. Die Magnesiumspäne wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde bis auf wenige Milliliter eingeeengt, mit *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei -42 °C stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 10 mL *n*-Hexan und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 836.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Mo}_1\text{N}_4$$

Elementaranalyse ber.: C: 61.7 %, H: 5.3 %, N: 6.6 %,
gef.: C: 61.2 %, H: 6.4 %, N: 5.3 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, Benzol-*d*₆, 300 K): *meso*: 71.92 (AA', 2P), 63.73 (XX', 2P),
^{2/4}J_{AA'} = -29.3 Hz, |^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 3.8 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 105.1 Hz, ²J_{XX'} = -13.4 Hz), *rac*: 66.67
(dd, 2P, J_{PP} = 4.6 Hz, J_{PP} = 3.6 Hz), 63.73 (dd, 2P, dd, 2P, J_{PP} = 4.6 Hz, J_{PP} = 3.6 Hz).

7.10.5 Synthese von *trans*-[W(N₂)₂(*meso*-prP₄)]/*cis*-[W(N₂)₂(*rac*-prP₄)]

Über eine Glasbrücke wurden langsam 221 mg (1.16 mmol) Wolfram(VI)hexachlorid zu einem Gemisch aus 303 mg (12.5 mmol) Magnesiumspänen und 794 mg (1.16 mmol) prP₄ in 20 mL Tetrahydrofuran gegeben. Der Ansatz wurde 24 h bei RT gerührt. Die Magnesiumspäne wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde bis auf wenige Milliliter eingeeengt, mit *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei -42 °C stehen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 10 mL *n*-Hexan und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 924.58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{W}_1\text{N}_4$$

Elementaranalyse ber.: C: 55.8 %, H: 4.7 %, N: 6.0 %,
gef.: C: 58.2 %, H: 5.4 %, N: 4.5 %.

³¹P{¹H}-NMR (δ, THF-*d*₈, 300 K): *meso*: 40.99 (AA', 2P, ¹J_{PW} = 303 Hz), 56.49 (XX', 2P, ¹J_{PW} = 322 Hz, |^{2/4}J_{AA'}| = -18.3 Hz, |^{2/3}J_{AX/A'X'}| = 10.1 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 107.2 Hz, ²J_{XX'} = -8.4 Hz), *rac*: 45.43 (dd, 2P, ¹J_{PW} = 322 Hz, J_{PP} = -7.0 Hz, J_{PP} = -9.2 Hz), 24.34 (dd, 2P, ¹J_{PW} = 306 Hz, J_{PP} = -7.0 Hz, J_{PP} = -9.2 Hz).

8 P4-Liganden mit terminalen PH-Gruppen

8.1 Synthese der zyklischen P₄-Liganden

Eine Koordination von zwei mppe-Liganden an den Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ konnte nicht erreicht werden. Eine Umsetzung mit den tetradentaten Liganden prP_4 und tet-1 lieferte dagegen die gewünschten Mo-(IV)-Oxo-Komplexe mit einer P₄-Koordination. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde versucht im ersten Schritt einen zyklischen P₄-Liganden darzustellen und diesen im zweiten Schritt an die Metallvorstufe zu koordinieren.

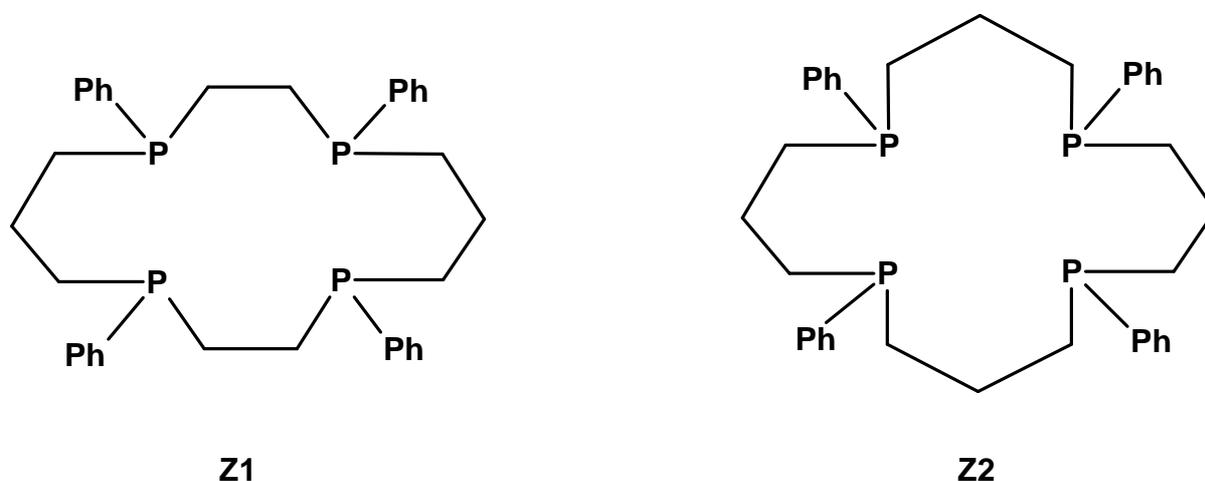


Abb. 8-1 Zyklische Liganden Z1 und Z2.

Als Liganden sollten die in Abb. 8-1 dargestellten Zyklen Z1 und Z2 synthetisiert werden. Der Ligand Z1 stellt ein 14-gliedriges Ringsystem dar, bei dem die vier Phosphoratome jeweils über zwei Propylen- und zwei Ethylenbrücken verknüpft sind. Bei Z2 handelt es sich um ein 16-gliedriges Ringsystem, bei dem die Phosphoratome über vier Propylenbrücken verbunden sind. Das gewählte Syntheseverfahren von Z1 und Z2 ist in Abb. 8-2 aufgeführt und entspricht der von Kyba vorgestellten templatfreien Darstellung von P₄-Ringsystemen. Das Grundgerüst der Liganden Z1 und Z2 leitet sich von den Diphosphinen dppe und dppp ab. Daher wurden im ersten Syntheseschritt die Liganden dppe und dppp mit Lithium umgesetzt und die entsprechenden Dilithium-Phosphide generiert. Die isolierten Dilithium-Phosphide wurden im zweiten Schritt mit dem Dihalogenan 1-Brom-3-chlorpropan zu den Dialkylphosphinen Z1Cl und Z2Cl (Bis((3-chloropropyl)phenylphosphino)ethan bzw.

propan) alkyliert. Die Alkylierung erfolgt, indem 20 Äquivalente 1-Brom-3-chlorpropan in THF vorgelegt und das Dilithium-Phosphid gelöst in THF langsam zugegeben wurden. Der große Überschuss des Halogenalkans wurde gewählt, um eine zweifache Alkylierung (Verbrückung) durch ein Halogenalkan zu verhindern. Zudem wurde das gemischte Halogenalkan eingesetzt, da Brom eine bessere Abgangsgruppe ist und somit die erste Alkylierung bevorzugt wird.

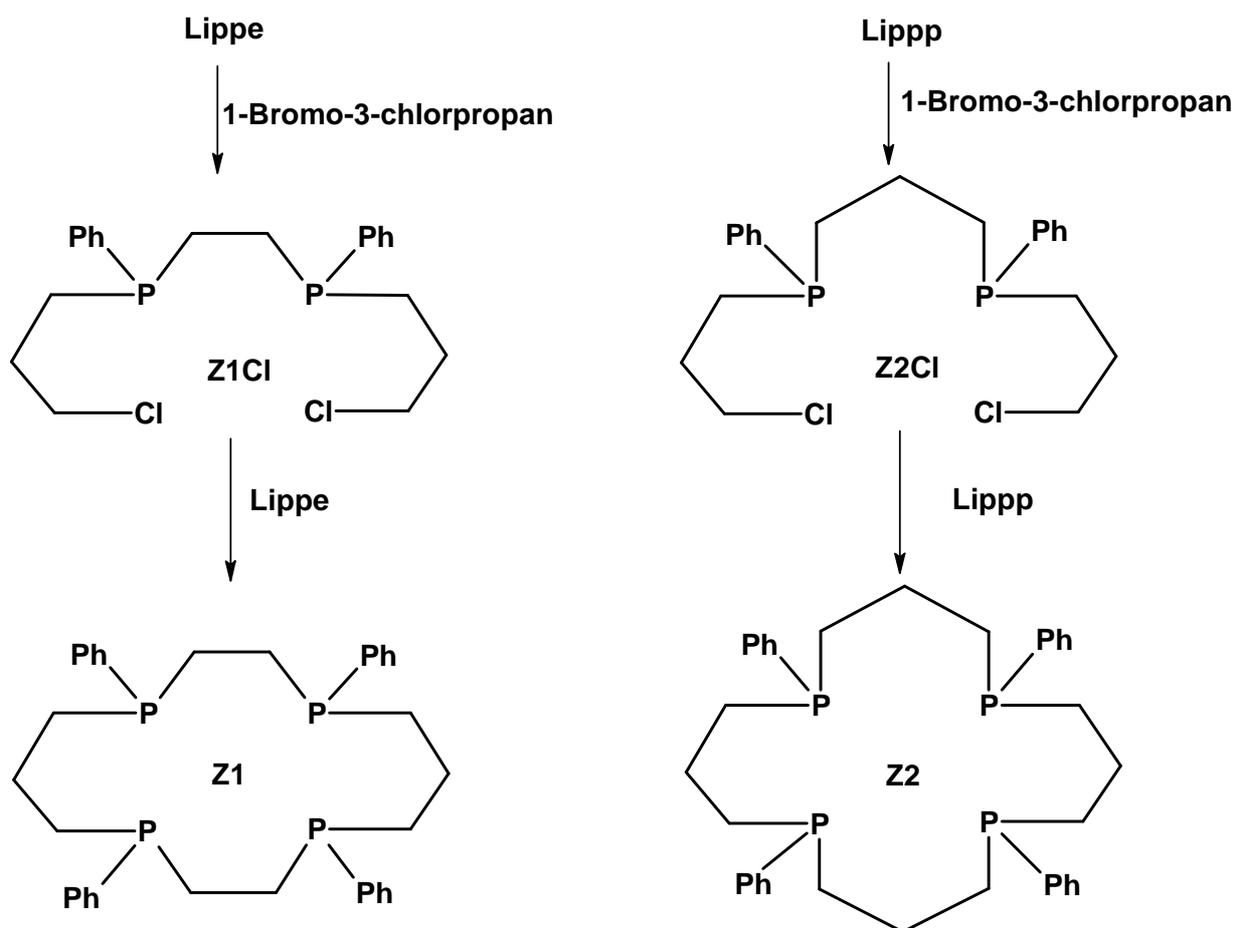


Abb. 8-2 Synthesepfad der Liganden Z1 und Z2.

Das überschüssige 1-Brom-3-chlorpropan wurde durch Trocknung im Vakuum vom Rohprodukt entfernt. Die alkylierten Diphosphine wurden als farblose Öle erhalten und mit Hilfe der ^1H - ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Diphosphine Z1Cl und Z2Cl sind in Abb. 8-3 gegenübergestellt.

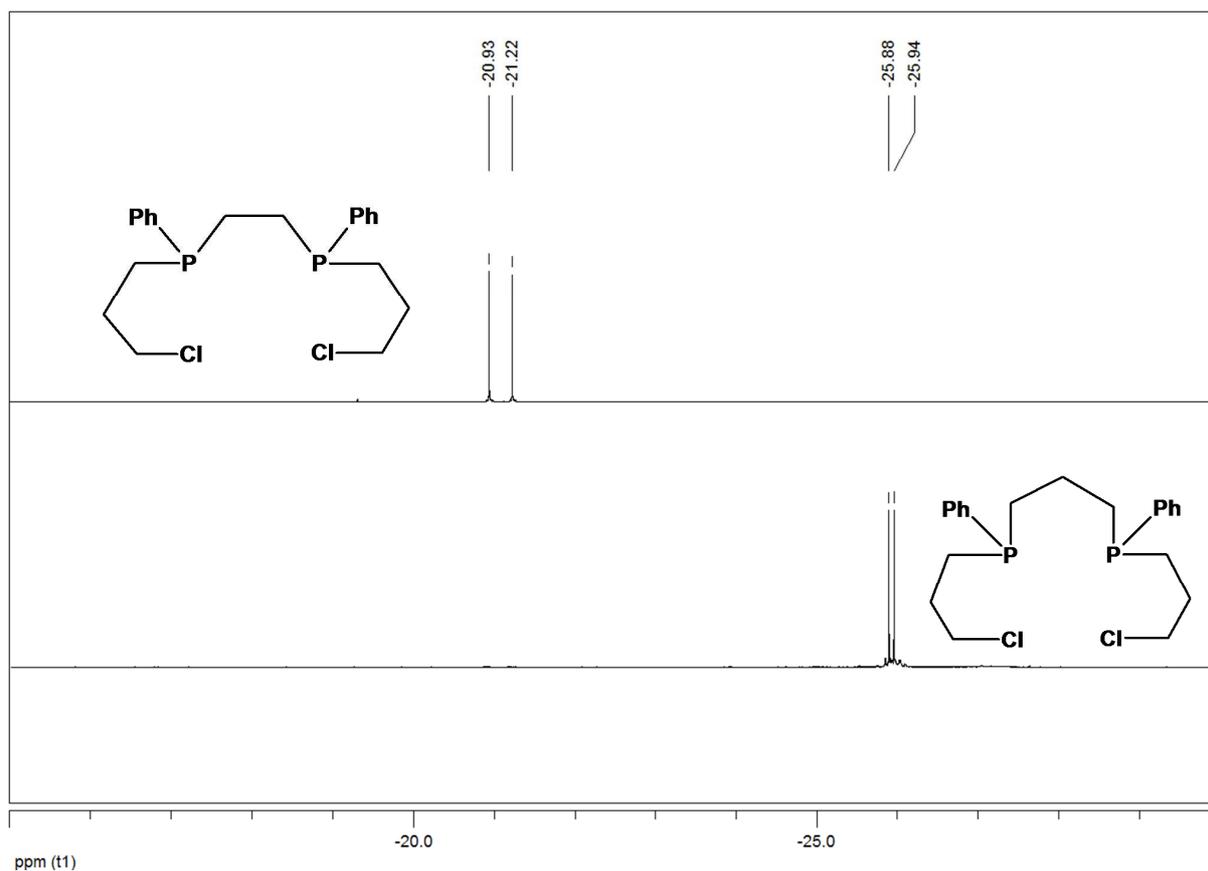


Abb. 8-3 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von Bis((3-chloropropyl)phenylphosphino)ethan/propan.

Für die Diphosphine Z1Cl und Z2Cl resultieren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum jeweils zwei Signale im Verhältnis 1:1, die dem *meso*-(*RS*)- und dem *rac*-(*RR,SS*)-Diastereomeren entsprechen (Abb. 8-3). Die Signale von Z1Cl liegen bei -20.93 ppm und -21.22 ppm und sind im Vergleich zum Liganden Z2Cl, dessen Signale bei -25.88 ppm und -25.94 ppm liegen, tieffeldverschoben. Die Differenz der chemischen der beiden Diastereomeren beträgt beim Z1Cl 0.29 ppm und beim Z2Cl 0.12 ppm, somit liegen die propylenverbrückten Diastereomere dichter zusammen als die entsprechenden ethylenverbrückten Diphosphine. Der Grund hierfür liegt in der Länge der verbrückenden Alkylkette. Mit anwachsender Kettenlänge nimmt die Verschiebung der Isomere ab. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren kann bestätigt werden, dass es sich bei den erhaltenen Diphosphinen um die Chlor-Phosphine handelt. Das Signal des terminalen Kohlenstoffatoms (CH_2Cl) bei 45.96 ppm für Z1Cl und bei 45.93 ppm Z2Cl wird durch die $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplung aufgespalten und ist im Vergleich zum Edukt leicht tieffeldschoben (42.64 ppm). Im zweiten Reaktionsschritt des in Abb. 8-2 dargestellten Syntheseverfahrens erfolgt eine weitere Alkylierung.

Hierzu wurden die Diphosphine Z1Cl und Z2Cl mit einem Äquivalent Lippe bzw. Lipp umgesetzt. Hierbei dienen Z1Cl und Z2Cl als Alkylierungsmittel, an das die entsprechenden Dilithium-Phosphide als Nucleophil angreifen. Um eine Bildung von Polymeren zu verhindern, wurde die Umsetzung unter Hochverdünnung durchgeführt. Hierzu wurden 5 mmol Z1Cl/Z2Cl und 5 mmol Lippe/Lipp jeweils in 150 mL THF gelöst und simultan über einen Zeitraum von 10 h zu 150 mL THF gegeben. Bei beiden Synthesen wurden jeweils farblose Öle erhalten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des erhaltenen Öls aus der Umsetzung von Z1Cl mit Lippe zeigte, dass es sich um ein Produktgemisch handelt, welches zu großen Mengen aus dem hydrolysierten Lippe (mppe) und dem Edukt Z1Cl besteht. Des Weiteren resultieren mehrere Multipletts im Bereich zwischen -19.50 ppm und -30 ppm. Eine wiederholte Reaktion mit längerer Reaktionszeit lieferte nicht das gewünschte Produkt.

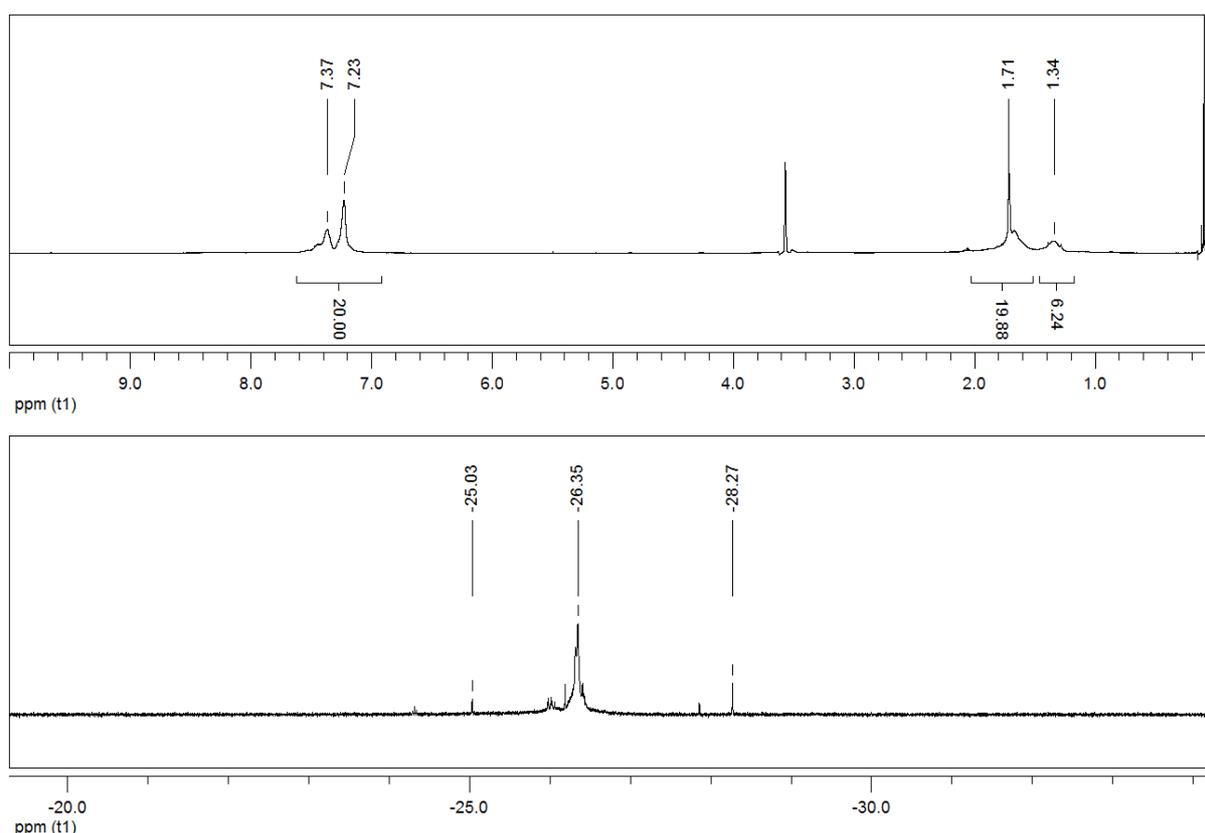


Abb. 8-4 ^1H - (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) NMR-Spektrum von der Umsetzung von Z2Cl mit Lipp.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und das ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen Öls aus der Umsetzung von Z2Cl mit Lipp sind in Abb. 8-4 dargestellt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein stark verbreitertes Signal bei -26.35 ppm zu sehen, welches im Vergleich zum Edukt leicht

verschoben ist. Weitere Signale liegen bei -25.03 ppm und -28.27 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht aus zwei breiten Signalen im aromatischen Bereich und zwei sehr breiten Signalen bei 1.37 ppm und 1.34 ppm. Eine Integration der Signalfächen liefert nicht das erwartete Integralverhältnis. Bei dem isolierten Öl handelt es sich demnach um ein Polymerisationsprodukt. Die Ergebnisse der C-H-Analyse zeigten ebenfalls keine Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Eine Wiederholung der Reaktion mit veränderten Reaktionsparametern lieferte nicht den gewünschten zyklischen P4-Liganden.

8.2 Synthese von P4-Liganden mit zwei terminalen PH-Gruppen

Da die templatfreie Synthese der zyklischen P4-Liganden nicht zu den gewünschten Produkten führte, wurde eine Synthesestrategie erarbeitet, bei der ein offenkettiger P4-Ligand mit zwei terminalen PH-Gruppen synthetisiert wurde und dieser im Anschluss an den Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex koordiniert wurde. Auf diese Weise sollte eine Methode erarbeitet werden, die beiden terminalen Phosphinarme templatvermittelt über eine Alkylierungsreaktion zu verknüpfen. Es wurden die in Abb. 8-5 aufgeführten Liganden etP_4H_2 und prP_4H_2 dargestellt. Der Ligand etP_4H_2 entspricht einem 11-gliedrigem und der prP_4H_2 -Ligand einem 12-gliedrigem P4-Liganden. Die Synthesestrategie ist in Abb. 8-6 dargestellt. Das Grundgerüst des Liganden etP_4H_2 entspricht dem Liganden Z1Cl. Die zwei terminalen Phosphin-arme wurden durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten des einfach lithiierten mono-Phosphins Lithium-Phenylphosphid (LiHPPH_2) eingeführt.

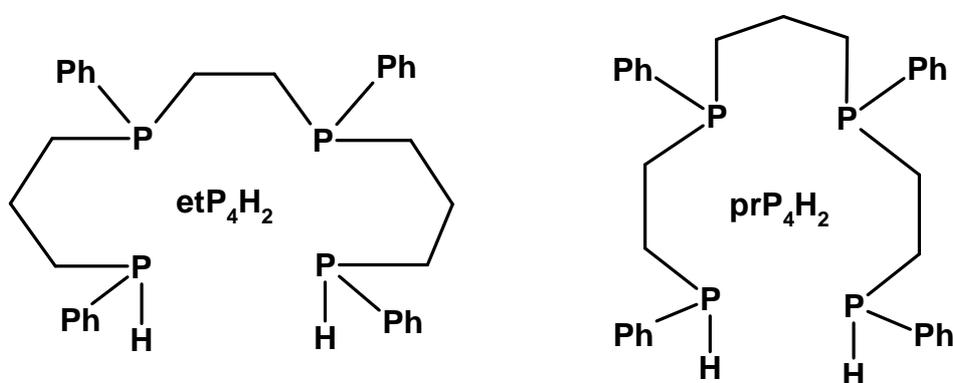


Abb. 8-5 Funktionalisierte P4-Liganden.

Das Grundgerüst des Liganden prP_4H_2 ist der Ligand prP_4 , bei dem die terminalen Phosphine statt einer PPh_2 -Gruppe eine PPh -Gruppe besitzen.

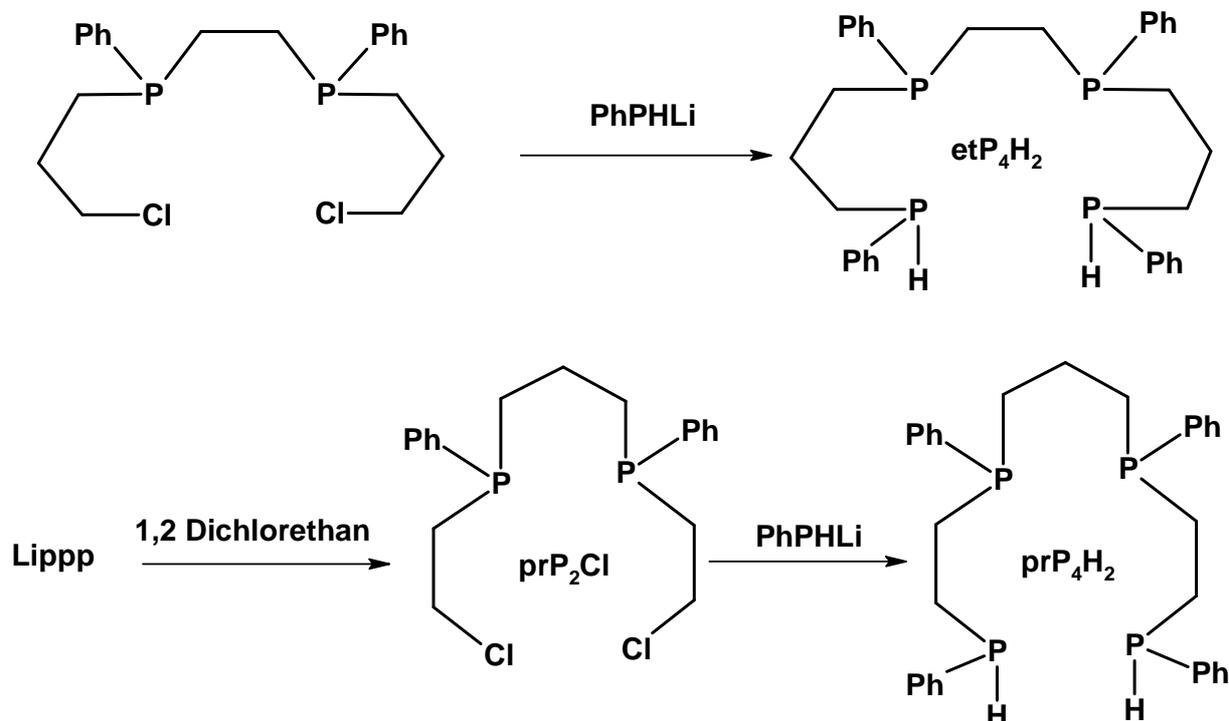


Abb. 8-6 Synthesestrategie für die Darstellung von prP_4H_2 und etP_4H_2 .

Als Ausgangsverbindung diente der Ligand dppp , welcher mit Lithium zum Dilithium-Phosphid Lipp umgesetzt wurde. Im zweiten Schritt wurde das Phosphid Lipp durch die Umsetzung mit 1,2-Dichlorethan alkyliert. Um eine Verbrückung des Phosphids durch ein Molekül 1,2-Dichlorethan zu verhindern, wurde dass 1,2-Dichlorethan im 20-fachen Überschuss in THF vorgelegt und das Phosphid gelöst in THF langsam zugetropft (analog zur Synthese von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Das überschüssige Halogenalkan wurde durch Trocknung im Vakuum entfernt. Das Bis((2-chloroethyl)phenylphosphino)propan (prP_2Cl) wurde als farbloses Öl erhalten. Die Charakterisierung der Vorstufe prP_2Cl erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abb. 8-7 dargestellt. Die Signale bei -28.32 ppm und -28.39 ppm entsprechen dem 1:1 Produktgemisch, welches sich aus dem *meso*-(*RS*)- und dem *rac*-(*RR,SS*)- Diastereomer zusammensetzt.

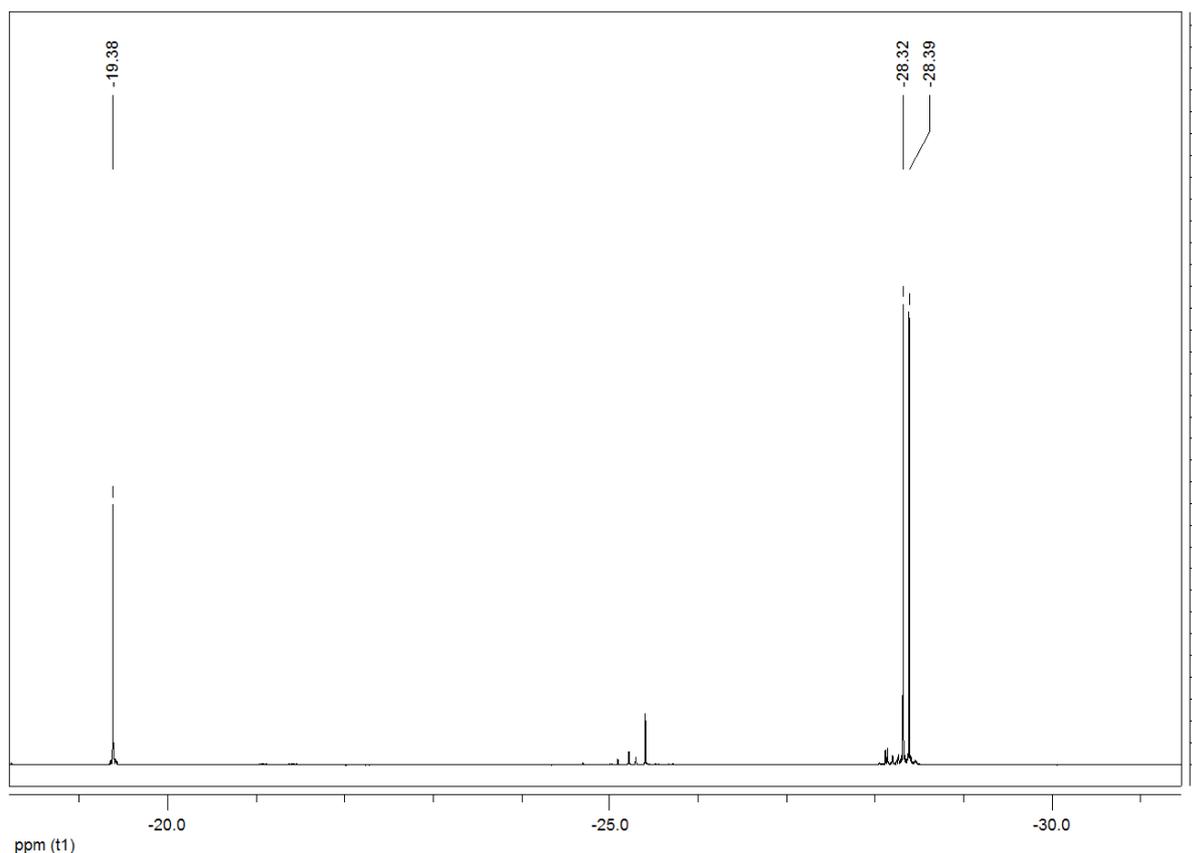
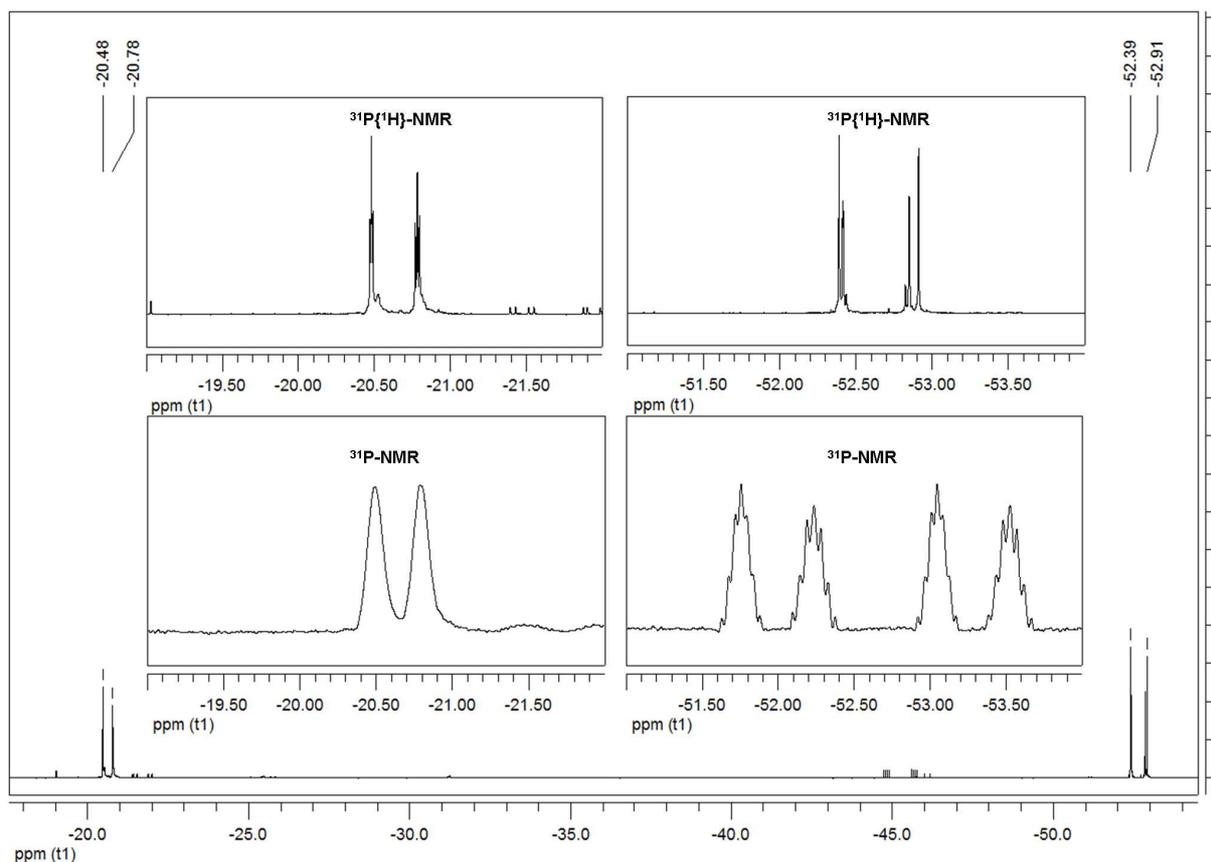


Abb. 8-7 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von prP_2Cl .

Das Singulett bei -19.38 ppm entspricht dem tertiären Phosphin $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Die Bildung des Chlorphosphins ist auf Verunreinigungen des eingesetzten Lippps durch Lithium-Diphenylphosphin zurückzuführen, welches mit dem 1,2-Dichlorethan reagiert.

Im zweiten Syntheseschritt wurden die alkylierten Diphosphine Z_2Cl und prP_2Cl jeweils in THF vorgelegt und mit zwei Äquivalenten Lithium-Phenylphosphid (LiHPPH_2) umgesetzt, welches langsam zugegeben wurde. Die Darstellung des Lithium-Phenylphosphids erfolgte durch die Umsetzung von Phenylphosphin mit $n\text{-BuLi}$ in THF bei einer Reaktionstemperatur von -40°C , um die Bildung des zweifach lithiierten Phosphids zu minimieren.

Die P4-Liganden prP_4H_2 (1,4,8,11,-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) und etP_4H_2 (1,5,8,12,-Tetraphenyl-1,5,8,12-tetraphosphadodecan) wurden als farblose Öle erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die ^1H -gekoppelten und entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Liganden sind in Abb. 8-8 und Abb. 8-9 dargestellt.

Abb. 8-8 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von etP_4H_2 .

Für die vier chiralen Phosphoratome des Liganden etP_4H_2 resultieren im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signalgruppen, die den inneren und den terminalen Phosphoratomen entsprechen. Die Signale bei -20.48 ppm und -20.78 ppm können den inneren, ethylenverbrückten Phosphoratomen zugeordnet werden. Die terminalen Phosphoratome sind dagegen hochfeldverschoben und können den Signalen bei -52.39 ppm und -52.91 ppm zugeordnet werden. Beim analogen Diphosphin 1,3-Bis(Phenylphosphino)propan mit zwei PH-Gruppen ergeben die Phosphoratome jeweils ein Singulett bei -51.9 ppm und -52 ppm. Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Signale der terminalen Phosphoratome zusätzliche Kopplungen. Die größte dieser Kopplungen ist die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung, für die ein Wert von 209 Hz bestimmt wurde. Im ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum liegt das Dublett der zwei PH-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 4.09 ppm ($^1J_{\text{PH}} = 209$ Hz). Die Alkylprotonen ergeben mehrere Multipletts im Bereich zwischen 1.40 ppm und 2.00 ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und das ^{31}P -NMR-Spektrum des Liganden prP_4H_2 sind in Abb. 8-9 dargestellt. Im Vergleich zum etP_4H_2 sind die inneren

8 P4-Liganden mit terminalen PH-Gruppen

Phosphoratome über eine Ethylenbrücke mit den terminalen Phosphoratomen verknüpft, wodurch im Spektrum wie beim Liganden prP_4 , eine 3J -Kopplung beobachtet werden kann. Die Signale für die inneren propylenverbrückten Phosphoratome können den Signalgruppen zwischen -21.75 ppm und -22.27 ppm zugeordnet werden. Die terminalen Phosphoratome entsprechen den Signalen bei -44.96 ppm und -45.92 ppm und liegen damit im selben Bereich wie die des analogen Diphosphins mppe (-45.8 ppm und -46.8 ppm). Für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung wurde ein Wert von 209 Hz bestimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum liegt das Dublett der PH-Protonen bei 4.16 ppm ($^1J_{\text{PH}} = 209$ Hz). An Hand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums konnten vier Isomere identifiziert werden:

- Isomer A: $P_A = -21.75$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.4$ Hz), $P_X = -45.86$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.4$ Hz),
Isomer B: $P_A = -21.81$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.5$ Hz), $P_X = -45.86$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.5$ Hz),
Isomer C: $P_A = -22.21$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.4$ Hz), $P_X = -44.97$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.3$ Hz),
Isomer D: $P_A = -22.71$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.5$ Hz), $P_X = -45.01$ (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.5$ Hz).

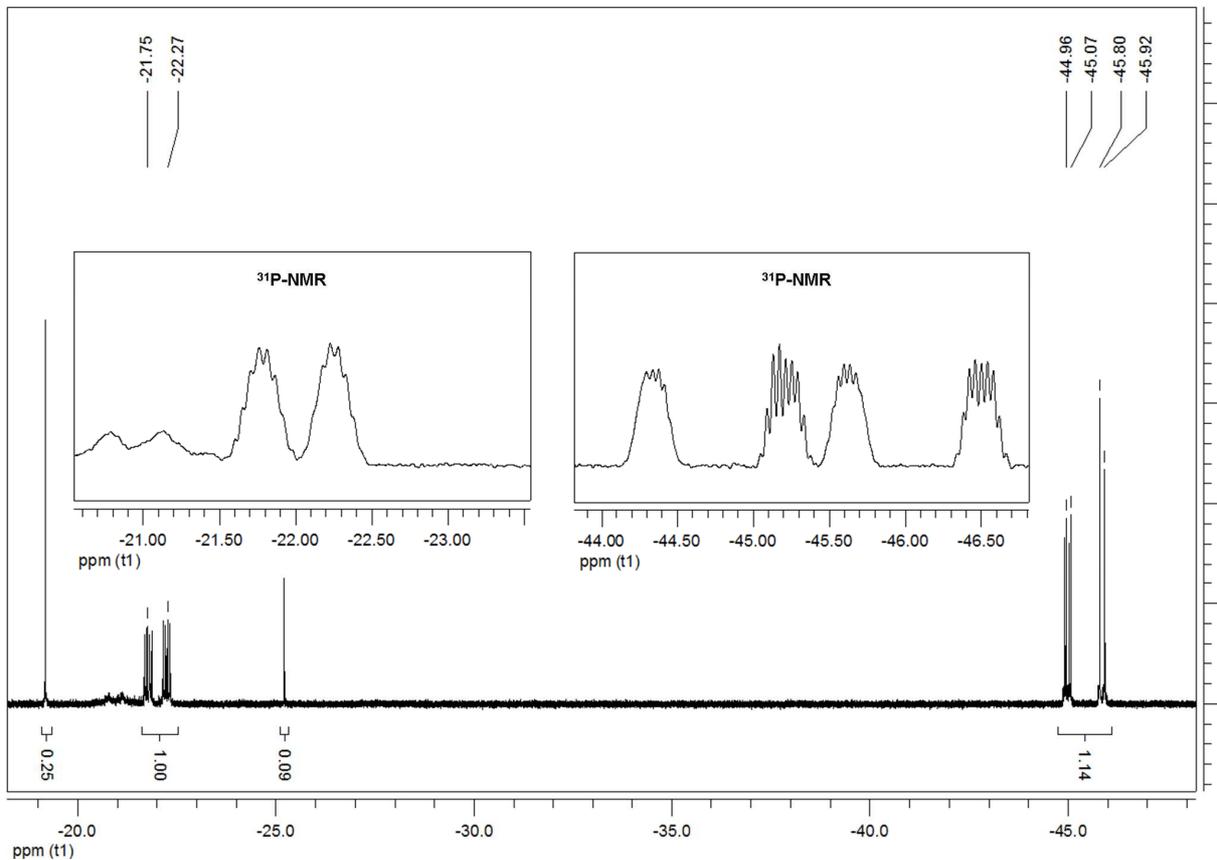


Abb. 8-9 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von prP_4H_2 .

8.3 Synthese der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit den P4-Liganden

Zur Darstellung der Mo(IV)-Oxo-Komplexe wurden jeweils eine Lösung von prP_4H_2 und etP_4H_2 in THF mit einem Äquivalent $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ versetzt und 4 h unter Rückfluss gerührt.

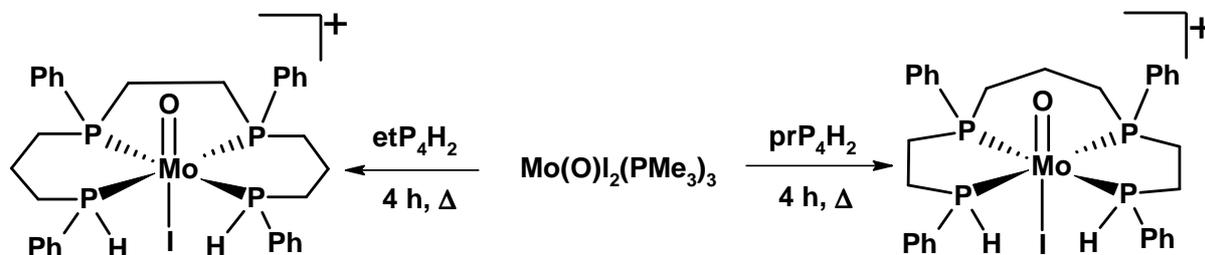


Abb. 8-10 Darstellung der Mo(IV)-Oxo-Komplexe mit den P4-Liganden.

Die erhaltenen violetten Feststoffe wurden durch eine Elementaranalyse, ein IR- und Raman-Spektrum sowie durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Der erhaltende Mo(IV)-Oxo-Komplex mit dem Liganden prP_4H_2 wurde außerdem mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse untersucht.

8.3.1 Reaktion von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem Liganden etP_4H_2

Bei dem aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem Liganden etP_4H_2 erhaltenen Feststoff handelt es sich, wie das in Abb. 8-11 dargestellte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, um ein Produktgemisch. Dieses konnte aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln nicht weiter aufgereinigt werden. Aus der ^{31}P - ^{31}P -Korrelation geht hervor, dass das Gemisch aus mehreren Produkten besteht, deren Signallagen sowohl bei positiven als auch bei negativen chemischen Verschiebungen liegen. Eine Zuordnung wurde durch die Überlagerung der einzelnen Signale erschwert. Für eines der Produkte konnte die folgende Zuordnung getroffen werden:

$$\begin{aligned} \text{P}_A \delta &= 52.99 \text{ (ddd, } J_{AC} = 28.7 \text{ Hz, } J_{AB} = 7.7 \text{ Hz, } J_{AD} = 80.9 \text{ Hz)}, \\ \text{P}_B \delta &= 51.42 \text{ (ddd, } J_{BD} = 29.9 \text{ Hz, } J_{AB} = 7.7 \text{ Hz, } J_{BC} = 86.0 \text{ Hz)}, \\ \text{P}_C \delta &= 0.79 \text{ (ddd, } J_{CA} = 28.7 \text{ Hz, } J_{CD} = 24.6 \text{ Hz, } J_{CB} = 80.9 \text{ Hz)}, \\ \text{P}_D \delta &= -29.99 \text{ (ddd, } J_{DB} = 29.9 \text{ Hz, } J_{DC} = 24.6 \text{ Hz, } J_{DA} = 86.0 \text{ Hz)}. \end{aligned}$$

8 P4-Liganden mit terminalen PH-Gruppen

Das Verhältnis der Signale beträgt annähernd 1:1:1:1 und deutet auf die Koordination von vier Phosphoratomen, die ein Vierspinsystem bilden, hin. Die Signale besitzen jeweils eine *ddd*-Struktur. Die Werte der Kopplungskonstanten entsprechen basierend auf ihrer Größe drei unterschiedlichen *cis*-Kopplungen und zwei verschiedenen *trans*-Kopplungen. Die kleine *cis*-Kopplung von 7.7 Hz könnte einer $^{2/3}J$ -Kopplung entsprechen. Somit würden die Signale bei 52.99 ppm und 51.42 ppm den inneren Phosphoratomen P_A und P_B entsprechen, die jeweils eine $^{2/4}J$ -Kopplung mit P_C bzw. P_D von 28.7 Hz (J_{AC}) und 29.9 Hz (J_{BD}) aufweisen. Für die zwei *trans*-Kopplungen ergeben sich $J_{AD}= 80.9$ Hz und $J_{BC}= 86.0$ Hz. Auffällig sind jedoch die sehr viel größeren Verschiebungen der Signale von P_C (0.79 ppm) und P_D (-29.99 ppm).

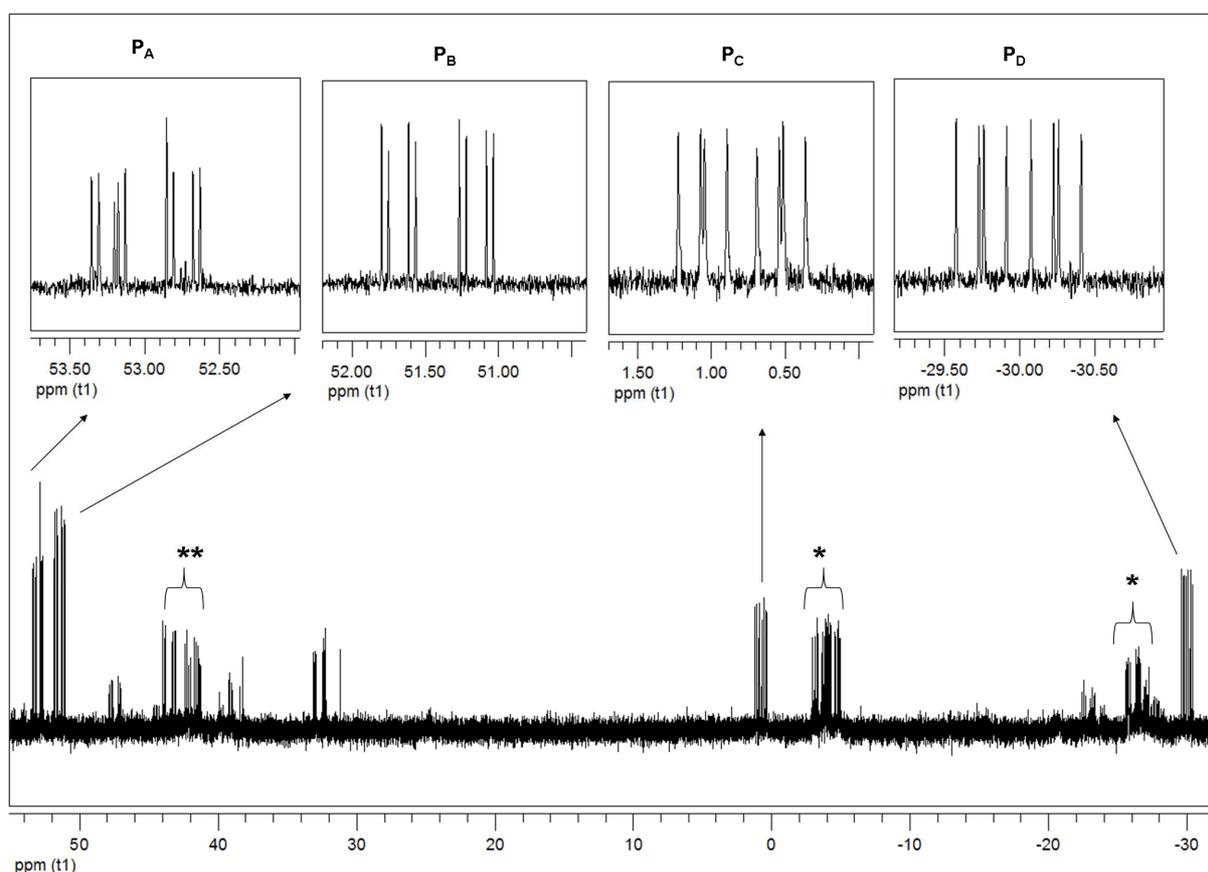


Abb. 8-11 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von dem Reaktionsprodukt mit etP_4H_2 .

Im Vergleich zu den Komplexen $\text{cis}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso}/\text{rac}\text{-mppp})]$, mit Signalen bei -7.8 ppm und -9.8 ppm sind diese im vorliegenden Fall um 8 ppm und 20 ppm verschoben. Für den Komplex $\text{cis}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{meso}\text{-mppp})]$ wurde eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung

von 317 Hz bestimmt. Aus dem ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum, welches in Abb. 8-12 dargestellt ist, ergibt sich für P_C bzw. P_D eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 392 Hz bzw. 350 Hz.

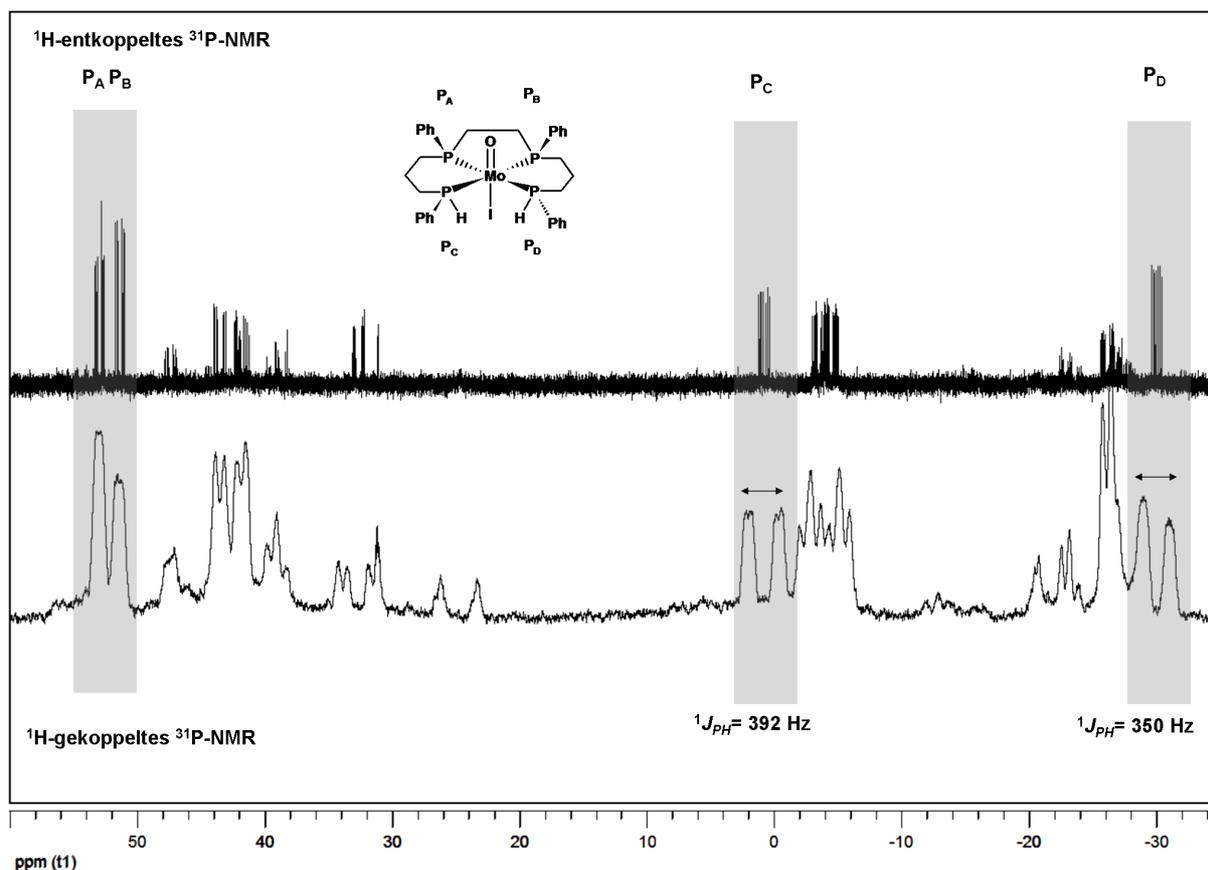
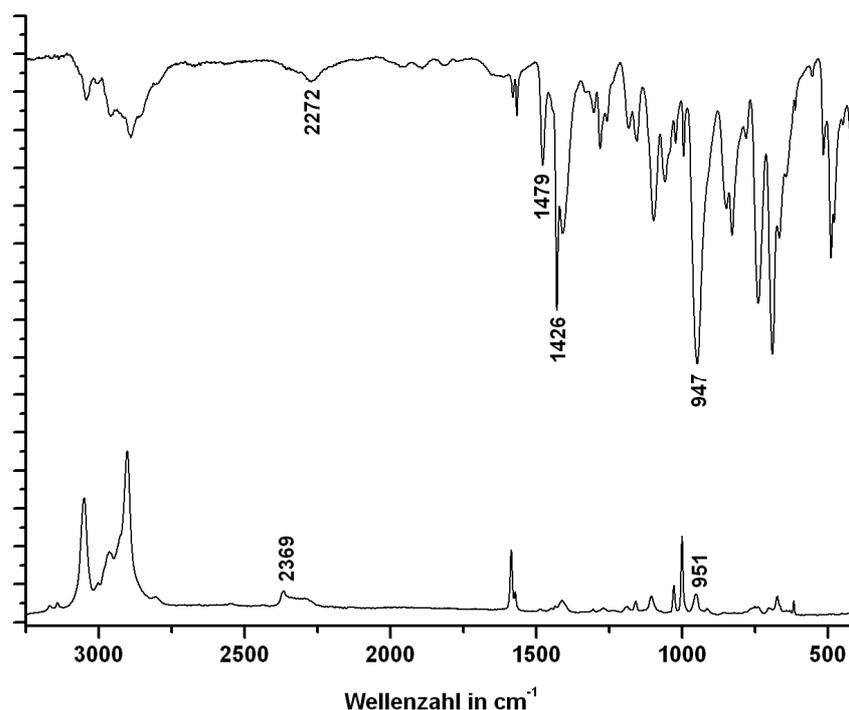


Abb. 8-12 ^1H -entkoppeltes ^{31}P -NMR (oben) und ^1H -gekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum (unten).

Die deutliche Verschiebungsdifferenz der zwei terminalen Phosphoratome sowie das Kopplungsmuster schließen die *meso*-Konfiguration aus, da für diese Form ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster resultieren würde, wie die Analyse der analogen *mppe*- und *prP*₄-Mo-Oxo-Komplexe zeigte. Das ABCD-Kopplungsmuster deutet auf einen Komplex hin, bei dem die inneren Phosphoratome P_A und P_B die gleiche Orientierung der Phenylsubstituenten aufweisen, da die Signale sehr dicht beieinander liegen. Für die terminalen Phosphoratome P_C und P_D wird eine Verschiebungsdifferenz der Signale von 29 ppm beobachtet. Dieser Befund deutet auf eine unterschiedliche Orientierung der Phenylsubstituenten bei P_C und P_D hin. Die Zuordnung des zweiten Isomers (*) konnte aus den oben genannten Gründen nicht erfolgen.

8.3.1.1 Schwingungsspektroskopie

Abb. 8-13 IR- und Raman-Spektrum von dem Reaktionsprodukt mit etP_4H_2 .

Im IR-Spektrum (Abb. 8-13) ist im Gegensatz zu den Komplexen mit dem Liganden *mppe* keine einzelne intensive Bande für die P-H-Streckschwingung zu erkennen, stattdessen wird eine sehr breite Bande bei 2272 cm^{-1} beobachtet. Im Raman-Spektrum ist eine breite Bande bei 2369 cm^{-1} zu erkennen. Die intensive Bande bei 947 cm^{-1} entspricht einer Mo-O-Streckschwingung.

8.3.2 Reaktion von $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{PMe}_3)_2]$ mit dem Liganden prP_4H_2

Das ^1H -entkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{PMe}_3)_3]$ und dem Liganden prP_4H_2 ist in Abb. 8-14 dargestellt. Die vier Phosphoratome des koordinierten Liganden bilden ein Vierspinsystem, für das ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster resultiert. Dieser Befund deutet auf eine koordinierte *meso*-Form des Liganden hin. Das konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Bei dem in der *meso*-Form vorliegenden Liganden sind die vier Phenylsubstituenten *cis*-ständig zum Oxo-Liganden.

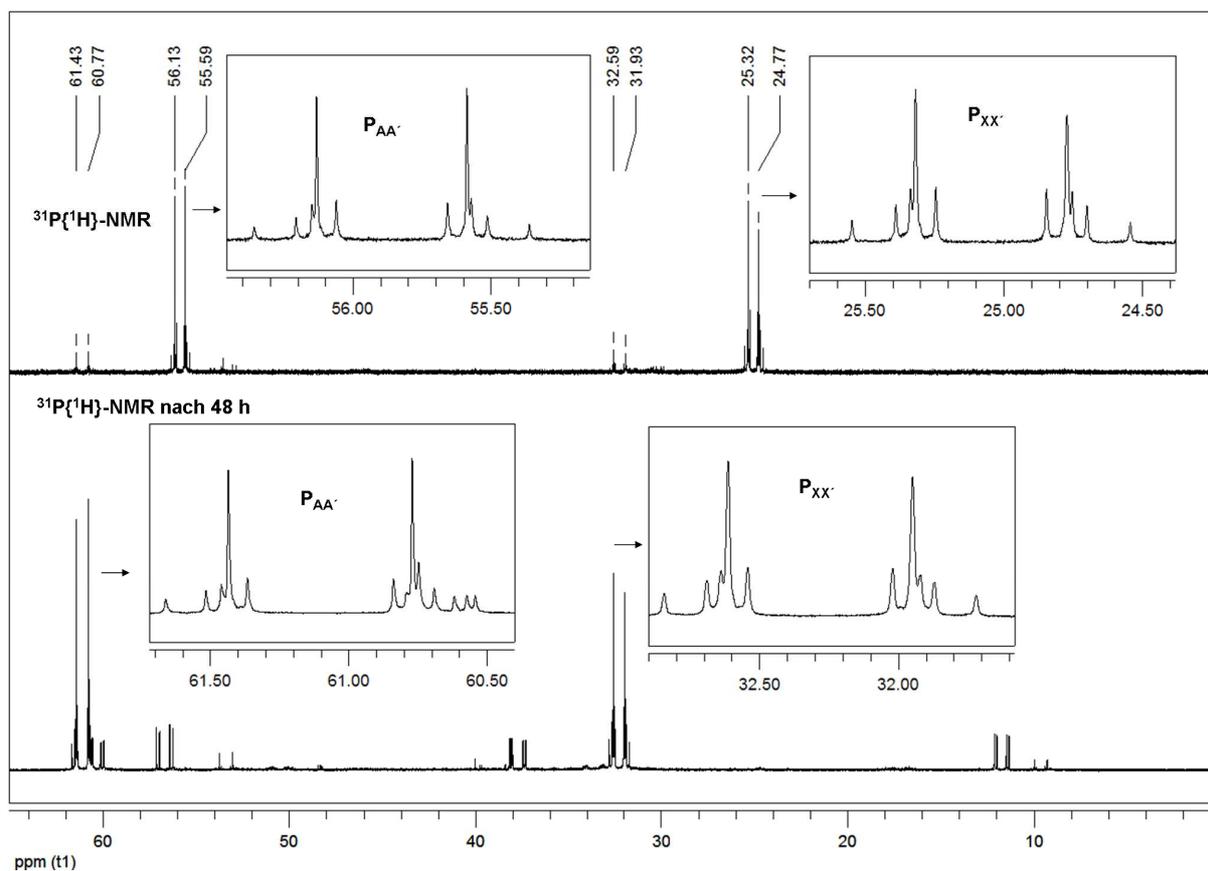


Abb. 8-14 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$ (oben) und nach 48 h (unten).

Das AA' -Halbspektrum bei 55.85 ppm wird von den inneren Phosphoratomen gebildet, es ist im Vergleich zum Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ tieffeldverschoben (40.99 ppm). Die terminalen Phosphoratomen P_X und $\text{P}_{\text{X}'}$ ergeben das XX' -Halbspektrum bei 25.04 ppm und sind somit im Vergleich zu $\text{P}_{\text{AA}'}$ hochfeldverschoben. Eine ähnliche chemische Verschiebung der terminalen Phosphoratomen mit einer $\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ -Gruppe wurde bereits bei dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ ($\text{P}_{\text{AA}'} = 28.97$ ppm) beobachtet. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung lässt sich aus dem ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum, welches in Abb. 8-15 dargestellt ist, bestimmen. Der Wert der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung entspricht 385 Hz. Ähnliche Werte für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung wurden bereits bei den analogen Komplexen mit dem Liganden mppe bestimmt (siehe Kapitel 4.5.1). Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die zwei PH -Protonen ein Dublett bei 7.69 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 394 Hz. In halogenierten Lösungsmitteln (CD_2Cl_2) kann ein Austausch des Iodo-Liganden gegen einen Chloro-Liganden beobachtet werden.

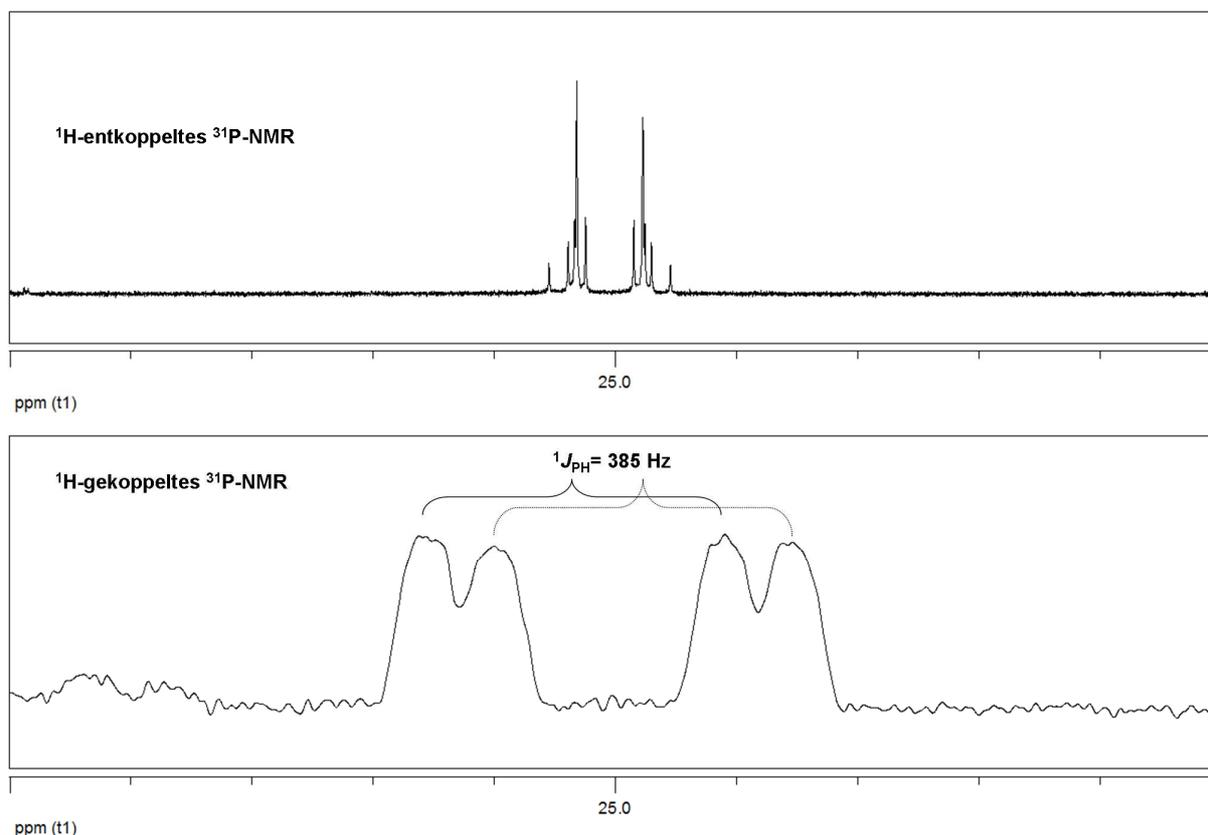


Abb. 8-15 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^{31}P -NMR- (unten) Spektrum der terminalen Phosphoratome P_{XX} .

In Abb. 8-14 ist ein zweites AA'XX' Kopplungsmuster zu beobachten, welches dem entsprechenden Chloro-Komplex entspricht. Die Halbspektren liegen bei 32.28 ppm (P_{XX}) und 61.10 ppm (P_{AA}). Beide Halbspektren sind wie bei den prP_4 -Komplexen ($[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ $\text{P}_{\text{AA}} = 45.98$ ppm und $\text{P}_{\text{XX}} = 40.99$ ppm; $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{meso-prP}_4)]^+$ $\text{P}_{\text{AA}} = 52.06$ ppm und $\text{P}_{\text{XX}} = 48.97$ ppm) tieffeldverschoben. Die Verschiebungen betragen $\Delta\delta_{\text{X}} = 7.23$ ppm und $\Delta\delta_{\text{A}} = 5.24$ ppm. Ein vollständiger Austausch des Iodo-Liganden gegen einen Chloro-Liganden ist, wie aus dem in Abb. 8-14 dargestellten unteren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hervorgeht, nach 48 h erreicht. Die berechneten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8-1 zusammengetragen. Basierend auf den ermittelten Kopplungskonstanten wurden die entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren simuliert; diese sind in Abb. 8-16 und Abb. 8-17 gezeigt und den gemessenen Spektren gegenübergestellt.

8 P4-Liganden mit terminalen PH-Gruppen

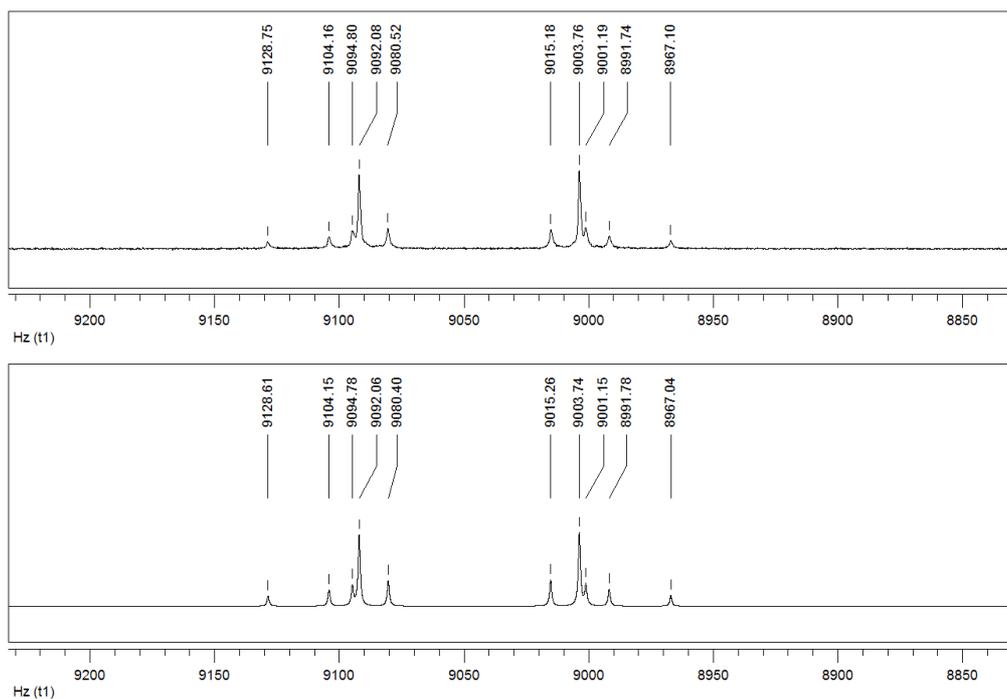


Abb. 8-16 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$: gemessen (oben) und simuliert (unten).

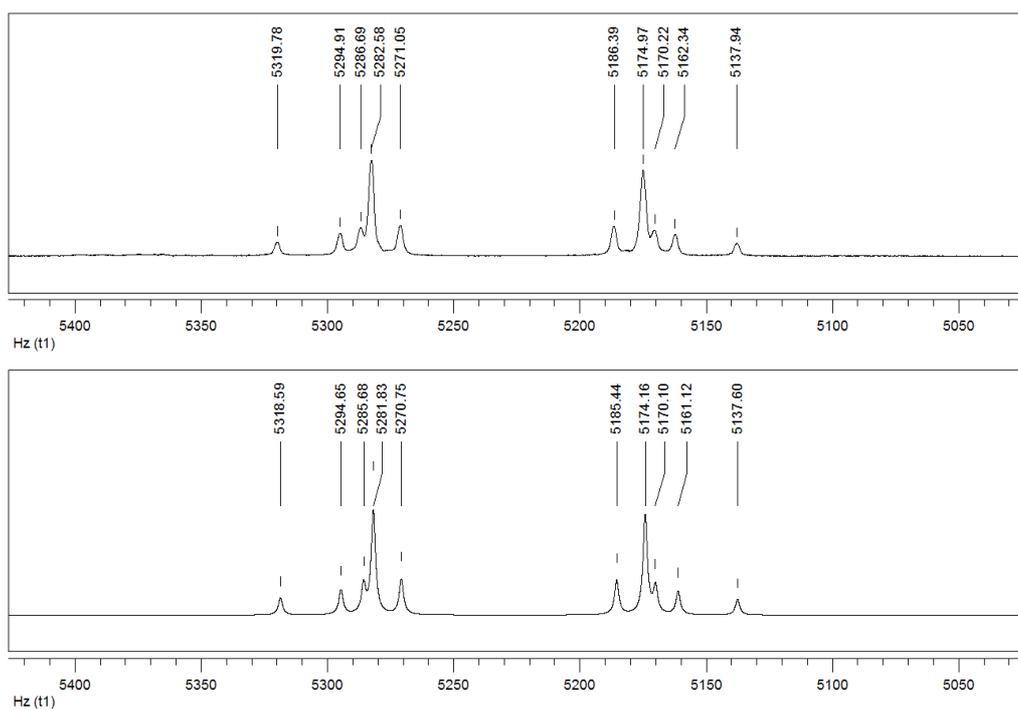


Abb. 8-17 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$: gemessen (oben) und simuliert (unten).

	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4)]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$	$[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4)]^+$
$^{2/4}J_{AA'}$	-28.4 Hz	-27.5 Hz	-28.7 Hz	-28.4 Hz
$^2J_{XX'}$	-19.4 Hz	-18.5 Hz	-19.4 Hz	-18.1 Hz
$^2J_{AX'/A'X}$	115.9 Hz	123.8 Hz	95.4 Hz	108.6 Hz
$^{2/3}J_{AX/A'X'}$	8.2 Hz	4.9 Hz	7.1 Hz	4.7 Hz

Tabelle 8-1 Vergleich der Kopplungskonstanten.

Die Substitution des axialen Iodo-Liganden gegen einen Chloro-Liganden bewirkt bei beiden Ligandsystemen eine deutliche Zunahme der $^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung. Dieser Effekt ist beim Liganden prP_4H_2 größer als beim Liganden prP_4 . Der Vergleich der einzelnen Iodo- und Chloro-Komplexe ergibt für die Komplexe mit dem Liganden prP_4H_2 kleinere Werte für die $^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung. Dies lässt sich an Hand der Einkristallstrukturdaten erklären (siehe 8.4). Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]$ sind die P-Mo-O-Bindungswinkel größer als beim prP_4 -Komplex, wodurch die Wechselwirkung zwischen den *trans*-ständigen Phosphoratomen über das Molybdän geringer wird und eine kleinere Kopplungskonstante resultiert. Die zwei PH-Protonen erzeugen im ^{31}P -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett bei 6.59 ppm ($^1J_{\text{PH}}=387$ Hz).

Neben dem gebildeten Chloro-Komplex entsteht ein weiterer Komplex. Dieser entspricht einem Vierspinsystem mit einem ABCD-Kopplungsmuster. Die resultierenden Kopplungskonstanten des ABCD-Systems sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

ABCD Mo-Cl	$[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$	$\Delta\delta$	ΔJ
$P_A \delta = 60.36$ $^2J_{AD} = 103.8$ Hz	$P_{AA'} \delta = 61.10$ $^2J_{AX'/A'X} = 115.9$ Hz	0.4	12.4
$P_B \delta = 56.69$ $^2J_{BC} = 115.4$ Hz		4.4	0.5
$P_C \delta = 37.76$ $ ^{2/4}J_{AB} = 28.2$ Hz	$P_{XX'} \delta = 32.2$ $ ^{2/4}J_{AA'} = 28.4$ Hz	5.5	0.2
$P_D \delta = 11.74$ $ ^{2/3}J_{AC} = 7.2$ Hz	$ ^{2/3}J_{AX/A'X'} = 8.2$ Hz	20.4	1
$ ^{2/3}J_{BD} = 2.6$ Hz			5.6
$^2J_{CD} = -20.2$ Hz	$^2J_{XX'} = -19.4$ Hz		0.6

Tabelle 8-2 Vergleich der NMR-Parameter von ABCD Mo-Cl und $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{prP}_4\text{H}_2)]^+$.

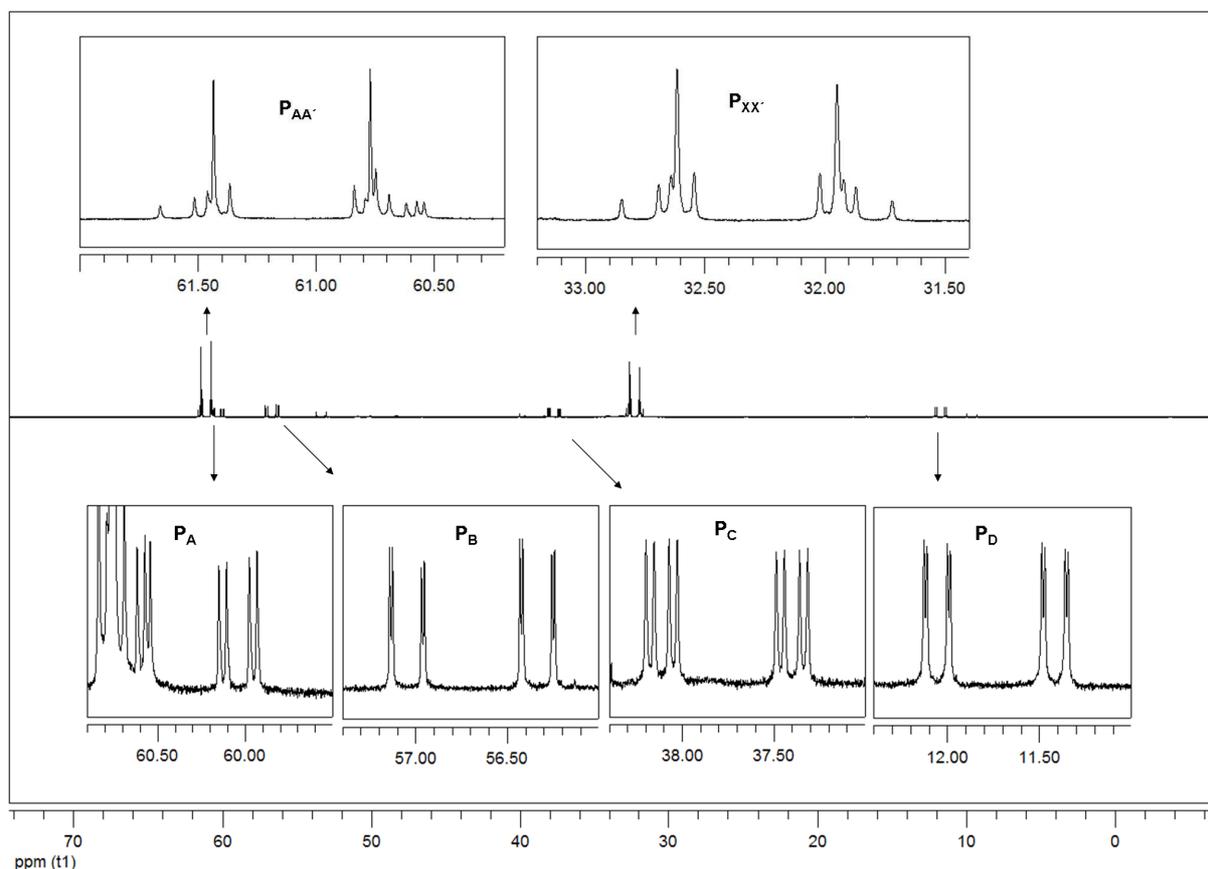


Abb. 8-18 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ nach 48 h.

Das terminale Phosphoratom P_D des ABCD-Systems erfährt eine Verschiebung von 20.4 ppm, damit verbunden ist eine Änderung der $^2J_{\text{AD-trans}}$ -Kopplung ($\Delta J = 12.4$ Hz). Bei der vermutlichen Racemisierung der Mo-Oxo-Komplexe mit dem Liganden mppe wurden ähnliche Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta = 21.6$ ppm und $\Delta J = 12.4$ Hz) beobachtet. Dieser Befund deutet daraufhin, dass auch der Ligand prP_4H_2 eine Racemisierung eingeht.

Eine Zuordnung der einzelnen CH_2 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund der Überlagerung der Signale nicht möglich. Die Analyse der ^{31}P - ^1H -Korrelation ergibt, für P_C eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 384 Hz (d 5.86 ppm) und für P_D eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 334 Hz (d 7.21 ppm).

Schließlich kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines dritten AA'XX'-Kopplungsmusters beobachtet werden, dessen Halbspektren bei 53.37 ppm (AA') und 9.36 ppm (XX') liegen. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8-3 zusammengetragen.

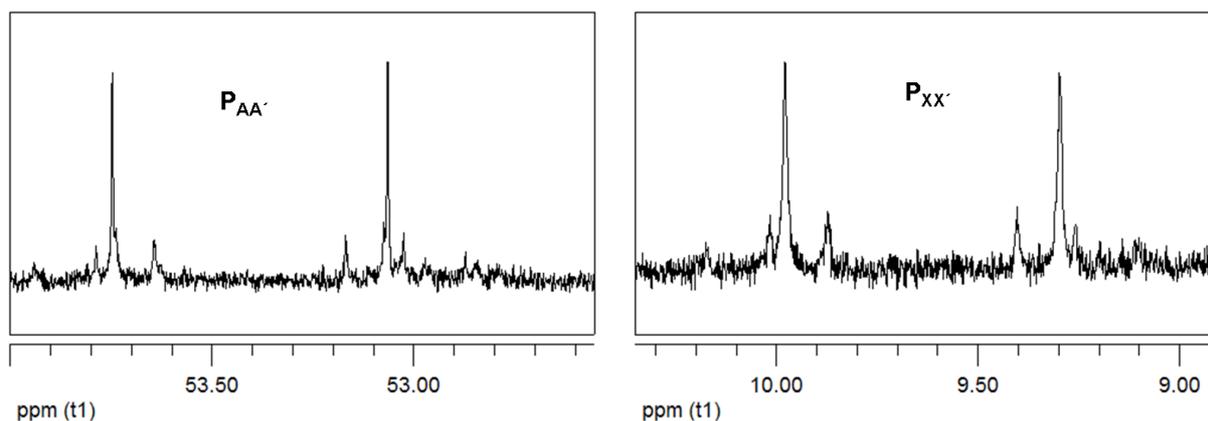


Abb. 8-19 Drittes AA'XX'-Kopplungsmuster.

Aufgrund des beobachteten Halogenaustausches kann davon ausgegangen werden, dass sich in *trans*-Position zum Oxo-Liganden ein Chloro-Ligand befindet. Bei einer Racemisierung des Liganden würde dieses Isomer aufgrund des Kopplungsmusters dem *meso*-Komplex entsprechen, bei dem beide Phenylsubstituenten *cis*-ständig zum Chloro-Liganden sind.

Beim *rac*-Isomer (ABCD-System) liegt das terminale Phosphoratom P_D bei einer Verschiebung von 11.74 ppm. Das XX'-Halbspektrum des dritten Isomers liegt bei 9.36 ppm und somit bei einer ähnlichen Verschiebung. Für die Differenz der Verschiebungen der XX'-Halbspektren der beiden *meso*-Chloro-Komplexe ergibt sich ein Wert von 22.5 ppm; dies bestätigt die Annahme, dass der Ligand eine Racemisierung eingeht und die in Abb. 8-20 dargestellten Folgeprodukte bildet.

AA'XX'		[Mo(O)Cl(prP ₄ H ₂)] ⁺	Δδ	ΔJ	
P _{AA'} δ= 53.37	^{2/4} J _{AA'} = 28.5 Hz	P _{AA'} δ = 61.1	28.4 Hz	7.7	0.1
P _{XX'} δ= 9.63	² J _{XX'} = -20.3 Hz	P _{XX'} δ = 32.2	-19.4 Hz	22.5	0.9
	² J _{AX'/A'X} = 112.9 Hz		115.9 Hz		3.7
	^{2/3} J _{AX'/A'X} = 2.3 Hz		8.2 Hz		5.9

Tabelle 8-3 Vergleich der Kopplungskonstanten von AA'XX' (2) und [Mo(O)Cl(prP₄H₂)]⁺.

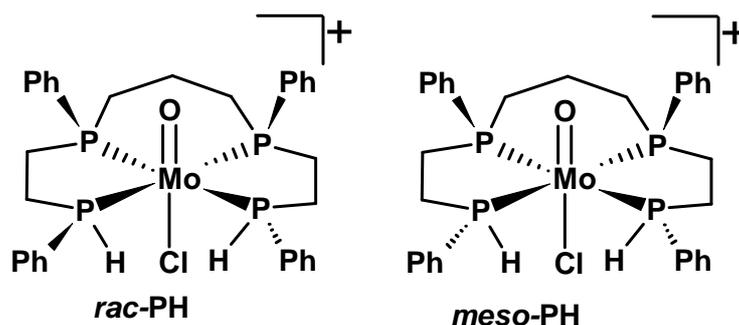
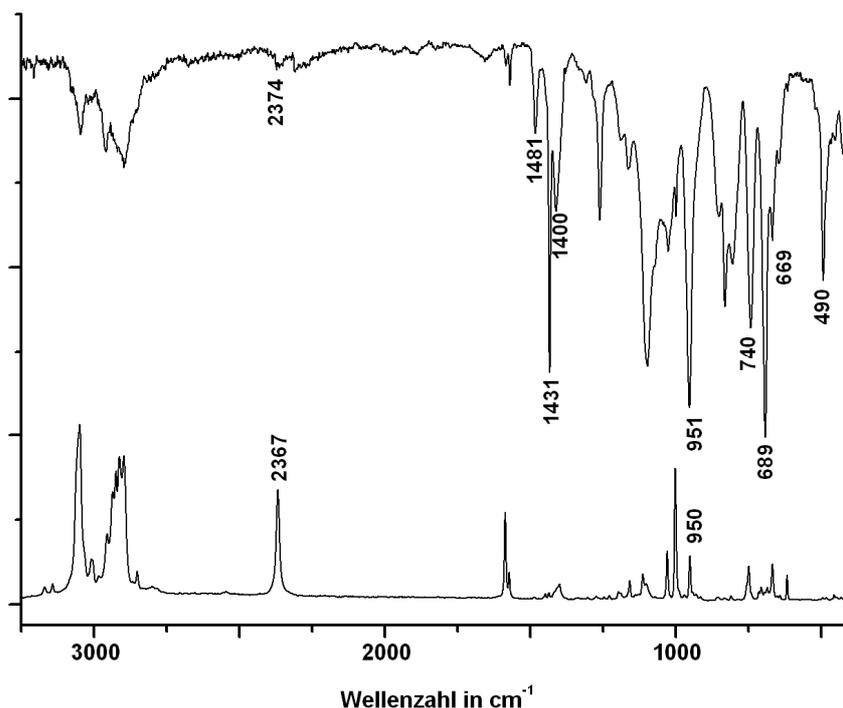


Abb. 8-20 Beobachtete Racemisierungsprodukte.

Dass bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem Liganden prP_4H_2 selektiv der *meso*-Komplex entstanden ist, bekräftigt die Annahme des sterischen Einflusses des Iodo-Liganden. Die Analyse der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und dem Liganden etP_4H_2 zeigte hingegen, dass sich hierbei nicht der *meso*-Komplex gebildet hat. Dieser Effekt kann auf die zwei Propylenbrücken zwischen den inneren und terminalen Phosphoratomen zurückzuführen sein. Durch die Propylenbrücken entstehen im Vergleich zum prP_4 und prP_4H_2 bei einer Koordination zwei Sechsringe und ein Fünfring. Aufgrund der größeren Bisswinkel zwischen den inneren und den terminalen Phosphoratomen resultiert ein kleinerer Winkel zwischen den zwei terminalen Phosphoratomen, wodurch die sterische Wechselwirkung zwischen den zwei Phenylsubstituenten größer wird und somit die *rac*-Form begünstigt wird.

8.3.3 IR- und Raman-Spektroskopie

Abb. 8-21 IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$.

Die Mo-O-Streckschwingung von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ entspricht im IR-Spektrum der intensiven Bande bei 951 cm^{-1} (Abb. 8.17). Im Raman-Spektrum ist die Bande von deutlich geringerer Intensität. Im Vergleich zum prP_4 -Komplex ist sie zu kleineren Wellenzahlen verschoben (956 cm^{-1}). Die Banden bei 1481 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} sind den C=C-Streckschwingungen der Phenylsubstituenten zuzuordnen. Im Raman-Spektrum entspricht die intensive Bande bei 2367 cm^{-1} der PH-Valenzschwingung. Diese ist im IR-Spektrum von deutlich geringerer Intensität und liegt bei 2374 cm^{-1} . Bei den mppe-Komplexen sind die PH-Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben ($[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$: $2391/2382\text{ cm}^{-1}$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$: $2387/2364\text{ cm}^{-1}$).

8.4 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$

Einkristalle von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Chloroform-Lösung über einen Zeitraum von 5 h erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Die vier Phenylsubstituenten der vier Phosphoratome stehen *cis*-ständig zueinander und sind in *cis*-Position zum Oxo-Liganden. Der Ligand liegt in der *meso*-Form vor. Die Konfiguration der vier chiralen Phosphoratome in Abb. 8-22 entspricht $P1=S$, $P2=R$, $P3=S$ und $P4=R$. Die Wasserstoffatome der terminalen Phosphoratome sind zueinander *cis*-ständig und in *cis*-Position zum Iodo-Liganden.

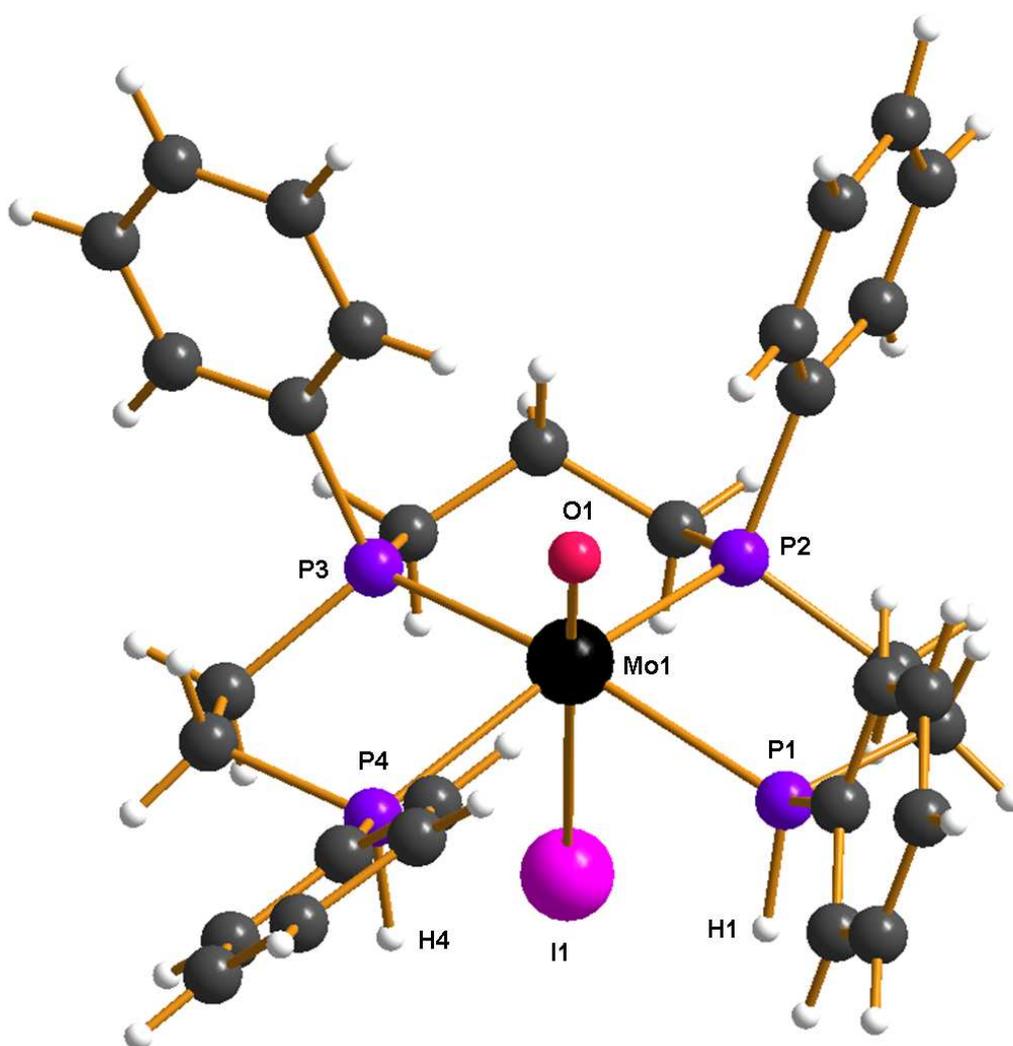
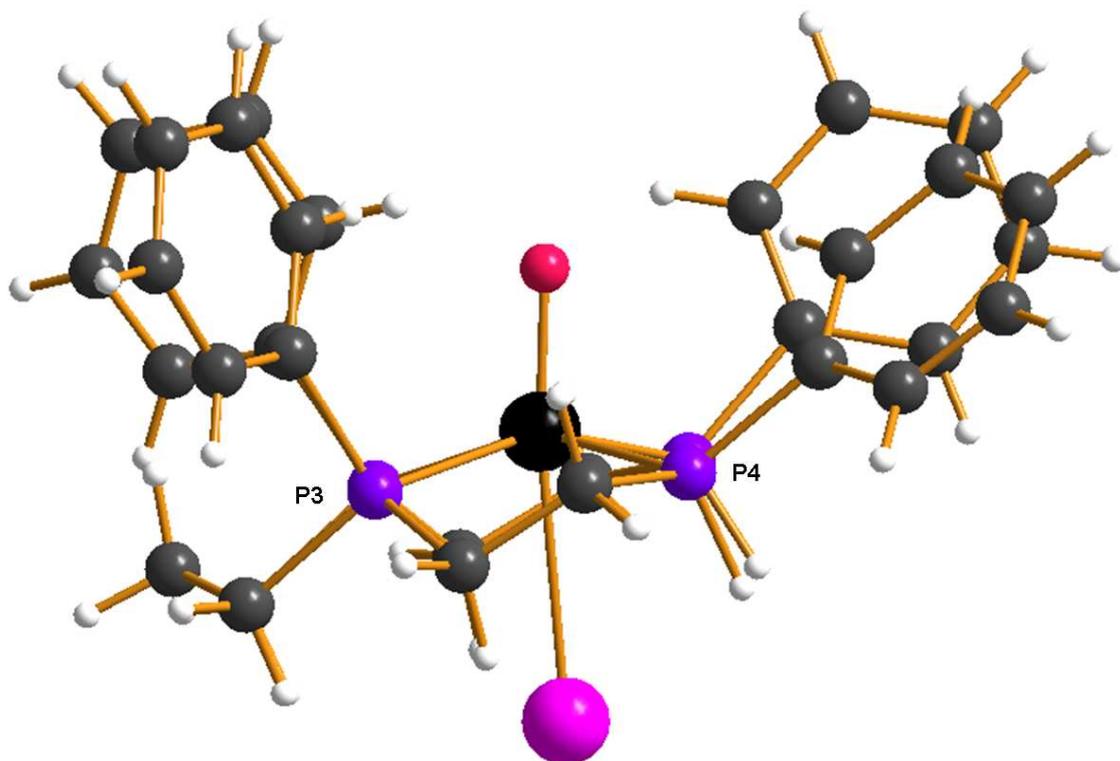


Abb. 8-22 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$.

Abb. 8-23 Einkristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$.

Mo(1)-O(1)	1.675(5)	Mo(1)-P(2)	2.4912(19)
Mo(1)-I(1)	2.9695(9)	Mo(1)-P(3)	2.495(2)
Mo(1)-P(1)	2.4977(18)	Mo(1)-P(4)	2.505(2)
O(1)-Mo(1)-I(1)	173.29(18)	O(1)-Mo(1)-P(1)	96.86(18)
O(1)-Mo(1)-P(2)	105.45(18)	O(1)-Mo(1)-P(3)	104.55(18)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.76(18)	P(1)-Mo(1)-I(1)	78.69(5)
P(2)-Mo(1)-I(1)	78.88(5)	P(4)-Mo(1)-I(1)	78.58(7)
P(3)-Mo(1)-I(1)	80.45(5)	P(2)-Mo(1)-P(3)	88.75(7)
P(2)-Mo(1)-P(1)	80.02(6)	P(2)-Mo(1)-P(4)	156.05(9)
P(3)-Mo(1)-P(1)	157.85(7)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.62(7)
P(4)-Mo(1)-P(1)	103.31(7)		

Tabelle 8-4 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°].

Der Bindungswinkel zwischen den propylenverbrückten Phosphoratomen P2 und P3 und dem Molybdän beträgt 88.75° . Für die ethylverbrückten Phosphoratome wurde ein kleiner Bisswinkel von 79.62° bzw. 80.02° bestimmt. Der Winkel zwischen den terminalen Phosphoratomen entspricht 103.31° und ist im Vergleich zum prP_4 -Komplex (108.51°) um 5° kleiner. Dieser Effekt ist auf die Substitution der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten durch die kleinen Wasserstoffatome zurückzuführen. Der O-Mo-I-Bindungswinkel hat einen Wert von 173.23° . Der Mo-I- und Mo-O-Abstand beträgt 2.9695 \AA bzw. 1.675 \AA . Beim prP_4 -Komplex wurde ein kurzer Mo-I-Abstand (2.9526 \AA) und dementsprechend ein größerer Mo-O-Abstand (1.695 \AA) bestimmt. Aufgrund der kürzeren Mo-O-Bindung sind die O-Mo-P₁₋₄-Bindungswinkel deutlich größer als beim prP_4 -Komplex. Die Aufweitung der Bindungswinkel bewirkt eine kleinere Wechselwirkung der *trans*-ständigen Phosphoratome, wodurch im ^{31}P -NMR-Spektrum eine kleinere 2J -*trans*-Kopplung beobachtet wird.

8 P4-Liganden mit terminalen PH-Gruppen

Kristall	[Mo(O)I(prP ₄ H ₂)]I x H ₂ O x 0.6 CHCl ₃
Summenformel	C _{31.60} H _{38.60} Cl _{1.80} I ₂ MoO ₂ P ₄
Molmasse	987.85
Temperatur (K)	170(2)
Strahlung Mo K α (Å)	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.3 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
a (Å)	23.6662(19)
b (Å)	30.2325(14)
c (Å)	12.9505(9)
α (°)	90
β (°)	121.293(9)
γ (°)	90
Volumen in (Å ³)	7917.9(9)
hkl Bereich	-28 \leq h \leq 28 -35 \leq k \leq 32 -15 \leq l \leq 15
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.657
Gerät	STOE Image Plate
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	2.200
F(000)	3862
Θ -Bereich der Datensammlung (°)	2.26 - 25.00
Beobachtete Reflexe	25438
Unabhängige Reflexe	6940 [R(int)=0.0681]
Daten/Parameter	6940 / 6 / 417
Struktururlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.048
R[$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0550, wR2= 0.1341
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0778, wR2= 0.1451
$\delta F(e. \text{Å}^{-3})$	1.316 / -1.857

Tabelle 8-5 Messprotokoll von [Mo(O)I(prP₄H₂)]I.

8.5 Versuche der Zyklisierung

Aus der Umsetzung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem Liganden prP_4H_2 konnte der Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4\text{H}_2)]^+$ erhalten werden. Im nächsten Syntheseschritt sollte eine Methode erarbeitet werden, bei der der offenkettige P4-Ligand in einen zyklischen P4-Liganden überführt wird. Für die Zyklisierung wurden die in Abb. 8-24 dargestellten Synthesestrategien gewählt. Hierbei erfolgt die Zyklisierung über eine Alkylierung der terminalen Phosphine. Als Alkylierungsmittel wurden zum einen das 1,3-Dichlorpropan und zum anderen das α,α -Dichlor-*o*-Xylol verwendet. Die metallvermittelte Alkylierung des Phosphins erfolgt durch die Zugabe einer Base. Hierbei wird das Phosphin deprotoniert und in das reaktive Phosphid überführt, welches als Nucleophil mit dem Alkylierungsmittel reagiert. Beim Syntheseweg 1 wurde der Komplex mit 1,3-Dichlorpropan im Verhältnis 1:1 unter Zugabe von Natriumcarbonat in Ethanol umgesetzt. Beim Syntheseweg 2 erfolgte die Umsetzung mit α,α -Dichlor-*o*-Xylol.

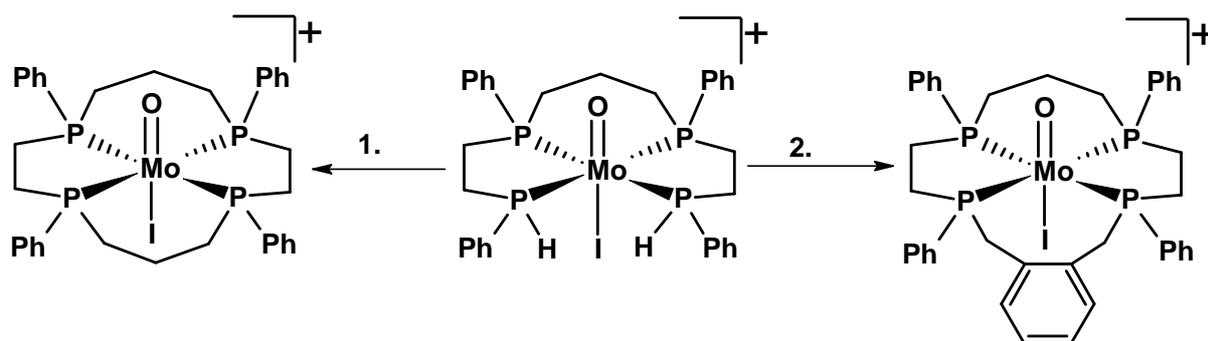


Abb. 8-24 Zyklisierung: 1. Methanol, Na_2CO_3 und 1,3-Dichlorpropan, 2. Methanol, Na_2CO_3 und α,α -Dichlor-*o*-Xylol.

Die Ansätze wurden jeweils 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die erhaltenen Feststoffe mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte durch IR-, Raman und NMR-Spektroskopie.

8.5.1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

Die Analyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen zeigte, dass bei den Umsetzungen Produktgemische erhalten wurden. In Abb. 8-25 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum des Feststoffes aus der Umsetzung mit 1,3-Dichlorpropan dargestellt. Im Spektrum sind die Signale des Eduktes nicht mehr zu beobachten, stattdessen sind mehrere Signale im Bereich zwischen 37 ppm und 47 ppm zu erkennen. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund ihrer geringen Intensität nicht möglich. Die Tatsache, dass im IR- und Raman-Spektrum keine P-H-Banden identifiziert werden konnten, deutet auf die Bildung von unterschiedlichen Polymeren hin.

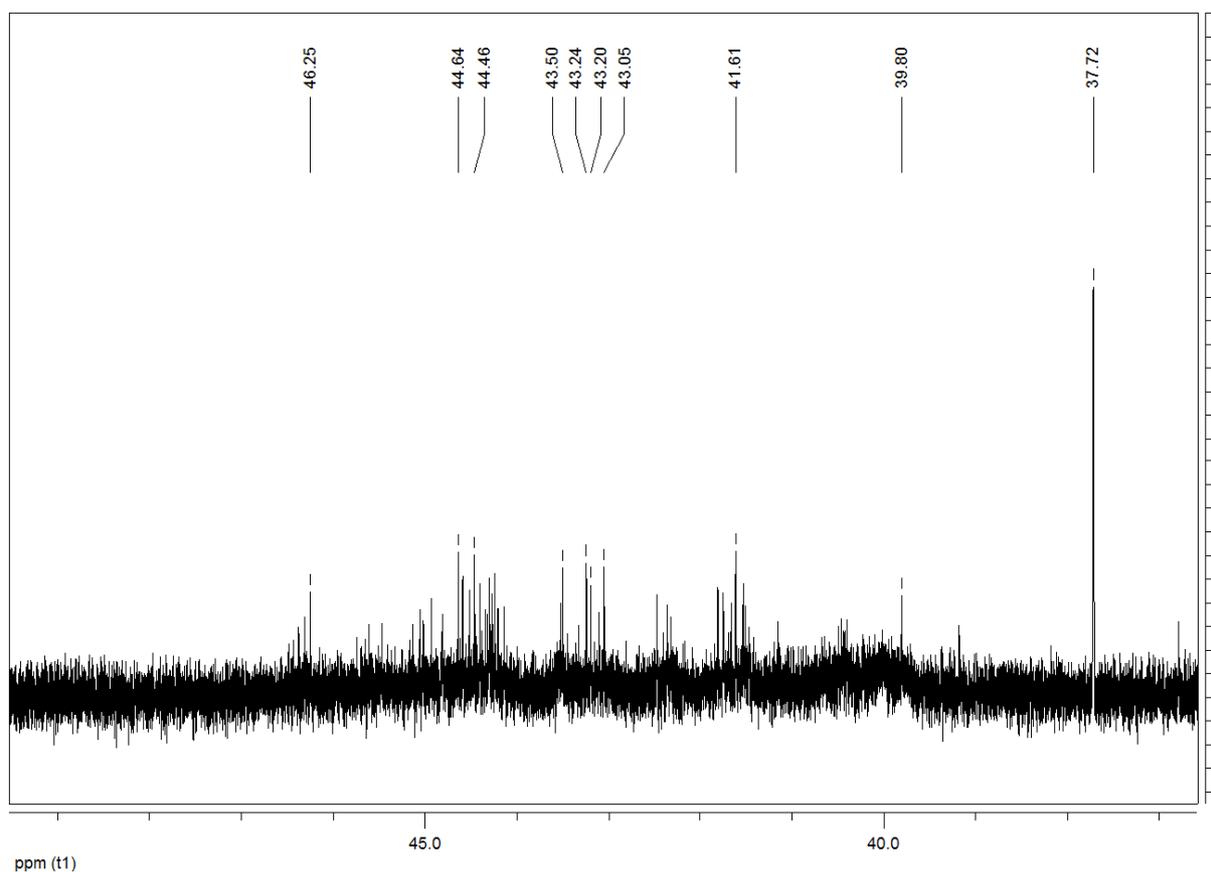


Abb. 8-25 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von der Umsetzung $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ mit 1,3-Dichlorpropan.

Bei der Umsetzung mit α,α -Dichlor-*o*-Xylol wurde ebenfalls ein Produktgemisch erhalten. Dieses konnte nicht weiter gereinigt werden. Eine Zuordnung der Signale

konnte nicht getroffen werden. Auch durch längere Reaktionszeiten und durch die Verwendung von Kaliumcarbonat und Natriumhydroxid als Base konnten die gewünschten Produkte nicht erhalten werden.

Da durch die basischen Reaktionsbedingungen ein Austausch der Iodo-Liganden gegen einen Ethoxo-Liganden möglich ist, wurde in einem weiteren Versuch die Reaktionslösung nach 24 h mit HCl versetzt, um den gebildeten Ethoxo-Komplex in den Chloro-Komplex zu überführen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Produktes ist in Abb. 8-26 dargestellt. Das Spektrum zeigt deutlich weniger Signale, diese liegen zwischen 54 ppm und 47 ppm. Die Verbreiterung der Signale deutet auf eine paramagnetische Verbindung oder auf Austauschreaktionen hin. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Versuche zur Zyklisierung gemäß Abb. 8-24 nicht zu den erwarteten Ergebnissen geführt haben.

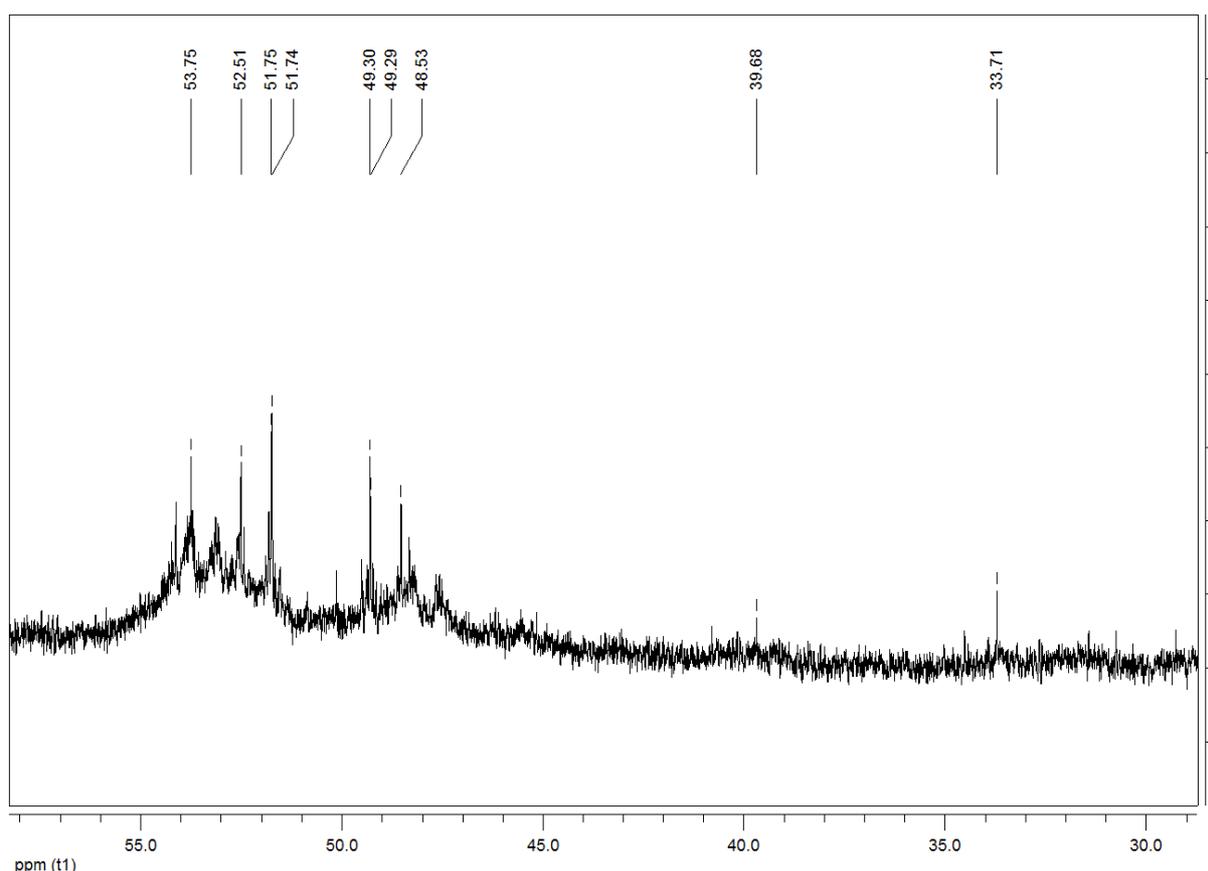
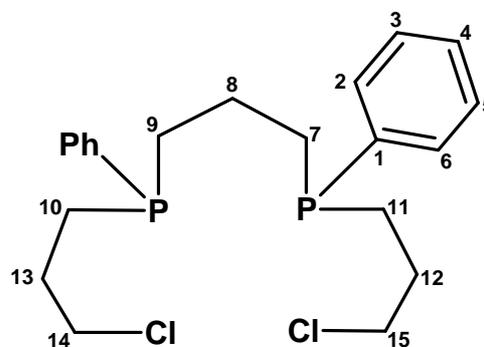


Abb. 8-26 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei 300 K von der Umsetzung $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ mit α,α -Dichlor-*o*-Xylol.

8.6 Synthesen

8.6.1 Synthese von $\text{prP}_2\text{prCl}_2$

Eine Lösung von 5.60 g (10.0 mmol) 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan in 150 mL Tetrahydrofuran wurde über den Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 31.40 g (200.0 mmol) 1-Bromo-3-Chlorpropan in 200 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde die Lösung 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 150 mL Diethylether und 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Im Anschluss wurde der Rückstand 3 h i. Vak. erhitzt (60 °C, 6.9 mbar). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

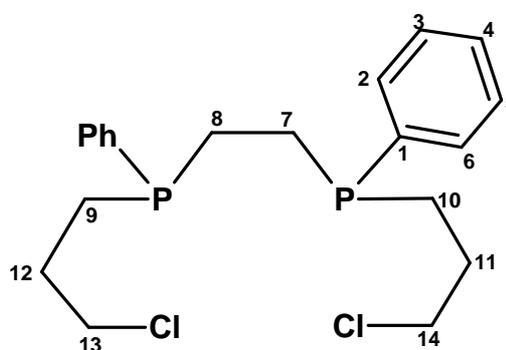


$$M_w = 413.29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ P}_2\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_2$$

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.66-1.91 (m, 14H, CH_2Ph), 3.46-3.57 (m, 4H, CH_2Cl), 7.30-7.38 (m, 6H, PPh), 7.39-7.52 (m, 4H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 22.41 (m, C8), 25.41 (m, C7/C9), 29.19 (m, C11/C10), 29.63 (m, C13/C12), 45.95 (m, C14/C15), 128.40 (m, C3/C5), 128.87 (s, C4), 132.35 (m, C2/C6), 138.16 (m, C1), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 25.88 (s, 2P), 25.94 (s, 2P).

8.6.2 Synthese von etPprCl₂

Eine Lösung von 5.60 g (10.2 mmol) 1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan in 150 mL Tetrahydrofuran wurde über den Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 32.30 g (204.0 mmol) 1-Bromo-3-chlorpropan in 200 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde die Lösung 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 150 mL Diethylether und 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Im Anschluss wurde der Rückstand 3 h i. Vak. erhitzt (60 °C, 6.9 mbar). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

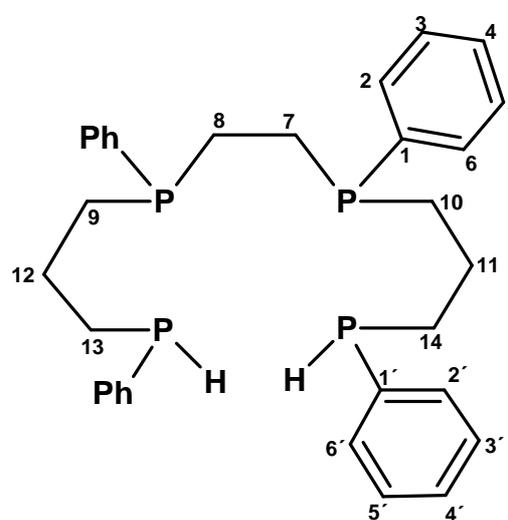


$$M_w = 399.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_2\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2$$

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.62-1.72 (m, 4H, CH₂), 1.73-1.83 (m, 8H, CH₂P), 3.48-3.57 (m, 4H, CH₂Cl), 7.32-7.37 (m, 6H, PPh), 7.39-7.46 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 23.68 (m, C12/C14), 25.10 (m, C11/C10), 29.16 (m, C9/C8), 45.96 (m, C13/C15), 128.45 (m, C3/C5), 129.00 (s, C4), 132.45 (m, C2/C6), 137.61 (m, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 20.93 (s, 2P), 21.22 (s, 2P).

8.6.3 Synthese von $\text{etP}_2\text{prP}_2\text{H}_2$

1.54 g (15 mmol) Phenylphosphin wurden in 60 mL Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung mit 7.58 mL (15 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wurde 0.5 h bei RT gerührt und in einen Tropftrichter überführt. Über den Zeitraum von 1 h wurde die Lösung zu 2.63 g (6.5 mmol) etP_2 gelöst in 80 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Anschließend wurde 1 h auf 50°C erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 10 mL Wasser versetzt und 0.5 h gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit weiteren 10 mL Wasser und 50 mL Diethylether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand für 5 h auf 60°C i. Vak. erwärmt um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

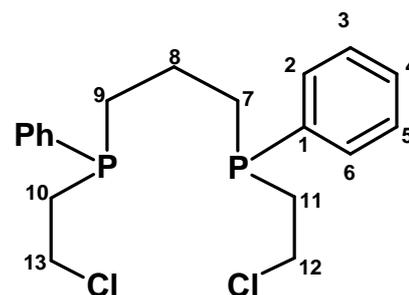


$$M_w = 546.53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{P}_4$$

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.41-1.91 (m, 16H, CH_2P), 4.09 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 209$ Hz, PH), 7.25-7.35 (m, 12H, PPh), 7.35-7.46 (m, 8H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 23.71 (m, $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$), 24.81 (m, $\text{C}_8/\text{C}_9/\text{C}_{10}/\text{C}_{11}$), 29.04 (m, $\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$), 127.98 (m, C_4'), 128.45 (m, $\text{C}_3/\text{C}_5/\text{C}_3'/\text{C}_5'$), 128.74 (s, C_4), 132.36 (m, C_2'/C_6'), 133.45 (m, C_2/C_6), 135.59 (m, C_1'), 137.61 (m, C_1), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): -20.48 (s, 2P), -52.39 (s, 2P), -20.78 (s, 2P), 52.91 (s, 2P).

8.6.4 Synthese von prP_2Cl_2

Eine Lösung von 5.60 g (10.0 mmol) 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan in 150 mL Tetrahydrofuran wurde über den Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 19.8 g (200.0 mmol) 1,2-Dichlorethan in 200 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde die Lösung 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 150 mL Diethylether und 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Im Anschluss wurde der Rückstand 3 h i. Vak. erhitzt (60°C, 6.9 mbar). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

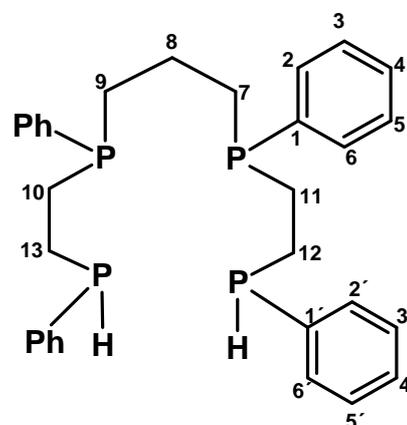


$$M_w = 385.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{P}_2\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$$

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.40-1.58 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.56-1.76 (m, 4H, CH_2P), 2.06-2.28 (m, 4H, CH_2P), 3.42-3.58 (m, 4H, CH_2Cl), 7.31-7.40 (m, 6H, PPh), 7.43-7.52 (m, 4H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 22.48 (m, C8), 29.78 (m, C7/C9), 32.54 (m, C10/C11), 42.12 (m, C13/C12), 128.57 (m, C3/C5), 129.23 (s, C4), 132.35 (m, C2/C6), 136.94 (m, C1). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 28.32 (s, 2P), 28.39 (s, 2P).

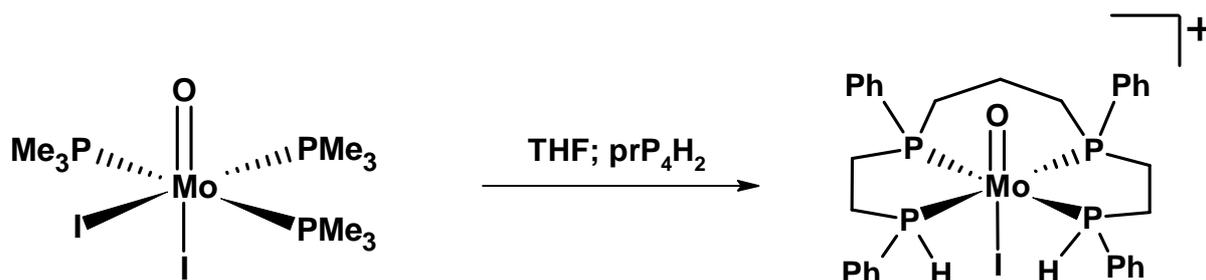
8.6.5 Synthese von prP_4H_2

1.54 g (15 mmol) Phenylphosphin wurden in 60 mL Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung mit 7.58 mL (15 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung wurde 0.5 h bei RT gerührt und in einen Tropftrichter überführt. Über den Zeitraum von 1 h wurde die Lösung zu 2.52 g (6.5 mmol) prP_2etCl gelöst in 80 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Anschließend wurde 1 h auf 50 °C erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 10 mL Wasser versetzt und 0.5 h gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit weiteren 10 mL Wasser und 50 mL Diethylether versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand für 5 h auf 60 °C i. Vak. erwärmt um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.



$$M_w = 532.51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{P}_4$$

^1H -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 1.36-1.46 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.60-1.86 (m, 12H, CH_2P), 4.16 (d, 2H, $^1J_{\text{PH}} = 206 \text{ Hz PH}$), 7.26-7.36 (m, 12H, PPh), 7.36-7.45 (m, 8H, PPh), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 19.41 (m, C8), 26.65 (m, C12/C13), 29.55 (m, C7/C9/C10/ C11), 128.12 (m, C4'), 128.40 (m, Hz, C3/C5/C3'/C5'), 128.77 (s, C4), 132.44 (m, C2'/C6'), 133.65 (m, C2/C6), 135.31 (m, C1), 138.1 (m, C1). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): A: -21.75 (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.4 \text{ Hz, P}_A$), -45.86 (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.4 \text{ Hz, P}_X$), B: -21.81 (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.5 \text{ Hz, P}_A$), -45.86 (d, $^3J_{\text{AX}} = 19.5 \text{ Hz, P}_X$), C: -22.21 (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.4 \text{ Hz, P}_A$), -44.97 (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.3 \text{ Hz, P}_X$), D: -22.71 (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.5 \text{ Hz, P}_A$), -45.01 (d, $^3J_{\text{AX}} = 18.5 \text{ Hz, P}_X$).

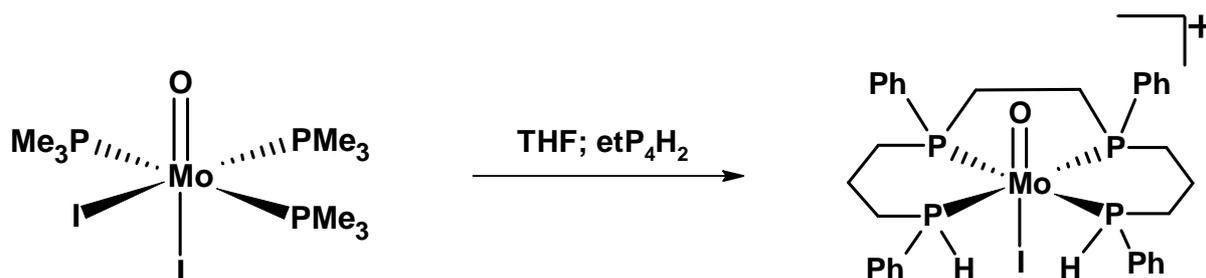
8.6.6 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{prP}_4\text{H}_2)]\text{I}$ 

1.00 g (1.67 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und 1.07 g (2.01 mmol) prP_4H_2 wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und der Ansatz 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 20 mL Toluol und Diethylether gewaschen. Der violette Feststoff wurde anschließend i. Vak. getrocknet.

M_w : $898.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{Mo}_1\text{I}_2\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{31}\text{H}_{36}$

Elementaranalyse: ber.: C :41.5 %, H: 4.0 %, I 28.2 %,
gef.: C: 42.7 %, H: 4.7 %, I 27.1 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 55.85 (AA', 2P), 25.04 (XX', 2P, $^{2/4}J_{\text{AA}'} = -28.2 \text{ Hz}$, $|^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}}| = 7.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{AX}'/\text{A}'\text{X}} = 95.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{XX}'} = -19.4 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 385 \text{ Hz}$),

8.6.7 Synthese von $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{etP}_4\text{H}_2)]^+$ 

1.00 g (1.67 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ und 1.1 g (2.01 mmol) etP_4H_2 wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und der Ansatz 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 20 mL Toluol und Diethylether gewaschen. Der violette Feststoff wurde anschließend i. Vak. getrocknet.

M_w : $914.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{Mo}_1\text{I}_2\text{O}_1\text{P}_4\text{C}_{32}\text{H}_{38}$

Elementaranalyse: ber.: C: 42.0 %, H: 4.1 %, I: 27.9 %,
gef.: C: 43.8 %, H: 5.3 %, I: 26.1 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CD_2Cl_2 , 300 K): 52.99 (ddd, 1P, $J_{\text{AC}} = 28.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{AB}} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{AD}} = 80.9 \text{ Hz}$, P_A), 51.42 (ddd, 1P, $J_{\text{BD}} = 29.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{AB}} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 86.0 \text{ Hz}$, P_B), 0.79 (ddd, 1P, $J_{\text{CA}} = 28.7 \text{ Hz}$, $J_{\text{CD}} = 24.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{CB}} = 80.9 \text{ Hz}$, P_C), -29.99 (ddd, 1P, $J_{\text{DB}} = 29.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{DC}} = 24.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{DA}} = 86.0 \text{ Hz}$, P_D).

9 Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe mit prP₄ und mppe

9.1 Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe

In den Kapiteln 4 und 5 dienten als Metall-Vorstufen für die Komplexbildung der Liganden mppe und prP₄ verschiedene Mo(IV)-Oxo-Komplexe. In einer alternativen Syntheseroute wurden für die Austauschreaktionen ein Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)-disulfido-Komplex mit vier Trimethylphosphin-Liganden als Ausgangsstufe verwendet.

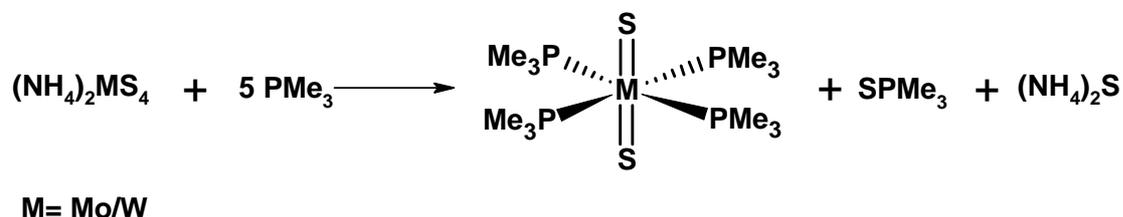
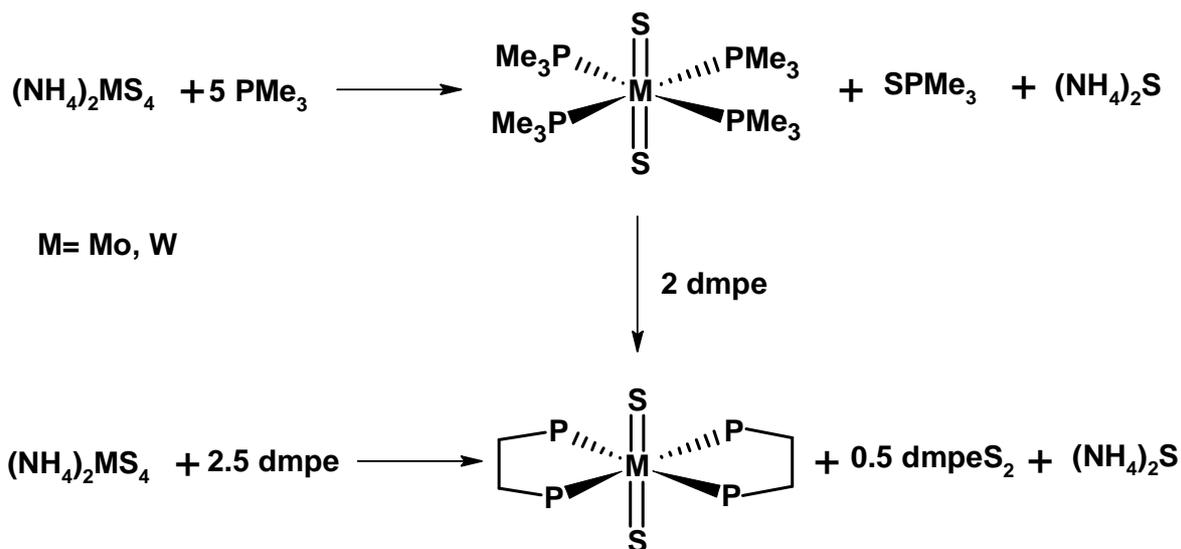


Abb. 9-1 Synthese von [M(S)₂(PMe₃)₄].

Die Darstellung von [M(S)₂(PMe₃)₄] (M= Mo bzw. W) erfolgte analog zu der von Smith *et al.* vorgestellten Syntheseroute^[138] (Abb. 9-1) aus der Umsetzung von Diammoniumtetrathiomolybdat(VI) bzw. -wolfram(IV) mit Trimethylphosphin im Verhältnis 1:5 in Acetonitril bzw. Methanol.

Das überschüssige Trimethylphosphin wirkt bei der Reaktion als Reduktions- und Entschwefelungsmittel. Die Ammoniumionen dienen als Protonenquelle zur Entfernung des zweiten Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff. Durch die erhöhte Basizität der Sulfido-Liganden wird dem Komplex kein weiterer Schwefel entzogen.

Die vier Trimethylphosphin-Liganden können durch Zugabe von zwei Äquivalenten eines bidentaten Liganden, wie z. B. 1,2-Bis(Dimethylphosphino)ethan, ausgetauscht werden. Smith *et al.* konnten zeigen, dass sich die Komplexe [M(S)₂(dmpe)₂], ebenfalls in einer Eintopfsynthese durch die direkte Umsetzung des Tetrathiomolybdat bzw. -wolframats mit 2.5 Äquivalenten dmpe herstellen lässt.

Abb. 9-2 Syntheseweg von Smith *et al.*

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die von Smith *et al.* vorgestellten Synthesewege mit den Liganden mppe und prP₄ durchgeführt.

9.2 Synthese der Liganden

9.2.1 Eintopfsynthese

Bei der direkten Umsetzung von (NH₄)₂MS₄ mit den Liganden mppe und prP₄ wurde jeweils Produktgemische erhalten, die unter anderem die Phosphinsulfide, und die eingesetzten Liganden enthielten. Die gewünschten Komplexe konnten nicht erhalten werden.

9.2.2 Substitution

Für die Darstellung der Mo-Komplexe über die Ligandenaustauschreaktion wurden (NH₄)₂MoS₄ und der Ligand prP₄ (bzw. mppe) im Verhältnis 1:1.2 (bzw. 1:2.5) in Acetonitril suspendiert, auf -195°C abgekühlt und mit 5 Äquivalenten Trimethylphosphin versetzt. Bei der Darstellung der W-Komplexe wurde (NH₄)₂WS₄ in Methanol suspendiert, abgekühlt und mit 5 Äquivalenten Trimethylphosphin versetzt. Nach 5 h wurden 2 Äquivalente mppe (prP₄ gelöst in THF) hinzugegeben. Die

erhaltenen Feststoffe wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte durch IR-, Raman- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie durch eine Elementaranalyse. Der Komplex [Mo(S₂)(*meso*-prP₄)] konnte zudem durch eine Einkristallstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden.

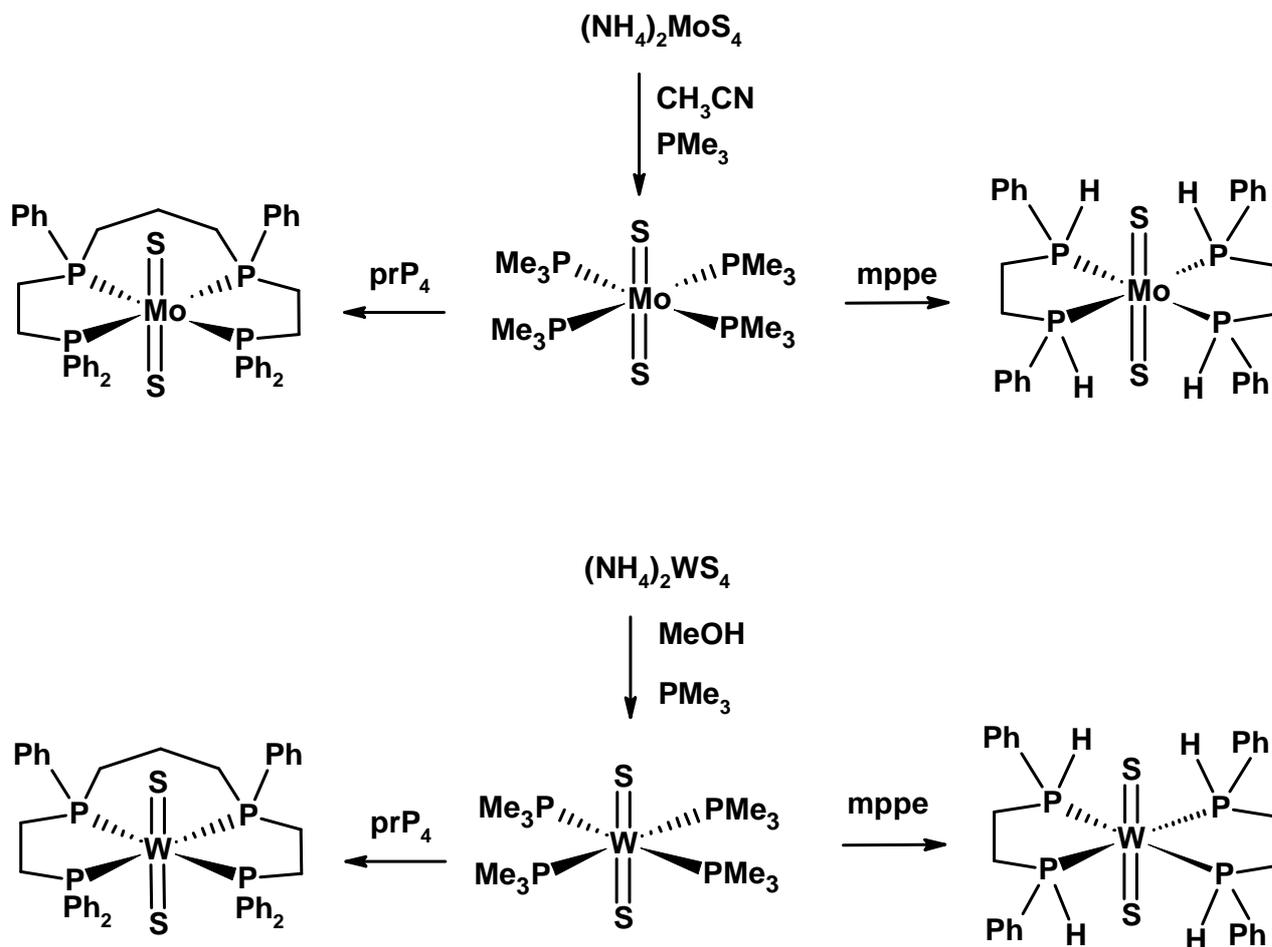
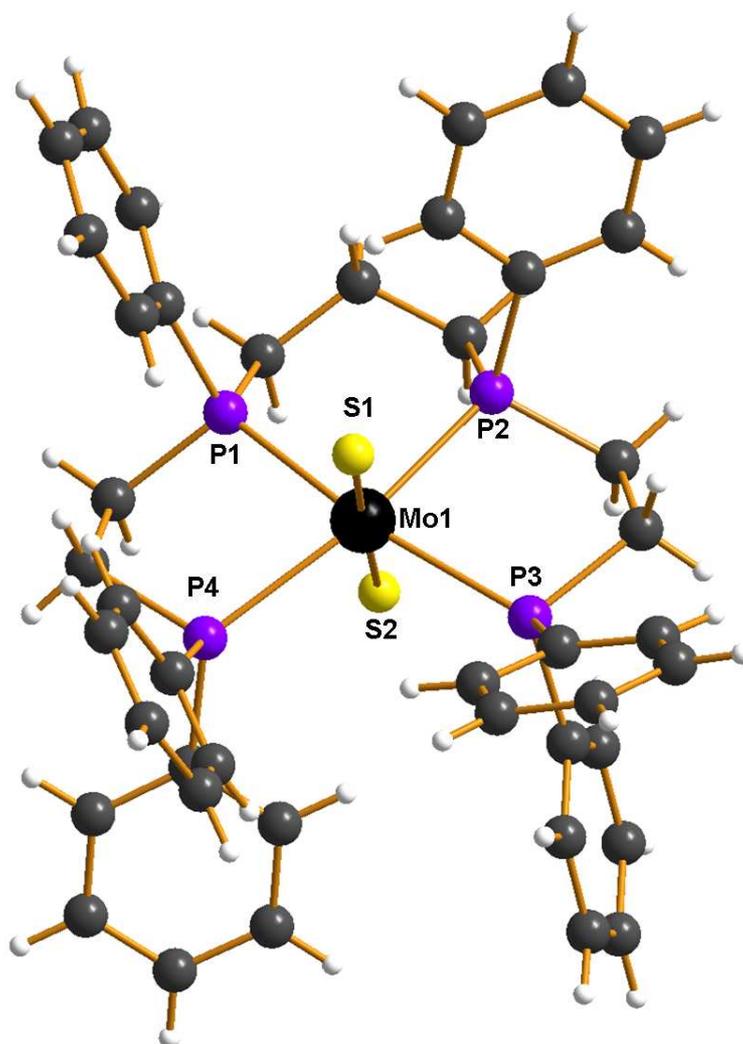


Abb. 9-3 Synthese der Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplex.

9.3 Kristallstruktur von [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)]Abb. 9-4 Kristallstruktur von [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)].

Von der Verbindung [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)] konnten rote Kristalle aus einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Komplexmolekülen pro Elementarzelle. In Abb.9-4 ist die Kristallstruktur abgebildet und in Tabelle 9-1 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel zusammengetragen. Die vier Phosphoratome des prP₄-Liganden liegen in einer Ebene des Koordinationsoktaeders. Die inneren Phosphoratome besitzen eine unterschiedliche Konfiguration (Abb. 9-4 P1 = *R*, P2 = *S*), die der *meso*-Form entspricht. Die Phenylsubstituenten von P1 und P2 befinden sich in axialer Position des aufgespannten Sechsrings und sind *cis*-ständig

zum Sulfido-Liganden S1. Der S1-Mo-S2-Bindungswinkel hat einen Wert von 177.61°. Der Mo-S-Abstand beträgt 2.2062 Å (Mo-S1) bzw. 2.2669 Å (Mo-S2). Aufgrund der nur etwas kürzeren Mo-S1-Bindung sind nicht alle S1-Mo-P-Bindungswinkel >90°, sondern nur die Bindungswinkel zu den inneren Phosphoratomen P1 und P2. Beim Mo(IV)-disulfido-Komplex^[139] mit zwei dppe Coliganden betragen die Mo-S-Abstände 2.23 Å und 2.24 Å. Der S-Mo-S-Bindungswinkel hat einen Wert von 175.51°.

Mo(1)-S(1)	2.2062(8)	Mo(1)-P(2)	2.4472(9)
Mo(1)-S(2)	2.2669(8)	Mo(1)-P(3)	2.5353(8)
Mo(1)-P(1)	2.4600(8)	Mo(1)-P(4)	2.5328(8)
S(1)-Mo(1)-S(2)	177.61(3)	S(2)-Mo(1)-P(1)	83.92(3)
S(2)-Mo(1)-P(2)	84.22(3)	S(2)-Mo(1)-P(3)	87.94(3)
S(2)-Mo(1)-P(4)	88.96(6)	P(1)-Mo(1)-S(1)	98.43(3)
P(2)-Mo(1)-S(1)	95.39(3)	P(4)-Mo(1)-S(1)	91.87(3)
P(3)-Mo(1)-S(1)	89.67(3)	P(2)-Mo(1)-P(3)	81.37(3)
P(2)-Mo(1)-P(1)	87.70(3)	P(2)-Mo(1)-P(4)	166.95(3)
P(3)-Mo(1)-P(1)	166.97(3)	P(3)-Mo(1)-P(4)	109.57(3)
P(4)-Mo(1)-P(1)	80.50(3)		

Tabelle 9-1 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°].

Die P-Mo-P-Winkel sind verschieden groß. Während der Winkel zwischen den beiden nichtverbrückten Phosphoratomen P3 und P4 mit 109.6° sehr groß ist, sind die Winkel der verbrückten Phosphoratome deutlich kleiner. Für die P-Mo-P-Winkel zwischen den Phosphoratomen, die über eine Ethylenbrücke verbunden sind ergeben sich mit 81.4° (P2-Mo-P3) und 80.5° (P1-Mo-P4) die kleinsten Werte, wohingegen der P2-Mo-P1-Winkel der propylenverbrückten Phosphoratome mit 87.7° etwas größer ist.

Kristall	[Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]
Summenformel	C ₄₃ H ₄₄ S ₂ MoP ₄
Molmasse	844.72
Temperatur (K)	293(2)
Strahlung Mo K α (Å)	0.71073
Kristallgröße in (mm ³)	0.2 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
a (Å)	10.5485(5)
b (Å)	11.9589(6)
c (Å)	16.8379(8)
α (°)	87.566(4)
β (°)	82.801(4)
γ (°)	69.529(4)
Volumen in (Å ³)	1977.99(17)
hkl Bereich	-13 \leq h \leq 13 -14 \leq k \leq 14 -20 \leq l \leq 20
D _{berechnet} (Mg/m ³)	1.418
Gerät	STOE Image Plate
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.630
F(000)	872
Θ -Bereich der Datensammlung (°)	1.82 - 26.02
Beobachtete Reflexe	27499
Unabhängige Reflexe	7759[R(int)=0.0600]
Daten/Parameter	7759/ 0 / 451
Struktururlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.086
R[$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0410, wR2= 0.0937
R(alle Reflexe)	R1 = 0.0562, wR2= 0.0982
$\delta F(e. \text{Å}^{-3})$	1.236 / -0.47

Tabelle 9-2 Messprotokoll für [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)].

9.4 NMR-Spektroskopie der Mo(IV)- und W(IV)-Disulfido-Komplexe mit dem Liganden prP₄

9.4.1 [Mo(S)₂(meso-prP₄)]

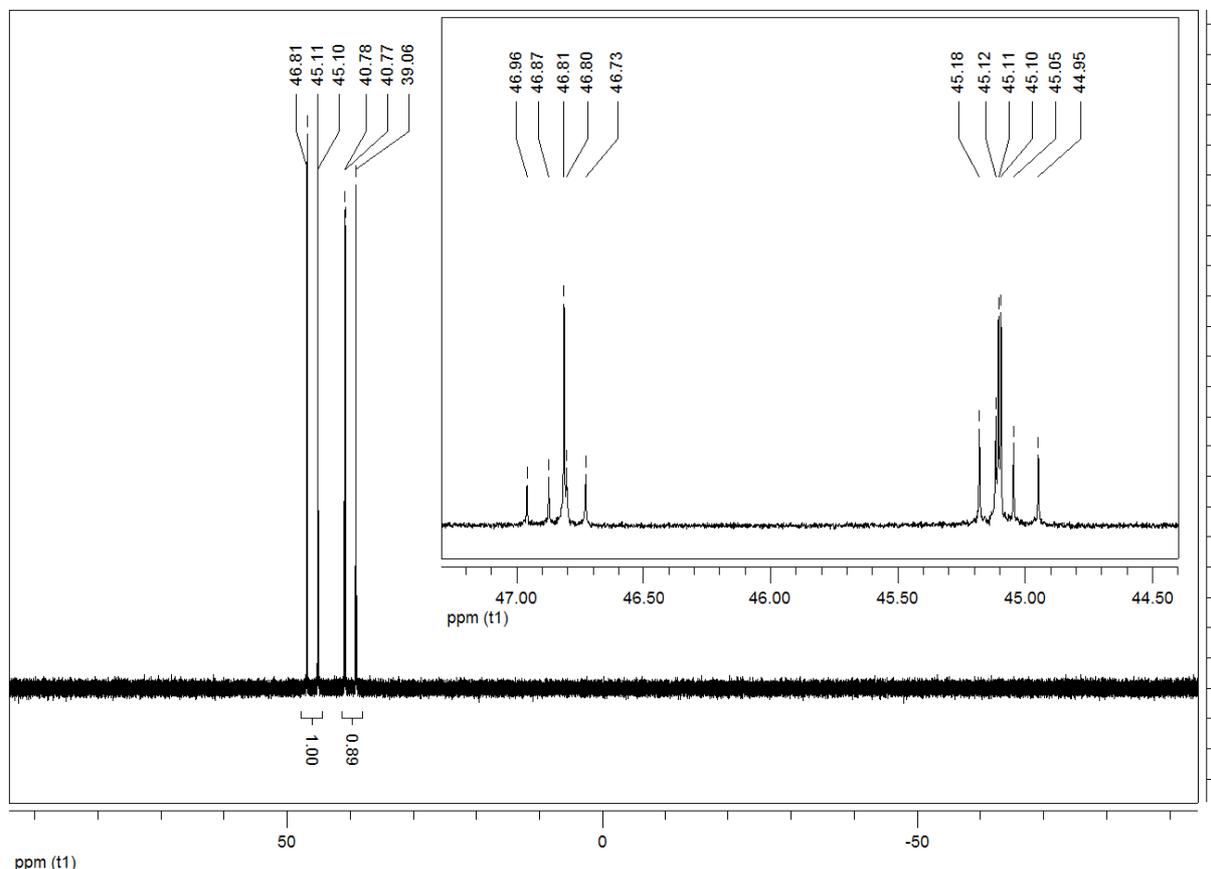


Abb. 9-5 ³¹P{¹H}-NMR in CD₂Cl₂ bei 300 K von [Mo(S)₂(prP₄)].

Die vier Phosphoratome des koordinierten *meso*-Liganden ergeben im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wie beim Mo(IV)-Oxo-Iodo-Komplex ein AA'XX'-Kopplungsmuster (Abb. 9-5). Die Halbspektren liegen bei 45.9 ppm und 39.9 ppm. Die Zuordnung der Halbspektren erfolgte anhand des ³¹P-¹H-HMQC-Spektrums. Aus diesem wird ersichtlich, dass das Signal bei 45.9 ppm eine ³J-Kopplung mit den vier in *ortho*-Position befindlichen aromatischen Protonen bei 7.9 ppm zeigt. Während das Signal bei 39.9 ppm eine ³J-Kopplung mit den jeweils vier in *ortho*-Position befindlichen aromatischen Protonen bei 7.8 ppm und 7.3 ppm zeigt. Daraus ergibt sich, dass das Halbspektrum bei 45.9 ppm den inneren Phosphoratomen P_A und P_{A'} und die terminalen Phosphoratome P_X und P_{X'} dem Halbspektrum bei 39.9 ppm zugeordnet werden kann. Beim Mo-Oxo-Iodo-Komplex liegen die Halbspektren bei 45.9 ppm (P_A

und P_{A'}) und 40.99 ppm (P_X und P_{X'}). Im Vergleich sind die terminalen Phosphoratome P_X und P_{X'} beim Sulfido-Komplex leicht hochfeldverschoben.

Im Gegensatz zum Mo-Oxo-Iodo-Komplex besteht nicht jedes Halbspektrum aus acht Linien, sondern aus 11 Linien (Aufspaltung der Linie b in b und l). Die Zuordnung der Linien und das simulierte Spektrum sind in Abb. 9-6 und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 9-3 wiedergegeben.

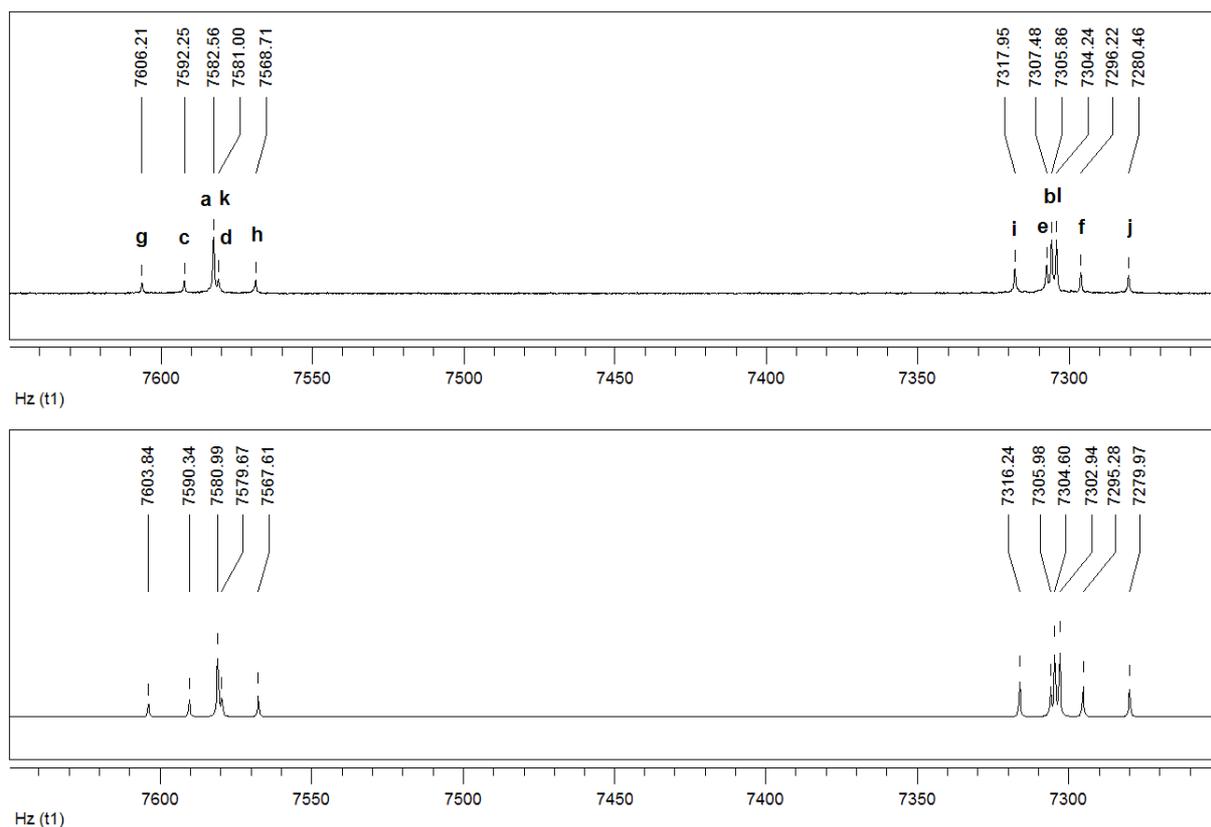


Abb. 9-6 ³¹P{¹H}-NMR- von [Mo(S)₂(prP₄)] oben: gemessen (Linienzuordnung a-j) unten: berechnetes Spektrum.

[Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]		[Mo(O)I(<i>meso</i> -prP ₄)]		ΔJ
P _{AA'} δ = 45.9	^{2/4} J _{AA'} = 24.3 Hz	P _{AA'} δ = 45.9	^{2/4} J _{AA'} = 28.5 Hz	-4.2
P _{XX'} δ = 39.9	² J _{XX'} = -13.2 Hz	P _{XX'} δ = 40.9	² J _{XX'} = -18.1 Hz	+4.9
	² J _{AX'/A'X} = 281.4 Hz		² J _{AX'/A'X} = 108.7 Hz	+172.7
	^{2/3} J _{AX/A'X'} = 3.1 Hz		^{2/3} J _{AX/A'X'} = 4.9 Hz	-1.8

Tabelle 9-3 Vergleich der Kopplungskonstanten.

Für die *trans*-Kopplung $^2J_{AX'/A'X}$ wurde ein Wert von 281.42 Hz bestimmt, diese ist im Vergleich zum Mo-Oxo-Iodo-Komplex um 173 Hz größer. Dieser Effekt ist auf den *trans*-Einfluss des Oxo-Liganden zurückzuführen.

9.4.1.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

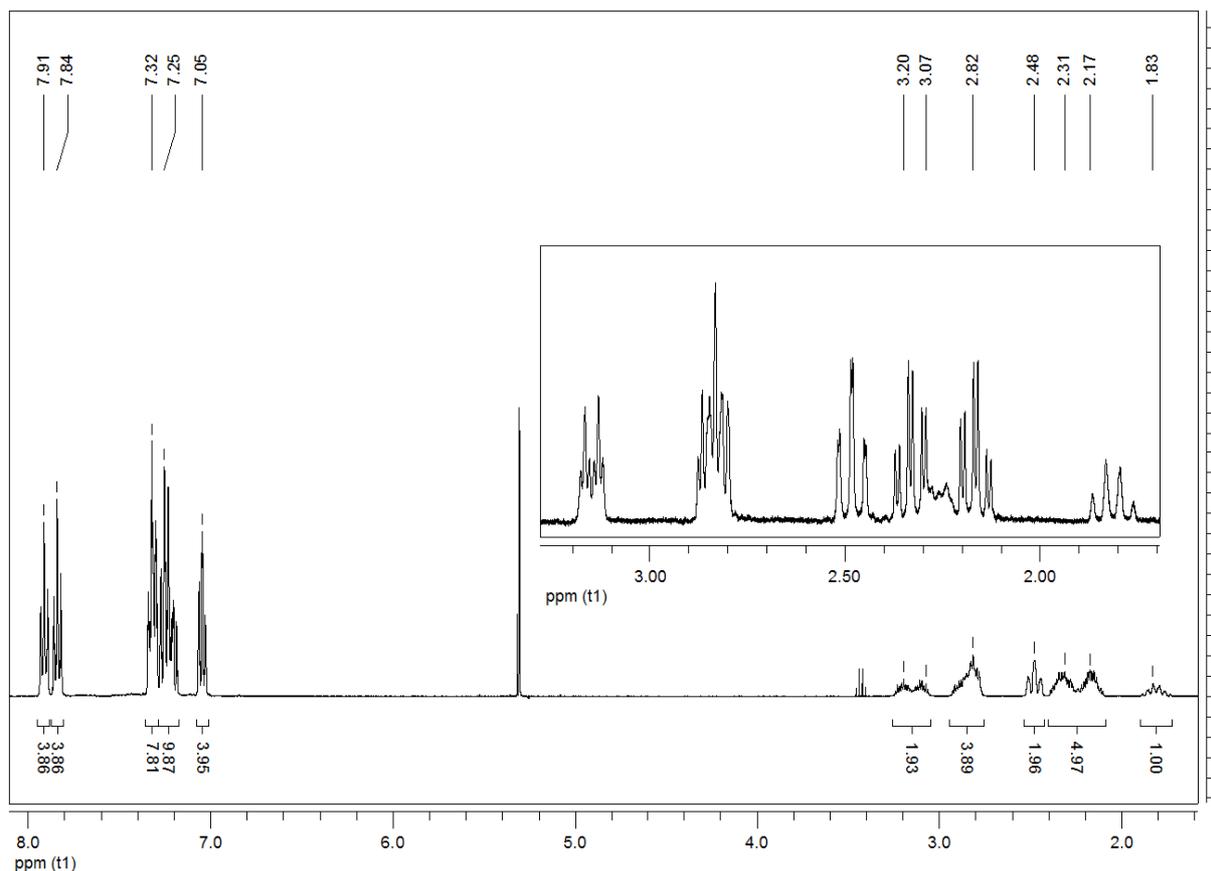


Abb. 9-7 ¹H-NMR Spektrum in CD₂Cl₂ bei 300 K von [Mo(S)₂(prP₄)] (Vergrößerung ¹H{³¹P}-NMR).

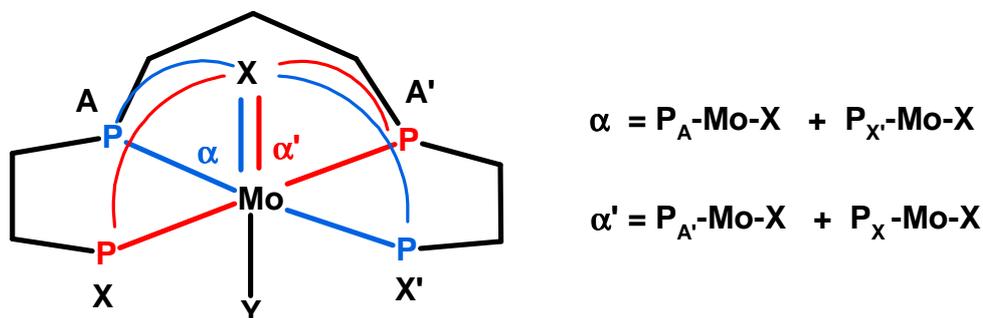
Im ³¹P-gekoppelten ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 9-7) ist eine Zuordnung der CH₂-Protonen nur schwer möglich, da alle Signale durch die Kopplung mit dem Phosphor eine zusätzliche Aufspaltung zeigen. Im ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum entfällt diese Kopplung und die Zuordnung wird erleichtert. Die zwei CH₂-Protonen des β-C-Atoms der Propylbrücke ergeben ein Signal bei 1.83 ppm und eines bei 2.25 ppm. Aus der Kristallstruktur (siehe 9.3) wird deutlich, dass das axiale Proton des β-C-Atoms *cis*-ständig zu den Phenylsubstituenten ist und stärker abgeschirmt ist als das Proton in äquatorialer Position. Die übrigen CH₂-Protonen erzeugen entweder eine *dt*- oder eine *td*-Struktur.

9.4.2 Vergleich der ³¹P-³¹P-Kopplungskonstanten

	Mo(O)I	Mo(O)Cl	Mo(O)F	Mo(O)(OMe)	Mo(N ₂) ₂	Mo(S) ₂
^{2/4} J _{AA'}	-28.5 Hz	-27.5 Hz	-27.2 Hz	-26.7 Hz	-29.9 Hz	-24.3 Hz
² J _{XX'}	-18.1 Hz	-18.5 Hz	-18.2 Hz	-13.4 Hz	-15.3 Hz	-13.2 Hz
² J _{AX'/A'X}	108.7 Hz	123.8 Hz	151.8 Hz	215.2 Hz	105.1 Hz	281.4 Hz
^{2/3} J _{AX/A'X'}	4.9 Hz	4.9 Hz	6.5 Hz	5.5 Hz	3.7 Hz	3.1 Hz

Tabelle 9-4 ³¹P{¹H}-NMR-Parameter der Mo(IV)- und Mo(0)-Komplexe mit dem Liganden prP₄.

Der in Tabelle 9-4 dargestellte Vergleich der ³¹P-³¹P-Kopplungskonstanten der Komplexe mit der *meso*-Form des prP₄-Liganden zeigt deutliche Unterschiede in der Größe der ²J_{AX'/A'X}-*trans*-Kopplung. Die Größe der *trans*-Kopplung zeigt eine Abhängigkeit von der Differenz der *trans*-P-Mo-P-Winkel α und α' von 180°. Der Winkel α bzw. α' resultiert aus der Winkelsumme von P_A-Mo-X und P_{X'}-Mo-X bzw. P_{A'}-Mo-X und P_X-Mo-X (Abb. 9-8).

Abb. 9-8 Darstellung des Winkels α und α' zwischen den *trans*-ständigen Phosphoratomen.

Komplex	α	α'	(α+α')/2	² J _{AX'/A'X}
[Mo(O)I(<i>meso</i> -prP ₄)] ⁺	195.75°	199.93°	197.87°	108.6 Hz
[Mo(O)F(<i>meso</i> -prP ₄)] ⁺	193.75°	196.77°	195.26°	151.8 Hz
[Mo(O)(OCH ₃)(<i>meso</i> -prP ₄)] ⁺	188.21°	195.90°	192.05°	215.2 Hz
[Mo(O)I(<i>meso</i> -prP ₄ H ₂)] ⁺	201.36°	203.16°	202.26°	95.4 Hz
[Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]	187.26°	188.1°	187.68°	281.4 Hz

Tabelle 9-5 Ermittelte Winkel α und α'.

Die Winkel wurden aus den Einkristallstrukturdaten bestimmt. Eine Auftragung des Mittelwertes von α und α' gegen die $^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung (Abb. 9-9) zeigt eine lineare Abhängigkeit der *trans*-Kopplung ($y = -16.725x + 3424.6$). Der kleinste *trans*-P-Mo-P-Winkel (187.68°) und die dementsprechend größte *trans*-Kopplung wurde beim Disulfido-Komplex beobachtet.

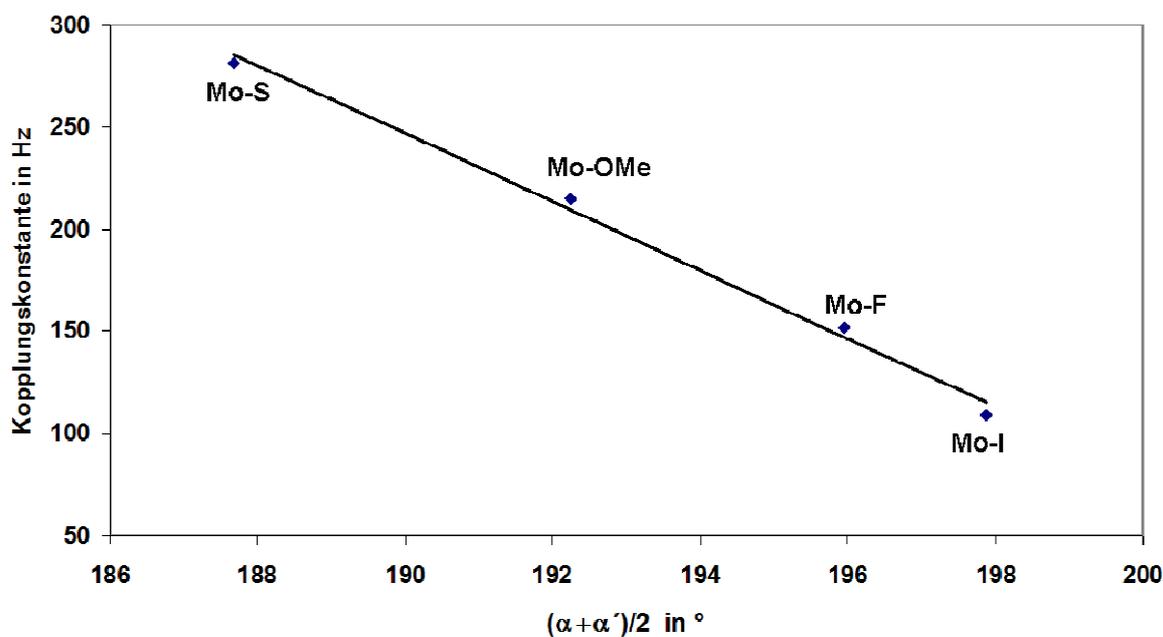


Abb. 9-9 Auftragung des Mittelwertes von α und α' gegen die $^2J_{AX'/A'X}$ -*trans*-Kopplung.

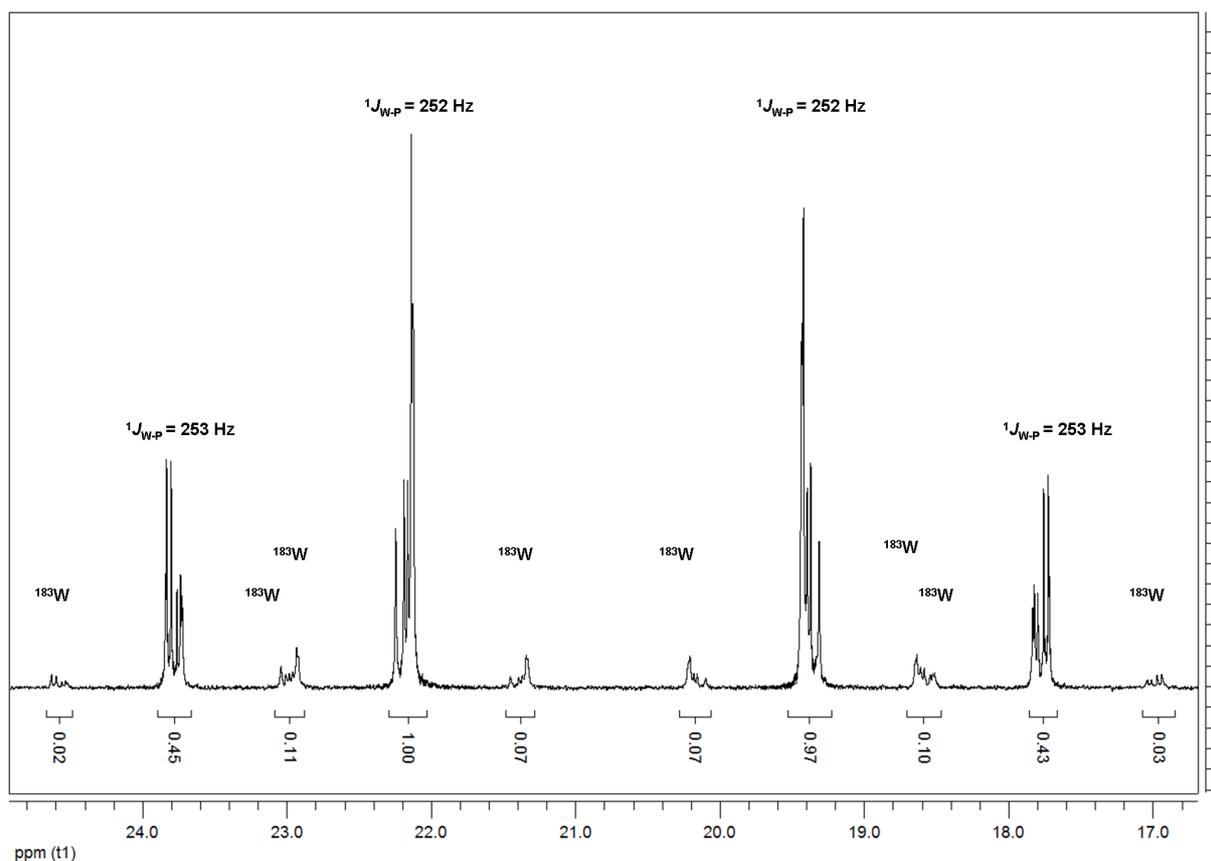
9.4.3 [W(S)₂(prP₄)]

Abb. 9-10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CD_2Cl_2 bei 300 K von $[\text{W}(\text{S})_2(\text{prP}_4)]$ mit Zuordnung der ^{183}W -Satelliten.

In Abb. 9-10 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung von $[\text{W}(\text{S})_2(\text{PMe}_3)_4]$ mit dem Liganden prP₄ dargestellt. Das Spektrum besteht aus mehreren Signalgruppen mit unterschiedlichen Intensitäten. Mit Hilfe der ^{31}P - ^{31}P -Korrelation und der Bestimmung der Wolframsatelliten konnte die in Abb. 9-10 getroffene Zuordnung erfolgen. Das Spektrum besteht aus zwei Halbspektren mit einer chemischen Verschiebung von 22.82 ppm und 18.75 ppm. Die Halbspektren sind im Vergleich zum $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{meso-prP}_4)]$ hochfeldverschoben mit einem $\Delta\delta = 22$ ppm. Die Halbspektren sind symmetrisch bezüglich des Mittelpunktes (20.85 ppm) des gesamten Spektrums und nicht symmetrisch zum Mittelpunkt eines Halbzweiges. Jedes Halbspektrum besteht aus 24 Linien, die jeweils eine zusätzliche $^1J_{\text{P-W}}$ -Kopplung von 253 Hz bzw. 252 Hz besitzen.

Aufgrund der kleinen Verschiebungsdifferenz von 4 ppm und der Symmetrie der Signale handelt es sich nicht mehr um den Grenzfall eines AA'XX'-Systems. Vergleicht man das Spektrum hingegen mit einem AA'BB'-Systems, so erweist sich

auch dieser Grenzfall als nicht eindeutig zutreffend für die Beschreibung des Spektrums von [W(S)₂(prP₄)]. Eine ähnliche Spektrenform wurde beim Komplex [Mo(O)(OCH₃)(*meso*-prP₄)]⁺ beobachtet, dessen Struktur mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Eine Ermittlung der Kopplungskonstanten und eine Simulation des Spektrums war über eine semiempirische Vorgehensweise möglich und führt zu den in Abb. 9-11 aufgeführten Ergebnissen. Die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 9-6 zusammengetragen.

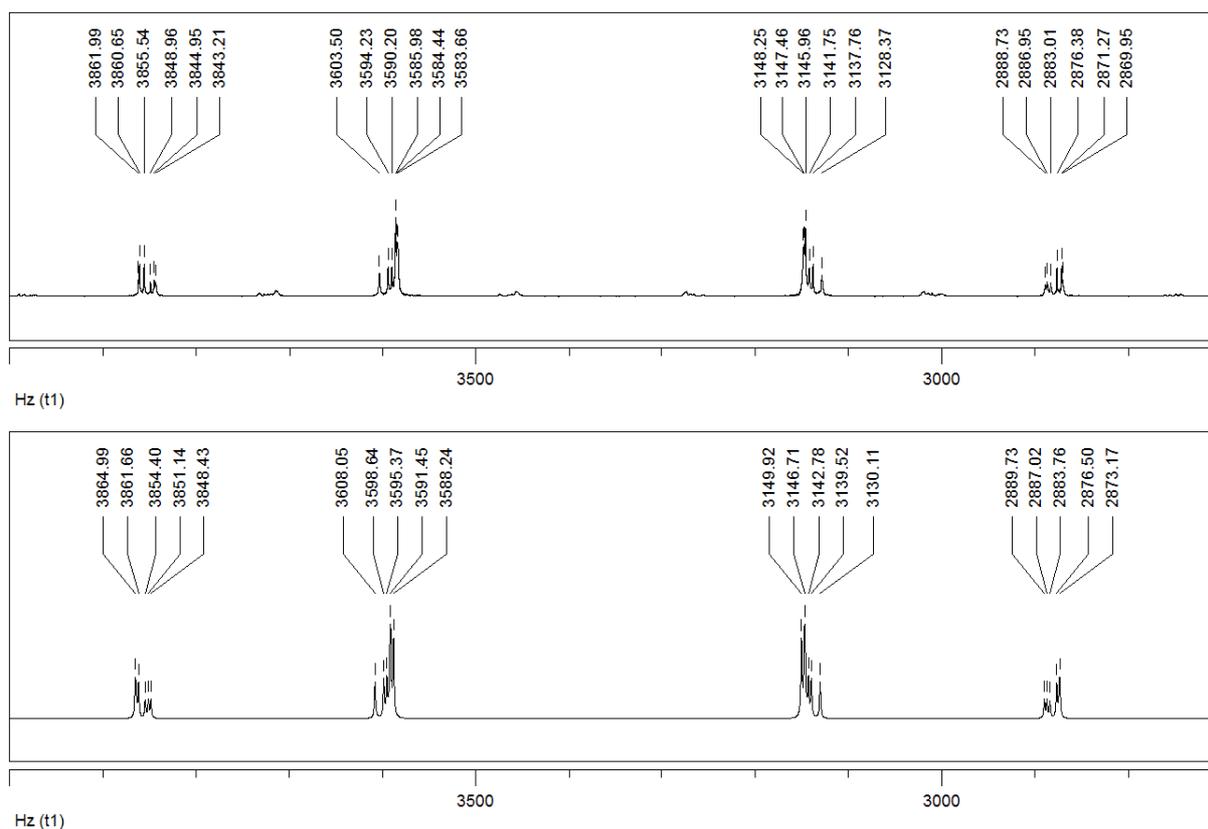


Abb. 9-11 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von [W(S)₂(prP₄)] gemessen (oben) und simuliertes (unten).

[Mo(S) ₂ (<i>meso</i> -prP ₄)]	[W(S) ₂ (prP ₄)]	ΔJ
P _{AA'} δ = 45.9	P _{AA'} δ = 22.8	-18.2
^{2/4} J _{AA'} = 24.3 Hz	^{2/4} J _{AA'} = 6.0 Hz	
P _{XX'} δ = 39.9	P _{XX'} δ = 18.7	+3.1
² J _{XX'} = -13.2 Hz	² J _{XX'} = -10.1 Hz	
² J _{AX'/A'X} = 281.4 Hz	² J _{AX'/A'X} = 264.7 Hz	-16.7
^{2/3} J _{AX/A'X} = 3.1 Hz	^{2/3} J _{AX/A'X} = 9.9 Hz	-6.7

Tabelle 9-6 Kopplungskonstanten von [Mo(S)₂(prP₄)] und [W(S)₂(prP₄)].

Das simulierte Spektrum (Abb. 9-11) zeigt eine gute Übereinstimmung in der Signalform und Intensitätenverteilung mit dem gemessenen Spektrum ($\Delta\nu = 3\text{-}5\text{ Hz}$). Der Vergleich der Kopplungskonstanten der Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe mit dem Liganden prP₄ zeigt, dass die Werte beim Wolfram-Komplex kleiner sind.

9.4.3.1 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Der Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 9-12 und Abb. 9-13) des Komplexes [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)] (oben) und des Komplexes [W(S)₂(prP₄)] (unten) zeigt eine Übereinstimmung der Signalstrukturen und -lagen, wodurch die Vermutung begründet wird, dass es sich bei dem Wolfram-Komplex ebenfalls um denjenigen mit dem koordinierten *meso*-Isomer handelt.

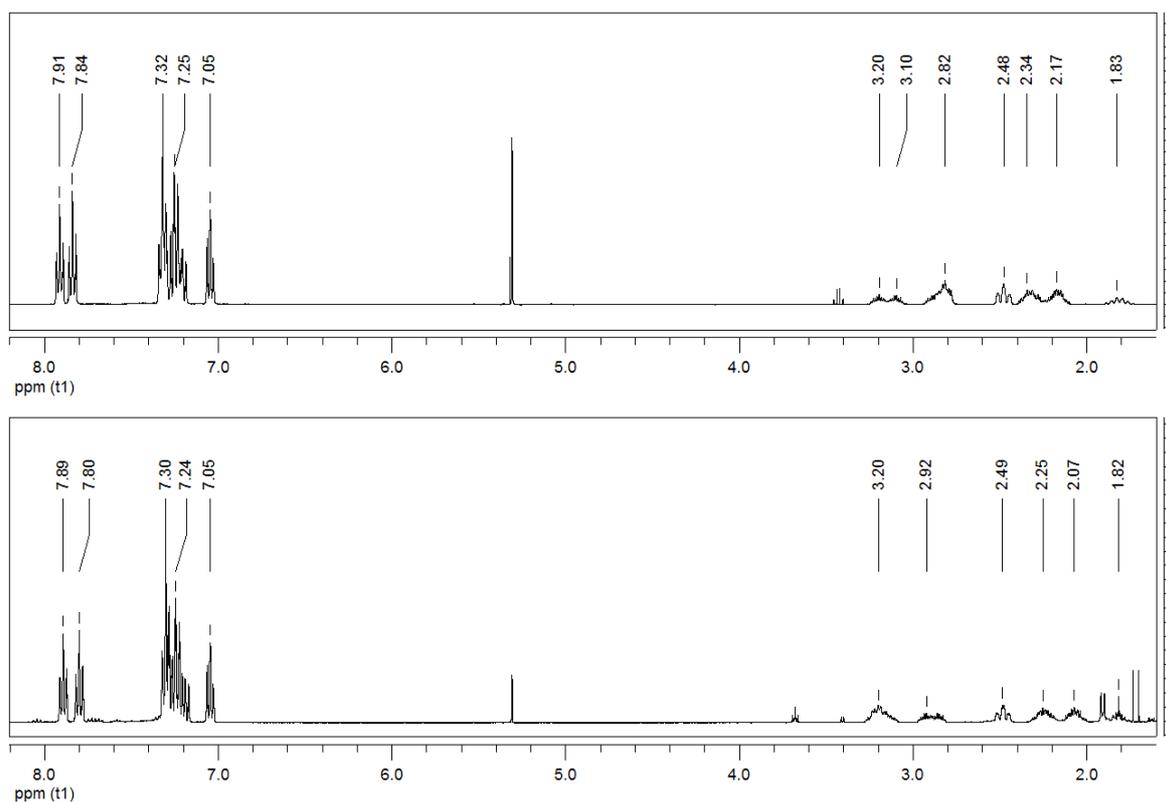


Abb. 9-12 ¹H-NMR von [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)] (oben) und [W(S)₂(prP₄)] (unten).

9 Mo(IV)- und W(IV)-disulfido-Komplexe mit prP₄ und mppe

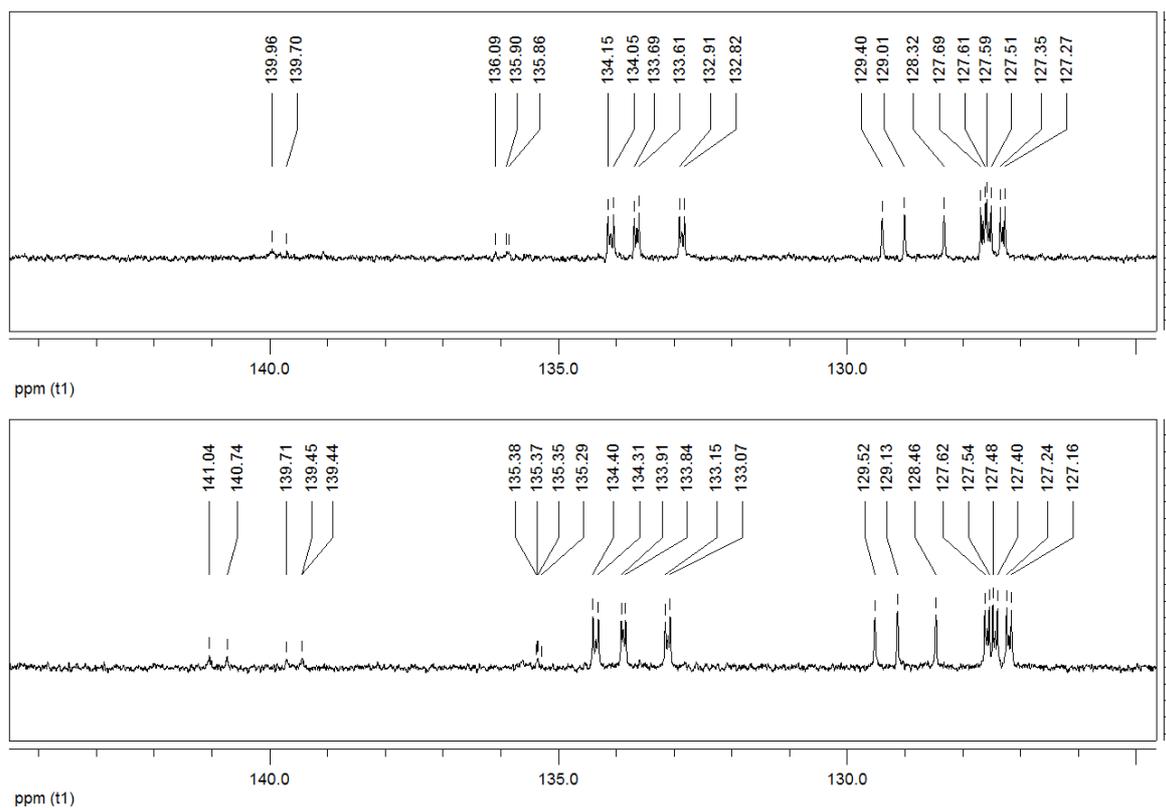
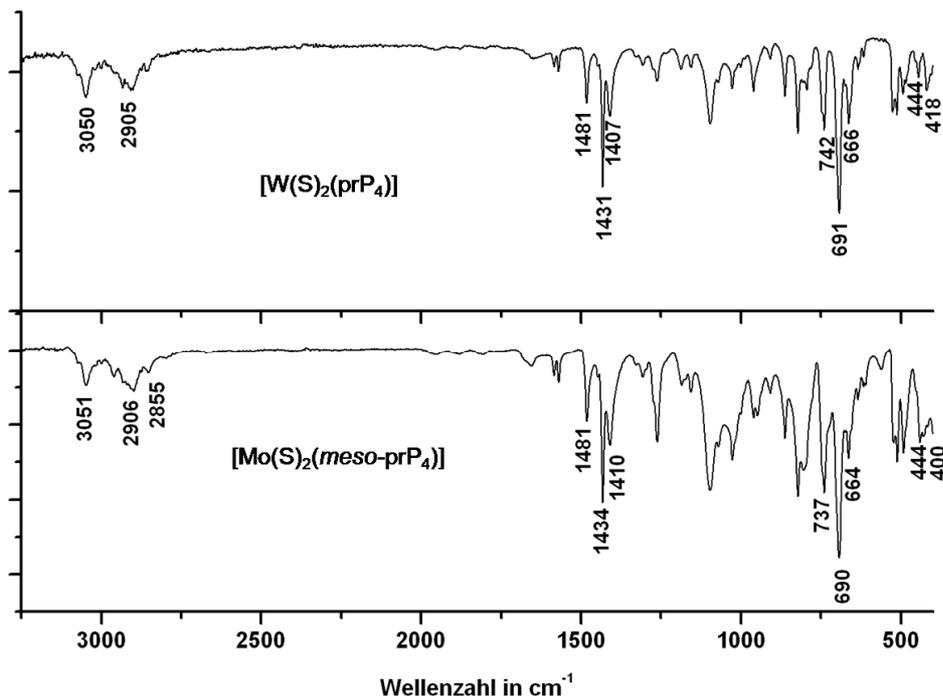


Abb. 9-13 ¹³C-NMR-Spektren von [Mo(S)₂(prP₄)] (oben) und [W(S)₂(prP₄)] (unten).

9.4.4 IR-Raman-Spektroskopie

Abb. 9-14 IR-Spektrum von [W(S)₂(prP₄)] / [Mo(S)₂(meso-prP₄)].

In Abb. 9-14 sind die IR-Spektren von [W(S)₂(prP₄)] und [Mo(S)₂(meso-prP₄)] gegenübergestellt. Die intensiven Banden bei 1481 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ und 1410 cm⁻¹ entsprechen den charakteristischen C=C-Schwingungen des prP₄-Liganden. Die Banden bei 742 cm⁻¹, 691 cm⁻¹ und 666 cm⁻¹ können den aromatischen C-H- und C-C-Deformationschwingungen zugeordnet werden.

Die spektroskopischen Ergebnisse von Parkin *et al.* für den W(IV)-disulfido-Komplex mit vier Trimethylphosphin-Liganden [W(S)₂(PMe₃)₄] lieferten einen Wert für die W-S-Streckschwingung von 390 cm⁻¹ [140] [141]. Im IR-Spektrum des Wolfram-Komplexes sind zwei Banden bei 440 cm⁻¹ und 418 cm⁻¹ zu erkennen. Hier ist die Bande bei 418 cm⁻¹ intensiver als die Bande bei 440 cm⁻¹. Im Raman-Spektrum (Abb. 9-15) sind die Banden bei 444 cm⁻¹ und 418 cm⁻¹ zu beobachten. Jedoch sind ihre Intensitäten invertiert. Somit könnten die zwei Banden der symmetrischen und antisymmetrischen W=S-Streckschwingung zugeordnet werden.

Die Mo-S-Streckschwingung von [Mo(S)₂(dmpe)₂] liegt bei 414 cm⁻¹. Entsprechende Raman-Daten sind nicht beschrieben worden. Im IR-Spektrum von [Mo(S)₂(meso-

prP₄] können zwei Banden gleicher Intensität bei 440 cm⁻¹ und 400 cm⁻¹ detektiert werden. Diese liegen im Raman-Spektrum bei 402 cm⁻¹ und 444 cm⁻¹.

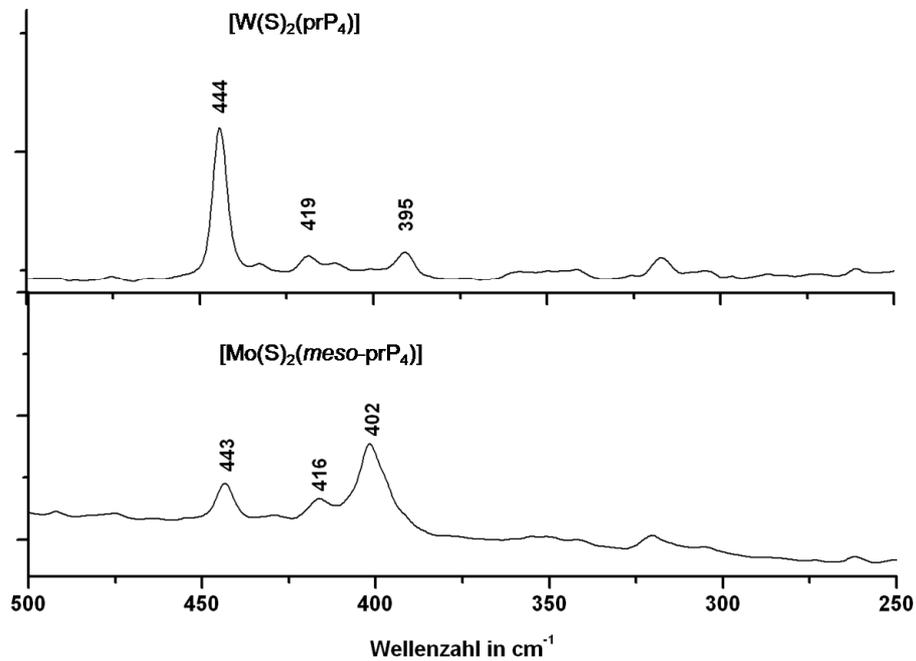


Abb. 9-15 Raman-Spektrum von [W(S)₂(prP₄)] (oben) und [Mo(S)₂(meso-prP₄)] (unten).

9.5 NMR-Spektroskopie der Mo(IV)- und W(IV)-Disulfido-Komplexe mit dem Liganden mppe

9.5.1 [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂]

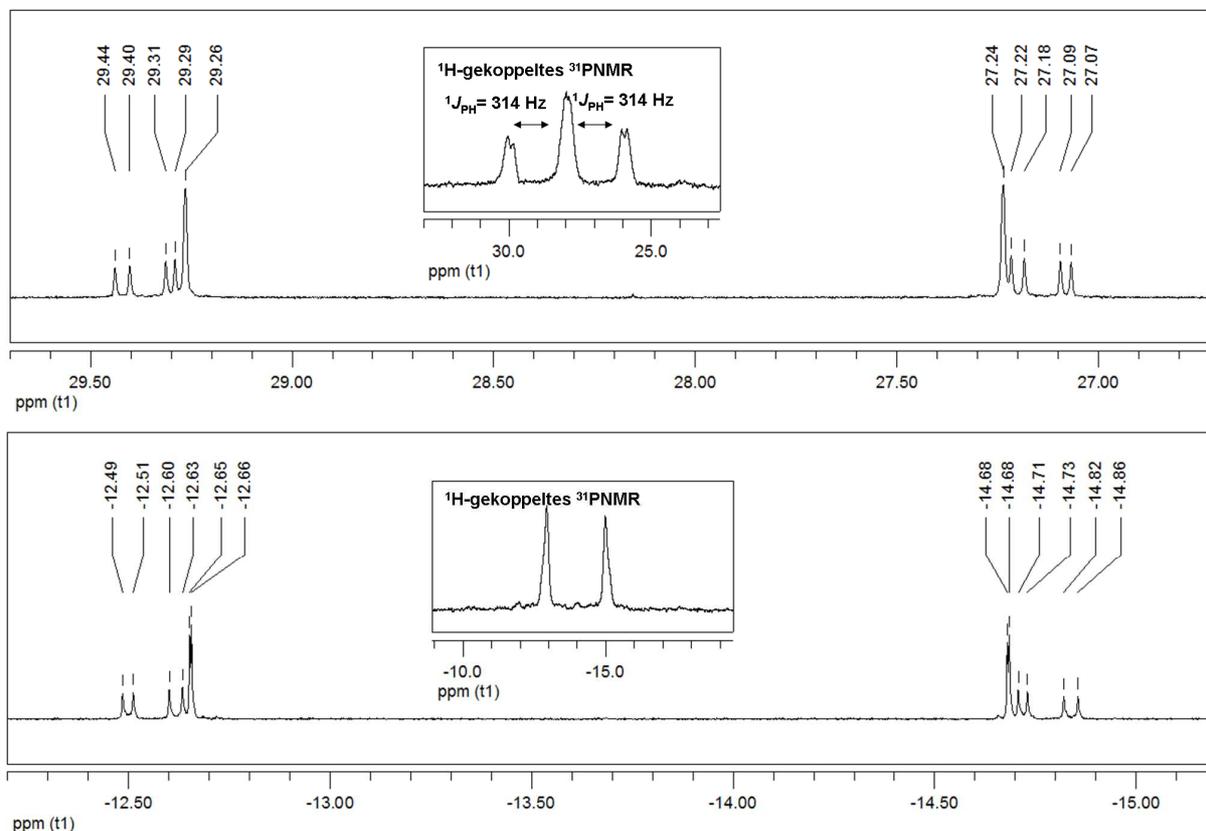


Abb. 9-16 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ bei 300 K von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffes aus der Umsetzung von (NH₄)₂MoS₄ mit Trimethylphosphin und 2 Äquivalenten des Liganden mppe deuteten auf die Koordination von einem mppe Liganden hin. Das in Abb. 9-16 dargestellte ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Produkts bestätigt diesen Befund. Für das Produkt resultiert ein AA'XX'-Kopplungsmuster. Die Halbspektren liegen bei 28.25 ppm und -13.67 ppm. Das Halbspektrum bei 28.25 ppm zeigt im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum eine ¹J_{PH}-Kopplung von 314 Hz und kann somit dem Liganden mppe zugeordnet werden. Die zwei Trimethylphosphin-Liganden ergeben das XX'-Halbspektrum bei -13.67 ppm. Die Signale der Trimethylphosphin-Liganden sind im Vergleich zum Komplex [Mo(S)₂(PMe₃)₄] (-13.23 ppm) um 0.4 ppm zu höheren Feld verschoben. Für den mppe-Liganden ergibt sich eine ähnliche Verschiebung der Signale wie bei den Mo-Oxo-Komplexen. In Tabelle 9-7 sind die

ermittelten Kopplungskonstanten zusammengetragen. Das simulierte Spektrum in Abb. 9-17 zeigt, dass die Linien a und b jeweils in die k und l Linie aufgespalten sind. Die Aufspaltung beträgt 0.6 Hz. Beim gemessenen AA'-Halbspektrum ist diese Aufspaltung nicht zu beobachten. Das XX'-Halbspektrum zeigt dagegen eine Aufspaltung von 0.6 Hz.

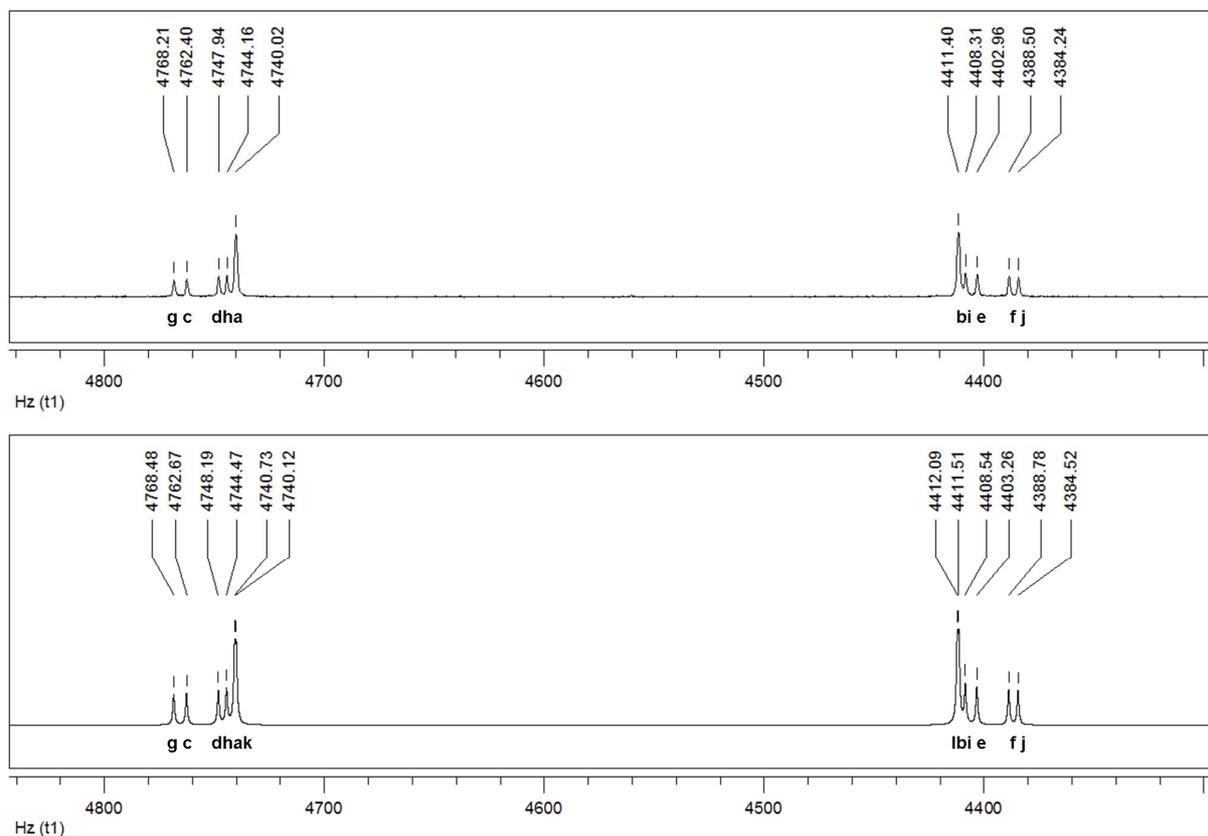


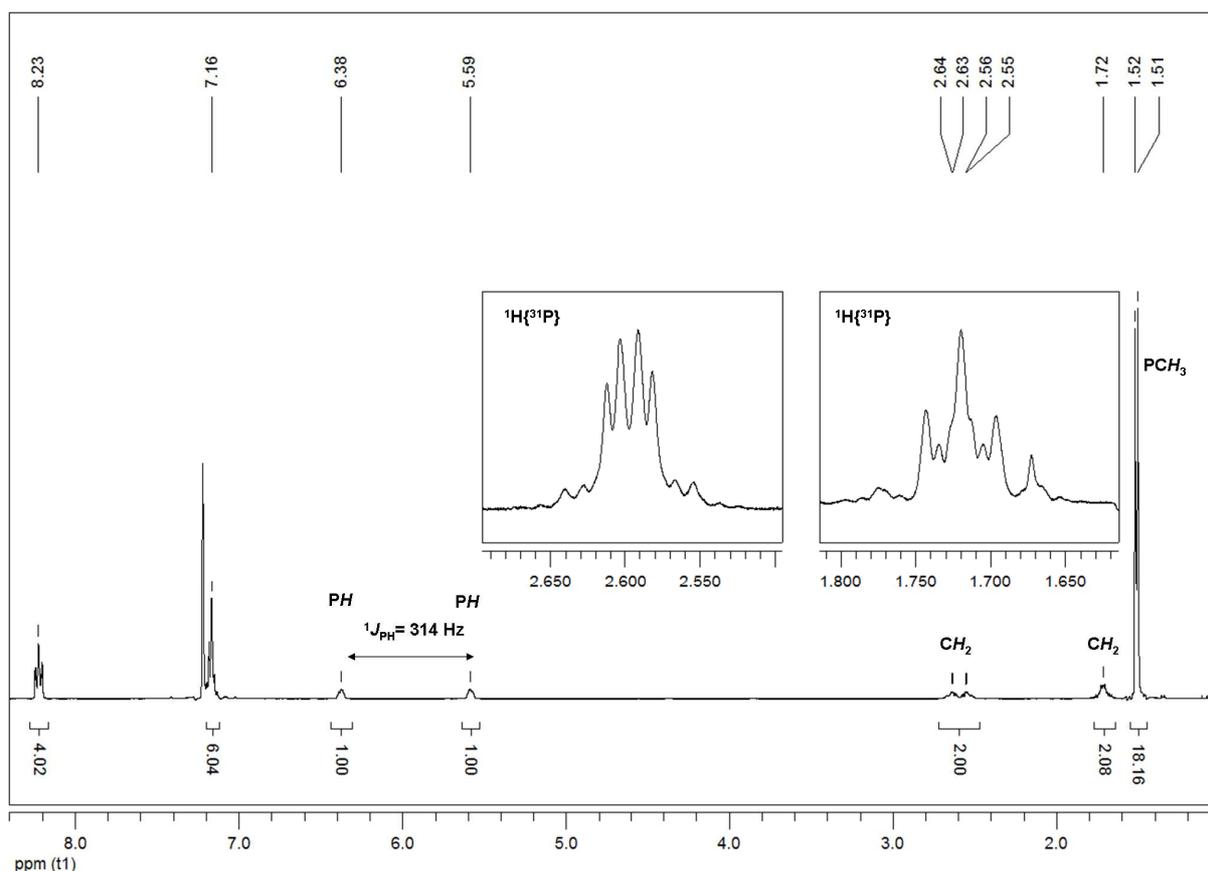
Abb. 9-17 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in Benzol-d₆ bei 300 K von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] gemessen (oben) simuliert (unten).

Die Kopplungskonstanten (Tabelle 9-7) des Disulfido-Komplexes unterscheiden sich deutlich von denen der Mo-Oxo-Komplexe. Diese Unterschiede sind auf die zwei *trans*-ständigen Sulfido-Liganden zurückzuführen. Bei [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)] wurden zwei ungefähr gleiche Mo-S-Abstände von 2.20 Å und 2.26 Å bestimmt, wodurch kleinere S-Mo-P-Bindungswinkel resultieren und somit eine größere ²J_{AX'/A'X-*trans*-Kopplung beobachtet wurde. Beim Disulfido-Komplex beträgt die *trans*-Kopplung 343.3 Hz und ist damit deutlich größer als bei den Mo-Oxo-Komplexen. Da die *trans*-Kopplung in der gleichen Größenordnung wie die ¹J_{PH}-Kopplung liegt, ergeben sich}

die unterschiedlichen Intensitäten der Signale des AA'-Halbspektrums im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum.

	[Mo(S)(mppe)(PMe ₃) ₂]	[Mo(O)l(mppe)(PMe ₃) ₂]	[Mo(O)Cl(mppe)(PMe ₃) ₂]
$ ^{2/3}J_{AX'} $	4.8 Hz	2.3 Hz	2.8 Hz
$^2J_{XX'}$	-19.2 Hz	-24.7 Hz	-25.0 Hz
$^2J_{AX'/A'X}$	343.3 Hz	132.2 Hz	154.7 Hz
$^2J_{AX/A'X'}$	-15.2 Hz	-23.3 Hz	-23.2 Hz

Tabelle 9-7 Vergleich der Kopplungskonstanten.

9.5.1.1 ¹H-NMR-SpektroskopieAbb. 9-18 ³¹P-gekoppeltes ¹H-NMR-Spektrum in Benzol-d₆ bei 300 K von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

Das ^{31}P -gekoppelte ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 9-18) zeigt bei 1.51 ppm ein Dublett. Diese entspricht den 18 Methylprotonen der zwei PMe_3 -Liganden. Der Wert der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt 6.8 Hz und liegt damit im typischen Bereich von 4-9 Hz für koordiniertes Trimethylphosphin^[142]. Die PH-Protonen des mppe -Liganden ergeben ein Dublett bei 5.98 ppm. Die Größe der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt 314 Hz. Die aromatischen Protonen ergeben ein Multipllett bei 7.16 ppm (*m*- und *p*-ArH, 6H) und bei 8.23 ppm (*o*-ArH, 4H). Für die Protonen der Ethylbrücke ergeben sich wie beim Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{mppe})]$ (siehe Kapitel 3) zwei Sorten von CH_2 -Protonen. In Abb. 9-19 sind die möglichen Isomere (*meso*/*rac*) des Disulfido-Komplexes gezeigt.

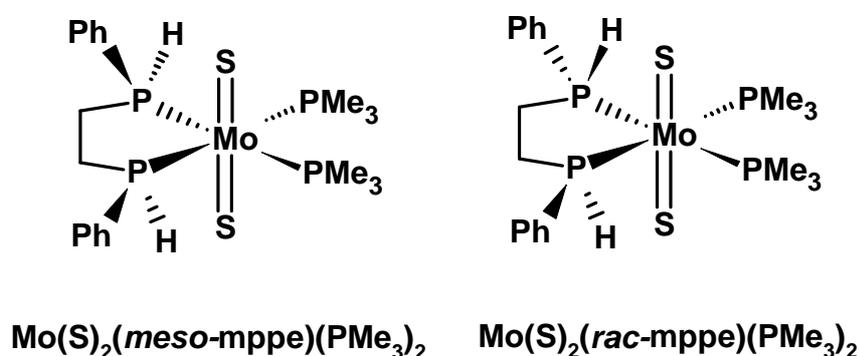


Abb. 9-19 Isomere des Komplexes $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$.

Der Vergleich der Signalstrukturen und die Bestimmung von $\Delta\delta$ erfolgten anhand des ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums (Ausschnitt in Abb. 9-18). Die CH_2 -Protonen bei 2.60 ppm ergeben eine *pseudo-dd*-Struktur. Für die Protonen bei 1.72 ppm resultiert eine *pseudo-triplett*-Struktur. Die Differenz der chemischen Verschiebung entspricht einem Wert von $\Delta\delta = 0.88$ ppm.

Die Werte für $\Delta\delta$ entsprechen beim Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\textit{meso}\text{-mppe})]$ 0.3 ppm und beim Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\textit{rac}\text{-mppe})]$ 1.45 ppm. Der Wert von 0.88 ppm liegt zwischen diesen Werten. Die Signalstrukturen und die Werte für die Kopplungskonstanten stimmen mit denen des *rac*-Isomers überein. Bei der isolierten Verbindung handelt es sich also um den Komplex $[\text{Mo}(\text{S})_2(\textit{rac}\text{-mppe})(\text{PMe}_3)_2]$.

9.5.2 Verhalten in Lösung

Die weitere NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes zeigt, dass nach mehreren Stunden ein zweites $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster im Spektrum auftaucht. Neben der Bildung des zweiten $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems ist die Bildung von SPMe_3 zu beobachten (Abb. 9-20). Das AA' -Halbspektrum liegt bei 26.34 ppm und ist im Vergleich zum *rac*-Komplex um 1.91 ppm zu höheren Feld verschoben, während das XX' -Halbspektrum (-12.68 ppm) tieffeldverschoben ist ($\Delta\delta = 1$ ppm). Bei Verwendung von CD_2Cl_2 als Lösungsmittel sind beide $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster von Beginn an vorhanden (Abb. 9-24). Die chemische Verschiebung der AA' -Halbspektren beträgt 27.82 ppm (*rac*) und 26.54 ppm (Isomer 2) ($\Delta\delta = 1.28$ ppm). Die XX' -Halbspektren liegen bei -13.52 ppm (*rac*) und -12.49 ppm (2) ($\Delta\delta = 1.03$ ppm). Die Verschiebung der Signale ist auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen.

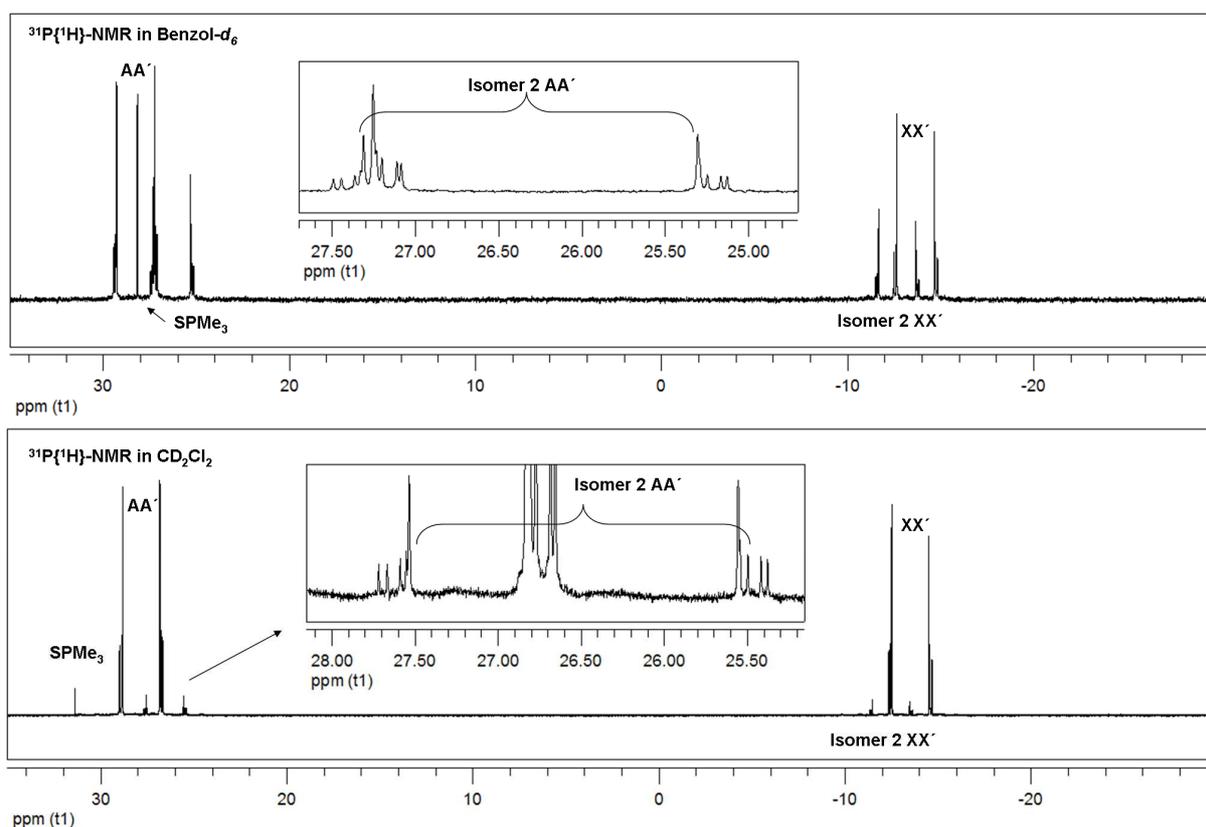


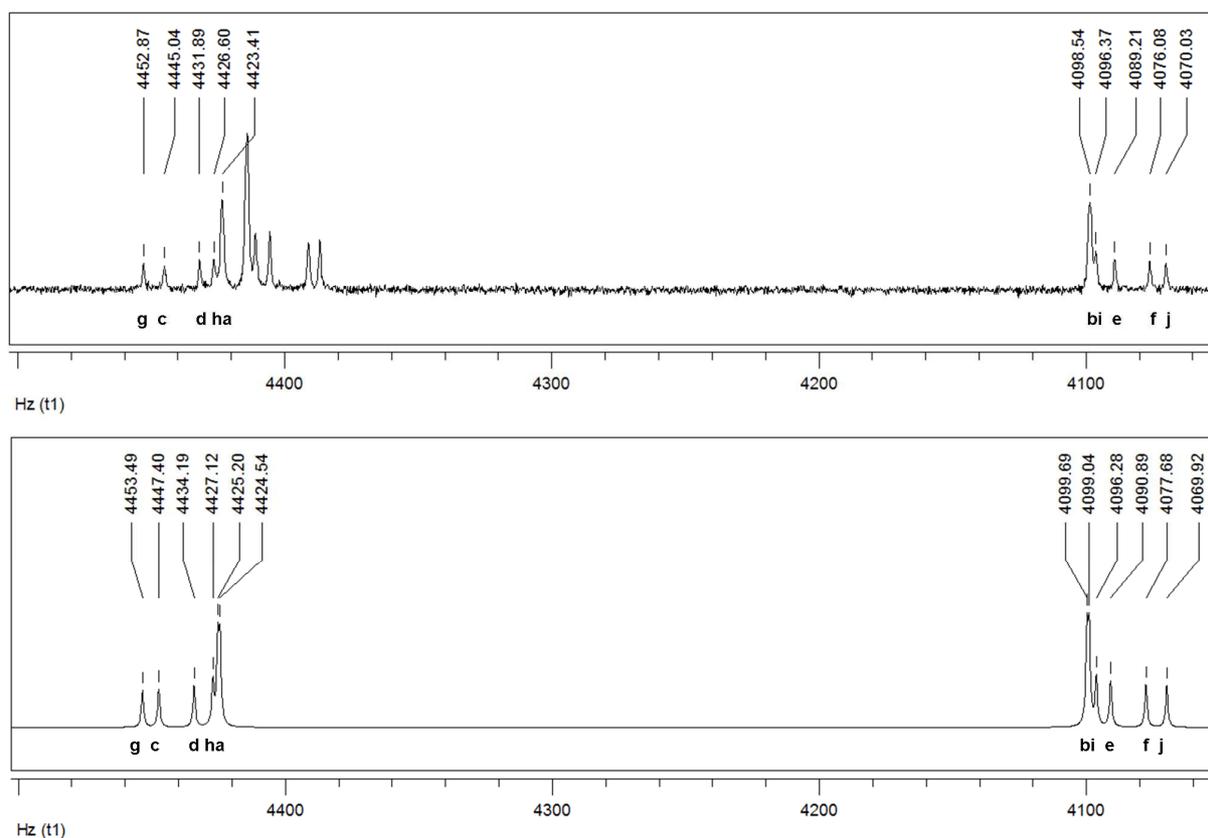
Abb. 9-20 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in $\text{Benzol-}d_6$ bei 300 K von $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]$.

In Tabelle 9-8 sind die bestimmten Kopplungskonstanten gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Kopplungskonstanten und Verschiebungen des *rac*-Komplexes sind auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen.

	in Dichlormethan			in Benzol		
	<i>rac</i>	Isomer 2	ΔJ	<i>rac</i>	Isomer 2	ΔJ
$^{3/2}J_{AA'}$	5.1 Hz	6.8 Hz	1.7	4.8 Hz	6.6 Hz	1.8
$^2J_{XX'}$	-19.3 Hz	19.9 Hz	0.6	19.2 Hz	19.8 Hz	0.6
$^2J_{AX'/A'X}$	339.9 Hz	335.9 Hz	4	343.8 Hz	340.8 Hz	3
$J_{AX/A'X'}$	-15.2 Hz	-15.2 Hz	0	-15.2 Hz	-15.3 Hz	0.1

Tabelle 9-8 Kopplungskonstanten in CD₂Cl₂ und Benzol-*d*₆.

Die Simulation (Abb. 9-21) des Spektrums für das Isomer 2 ergibt ebenfalls eine Aufspaltung von 0.7 Hz der Linie a und b in k und l. Diese Aufspaltung wird im gemessenen Spektrum nur für das XX'-Halbspektrum gefunden.

Abb. 9-21 Simulation von Isomer 2 in Benzol-*d*₆.

Der Vergleich der Kopplungskonstanten des *rac*-Komplexes mit dem Isomer 2 zeigt, dass sich die Werte für die $^{3/2}J_{AA'}$ - und $^2J_{AX'/A'X}$ -Kopplung leicht verändern. Da die Werte dieser Kopplungskonstanten unmittelbar mit den Liganden mppe verbunden

sind, deutet diese Änderung, wie bei den Mo-Oxo-Komplexen beobachtet, auf eine Racemisierung hin. Dass die Änderungen der Kopplungskonstanten erheblich kleiner sind als bei den Oxo-Komplexen, ist auf die zwei gleichen *trans*-Liganden zurückzuführen. Bei den entsprechenden CO-Komplexen beträgt die Verschiebung von *rac* zu *meso* 2.41 ppm. Die Verschiebung der Signale vom *rac*-Komplex zum Isomer 2 ist mit 1.91 ppm etwas kleiner.

In Abb. 9-22 ist das ³¹P-gekoppelte ¹H-NMR-Spektrum von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] in Benzol-*d*₆ nach 24 h dargestellt. Neben dem Signalsatz des *rac*-Komplexes ist ein zweiter Signalsatz vorhanden.

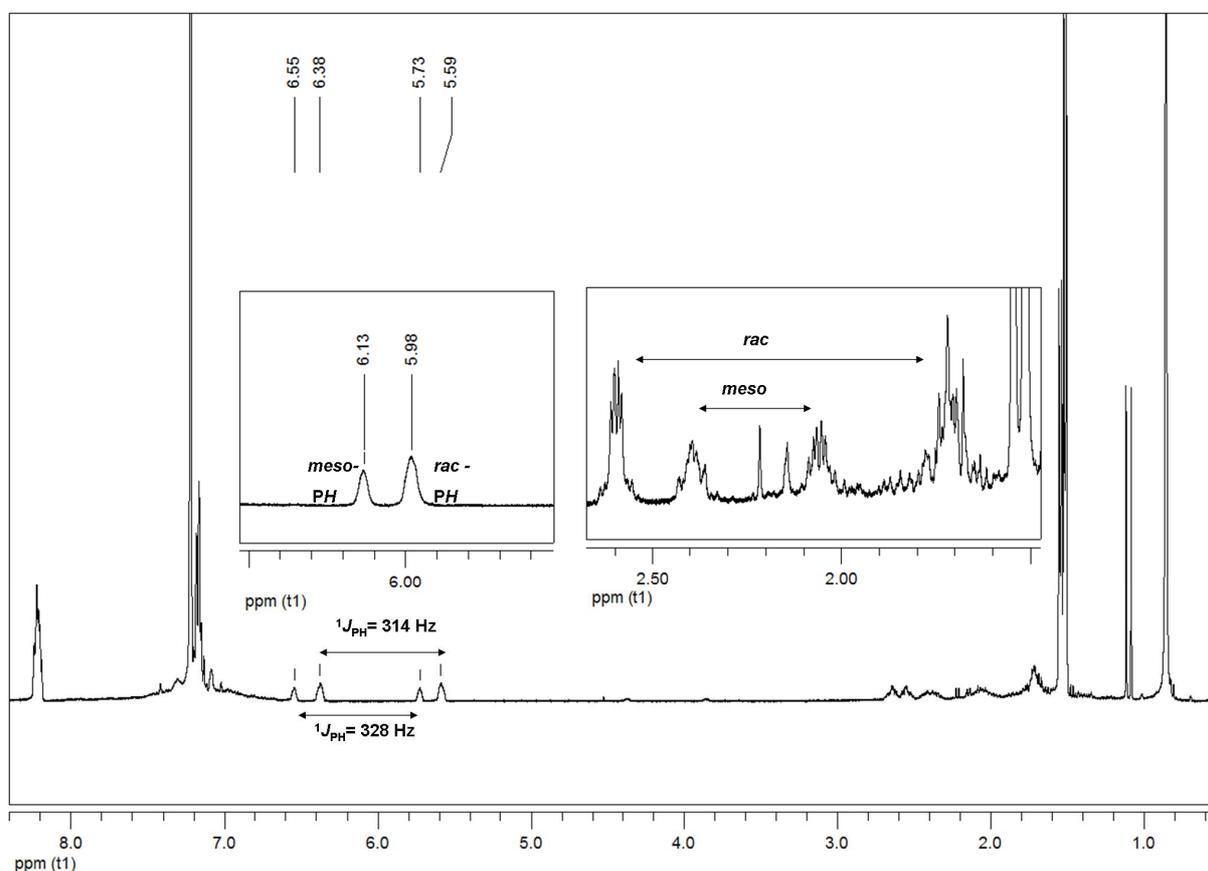


Abb. 9-22 ³¹P-gekoppeltes ¹H-NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ bei 300 K von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] nach 24 h.

Das Dublett bei 6.31 ppm besitzt eine charakteristische $^1J_{PH} = 324$ Hz und kann zwei PH-Protonen zugeordnet werden. Das Dublett ist um 0.3 ppm verschoben. Bei den CO-Komplexen wird ebenfalls für das *meso*-Isomer eine Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet (0.1 ppm) und eine größere $^1J_{PH}$ -Kopplung ($\Delta J = 5$ Hz). Die

Vergrößerung in Abb. 9-22 zeigt einen Ausschnitt des ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrums. Neben den zwei Signalen der CH_2 -Protonen des *rac*-Komplexes bei 2.64 ppm und 1.72 ppm sind zwei weitere Signale mit ähnlicher Signalforn bei 2.39 ppm und 2.05 ppm (Verhältnis 1:1) vorhanden. Die Verschiebungsdifferenz beträgt 0.34 ppm. Die zwei Signale der CH_2 -Protonen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\textit{meso}\text{-mppe})]$ liegen bei 2.31 ppm und 2.02 ppm mit einem $\Delta\delta$ von 0.29 ppm. Dies bestätigt die Vermutung, dass auch hier eine Racemisierung erfolgt, welche wird durch eine Übertragung des Protons des *mppe*-Liganden auf den Sulfido-Liganden (Abb. 9-23) vermittelt. Neben der Racemisierung wird die Bildung von SPMe_3 beobachtet, dessen Bildung mit einer Reduktion des Molybdäns verbunden sein kann und somit zu einer Zerstörung des Komplexes führt.

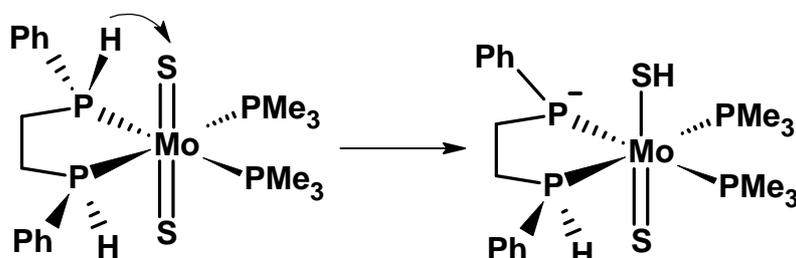


Abb. 9-23 Protonenübertragung.

In Dichlormethan ist eine Zersetzung des Komplexes nach wenigen Stunden zu beobachten, wie das in Abb. 9-24 dargestellte ^1H -Spektrum zeigt. Zu Beginn der Messung können die Signale des *rac*- und *meso*-Komplexes identifiziert werden. Sie sind im Vergleich zur Messung in Benzol leicht verschoben. Für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung des *rac*-Komplexes wurde ein Wert von 316 Hz bestimmt. Beim *meso*-Komplex beträgt die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung 328 Hz.

Nach 24 h ist im Bereich der aromatischen Protonen keine Signalstruktur mehr zu erkennen, stattdessen resultiert ein sehr breites Signal zwischen 7 ppm und 7.8 ppm. Auch die Signale der CH_2 -Protonen sind nicht mehr zu identifizieren. Zugeordnet werden kann nur das Signal bei 1.7 ppm, welches dem Zersetzungsprodukt SPMe_3 entspricht.

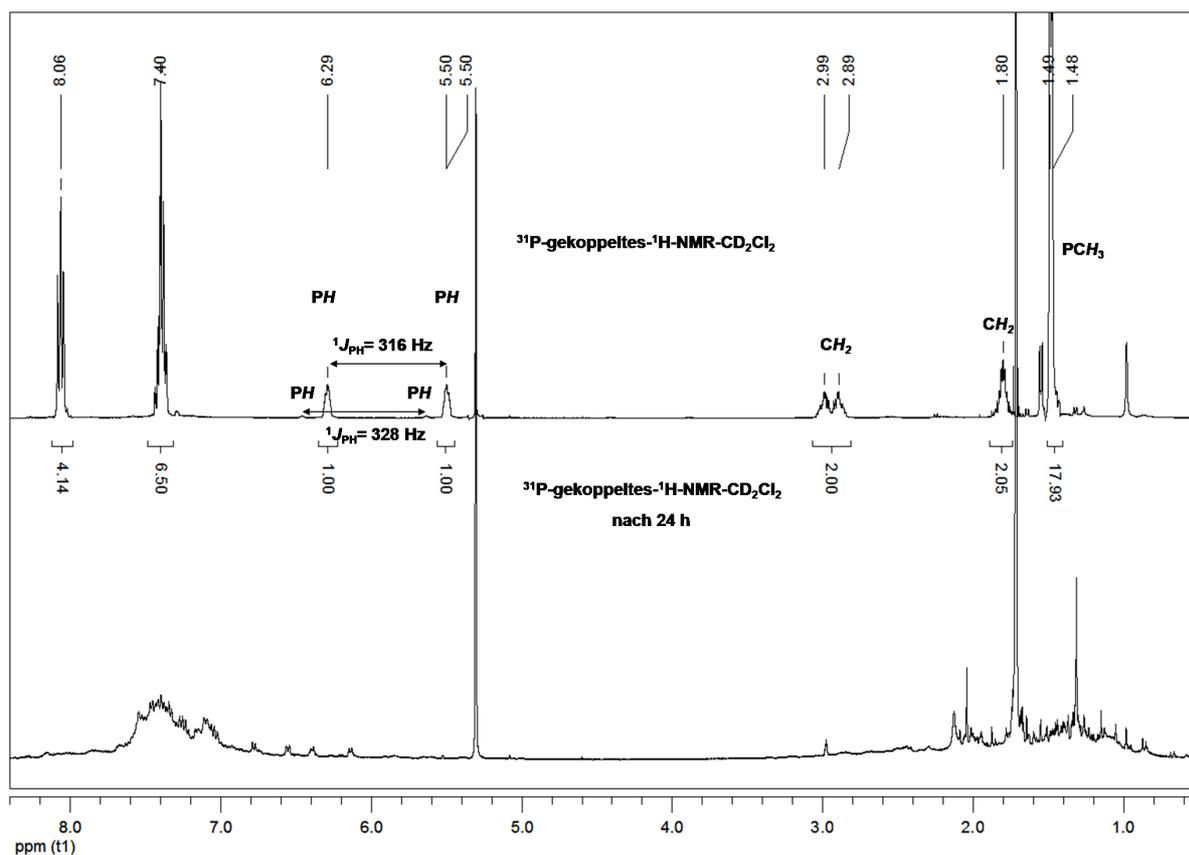


Abb. 9-24 ³¹P-gekoppeltes ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ bei 300 K von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

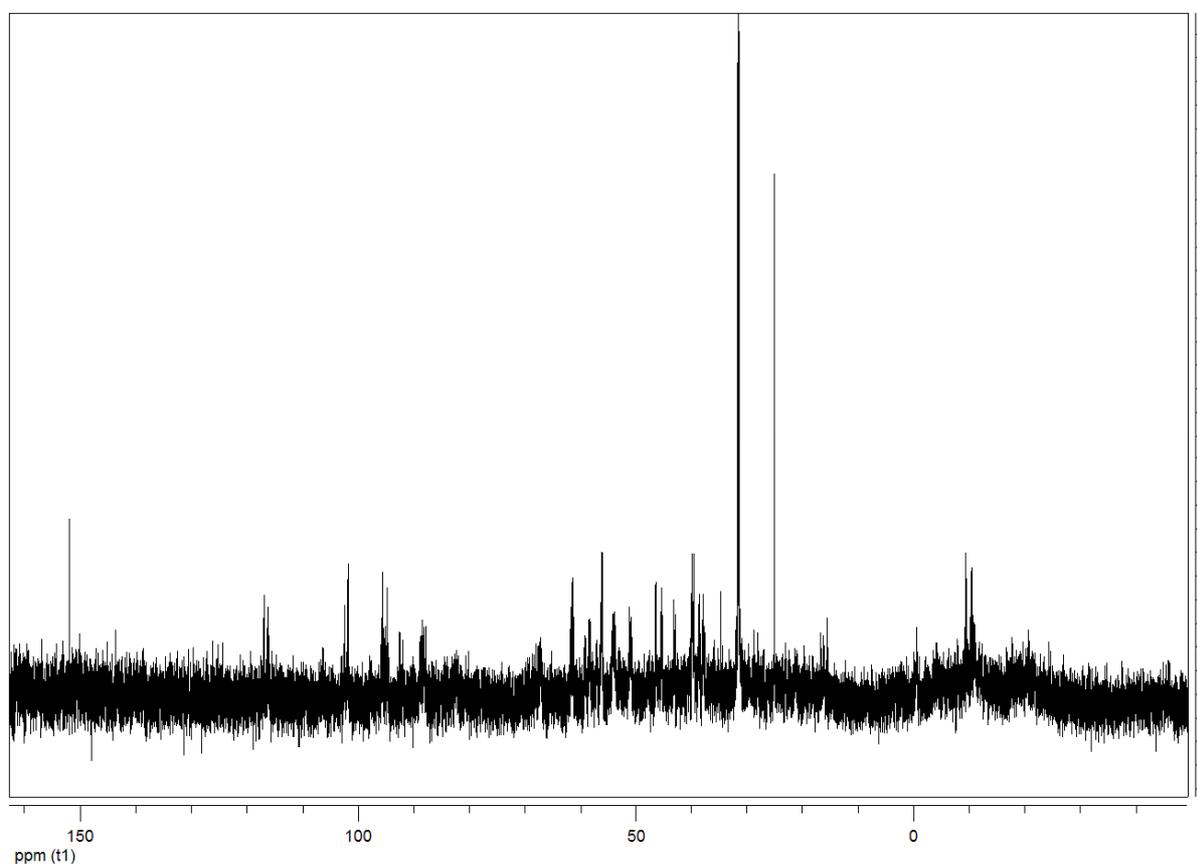


Abb. 9-25 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums in CD₂Cl₂ nach 24 h.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 9-25) ist eine Zuordnung der Zersetzungsprodukte des mppe -Liganden nicht möglich, da eine Vielzahl von Signalen von sehr geringer Intensität entstehen und eventuell entstandene paramagnetische Verbindungen außerhalb des Messbereiches liegen können. Das Zersetzungsprodukt des Trimethylphosphin ist SPMe (31.26 ppm).

In Benzol erfolgt die Racemisierung langsamer. In Abb. 9-26 sind die Änderungen des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums über einen Zeitraum von 2 Wochen dargestellt. Neben der Bildung von SPMe_3 und Trimethylphosphin können keine weiteren Nebenprodukte bestimmt werden.

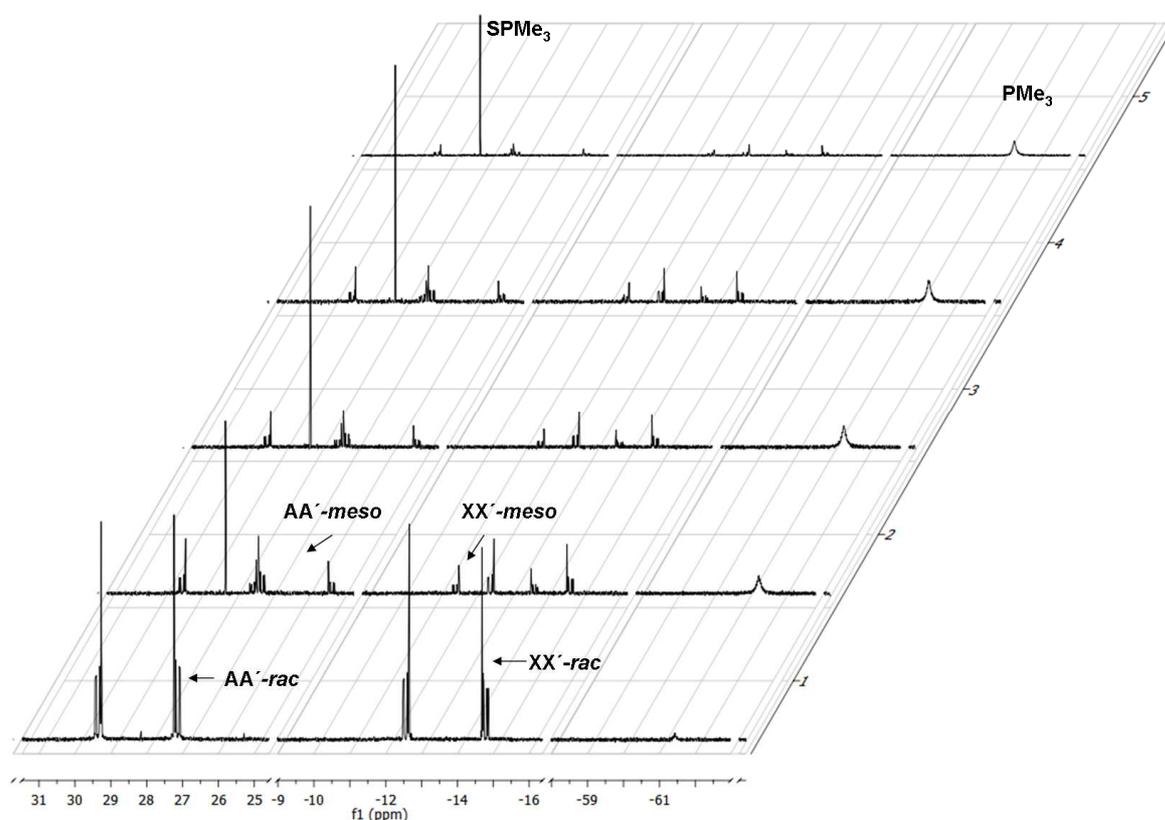
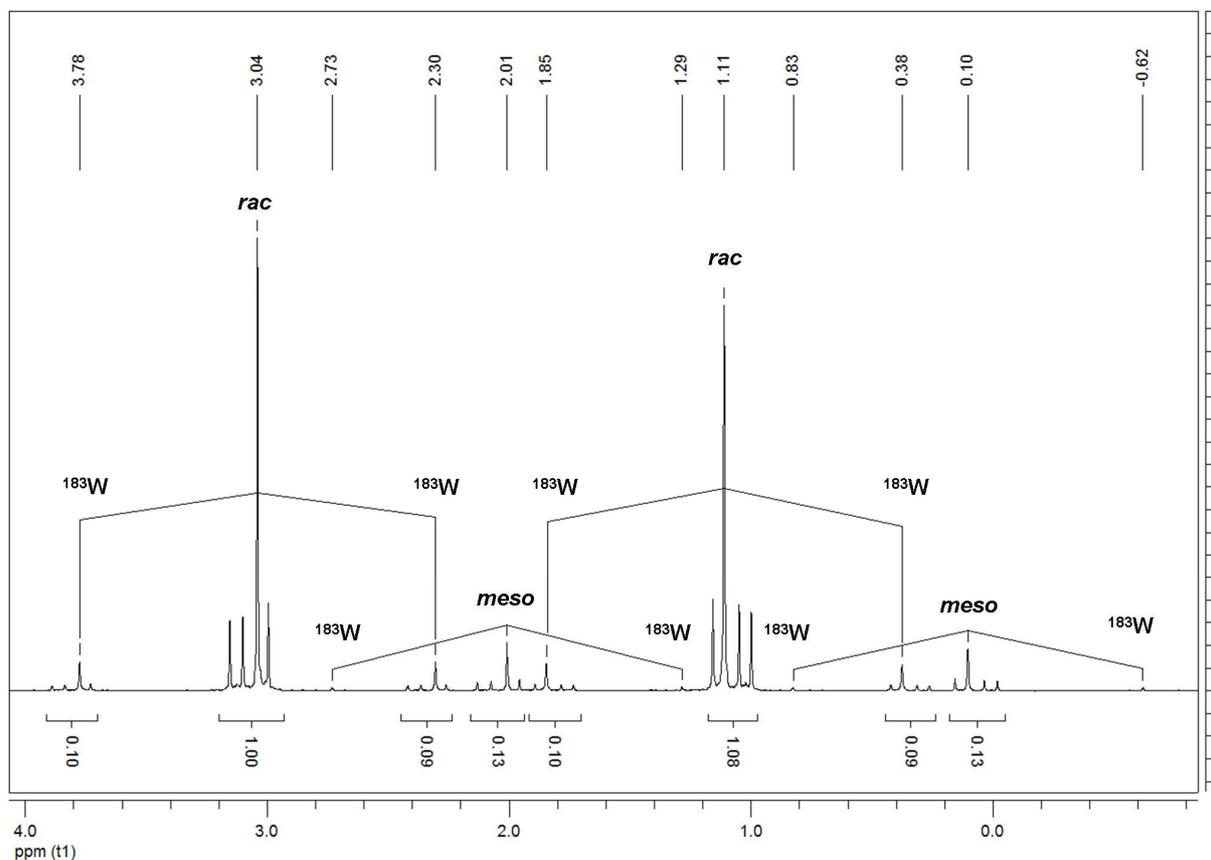


Abb. 9-26 Änderung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums in Benzol- d_6 .

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit und der beobachteten Instabilität der mppe -Komplexe führten die Versuche, die zwei verbliebenen Trimethylphosphin-Liganden gegen einen weiteren mppe -Liganden zu ersetzen, nicht zu den zweifach substituierten Komplexen.

9.5.3 [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂]9.5.3.1 ³¹P{¹H}-NMR-SpektroskopieAbb. 9-27 ³¹P{¹H}-NMR in CD₂Cl₂ bei 300 K von [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

In Abb. 9-27 ist das ³¹P{¹H}-NMR des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von Diammoniumtetrathio wolframat mit Trimethylphosphin und dem Liganden mppe dargestellt. Wie bei dem analogen Mo-disulfido-Komplex hat bei der Reaktion keine vollständige Substitution der Trimethylphosphin-Liganden stattgefunden, sondern eine einfache Substitution. In CD₂Cl₂ können zu Beginn der Messung zwei AA'XX'-Kopplungsmuster beobachtet werden. Die Zuordnung der Komplexe erfolgte mit Hilfe der ³¹P-entkoppelten und gekoppelten ¹H-NMR-Spektren. Das Isomer 1 entspricht dem Komplex [W(S)₂(*rac*-mppe)(PMe₃)₂], welches sich wie beim analogen Mo-Disulfido-Komplex in den *meso*-Komplex umwandelt.

Das AA'-Halbspektrum des *rac*-Komplexes liegt bei 2.07 ppm und ist im Vergleich zum Mo-Komplex hochfeldverschoben (25.75 ppm). Die Halbspektren bestehen im Gegensatz zum Mo-Disulfido-Komplex nicht aus 10 Linien sondern aus 8 Linien, da jeweils a und c bzw. b und e zusammen eine Linie bilden. Die ¹J_{W-P}-Kopplung der

zwei Phosphoratome des mppe-Liganden mit dem ¹⁸³W-Isotop beträgt 238 Hz. Die zwei Trimethylphosphin-Liganden bilden das XX'-Halbspektrum bei -41.35 ppm (¹J_{WP} = 293 Hz), welches im Vergleich zum Komplex [W(S)₂(PMe₃)₄] (-44.1 ppm) tieffeldverschoben ist^[143]. Die Halbspektren des *rac*-Komplexes liegen bei 1.09 ppm (AA', ¹J_{WP} = 234 Hz) und -41.09 ppm (XX', ¹J_{W-P} = 295 Hz). Die Differenz der einzelnen ¹J_{W-P}-Kopplungen beträgt 55 Hz und 61 Hz. Die AA'-Halbspektren der beiden Komplexe sind in Abb. 9-25 vergrößert dargestellt.

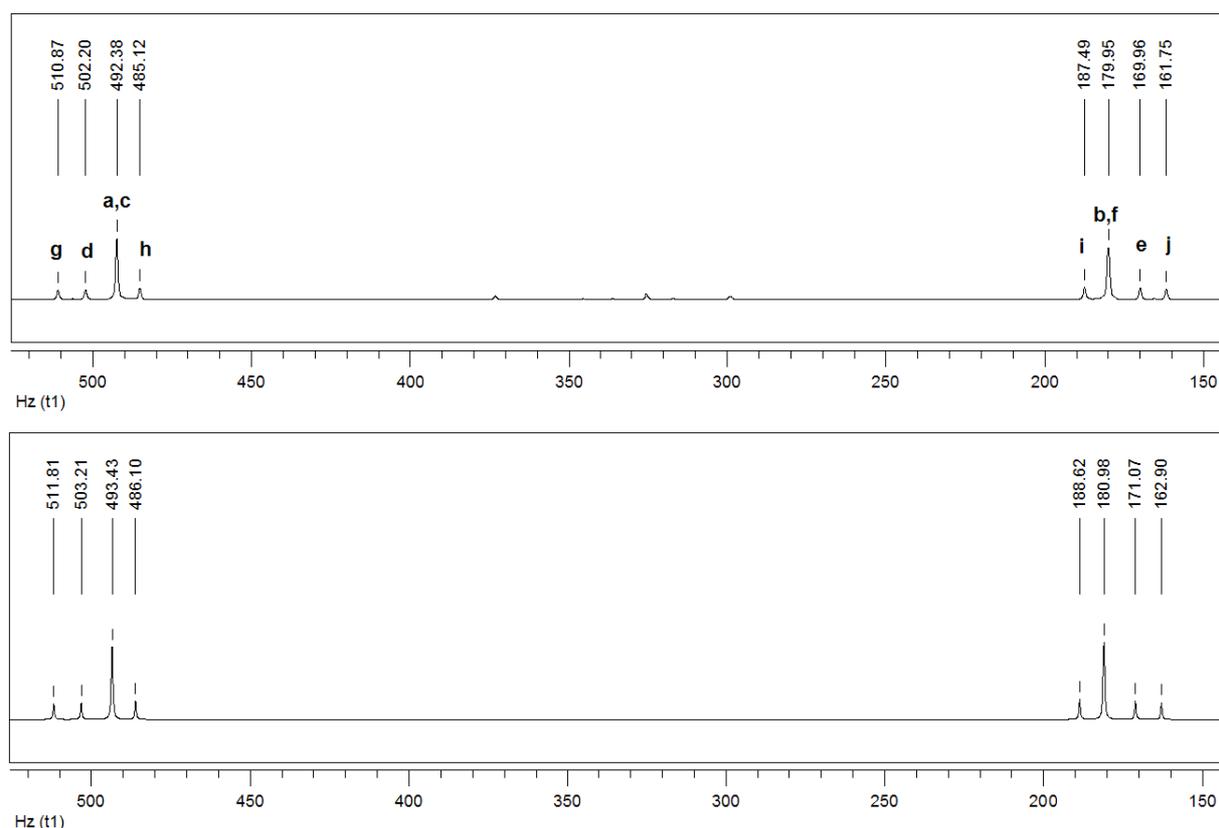


Abb. 9-28 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von [W(S)₂(*rac*-mppe)(PMe₃)₂] gemessen (oben), simuliert (unten).

Die Simulation des AA'-Halbspektrums vom *rac*-Komplex ist in Abb. 9-28 dargestellt. Die Kopplungskonstanten der beiden Komplexe sind in Tabelle 9-9 zusammengetragen. Bei den *rac*- und *meso*-Wolfram-disulfido-Komplexen werden wie bei den entsprechenden Molybdän-Komplexen ähnliche Beträge für ΔJ ermittelt.

	[W(S) ₂ (mppe)(PMe ₃) ₂] in CD ₂ Cl ₂			[Mo(S) ₂ (mppe)(PMe ₃) ₂] in CD ₂ Cl ₂		
	<i>rac</i>	<i>meso</i>	ΔJ	<i>rac</i>	<i>meso</i>	ΔJ
^{3/2} J _{AA'}	7.9 Hz	8.8 Hz	0.8	5.1 Hz	6.8 Hz	1.8
² J _{XX'}	-17.7 Hz	-19.4 Hz	1.7	-19.3 Hz	19.9 Hz	0.6
² J _{AX'/A'X}	317.3 Hz	313.9 Hz	3.4	339.9 Hz	335.9 Hz	4
² J _{AX/A'X'}	-4.8 Hz	-5.4 Hz	0.5	-15.2 Hz	-15.2 Hz	0.1

Tabelle 9-9 Vergleich der Kopplungskonstanten.

Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Kopplungskonstanten, dass die metallvermittelten ²J_{AX/A'X'}-*cis*-Kopplungen bei den Wolfram-Komplexen deutlich kleiner sind als bei den Molybdän-Komplexen. Die Unterschiede können in der unterschiedlichen Größe der Metallzentren begründet sein. Ebenso müssen Änderungen der Koordinationsgeometrie, die die Kopplung entscheidend beeinflussen können, in Betracht gezogen werden.

9.5.3.2 ¹H-NMR-Spektroskopie

In Abb. 9-29 ist das ³¹P-gekoppelte ¹H-NMR-Spektrum dargestellt. Dieses zeigt jeweils für den *rac*- und den *meso*-Komplex einen Signalsatz. Die zwei Multipletts der CH₂-Protonen des *meso*-Komplexes liegen bei 2.49 ppm und 2.12 ppm (Δδ= 0.37 ppm). Für den *rac*-Komplex ergeben sich ebenfalls zwei Multipletts. Eines liegt wie beim Mo-Komplex bei 2.90 ppm, während das zweite mit dem Signal der Methylprotonen der zwei Trimethylphosphin-Liganden bei 1.65 ppm zusammenfällt (Δδ= 1.22 ppm). Die zwei PH-Protonen des *rac*-Komplexes erzeugen im ³¹P-gekoppelten ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett bei 6.28 ppm. Die ¹J_{PH}-Kopplung beträgt 328 Hz. Die PH-Protonen des *meso*-Komplexes sind leicht tieffeldverschoben und liegen bei 6.76 ppm.

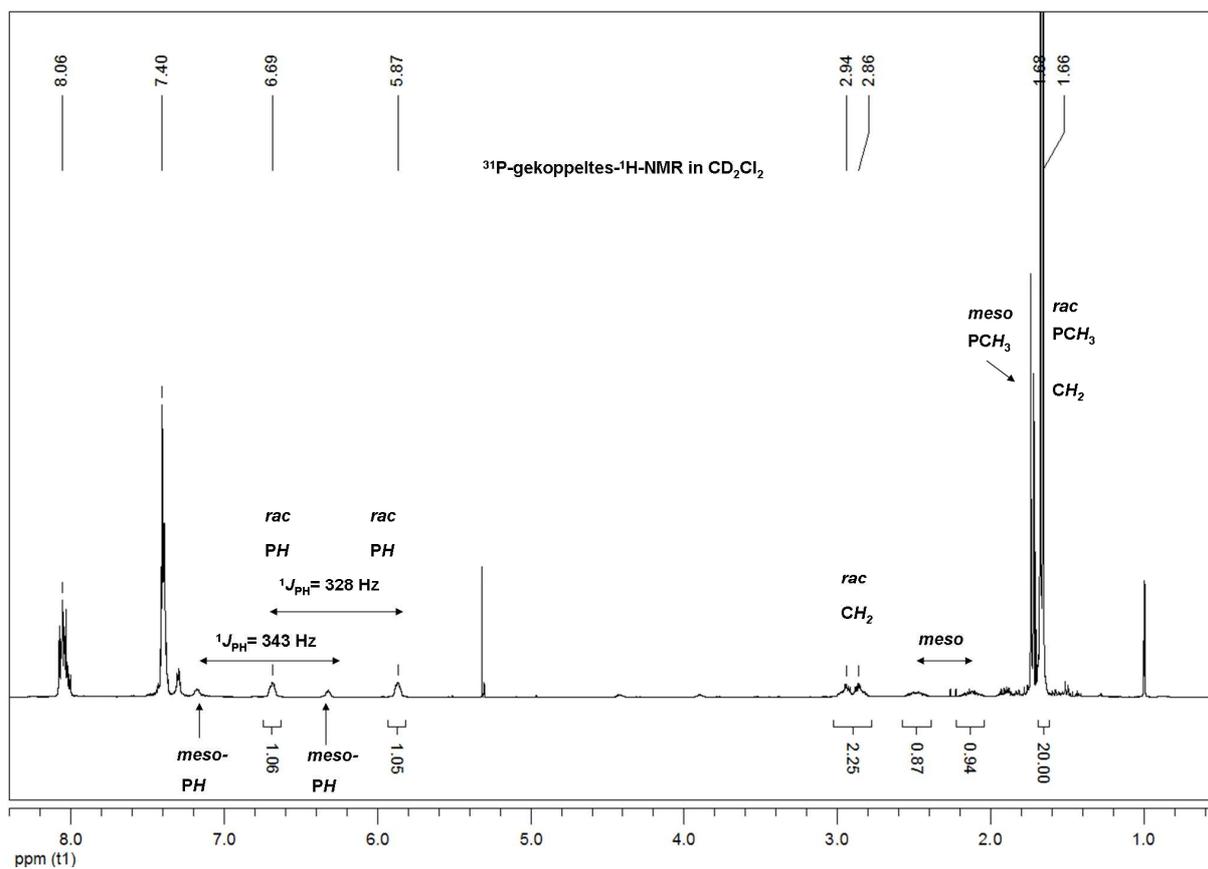


Abb. 9-29 ¹H-NMR in CD₂Cl₂ bei 300 K von [W(S)₂(*meso/rac*-mppe)(PMe₃)₂].

Der Wert der $^1J_{PH}$ -Kopplung beträgt 343 Hz. In Benzol-*d*₆ wird wie beim Molybdän-Komplex nur das *rac*-Isomer beobachtet. Des Weiteren ist das zuvor überlagerte Multiplett der hochfeldverschobenen CH₂-Protonen von dem Signal der Methylprotonen der Trimethylphosphin-Liganden separiert und liegt bei 1.51 ppm. Das zweite Multiplett liegt bei 2.46 ppm (Abb. 9-30).

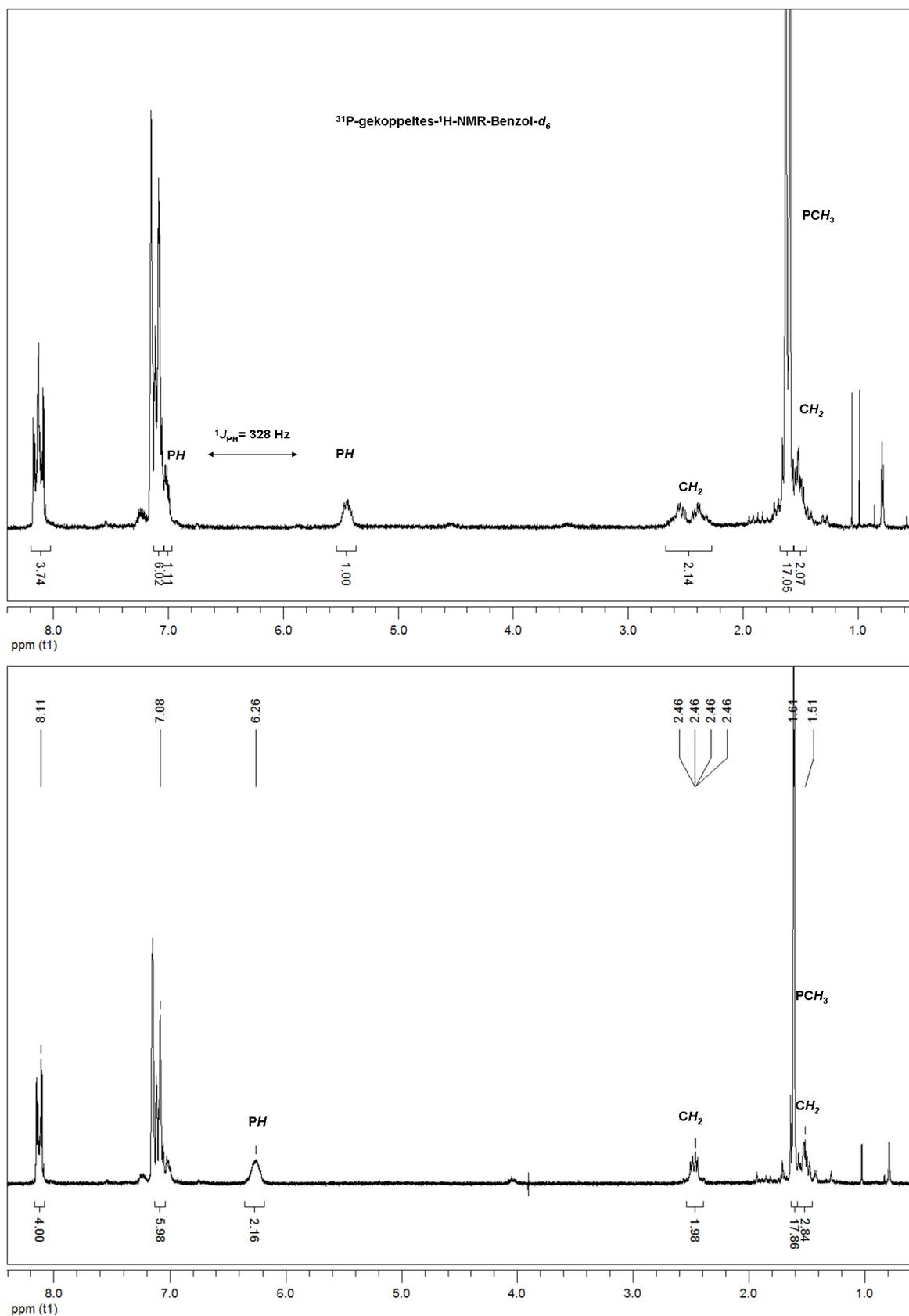


Abb. 9-30 ³¹P-gekoppeltes- und entkoppeltes ¹H-NMR in Benzol-d₆ von [W(S)₂(rac-mppe)(PMe₃)₂].

9.5.4 IR- und Raman-Spektrum

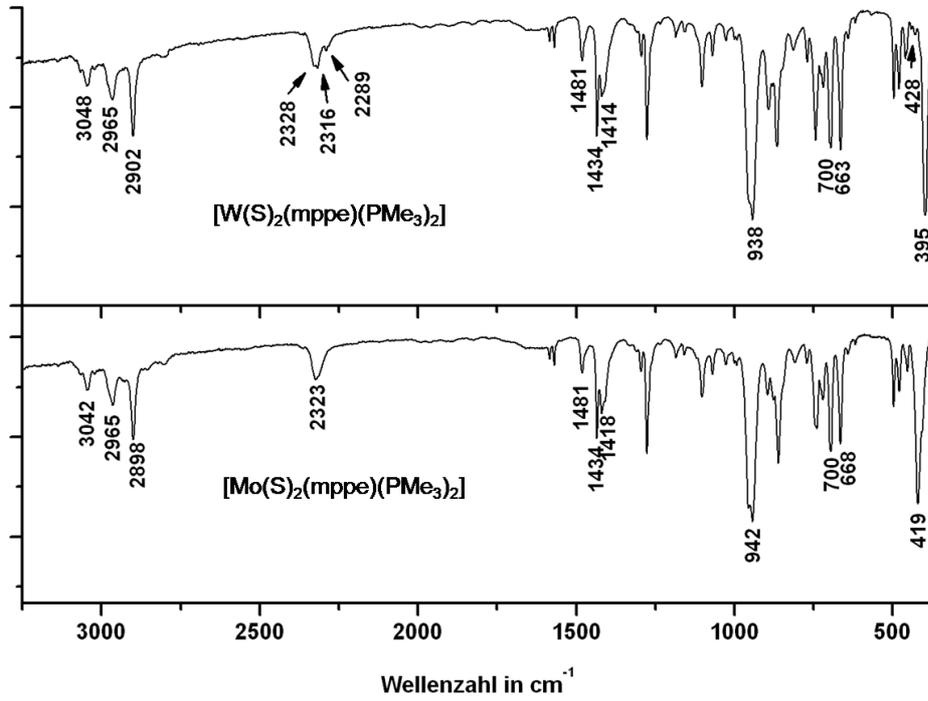


Abb. 9-31 IR-Spektrum von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] / [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

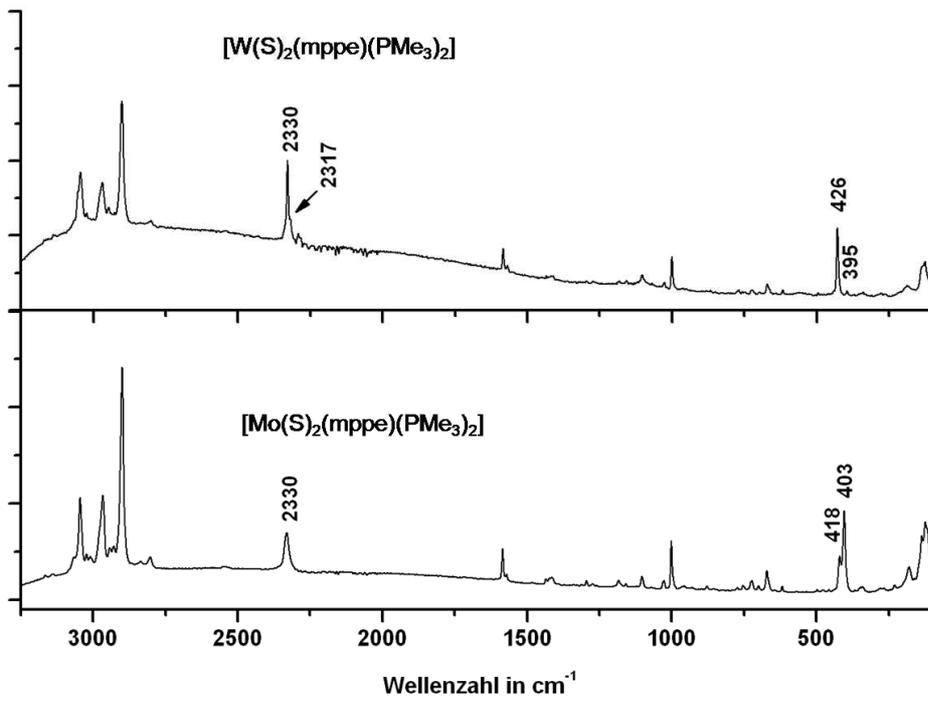


Abb. 9-32 Raman-Spektrum von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] / [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂].

In Abb. 9-31 und Abb. 9-32 sind die IR- und Raman-Spektren der beiden Komplexe [Mo(S)₂(*rac*-mppe)(PMe₃)₂] und [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] gegenüber gestellt. In beiden Spektren können die Banden bei 1481 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹ und 1414 cm⁻¹ den C=C-Streckschwingungen des mppe-Liganden zugeordnet werden. Beim Molybdän-Komplex entspricht die intensive Bande bei 938 cm⁻¹ der CH₃-Deformationschwingung der Trimethylphosphin-Liganden. Diese liegt beim Wolfram-Komplex bei 942 cm⁻¹.

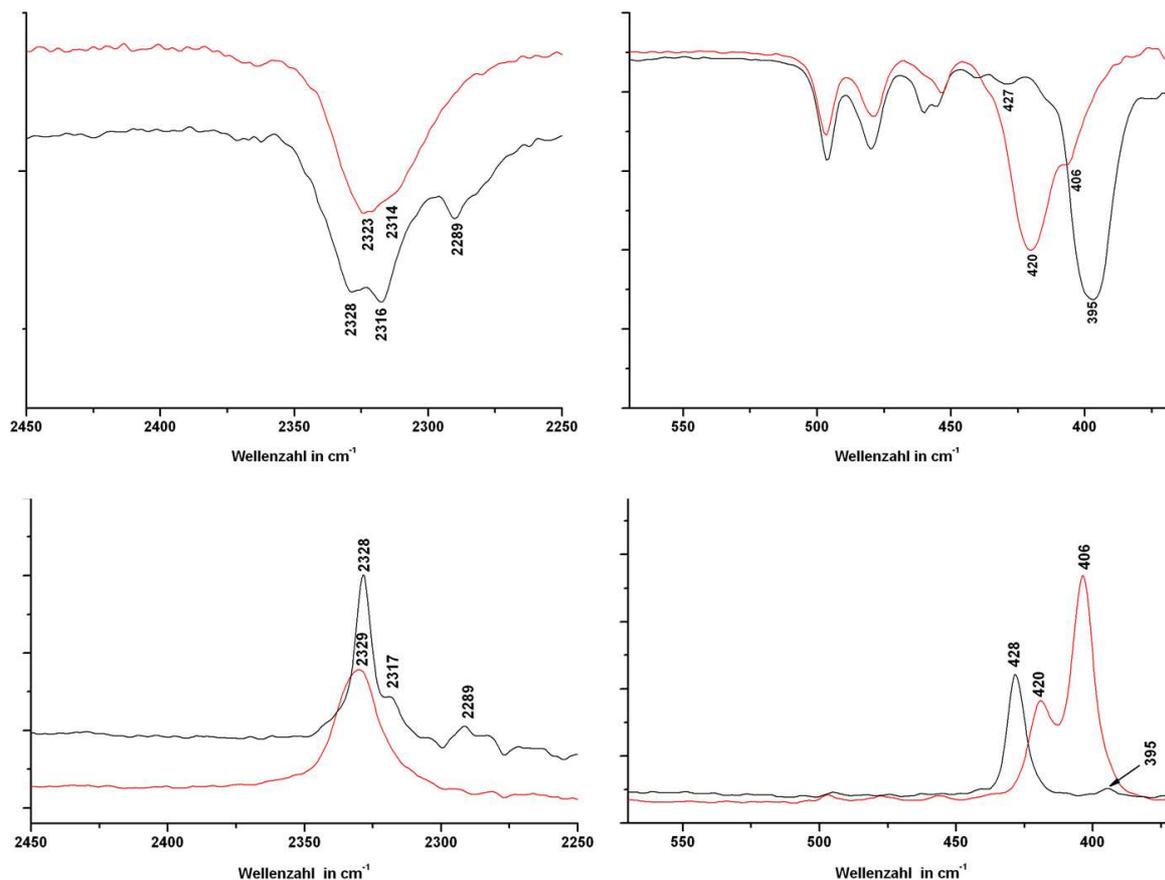


Abb. 9-33 Vergrößerung der IR- und Raman-Spektren von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] (rot) und [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂] (schwarz).

Beim Molybdän-Komplex ist im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 419 cm⁻¹ zu beobachten. Im Raman-Spektrum ist diese Bande von geringerer Intensität. Des Weiteren ist eine intensivere Bande bei 403 cm⁻¹ zuerkennen. Bei einer Vergrößerung des Bereiches zwischen 600 cm⁻¹ und 400 cm⁻¹ (Abb. 9-33) ist diese auch im IR-Spektrum zu beobachten. Diese zwei Banden können den Mo-S-Streckschwingungen zugeordnet werden. Im IR-Spektrum des Wolfram-Komplexes liegen

die W-S-Streckschwingungen bei 427 cm⁻¹ und 395 cm⁻¹. Die Banden bei 428 cm⁻¹ und 395 cm⁻¹ sind im Raman-Spektrum den W-S-Streckschwingungen zuzuordnen. Für die PH-Valenzschwingung können beim Wolfram-Komplexe im IR- und Raman-Spektrum zwei Banden bei 2316 cm⁻¹ und 2328 cm⁻¹ identifiziert werden. Beim Mo-Komplex wird für die PH-Streckschwingung im Raman-Spektrum dagegen nur eine Bande bei 2329 cm⁻¹ beobachtet, während im IR-Spektrum zwei Banden bei 2323 cm⁻¹ und 2316 cm⁻¹ detektiert werden können.

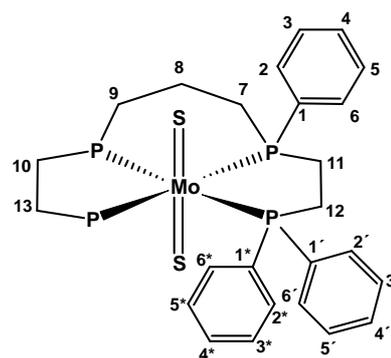
9.6 Synthesen

9.6.1 Synthese von [Mo(S)₂(prP₄)]

Zu 260 mg (1 mmol) (NH₄)₂MoS₄ in 10 mL Acetonitril wurden 684 mg (1 mmol) prP₄ gegeben. Der Ansatz wurde auf -195 °C abgekühlt und mit 0.35 mL (3.4 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde 4 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 10 mL Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

M_w : 844.72 g · mol⁻¹ Mo₁S₂P₄C₄₃H₄₄

Elementaranalyse: ber.: C: 61.1 %, H: 5.2 %, S: 7.6 %,
gef.: C: 62.5 %, H: 5.7 %, S: 7.3 %.



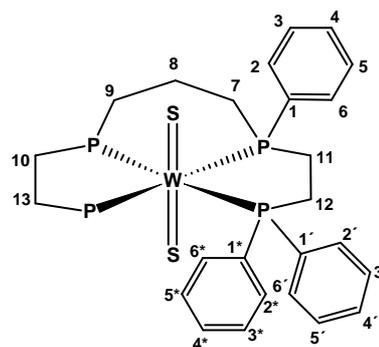
¹H{³¹P}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.81 (q, 1H, *J* = 13.4 Hz, β-CH), 2.16 (dt, 2H, *J* = 4.6 Hz, *J* = 13.4 Hz, CH₂P) 2.25 (m, 1H, β-CH), 2.33 (dt, 2H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 13.6 Hz, CH₂P), 2.84 (m, 4H, CH₂P), 3.15 (td, 2H, *J* = 4.4 Hz, *J* = 13.7 Hz, CH₂P), 7.03-7.07 (m, 4H, PPh), 7.12-7.27 (m, 10H, PPh), 7.28-7.34 (m, 8H, PPh), 7.82-7.87 (m, 4H, PPh), 7.89-7.93 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 21.00 (m, ³*J*_{CP} = 3.8 Hz, C8), 29.8 (m, C7/C9/C10/C11), 32.74 (m, ¹*J*_{CP} = 33.5 Hz, C12/C13), 127.30 (m, ³*J*_{CP} = 8.0 Hz, C3*/C5*), 127.54 (m, ³*J*_{CP} = 7.9 Hz, C3/C5), 127.64 (m, ³*J*_{CP} = 7.7 Hz, C3'/C5'), 128.32 (s, C4*), 129.01 (s, C4), 129.40 (s, C4'), 132.86 (m, ²*J*_{CP} = 8.9 Hz, C2*/C6*), 133.64 (m, ²*J*_{CP} = 8.1 Hz, C2/C6), 134.09 (m, ²*J*_{CP} = 10.0 Hz, C2'/C6'), 135.99 (m, ¹*J*_{CP} = 23.4 Hz, C1*), 139.20 (m, ¹*J*_{CP} = 21.5 Hz, C1), 139.85 (m, ¹*J*_{CP} = 25.5 Hz, C1'), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 45.90 (AA', 2P), 39.90 (XX', ^{3/2}*J*_{AA'}} = 24.3 Hz, ²*J*_{AX/A'X'}} = 3.1 Hz, ²*J*_{AX'/A'X}} = 281.4 Hz, ²*J*_{XX'}} = 13.2 Hz, 2P).

9.6.1 Synthese von [W(S)₂(prP₄)]

Zu 210 mg (0.61 mmol) (NH₄)₂WS₄ in 20 mL Methanol wurden unter Eiskühlung 1.4 mL (13.0 mmol) Trimethylphosphin gegeben. Nach fünfstündigem Rühren bei RT wurden 420 mg (0.62 mmol) prP₄ gelöst in 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben und über Nacht gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w: 932.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{W}_1\text{S}_2\text{P}_4\text{C}_{43}\text{H}_{44}$$

Elementaranalyse: ber.: C: 55.3 %, H: 4.7 %, S: 6.8 %,
gef.: C: 54.8 %, H: 5.1 %, S: 7.2 %.



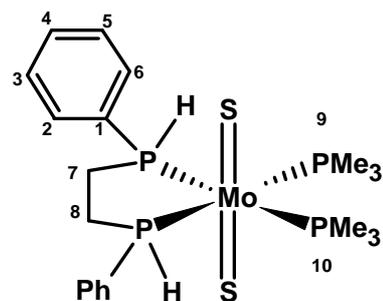
¹H{³¹P}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.75-1.86 (m, 1H, β-CH), 1.99-2.35 (m, 5H, CH₂P), 2.43-2.55 (m, 2H, CH₂P), 2.80-2.98 (m, 2H, CH₂P), 3.08-3.28 (m, 4H, CH₂P), 7.01-7.08 (m, 4H, PPh) 7.16-7.26 (m, 10H, PPh), 7.26-7.34 (m, 8H, PPh), 7.77-7.73 (m, 4H, PPh), 7.86-7.93 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 21.58 (d, ²J_{CP}= 2.2 Hz, C8), 34.24 (m, ¹J_{CP}= 26.8 Hz, C7/C9/C10/C11), 34.47 (m, ¹J_{CP}= 36.8 Hz, C12-13), 127.19 (m, ³J_{CP}= 8.1 Hz, C3*/C5*), 127.43 (m, ³J_{CP}= 8.0 Hz, C3/C5), 127.57 (m, ³J_{CP}= 7.8 Hz, C3'/C5'), 128.46 (s, C4*), 129.13 (s, C4), 129.52 (s, C4'), 133.10 (m, ²J_{CP}= 8.7 Hz, C2*/C6*), 133.87 (m, ²J_{CP}= 7.7 Hz, C2/C6), 134.35 (m, ³J_{CP}= 10.0 Hz, C2'/C6'), 135.56 (m, ¹J_{CP}= 29.8 Hz, C1*), 139.56 (m, ¹J_{CP}= 26.2 Hz, C1), 140.88 (m, ¹J_{CP}= 30.58 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 22.82 (AA', ¹J_{WP}= 252 Hz, 2P), 18.75 (XX', ¹J_{WP}= 253 Hz, ^{3/2}J_{AA'}}= 6.0 Hz, ²J_{AX'/A'X}}= 9.9 Hz, ²J_{AX'/A'X}}= 264.7 Hz, ²J_{XX'}}= 10.9 Hz, 2P).

9.6.2 Synthese von [Mo(S)₂(mppe)(PMe₃)₂]

Zu 500 mg (1.92 mmol) (NH₄)₂MoS₄ in 10 mL Acetonitril wurden 990 mg (4.02 mmol) mppe gegeben. Der Ansatz wurde auf -195 °C abgekühlt und mit 0.7 mL (6.77 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde für 4 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit jeweils 10 mL Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$$M_w = 558.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Mo}_1\text{S}_2\text{P}_4\text{C}_{20}\text{H}_{34}$$

Elementaranalyse ber.: C: 43.1 %, H: 6.1 %, S: 11.4 %,
gef.: C: 43.2 %, H: 6.0 %, S: 11.4 %,



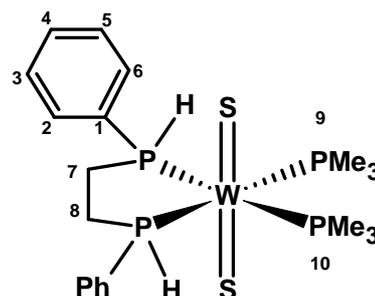
¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.48 (d, 18H, ²J_{PH} = 7.1 Hz, PMe₃), 1.74-1.88 (m, 2H, CH₂P), 2.84-3.04 (m, 2H, CH₂P), 5.89 (d, 2H, ¹J_{PH} = 315 Hz, PH), 7.35-7.44 (m, 6H, PPh) 8.03-8.09 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 22.05 (m, ¹J_{CP} = 23.9 Hz, C9/C10), 27.59 (m, ¹J_{CP} = 36.4 Hz, C7/C8), 128.25 (m, ³J_{CP} = 7.0 Hz, C3/C5), 129.63 (m, ⁴J_{CP} = 1.4 Hz, C4), 134.17 (m, ²J_{CP} = 6.6 Hz, C2/C6), 136.26 (m, ¹J_{CP} = 27.3 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 28.24 (AA', 2P), 13.67 (XX', |^{3/2}J_{AA'}| = 4.7 Hz, ²J_{AX/A'X'} = -15.2 Hz, ²J_{AX'/A'X} = 343.8 Hz, ²J_{XX'} = -19.2 Hz, 2P).}}}

9.6.3 Synthese von [W(S)₂(mppe)(PMe₃)₂]

Zu 210 mg (0.61 mmol) (NH₄)₂WS₄ in 20 mL Methanol wurden unter Eiskühlung 1.4 mL (13.0 mmol) Trimethylphosphin gegeben. Nach 5 h Rühren bei RT wurden 300 mg (1.22 mmol) mppe zugegeben und über Nacht gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Mw = 558.45 g · mol⁻¹ W₁S₂P₄C₂₀H₃₄

Elementaranalyse ber.: C: 37.1 %, H: 5.3 %, S: 9.9 %,
gef.: C: 37.4 %, H: 5.2 %, S: 9.4 %.



[W(S)₂(*rac*-mppe)(PMe₃)₂]:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.66 (d, 20H, ²J_{PH} = 7.6 Hz, PMe₃, CH₂P), 2.78-3.01 (m, 2H, CH₂P), 6.28 (d, 2H, ¹J_{PH} = 328 Hz, PH), 7.36-7.47 (m, 6H, PPh) 8.02-8.09 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 24.78 (m, ²J_{CP} = 28.2 Hz, C9/C10), 32.23 (m, N = 38.2 Hz, C7/C8), 128.24 (m, ³J_{CP} = 7.3 Hz, C3/C5), 129.76 (s, C4), 134.11 (m, ²J_{CP} = 6.3 Hz, C2/C6), 132.43 (m, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 2.09 (AA', ¹J_{WP} = 238 Hz, 2P), -41.35 (XX', ¹J_{WP} = 293 Hz, ^{3/2}J_{AA'} = 7.9 Hz, |²J_{AX/A'X'}| = -4.8 Hz, ²J_{AX/A'X'} = 317.3 Hz, ²J_{XX'} = -17.7 Hz, 2P).}}}}

[W(S)₂(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]:

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.72 (d, 18H, ²J_{PH} = 7.9 Hz, PMe₃), 2.02-2.20 (m, 2H, CH₂P), 2.37-2.58 (m, 2H, CH₂P), 6.75 (d, 2H, ¹J_{PH} = 341 Hz, PH), 7.35-7.44 (m, 6H, PPh) 7.95-8.06 (m, 4H, PPh), ¹³C{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 25.14 (m, ²J_{CP} = 28.6 Hz, C9/C10), 32.22 (m, N = 39.0 Hz, C7/C8), 128.13 (m, ³J_{CP} = 7.3 Hz, C3/C5), 129.59 (s, C4), 134.23 (m, ²J_{CP} = 6.0 Hz, C2/C6), 135.8 (m, ¹J_{CP} = 27.8 Hz, C1), ³¹P{¹H}-NMR (δ, CD₂Cl₂, 300 K): 1.09 (AA', ¹J_{WP} = 234 Hz, 2P), -41.09 (XX', ¹J_{WP} = 295 Hz, |^{3/2}J_{AA'}| = 8.8 Hz, ²J_{AX/A'X'} = -5.4 Hz, ²J_{AX/A'X'} = 313.9 Hz, ²J_{XX'} = -19.4 Hz, 2P).}}}}

10 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Darstellung und Charakterisierung geeigneter Molybdän-Komplexe mit tetradentaten Phosphin-Liganden für die Stickstofffixierung. Diese sollten im Vergleich zu den Systemen mit zweizähligen Liganden eine stabilere Metall-Phosphin-Einheit bilden können, insbesondere bei Intermediaten höherer Oxidationsstufen. In der Literatur sind viele Übergangsmetallkomplexe mit linearen und zyklischen tetradentaten Phosphin-Liganden beschrieben, jedoch keine mit den Zentralatomen Molybdän und Wolfram. Ein Problem bei der Verwendung von polydentaten Phosphin-Liganden besteht darin, eine geeignete Metallvorstufe für die Komplexbildung zu finden. Des Weiteren können bei der Synthese von oktaedrischen Metallkomplexen mit polydentaten Liganden mehrere Isomere entstehen. Die ein- und zweidimensionale ^{31}P -NMR-Spektroskopie stellt unter der Voraussetzung, dass es sich um diamagnetische Molybdän-Phosphin-Komplexe handelt, geeignete Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Komplexe bereit.

In dieser Arbeit wurden als Metallvorstufen die Molybdän(IV)-Oxo-Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4]^+$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ verwendet. Im ersten Abschnitt wurde deren Reaktivität gegenüber Austauschreaktionen mit bidentaten Phosphin-Liganden untersucht. Bei der Umsetzung der Oxo-Komplexe mit dem Liganden mppe im Verhältnis 1:2 wurden die einfachsubstituierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ und $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ erhalten. Die Komplexe wurden durch IR-Spektroskopie, ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie und eine Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergeben die vier Phosphoratome ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster. Die resultierenden ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten konnten vollständig bestimmt werden. Die NMR-Spektroskopische Untersuchung zeigte, dass es sich jeweils um eine isomerenreine Verbindung handelte. Dieser Befund konnte durch die Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Diese ergab, dass der mppe-Ligand in der *meso*-Form, bei der beide Phenylsubstituenten *cis*-ständig zum Oxo-Liganden sind, vorliegt. Die Mo-O-Bindung ist beim Iodo-Komplex kürzer als beim Chloro-Komplex, wodurch größere O-Mo-P-Winkel resultierten. Aus diesem Grund ist die $^2J_{\text{PP}}$ -*trans*-Kopplung beim Iodo-Komplex um 22.5 Hz kleiner als beim Chloro-

Komplex. In Dichlormethan konnte eine Substitution des Iodo-Liganden durch einen Chloro-Liganden beobachtet werden. Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ konnten die PH-Protonen des mppe-Liganden unter milden Bedingungen vollständig gegen Deuterium ausgetauscht werden. Dieser Befund zeigt, dass die PH-Protonen eine gewisse Acitität besitzen. Durch die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums war es möglich die $^1J_{\text{PD}}$ -Kopplung zu bestimmen.

Die weitere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass nach mehreren Stunden neben dem Vierspinsystem mit AA'XX'-Struktur der *meso*-Verbindungen ein weites Vierspinsystem mit ABCD-Struktur zu beobachten war. Mit Hilfe der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und der Umsetzung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{mppe})(\text{PMe}_3)_2]^+$ mit dem Liganden dmpe, bei der ein vollständiger Austausch der Phosphin-Lidanden unter Freisetzung der *meso*- und der *rac*-Form des mppe Liganden beobachtet wurde, konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei um die Oxo-Iodo- bzw. Oxo-Chloro-Komplexe mit dem *rac*-Isomer handelt. Über welchen Mechanismus die Inversion am Phosphor verläuft, konnte bisher nicht bestimmt werden.

Die Umsetzung des Komplexes $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit dem Liganden prP_4 lieferte selektiv den Komplex *trans*- $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]\text{BPh}_4$. Aus der Einkristallstruktur geht hervor, dass die Phenylsubstituenten der inneren Phosphoratome *cis*-ständig zum kleineren Oxo-Liganden sind. Dieser Komplex ist das erste Beispiel eines einkernigen Molybän-Komplexes mit einem tetradentaten Phosphin-Liganden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie, ein- und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und einer Einkristallstrukturanalyse gelang eine eindeutige Charakterisierung.

Eine weitergehende Untersuchung der Reaktion des prP_4 -Liganden mit dem Komplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie über einen Zeitraum von 6 Wochen zeigte, dass zwei weitere Komplexe mit einer κ^3 -Koordination des Liganden gebildet werden. Die Bildung eines zweiten AA'XX'-Kopplungsmuster durch das *rac*-Isomer wurde nicht beobachtet. Dieses Ergebnis spiegelt den sterischen Einfluss des Iodo-Liganden wider. Bei der Koordination des *rac*-Isomers befindet sich ein Phenylsubstituent der inneren Phosphoratome *cis*-ständig zum Iodo-Liganden, wodurch eine Koordination des zweiten terminalen Phosphinarmes nicht mehr möglich ist.

Im Gegensatz zu den Mo-Oxo-dppe-Komplexen wurde kein Austausch des Iodo-Liganden in Dichlormethan beobachtet. Durch Reaktion mit NaOH in Methanol konnte er jedoch durch einen Methoxo-Liganden substituiert werden. Die Protonierung des Methoxo-Komplexes in Dichlormethan mit HBF_4 -Etherat lieferte ein Produktgemisch, welches aus dem Fluoro- und dem Chloro-Komplex bestand. Die Komplexe wurden durch IR-Spektroskopie und ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie charakterisiert. Mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wurden die $^1J_{\text{PF}}$ - und die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten des Fluoro-Komplexes bestimmt. Der Methoxo- und der Fluoro-Komplexe wurden ausserdem eindeutig durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert.

Der Komplex $\text{trans}[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4)]^+$ konnte über eine Bulkelektrolyse in den trans -Bis(distickstoff)komplex überführt werden. Dieser Komplex stellt den ersten Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex mit einem tetradentaten Phosphin-Liganden dar. Die Lage der symmetrischen und antisymmetrischen NN-Streckschwingung (2036 cm^{-1} und 1964 cm^{-1}) im IR- und Raman-Spektrum zeigt eine mit dem dppe-System vergleichbare Aktivierung. Der entsprechende NNH_2 -Komplex konnte durch eine Protonierung des Bis(distickstoff)komplexes mit HBF_4 synthetisiert werden. In Lösung konnte eine Zersetzung des NNH_2 -Komplex in den Mo(IV)-Oxo-Chloro- und den Mo(IV)-Oxo-Fluoro-Komplex beobachtet werden. Diese Instabilität lässt auf eine erhöhte Aktivierung des NNH_2 -Liganden schließen.

Während bei der elektrochemischen Reduktion des Oxo-Komplexes selektiv der trans -Bis(distickstoff)komplex erhalten wurde, konnten über eine Reduktion von MoCl_5 bzw. WCl_6 mit Magnesiumspänen als Reduktionsmittel in Anwesenheit des prP_4 -Liganden die trans -Bis(distickstoff)komplexe $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$ und die $\text{cis-}\alpha$ -Bis(distickstoff)komplexe $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) erhalten werden. Der Komplex $\text{cis-}\alpha$ - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ konnte strukturell charakterisiert werden. Die zwei Stickstoff-Liganden befinden sich in einer Ebene mit den inneren Phosphoratomen des prP_4 -Liganden. Die N-N-Bindungsabstände betragen 1.119 \AA und 1.106 \AA . Die Komplexe wurden durch IR-Spektroskopie und ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Ergebnisse aus den Abschnitten 1 und 2 haben gezeigt, dass koordinierte Phosphine mit einer PH-Funktion eine gewisse Acidität aufweisen, und dass die Metallvorstufe $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}_2(\text{PMe}_3)_3]$ sehr gut für die Koordination von tetradentaten

Phosphin-Liganden geeignet ist. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden zwei weitere P₄-Liganden (1,4,8,11,-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan (prP₄H₂) und 1,5,8,12,-Tetraphenyl-1,5,8,12-tetraphosphadodecan (etP₄H₂)) mit zwei terminalen PH-Funktionen synthetisiert und mit dem Komplex [Mo(O)I₂(PMe₃)₃] umgesetzt. Die Umsetzung mit dem Liganden prP₄H₂ lieferte selektiv den Komplex *trans*-[Mo(O)I(*meso*-prPH₂)]⁺. Die vier Phenylsubstituenten sind *cis*-ständig zum Oxo-Liganden. Dieser Befund spiegelt ebenfalls den sterischen Einfluss des Iodo-Liganden wider. In Lösung wurde, wie beim mppe-Komplex ein Austausch des Iodo-Liganden festgestellt. Des Weiteren konnte in Lösung eine Umwandlung des *meso*-Komplexes beobachtet werden. An Hand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnten drei Racemisierungsprodukte identifiziert werden. Die Versuche den koordinierten linearen Liganden durch den Zusatz von Base und einem Dihalogenalkan in einen zyklischen Liganden zu überführen, konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ein Grund hierfür könnte in der Racemisierung des Liganden begründet sein.

Die Umsetzung mit dem Liganden etP₄H₂ lieferte ein Produktgemisch. Mit Hilfe des ¹H-gekoppelten und ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrums war es möglich einen Komplex, bei dem ein Phenylsubstituent der terminalen Phosphoratome *trans*-ständig zum Oxo-Liganden ist, zu identifizieren.

Neben den Molybdän-Oxo-Komplexen wurden mit den Phosphin-Liganden mppe und prP₄ Austauschreaktionen an Mo(IV)- und W(IV)-Disulfido-Komplexen durchgeführt. Hierbei konnten selektiv die Komplexe [M(S)₂(*meso*-prP₄)] und [M(S)₂(*rac*-mppe)(PMe₃)₂] dargestellt und durch IR-Spektroskopie, ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie umfassend charakterisiert werden. An Hand der Einkristallstrukturanalyse von [Mo(S)₂(*meso*-prP₄)] konnte gezeigt werden, dass der P-M-P-Winkel mit 187° im Vergleich zu den anderen Mo-prP₄-Komplexen am kleinsten ist und somit die größte ²J_{PP}-*trans*-Kopplung (287 Hz) aufweist.

Im Gegensatz zu den Mo-Oxo-Komplexenentstanden bei der Umsetzung der Disulfido-Komplexe mit den mppe-Liganden selektiv die Komplexe mit der *rac*-Form des Liganden. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte in Dichlormethan und Benzol nach kurzer Zeit neben der *rac*-Form die *meso*-Form identifiziert werden.

11 Geräte und Methoden

11.1 Synthese und Probenvorbereitung

Alle Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Stickstoff 5.0) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die Lagerung und Probenvorbereitung der Ausgangssubstanzen und Produkte erfolgte unter einer Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun). Die verwendeten Lösungsmittel im Reinheitsgrad *pro analysis*, wurden nach den unten genannten Methoden getrocknet und vor Gebrauch unter Argon destilliert.

- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid.
- Toluol über Natrium.
- Acetonitril, Dichlormethan, Benzol, *n*-Pentan und *n*-Hexan über Calciumhydrid.
- Methanol über Magnesiummethanolat.
- Ethanol über Natriumethanolat.

Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt.

Die C-H-N-S-Elementaranalysen wurden mit einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt. Die Halogenwertbestimmung erfolgte nach dem Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung.

11.2 Schwingungsspektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem IFS v66/S FTIR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Kaliumbromidpressling bei 300 K aufgenommen

FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NgYAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm der Firma Adlas Lübeck verwendet. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Zur Sicherstellung der Inertgasbedingungen wurde die Substanz unter Schutzgas in einen Probenhalter mit Glasabdeckung und Gummidichtung gepresst. Die Resonanz-Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines

XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR, Lille; Frankreich aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein Ar⁺/Kr⁺-Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt, mit Anregungswellenlängen von 454.5 – 647.1 nm.

11.3 NMR-Spektroskopie und Simulation

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer ¹H-Frequenz von 400.13 MHz gemessen (³¹P: 161.975 MHz, ¹³C: 110.62 MHz, ¹¹B: 128.37 Hz, ¹⁹F: 376.475 Hz). Die Referenzierung erfolgte nach der Methode des substitutiven Standards mit: H₃PO₄ 85%-ig $\delta_{31\text{P}} = 0$ ppm, TMS $\delta_{1\text{H}} = 0$ ppm, TMS $\delta_{13\text{C}} = 0$ ppm, CFCl₃/CDCl₃, 1:1 $\delta_{19\text{F}}^{\text{vol}} = 0$ ppm, (TBA)₂B₁₂H₁₂ in CD₃CN $\delta_{11\text{B}} = 15.9$ ppm $\triangleq \delta_{11\text{B}} = 0$ ppm (BF₃·Et₂O). Als Probenköpfe kamen ein 5 mm Invers Quadrupole Resonanzkopf (¹H, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P) und ein 5 mm Invers Triple Resonanzkopf (¹H, ³¹P, BB (10 MHz-162 MHz)) zum Einsatz. Beide Probenköpfe sind mit einem z-Gradienten ausgestattet. Wenn nicht anders vermerkt wurden alle Spektren auf 300.0 K thermostatisiert.

Die Simulation der Lösungs-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der in MestReC implementierten Simulationsfunktion und in einem Fall mit dem Bruker-Programm WINDAISY.

11.4 Kristallstrukturbestimmung

Die Strukturdaten wurden mit MoK α -Strahlung durch ein Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE ermittelt. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden mit SHELXS-97 durchgeführt, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F² [144]. Alle Nichtwasserstoffatome, außer die fehlgeordneten, wurden anisotropisch verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert

- [1] F. Haber, G. van Oort, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **105**, 44, 341.
- [2] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 11, 1258.
- [3] G. Ertl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, 31, 178.
- [4] G. Ertl, *J. Vak. Sci.* **1983**, 1247.
- [5] G. Ertl, M. Huber, S. B. Lee, M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1981**, 8, 373.
- [6] J. Kim, D.C. Rees, *Science*, **1992**, 257, 1677.
- [7] J. Kim, D.C. Rees, *Nature*, **1992**, 360, 553.
- [8] M. M. Georgiadis, H. Komiya, P. Chakrabarti, D. Woo, J. J. Komuc, D.C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1653.
- [9] J. Kim, D. Woo, D.C. Rees, *Biochemistry* **1993**, 32, 7104.
- [10] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 7, 2965.
- [11] R. P. Hausinger, J. B. Howard, *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 13486.
- [12] G. D. Watt, K. R. N. Reddy, *J. Inorg. Chem.* **1994**, 53, 281.
- [13] K. K. Surerus, M. P. Hendrich, P. D. Christie, D. Rottgard, W. H. Orme-Johnson, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8597.
- [14] R. C. Tittsworth, B. J. Hales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9763.
- [15] G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1779.
- [16] J. E. Morningstar, M. K. Johnson, E. E. Case, B. J. Hales, *Biochemistry* **1987**, 26, 1795.
- [17] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Anrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, *Science* **2002**, 207, 1969.
- [18] H. B. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1062.
- [19] G. J. Leigh, *Science* **1995**, 268, 827.
- [20] D. Sellmann, J. Sutter, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 587.
- [21] D. Coucouvanis, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594.
- [22] R. N. F. Thornley, D. J. Lowe, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 576.
- [23] P. E. M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1645.
- [24] I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11852.
- [25] I. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1076.
- [26] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Com.* **1965**, 625.
- [27] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 12, 1278.
- [28] F. Rasetti, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1929**, 15, 234.
- [29] P. G. Wilkinson, N. B. Houk, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 528.
- [30] B. Bell, J. Chatt, G. J. Leigh, *Chem. Comm.* **1970**, 842.
- [31] G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, *Chem. Comm.* **1969**, 589.
- [32] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, A. Misono, *Chem. Comm.* **1969**, 1392.
- [33] T. A. George, C. D. Seibold, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2544.
- [34] D. L. Hughes, M. Y. Mohammed, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1481.

- [35] A. D. Allen, F. Bottonley, R. O. Harris, V. P. Reinsalu, C. V. Senoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5595.
- [36] A. Sacco, M. Rossi, *Chem. Comm.* **1969**, 471.
- [37] D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 692.
- [38] H. A. Scheidegger, J. N. Armor, H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3263.
- [39] J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *Chem. Comm.* **1969**, 687.
- [40] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [41] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103.
- [42] R. R. Schrock, *Acc. of Chem. Res.* **2005**, *38*, 955.
- [43] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783.
- [44] J. Chatt, G. A. Heath, R. I. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 1010.
- [45] G. A. Heath R. Mason, K. M. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 259.
- [46] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Com., Dalton Trans.* **1976**, 1520.
- [47] J. E. Barclay, A. Hills, D. L. Hughes, G. J. Leigh, C. J. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503.
- [48] K. H. Horn, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076.
- [49] A. Galindo, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283.
- [50] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 40.
- [51] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652.
- [52] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671.
- [53] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659.
- [54] F. Tuczek, K. H. Horn, N. Lehnert, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 107.
- [55] K. Mersmann, A. Hauser, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5044.
- [56] K. Mersmann, K. H. Horn, N. Boeres, N. Lehert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanonovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031.
- [57] R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425.
- [58] A. Dreher, K. Mersmann, C. Näther, I. Ivanonovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2078.
- [59] G. C. Stephan, C. Sivaasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644.
- [60] B. B. Kaul, R. K. Hayes, T. A. George, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2002.
- [61] G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1797.
- [62] T. A. George, R. A. Kovar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285.
- [63] T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909.
- [64] G. C. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, C. Näther, F. Tuczek, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 385.
- [65] K. Klatt, G. C. Stephan, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541.
- [66] G. C. Stephan, C. Näther, C. Sivasankar, F. Tuczek, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 1008.
- [67] T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4872.

- [68] T. Higuchi, M. Kamianka, M. Watanabe, T. Ueda, T. Adachi, T. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 1171.
- [69] J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378.
- [70] K. Issleib, F. Krech, *Chem. Ber.* **1961**, 2656.
- [71] S. O. Grimm, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 327.
- [72] D. Berglund, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2602.
- [73] R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4158.
- [74] M. A. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 547.
- [75] D. L. DuBois, W. H. Meyers, D. W. Meek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1011.
- [76] C. Arita, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 611.
- [77] C. Arita, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 561.
- [78] H. Seino, C. Arita, M. Hidai, Y. Mizobe, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 106.
- [79] D. Watanabe, S. Gondo, H. Seino, Y. Mizobe, *Organometallics* **2007**, *26*, 4909.
- [80] E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8053.
- [81] L. J. Mason, A. J. Moore, A. Carr, M. L. Helm, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 675.
- [82] D. J. Lowry, M. L. Helm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4732.
- [83] A. Norman, B. N. Diel, R. C. Haltiwanger, *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4700.
- [84] A. J. Price, L. Ooi, K. M. Adul Malik, P. G. Edwards, *Dalton Trans.* **2006**, 433.
- [85] S. S. Liyanage, J. S. Fleming, P. G. Edwards, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4535.
- [86] T. A. DelDonno, W. Rosen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8051.
- [87] R. Barsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3624.
- [88] K. Mislow, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *35*, 227.
- [89] C. A. Ghilardi, S. Midiollini, L. Sacconi, P. Stoppini, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 193.
- [90] J. Der Chen, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 6.
- [91] J. Der Chen, F. A. Cotton, B. Hong, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2342.
- [92] F. A. Cotton, B. Hong, M. Shang, G. G. Stanley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3620.
- [93] M. A. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 547.
- [94] M. M. Taqui Khan, R. Mohiuddin, *J. Coord. Chem.* **1977**, *6*, 171.
- [95] W. Oberhausen, C. Bachmann, P. Brüggeller, *Polyhedron*, **1996**, *13*, 2223.
- [96] W. Oberhausen, C. Bachmann, P. Brüggeller, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 787.
- [97] C. M. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3252.
- [98] A. L. Airley, G. F. Swiegers, A. C. Wills, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1588.
- [99] J. Dogan, J. B. Schulte, G. F. Swiegers, S. B. Wild, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 951.
- [100] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *9*, 2680.
- [101] T. Campbell, A. M. Gibson, R. Hart, S. D. Orchard, S. Pope, G. Reid, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 296.
- [102] B. R. Kimpton, W. McFarlane, A. S. Muir, P. G. Patel, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2525.
- [103] E. Carmona, A. Galindo, C. Guille-Photin, L. Sanchez, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1767.

- [104] E. Carmona, L. Sanchez, M. L. Poveda, J. G. Hefner, *Polyhedron* **1983**, 2, 797.
- [105] E. Carmona, A. Galindo, L. Sánchez, A. J. Nielson, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1984**, 3, 347.
- [106] D. W. Meek, T. J. Mazanec, K. D. Tau, *Ann. New York Academy of Sciences* **1980**, 33, 141.
- [107] T. J. Mooibroek, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11027.
- [108] R. E. Da Re, M. D. Hokins, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6973.
- [109] J. A. Mata, S. Maria, J. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2624.
- [110] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 8, 413.
- [111] V. Prelog, G. Helmchen *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567.
- [112] V. C. Cook, A. C. Willis, J. Zank, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1897.
- [113] V. C. Adam, U. A. Gregory, B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1970**, 1400.
- [114] O. Walter, K. Heinze, B. Büchner, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 872.
- [115] B. E. Owens, R. Poli, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 2137.
- [116] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, 19, 907.
- [117] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [118] F. Stoffelbach, S. Maria, J. Mata, R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2537.
- [119] A. A. Borisenko, N. M. Sergeyev, Y. A. Ustynyerk, *Mol. Phys.* **1971**, 22, 715.
- [120] L. J. Guttenberger, U. Klabunde, R. A. Schunn, **1973**, 12, 1143.
- [121] R. D. Waid, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 778.
- [122] L. Söncksen, F. Tuczek, *Manuscript in preparation*.
- [123] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.
- [124] W. H. Hohman, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 616.
- [125] C. Bachmann, W. Oberhauser, P. Brügge, *Polyhedron*, **1996**, 15, 2223.
- [126] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2652.
- [127] L. Söncksen, *Diplomarbeit* **2008**, Kiel.

- [128] T. Adachi, D. L. Hughes, S. K. Ibrahim, S. Okamoto, C. J. Pickett, N. Yabanouchi, T. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1081.
- [129] R. A. Isovitsch, A. S. Beadle, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4258.
- [130] F. A. Cotton, J. L. Eglin, K. Wiesinger, *Inorg. Chem. Acta* **1992**, *195*, 11.
- [131] E. Lanthier, J. Bendix, C. Reber, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3695.
- [132] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2356.
- [133] D. L. Huges, M. Y. Mohammed, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1481.
- [134] M. Hidai, T. Kodama, M. Sato, M. Harakawa, *Inorg. Chem.* **1976**, *11*, 2964.
- [135] Die Darstellung des deuterierten Komplexes erfolgte durch Rühren des Komplexes in Methanol- d_4 für 5 h, anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.
- [136] W. Hussain, G. J. Leigh, H. M. Ali, C. J. Pickett, D. A. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1703.
- [137] M. Poveda, J. M. Marin, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, C63.
- [138] S. J. Smith, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 679.
- [139] F. A. Cotton, G. Schmid, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2267.
- [140] D. Rabinovich, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6341.
- [141] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *33*, 5904.
- [142] K. A. Hall, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3289.
- [143] V. J. Murphy, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3522.
- [144] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **2008**, *64*, 112.

Kristallographischer Anhang

I. [Mo(O)I(meso-prP₄)]BPh₄.

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (T_{min}./max.: 0.7242, 0.9067).

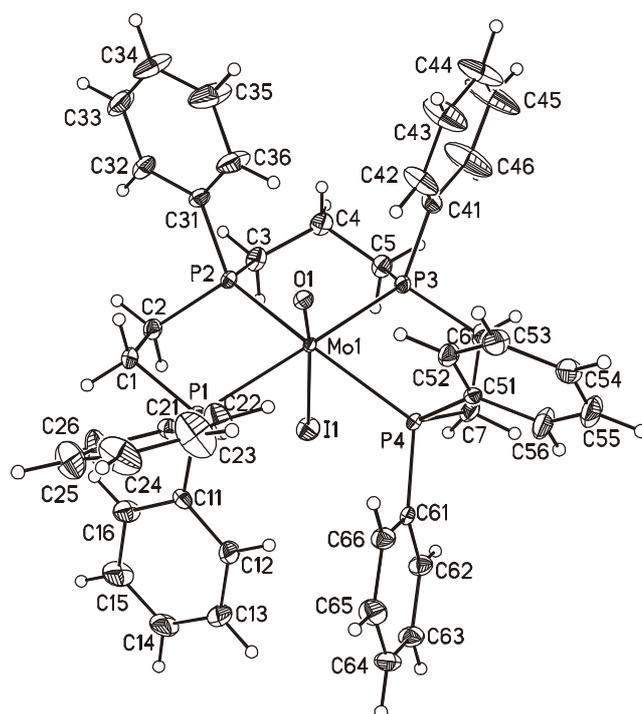


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5245(1)	2393(1)	2678(1)	8(1)
I(1)	3624(1)	2458(1)	2222(1)	21(1)
O(1)	6155(1)	2481(1)	2986(1)	16(1)
P(1)	4962(1)	4058(1)	2899(1)	11(1)
P(2)	5322(1)	3092(1)	1733(1)	11(1)
P(3)	5201(1)	876(1)	2201(1)	13(1)
P(4)	4744(1)	1384(1)	3402(1)	11(1)
C(1)	5226(1)	4699(2)	2290(1)	15(1)
C(2)	4925(1)	4236(2)	1730(1)	16(1)
C(3)	4849(2)	2517(2)	1099(1)	19(1)
C(4)	5065(2)	1510(2)	1062(1)	21(1)
C(5)	4726(2)	868(2)	1467(1)	19(1)
C(6)	4702(2)	30(2)	2586(1)	22(1)
C(7)	4218(2)	457(2)	2999(1)	19(1)
C(11)	4028(1)	4478(2)	2989(1)	15(1)
C(12)	3660(2)	4070(2)	3399(1)	27(1)

C(13)	2951(2)	4366(2)	3487(2)	33(1)
C(14)	2602(2)	5072(2)	3163(1)	29(1)
C(15)	2968(2)	5496(2)	2762(1)	31(1)
C(16)	3682(2)	5199(2)	2676(1)	24(1)
C(21)	5564(1)	4559(2)	3503(1)	16(1)
C(22)	5969(2)	4014(2)	3911(1)	31(1)
C(23)	6410(2)	4405(3)	4377(2)	46(1)
C(24)	6454(2)	5337(3)	4431(2)	42(1)
C(25)	6073(2)	5883(2)	4013(2)	39(1)
C(26)	5620(2)	5496(2)	3553(1)	31(1)
C(31)	6279(1)	3268(2)	1576(1)	16(1)
C(32)	6391(2)	3843(2)	1129(1)	23(1)
C(33)	7108(2)	3968(2)	988(1)	32(1)
C(34)	7716(2)	3522(3)	1286(2)	42(1)
C(35)	7609(2)	2940(3)	1724(2)	48(1)
C(36)	6893(2)	2813(3)	1867(1)	33(1)
C(41)	6108(2)	335(2)	2163(1)	19(1)
C(42)	6757(2)	595(2)	2517(1)	33(1)
C(43)	7443(2)	170(3)	2488(2)	50(1)
C(44)	7482(2)	-518(3)	2105(2)	51(1)
C(45)	6845(3)	-806(4)	1766(2)	72(2)
C(46)	6159(2)	-385(3)	1792(2)	58(1)
C(51)	5460(1)	771(2)	3890(1)	14(1)
C(52)	6195(1)	1083(2)	4027(1)	18(1)
C(53)	6688(2)	661(2)	4457(1)	23(1)
C(54)	6457(2)	-78(2)	4741(1)	26(1)
C(55)	5733(2)	-399(2)	4604(2)	34(1)
C(56)	5234(2)	21(2)	4182(1)	30(1)
C(61)	4165(1)	1811(2)	3910(1)	13(1)
C(62)	3385(1)	1697(2)	3857(1)	19(1)
C(63)	2986(2)	2081(2)	4259(1)	22(1)
C(64)	3357(2)	2578(2)	4707(1)	24(1)
C(65)	4133(2)	2698(2)	4760(1)	25(1)
C(66)	4533(2)	2312(2)	4365(1)	19(1)

B(1)	555(2)	2173(2)	3932(1)	15(1)
C(71)	1054(1)	2913(2)	4349(1)	16(1)
C(72)	1337(2)	2721(2)	4914(1)	20(1)
C(73)	1638(2)	3377(2)	5300(1)	26(1)
C(74)	1670(2)	4275(2)	5133(1)	30(1)
C(75)	1425(2)	4493(2)	4571(2)	32(1)
C(76)	1132(2)	3824(2)	4186(1)	24(1)
C(81)	567(2)	2425(2)	3257(1)	17(1)
C(82)	1244(2)	2663(2)	3056(1)	21(1)
C(83)	1282(2)	2860(2)	2489(1)	27(1)
C(84)	636(2)	2825(2)	2093(1)	28(1)
C(85)	-46(2)	2610(2)	2271(1)	26(1)
C(86)	-72(2)	2416(2)	2841(1)	21(1)
C(91)	911(1)	1148(2)	4078(1)	15(1)
C(92)	1471(1)	761(2)	3798(1)	17(1)
C(93)	1816(2)	-70(2)	3954(1)	20(1)
C(94)	1610(2)	-559(2)	4404(1)	24(1)
C(95)	1051(2)	-209(2)	4691(1)	24(1)
C(96)	714(2)	620(2)	4530(1)	20(1)
C(101)	-314(2)	2219(2)	4081(1)	17(1)

C(102)	-864(2)	1574(2)	3866(1)	20(1)
C(103)	-1607(2)	1623(2)	3967(1)	25(1)
C(104)	-1832(2)	2313(2)	4302(1)	27(1)
C(105)	-1310(2)	2948(2)	4527(1)	28(1)
C(106)	-567(2)	2904(2)	4418(1)	22(1)
C(110)	-3250(2)	2879(3)	5984(2)	38(1)
Cl(1)	-4015(1)	3612(1)	5832(1)	59(1)
Cl(2)	-2473(1)	3236(1)	5674(1)	54(1)
Cl(3)	-3500(1)	1769(1)	5757(1)	89(1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-O(1)	1.6926(18)	Mo(1)-P(4)	2.5357(6)
Mo(1)-P(2)	2.4960(6)	Mo(1)-P(1)	2.5693(6)
Mo(1)-P(3)	2.4999(6)	Mo(1)-I(1)	2.9526(3)
O(1)-Mo(1)-P(2)	100.47(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	161.59(2)
O(1)-Mo(1)-P(3)	103.27(6)	P(4)-Mo(1)-P(1)	108.51(2)
P(2)-Mo(1)-P(3)	87.69(2)	O(1)-Mo(1)-I(1)	172.56(6)
O(1)-Mo(1)-P(4)	99.53(6)	P(2)-Mo(1)-I(1)	80.594(16)
P(2)-Mo(1)-P(4)	157.74(2)	P(3)-Mo(1)-I(1)	84.104(17)
P(3)-Mo(1)-P(4)	78.27(2)	P(4)-Mo(1)-I(1)	80.844(16)
O(1)-Mo(1)-P(1)	92.62(6)	P(1)-Mo(1)-I(1)	80.264(15)
P(2)-Mo(1)-P(1)	80.25(2)	P(3)-C(41)	1.825(3)
P(1)-C(21)	1.823(3)	P(3)-C(5)	1.829(3)
P(1)-C(11)	1.826(3)	P(3)-C(6)	1.852(3)
P(1)-C(1)	1.847(2)	P(4)-C(61)	1.818(2)
P(2)-C(2)	1.826(3)	P(4)-C(51)	1.838(3)
P(2)-C(3)	1.828(3)	P(4)-C(7)	1.845(3)
P(2)-C(31)	1.828(3)	C(4)-C(5)	1.537(4)
C(1)-C(2)	1.525(4)	C(6)-C(7)	1.538(4)
C(3)-C(4)	1.537(4)		
C(11)-C(16)	1.389(4)	C(41)-C(42)	1.388(4)
C(11)-C(12)	1.392(4)	C(41)-C(46)	1.389(4)
C(12)-C(13)	1.389(4)	C(42)-C(43)	1.390(4)
C(13)-C(14)	1.385(5)	C(43)-C(44)	1.372(5)
C(14)-C(15)	1.385(4)	C(44)-C(45)	1.366(6)
C(15)-C(16)	1.394(4)	C(45)-C(46)	1.387(5)
C(21)-C(22)	1.381(4)	C(51)-C(52)	1.388(4)
C(21)-C(26)	1.386(4)	C(51)-C(56)	1.395(4)
C(22)-C(23)	1.390(4)	C(52)-C(53)	1.396(4)
C(23)-C(24)	1.377(5)	C(53)-C(54)	1.374(4)
C(24)-C(25)	1.381(5)	C(54)-C(55)	1.376(5)
C(25)-C(26)	1.386(5)	C(55)-C(56)	1.390(4)
C(31)-C(36)	1.384(4)	C(61)-C(66)	1.395(4)
C(31)-C(32)	1.397(4)	C(61)-C(62)	1.396(3)
C(32)-C(33)	1.389(4)	C(62)-C(63)	1.396(4)
C(33)-C(34)	1.377(5)	C(63)-C(64)	1.381(4)
C(34)-C(35)	1.383(5)	C(64)-C(65)	1.389(4)
C(35)-C(36)	1.390(4)	C(65)-C(66)	1.385(4)
C(21)-P(1)-C(11)	102.57(12)	C(41)-P(3)-C(5)	104.11(12)
C(21)-P(1)-C(1)	102.87(12)	C(41)-P(3)-C(6)	103.38(13)
C(11)-P(1)-C(1)	105.34(12)	C(5)-P(3)-C(6)	106.16(13)
C(2)-P(2)-C(3)	106.75(12)	C(61)-P(4)-C(51)	99.31(11)
C(2)-P(2)-C(31)	104.30(12)	C(61)-P(4)-C(7)	107.58(11)
C(3)-P(2)-C(31)	103.43(12)	C(51)-P(4)-C(7)	102.93(12)

C(2)-C(1)-P(1)	111.14(17)	C(4)-C(5)-P(3)	115.10(18)
C(1)-C(2)-P(2)	108.55(17)	C(7)-C(6)-P(3)	113.73(18)
C(4)-C(3)-P(2)	113.80(19)	C(6)-C(7)-P(4)	109.90(18)
C(5)-C(4)-C(3)	115.4(2)	C(42)-C(41)-C(46)	118.0(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.9(2)	C(42)-C(41)-P(3)	121.6(2)
C(16)-C(11)-P(1)	122.8(2)	C(46)-C(41)-P(3)	120.4(2)
C(12)-C(11)-P(1)	118.3(2)	C(41)-C(42)-C(43)	121.0(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(3)	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.0(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(3)	C(45)-C(46)-C(41)	120.7(4)
C(11)-C(16)-C(15)	120.6(3)	C(52)-C(51)-C(56)	118.7(2)
C(22)-C(21)-C(26)	119.4(3)	C(52)-C(51)-P(4)	122.52(19)
C(22)-C(21)-P(1)	120.8(2)	C(56)-C(51)-P(4)	118.4(2)
C(26)-C(21)-P(1)	119.8(2)	C(51)-C(52)-C(53)	120.2(2)
C(21)-C(22)-C(23)	120.1(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.6(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.3(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.7(3)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)	C(54)-C(55)-C(56)	120.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(3)	C(55)-C(56)-C(51)	120.5(3)
C(25)-C(26)-C(21)	120.2(3)	C(66)-C(61)-C(62)	119.1(2)
C(36)-C(31)-C(32)	118.8(2)	C(66)-C(61)-P(4)	116.63(18)
C(36)-C(31)-P(2)	122.1(2)	C(62)-C(61)-P(4)	124.2(2)
C(32)-C(31)-P(2)	119.0(2)	C(63)-C(62)-C(61)	119.8(2)
C(33)-C(32)-C(31)	120.4(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.4(2)
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(3)	C(63)-C(64)-C(65)	120.0(3)
C(33)-C(34)-C(35)	119.8(3)	C(66)-C(65)-C(64)	119.9(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(3)	C(65)-C(66)-C(61)	120.7(2)
C(31)-C(36)-C(35)	120.5(3)		

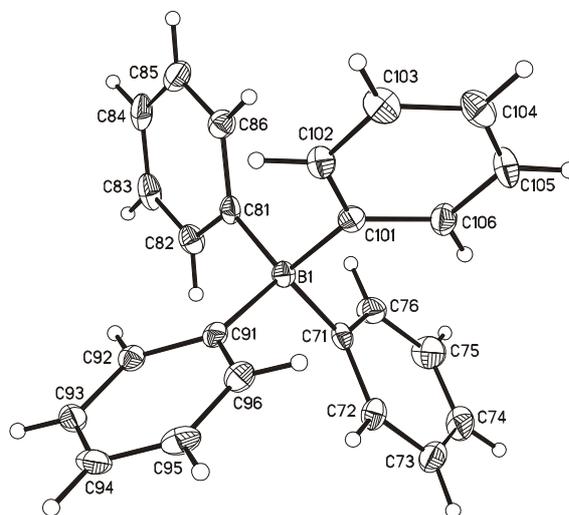


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

B(1)-C(71)	1.646(4)	B(1)-C(81)	1.652(4)
B(1)-C(101)	1.651(4)	B(1)-C(91)	1.653(4)
C(71)-C(72)	1.396(4)	C(91)-C(92)	1.405(4)
C(71)-C(76)	1.406(4)	C(91)-C(96)	1.413(4)
C(72)-C(73)	1.386(4)	C(92)-C(93)	1.395(4)
C(73)-C(74)	1.381(5)	C(93)-C(94)	1.384(4)
C(74)-C(75)	1.384(5)	C(94)-C(95)	1.391(4)
C(75)-C(76)	1.395(4)	C(95)-C(96)	1.389(4)
C(81)-C(86)	1.402(4)	C(101)-C(106)	1.403(4)
C(81)-C(82)	1.412(4)	C(101)-C(102)	1.409(4)
C(82)-C(83)	1.393(4)	C(102)-C(103)	1.390(4)
C(83)-C(84)	1.383(5)	C(103)-C(104)	1.385(4)
C(84)-C(85)	1.389(5)	C(104)-C(105)	1.375(5)
C(85)-C(86)	1.394(4)	C(105)-C(106)	1.396(4)
C(71)-B(1)-C(101)	106.8(2)	C(71)-B(1)-C(91)	108.5(2)
C(71)-B(1)-C(81)	110.8(2)	C(101)-B(1)-C(91)	109.8(2)
C(101)-B(1)-C(81)	110.4(2)	C(81)-B(1)-C(91)	110.4(2)
C(72)-C(71)-C(76)	114.9(2)	C(92)-C(91)-C(96)	114.5(2)
C(72)-C(71)-B(1)	122.4(2)	C(92)-C(91)-B(1)	123.4(2)
C(76)-C(71)-B(1)	122.0(2)	C(96)-C(91)-B(1)	121.9(2)
C(73)-C(72)-C(71)	123.3(3)	C(93)-C(92)-C(91)	123.2(2)
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(3)	C(94)-C(93)-C(92)	120.2(3)
C(73)-C(74)-C(75)	118.6(3)	C(93)-C(94)-C(95)	118.8(3)
C(74)-C(75)-C(76)	120.5(3)	C(96)-C(95)-C(94)	120.3(3)
C(75)-C(76)-C(71)	122.2(3)	C(95)-C(96)-C(91)	123.0(3)
C(86)-C(81)-C(82)	114.7(2)	C(106)-C(101)-C(102)	115.0(2)
C(86)-C(81)-B(1)	124.0(2)	C(106)-C(101)-B(1)	123.2(2)
C(82)-C(81)-B(1)	121.3(2)	C(102)-C(101)-B(1)	121.8(2)
C(83)-C(82)-C(81)	123.1(3)	C(103)-C(102)-C(101)	122.7(3)
C(84)-C(83)-C(82)	120.0(3)	C(104)-C(103)-C(102)	120.3(3)
C(83)-C(84)-C(85)	119.1(3)	C(105)-C(104)-C(103)	118.9(3)
C(84)-C(85)-C(86)	120.1(3)	C(104)-C(105)-C(106)	120.6(3)
C(85)-C(86)-C(81)	123.1(3)	C(105)-C(106)-C(101)	122.5(3)
C(110)-Cl(1)	1.740(4)	C(110)-Cl(3)	1.756(4)
C(110)-Cl(2)	1.751(3)	Cl(1)-C(110)-Cl(2)	112.3(2)
Cl(1)-C(110)-Cl(3)	110.7(2)	Cl(2)-C(110)-Cl(3)	109.33(19)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	9(1)	8(1)	8(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
I(1)	15(1)	24(1)	25(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O(1)	15(1)	16(1)	17(1)	3(1)	5(1)	1(1)
P(1)	11(1)	10(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
P(2)	12(1)	12(1)	10(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
P(3)	17(1)	9(1)	14(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
P(4)	12(1)	10(1)	12(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(1)	18(1)	12(1)	16(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	16(1)	16(1)	4(1)	2(1)	1(1)
C(3)	24(1)	21(1)	11(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
C(4)	31(2)	22(1)	12(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(5)	23(1)	16(1)	17(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(6)	34(2)	10(1)	25(1)	-3(1)	12(1)	-6(1)
C(7)	22(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	-8(1)
C(11)	14(1)	12(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(12)	26(2)	19(1)	39(2)	11(1)	15(1)	8(1)
C(13)	28(2)	27(2)	49(2)	6(1)	24(1)	2(1)
C(14)	16(1)	31(2)	41(2)	-2(1)	8(1)	8(1)
C(15)	23(2)	38(2)	31(2)	8(1)	2(1)	18(1)
C(16)	21(1)	31(2)	22(1)	8(1)	4(1)	11(1)
C(21)	14(1)	17(1)	17(1)	-6(1)	2(1)	-2(1)
C(22)	39(2)	24(2)	25(2)	-4(1)	-7(1)	1(1)
C(23)	51(2)	45(2)	35(2)	-10(2)	-21(2)	11(2)
C(24)	36(2)	46(2)	39(2)	-27(2)	-10(2)	-1(2)
C(25)	49(2)	27(2)	41(2)	-17(2)	3(2)	-11(2)
C(26)	46(2)	17(1)	28(2)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C(31)	17(1)	18(1)	14(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(32)	25(1)	26(1)	20(1)	5(1)	9(1)	-5(1)
C(33)	33(2)	35(2)	31(2)	6(1)	16(1)	-9(1)
C(34)	23(2)	66(3)	41(2)	10(2)	17(1)	-8(2)
C(35)	21(2)	84(3)	42(2)	26(2)	12(1)	11(2)
C(36)	20(1)	53(2)	28(2)	20(2)	11(1)	7(1)
C(41)	25(1)	15(1)	19(1)	0(1)	6(1)	4(1)
C(42)	28(2)	33(2)	35(2)	-13(1)	-4(1)	15(1)
C(43)	31(2)	55(2)	59(2)	-23(2)	-9(2)	20(2)
C(44)	38(2)	64(3)	50(2)	-15(2)	6(2)	32(2)
C(45)	63(3)	82(3)	66(3)	-52(3)	-8(2)	44(3)
C(46)	41(2)	61(3)	65(3)	-45(2)	-12(2)	22(2)
C(51)	17(1)	14(1)	14(1)	4(1)	7(1)	5(1)
C(52)	18(1)	19(1)	17(1)	6(1)	3(1)	1(1)
C(53)	20(1)	29(2)	21(1)	6(1)	3(1)	4(1)
C(54)	30(2)	30(2)	19(1)	12(1)	8(1)	15(1)
C(55)	34(2)	30(2)	39(2)	23(2)	12(1)	5(1)
C(56)	24(2)	28(2)	38(2)	19(1)	6(1)	-2(1)
C(61)	15(1)	10(1)	14(1)	4(1)	5(1)	0(1)
C(62)	14(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(63)	16(1)	24(1)	28(1)	-4(1)	9(1)	-3(1)
C(64)	24(1)	23(1)	27(1)	-6(1)	13(1)	0(1)
C(65)	28(2)	25(1)	22(1)	-9(1)	4(1)	-5(1)
C(66)	14(1)	21(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B(1)	16(1)	14(1)	16(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(71)	13(1)	16(1)	21(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(72)	22(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(73)	23(1)	35(2)	20(1)	-6(1)	5(1)	-2(1)
C(74)	24(2)	29(2)	37(2)	-17(1)	2(1)	-5(1)
C(75)	38(2)	18(1)	39(2)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
C(76)	26(1)	18(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(81)	22(1)	11(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
C(82)	23(1)	19(1)	24(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(83)	36(2)	20(1)	29(2)	3(1)	19(1)	7(1)
C(84)	49(2)	20(1)	19(1)	2(1)	14(1)	10(1)
C(85)	38(2)	21(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
C(86)	23(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(91)	17(1)	13(1)	16(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(92)	15(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(93)	16(1)	19(1)	25(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)
C(94)	23(1)	18(1)	26(1)	1(1)	-9(1)	2(1)
C(95)	28(2)	24(1)	18(1)	5(1)	-3(1)	-5(1)
C(96)	23(1)	22(1)	16(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(101)	19(1)	17(1)	15(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(102)	20(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(103)	21(1)	23(1)	31(2)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(104)	19(1)	30(2)	33(2)	4(1)	11(1)	1(1)
C(105)	26(2)	29(2)	32(2)	-5(1)	15(1)	5(1)
C(106)	22(1)	25(1)	20(1)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(110)	44(2)	43(2)	29(2)	-5(2)	16(2)	-4(2)
Cl(1)	43(1)	65(1)	69(1)	2(1)	11(1)	9(1)
Cl(2)	35(1)	84(1)	43(1)	21(1)	9(1)	-4(1)
Cl(3)	97(1)	54(1)	132(1)	-44(1)	73(1)	-20(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5020	5323	2292	18
H(1B)	5782	4743	2328	18
H(2A)	5070	4590	1409	20
H(2B)	4368	4203	1683	20
H(3A)	4297	2561	1094	23
H(3B)	4973	2838	760	23
H(4A)	4905	1299	668	25
H(4B)	5621	1460	1140	25
H(5A)	4736	240	1318	22
H(5B)	4191	1036	1465	22
H(6A)	4373	-345	2306	26
H(6B)	5078	-379	2801	26
H(7A)	4084	-13	3264	22
H(7B)	3745	700	2784	22
H(12)	3896	3585	3621	32

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(13)	2705	4085	3768	39
H(14)	2111	5264	3217	35
H(15)	2734	5988	2546	37
H(16)	3932	5493	2402	29
H(22)	5946	3371	3873	37
H(23)	6683	4028	4660	55
H(24)	6746	5603	4755	50
H(25)	6121	6526	4040	47
H(26)	5347	5875	3272	37
H(32)	5974	4150	920	27
H(33)	7180	4363	685	38
H(34)	8207	3613	1191	50
H(35)	8027	2627	1927	58
H(36)	6824	2411	2168	40
H(42)	6732	1070	2784	40
H(43)	7883	357	2732	60
H(44)	7954	-795	2074	61
H(45)	6872	-1299	1512	86
H(46)	5720	-590	1554	69
H(52)	6362	1586	3828	21
H(53)	7187	886	4554	28
H(54)	6797	-365	5031	31
H(55)	5574	-912	4799	41
H(56)	4734	-204	4091	36
H(62)	3126	1359	3548	22
H(63)	2455	1999	4225	26
H(64)	3082	2838	4979	28
H(65)	4388	3043	5066	30
H(66)	5064	2389	4405	23
H(72)	1321	2110	5041	24
H(73)	1823	3209	5680	31
H(74)	1856	4732	5399	36
H(75)	1457	5104	4447	39
H(76)	979	3988	3801	29
H(82)	1695	2689	3321	26
H(83)	1750	3019	2374	32
H(84)	659	2946	1704	34
H(85)	-495	2594	2004	31
H(86)	-546	2272	2952	25
H(92)	1623	1081	3487	20
H(93)	2193	-301	3751	24
H(94)	1845	-1123	4514	28
H(95)	900	-539	4998	28
H(96)	334	842	4733	24
H(102)	-722	1086	3643	23
H(103)	-1962	1182	3806	30
H(104)	-2338	2345	4375	32
H(105)	-1456	3423	4759	34
H(106)	-219	3354	4578	27
H(110)	-3098	2866	6405	45

II. [Mo(O)(OCH₃)(*meso-prP*₄)]I.

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

After structure refinement small electron density peaks were found, which were located in holes of the structure, indicating for a small amount of disordered solvent. Because no reasonable structure model was found the data were corrected for disordered solvent using the SQUEEZE option in Platon..

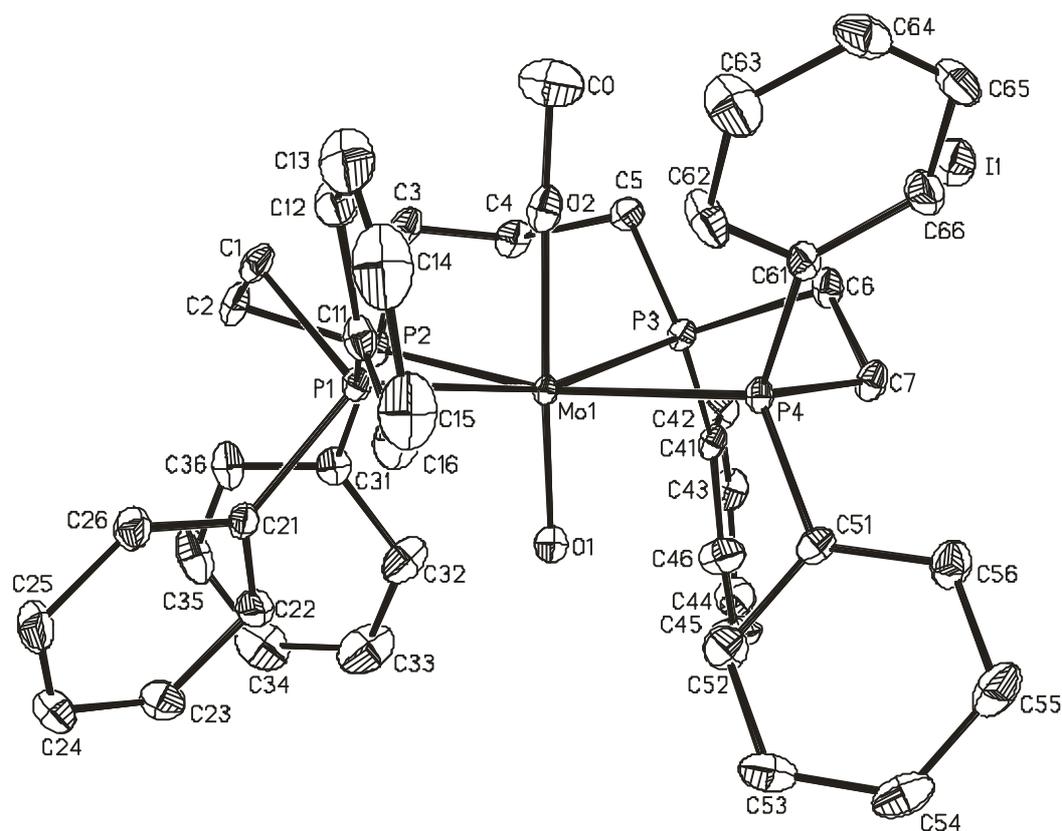


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	4714(1)	-851(1)	2116(1)	31(1)
Mo(1)	553(1)	2421(1)	2717(1)	8(1)
O(1)	1347(2)	3362(1)	3543(1)	14(1)
O(2)	-321(2)	1355(1)	1720(1)	18(1)
C(0)	-863(4)	679(2)	977(2)	37(1)
P(1)	-1555(1)	3008(1)	2439(1)	11(1)
C(1)	-2958(3)	1925(2)	2489(2)	16(1)
C(2)	-2877(3)	1599(2)	3409(2)	17(1)
P(2)	-1123(1)	1523(1)	3679(1)	12(1)

C(3)	-1268(3)	217(2)	3473(2)	18(1)
C(4)	67(3)	-64(2)	3598(2)	18(1)
C(5)	1069(3)	81(2)	2820(2)	15(1)
P(3)	2046(1)	1331(1)	2876(1)	11(1)
C(6)	3155(3)	1334(2)	1900(2)	16(1)
C(7)	3752(3)	2385(2)	1789(2)	15(1)
P(4)	2385(1)	2976(1)	1599(1)	11(1)
C(11)	-1929(3)	3423(2)	1411(2)	15(1)
C(12)	-2728(3)	2819(2)	679(2)	21(1)
C(13)	-2922(3)	3175(3)	-112(2)	32(1)
C(14)	-2327(4)	4128(3)	-162(2)	37(1)
C(15)	-1527(4)	4732(2)	563(2)	33(1)
C(16)	-1314(3)	4383(2)	1341(2)	23(1)
C(21)	-2045(2)	3873(2)	3330(2)	13(1)
C(22)	-1441(3)	4074(2)	4204(2)	19(1)
C(23)	-1931(3)	4649(2)	4903(2)	26(1)
C(24)	-3007(3)	5022(2)	4730(2)	28(1)
C(25)	-3609(3)	4833(2)	3862(2)	27(1)
C(26)	-3133(3)	4261(2)	3161(2)	18(1)
C(31)	-876(3)	1927(2)	4906(2)	16(1)
C(32)	369(3)	2522(2)	5284(2)	26(1)
C(33)	499(4)	2923(3)	6207(2)	37(1)
C(34)	-592(4)	2715(2)	6753(2)	33(1)
C(35)	-1814(3)	2102(2)	6397(2)	28(1)
C(36)	-1962(3)	1707(2)	5474(2)	21(1)
C(41)	3177(2)	1601(2)	3891(2)	13(1)
C(42)	3437(3)	868(2)	4305(2)	18(1)
C(43)	4174(3)	1092(2)	5130(2)	21(1)
C(44)	4702(3)	2044(2)	5539(2)	26(1)
C(45)	4528(3)	2778(2)	5104(2)	30(1)
C(46)	3753(3)	2555(2)	4291(2)	23(1)
C(51)	3333(3)	4247(2)	1750(2)	14(1)
C(52)	2887(3)	4925(2)	2371(2)	20(1)
C(53)	3619(3)	5888(2)	2519(2)	27(1)
C(54)	4779(3)	6187(2)	2054(2)	28(1)
C(55)	5237(3)	5519(2)	1433(2)	27(1)
C(56)	4516(3)	4550(2)	1279(2)	21(1)
C(61)	1943(3)	2614(2)	383(2)	13(1)
C(62)	700(3)	2716(2)	78(2)	25(1)
C(63)	296(4)	2464(2)	-838(2)	31(1)
C(64)	1132(3)	2096(2)	-1458(2)	25(1)
C(65)	2359(3)	1977(2)	-1163(2)	25(1)
C(66)	2764(3)	2229(2)	-243(2)	22(1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-O(1)	1.7097(17)	Mo(1)-P(3)	2.4944(6)
Mo(1)-O(2)	1.9845(19)	Mo(1)-P(1)	2.5543(7)
Mo(1)-P(2)	2.4913(7)	Mo(1)-P(4)	2.5730(6)
O(1)-Mo(1)-O(2)	177.67(8)	P(2)-Mo(1)-P(1)	78.40(2)
O(1)-Mo(1)-P(2)	97.91(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	161.21(2)
O(2)-Mo(1)-P(2)	84.42(5)	O(1)-Mo(1)-P(4)	90.69(6)
O(1)-Mo(1)-P(3)	97.99(6)	O(2)-Mo(1)-P(4)	87.04(5)
O(2)-Mo(1)-P(3)	82.16(5)	P(2)-Mo(1)-P(4)	167.14(2)
P(2)-Mo(1)-P(3)	89.02(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	80.30(2)
O(1)-Mo(1)-P(1)	97.52(6)	P(1)-Mo(1)-P(4)	110.05(2)
O(2)-Mo(1)-P(1)	82.77(5)		
O(2)-C(0)	1.364(4)	C(0)-O(2)-Mo(1)	174.3(2)
P(1)-C(11)	1.819(3)	C(7)-P(4)	1.853(3)
P(1)-C(21)	1.834(2)	P(4)-C(61)	1.828(2)
P(1)-C(1)	1.853(3)	P(4)-C(51)	1.835(2)
C(1)-C(2)	1.540(3)	C(11)-C(12)	1.393(4)
C(2)-P(2)	1.859(3)	C(11)-C(16)	1.404(4)
P(2)-C(31)	1.826(3)	C(12)-C(13)	1.404(4)
P(2)-C(3)	1.845(3)	C(13)-C(14)	1.383(5)
C(3)-C(4)	1.531(4)	C(14)-C(15)	1.386(5)
C(4)-C(5)	1.554(3)	C(15)-C(16)	1.385(4)
C(5)-P(3)	1.830(2)	C(21)-C(22)	1.395(4)
P(3)-C(41)	1.827(3)	C(21)-C(26)	1.402(4)
P(3)-C(6)	1.845(3)	C(22)-C(23)	1.400(4)
C(6)-C(7)	1.538(3)	C(23)-C(24)	1.379(4)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(24)-C(25)	1.388(5)	C(45)-C(46)	1.392(4)
C(25)-C(26)	1.393(4)	C(51)-C(52)	1.399(3)
C(31)-C(32)	1.395(4)	C(51)-C(56)	1.405(3)
C(31)-C(36)	1.399(3)	C(52)-C(53)	1.393(4)
C(32)-C(33)	1.397(4)	C(53)-C(54)	1.381(4)
C(33)-C(34)	1.379(5)	C(54)-C(55)	1.397(4)
C(34)-C(35)	1.377(5)	C(55)-C(56)	1.398(4)
C(35)-C(36)	1.396(4)	C(61)-C(62)	1.393(4)
C(41)-C(46)	1.393(4)	C(61)-C(66)	1.395(3)
C(41)-C(42)	1.401(3)	C(62)-C(63)	1.390(4)
C(42)-C(43)	1.388(4)	C(63)-C(64)	1.390(4)
C(43)-C(44)	1.387(4)	C(64)-C(65)	1.380(4)
C(44)-C(45)	1.392(4)	C(65)-C(66)	1.396(4)
C(11)-P(1)-C(21)	102.32(11)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(3)
C(11)-P(1)-C(1)	105.34(12)	C(25)-C(26)-C(21)	120.1(3)
C(21)-P(1)-C(1)	99.88(11)	C(32)-C(31)-C(36)	118.8(2)
C(1)-P(1)-Mo(1)	102.08(8)	C(32)-C(31)-P(2)	120.42(19)
C(2)-C(1)-P(1)	110.11(17)	C(36)-C(31)-P(2)	120.6(2)
C(1)-C(2)-P(2)	110.98(17)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0(3)
C(31)-P(2)-C(3)	106.47(12)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(3)
C(31)-P(2)-C(2)	104.56(12)	C(35)-C(34)-C(33)	120.4(3)
C(3)-P(2)-C(2)	103.52(12)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(3)
C(4)-C(3)-P(2)	115.18(17)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(3)

C(3)-C(4)-C(5)	115.3(2)	C(46)-C(41)-C(42)	118.7(2)
C(4)-C(5)-P(3)	113.56(16)	C(46)-C(41)-P(3)	119.74(19)
C(41)-P(3)-C(5)	105.17(11)	C(42)-C(41)-P(3)	121.54(19)
C(41)-P(3)-C(6)	106.24(12)	C(43)-C(42)-C(41)	120.3(2)
C(5)-P(3)-C(6)	106.10(11)	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(2)
C(7)-C(6)-P(3)	108.04(16)	C(43)-C(44)-C(45)	119.6(3)
C(6)-C(7)-P(4)	111.25(17)	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(3)
C(61)-P(4)-C(51)	105.32(11)	C(45)-C(46)-C(41)	120.8(3)
C(61)-P(4)-C(7)	104.21(11)	C(52)-C(51)-C(56)	119.4(2)
C(51)-P(4)-C(7)	101.85(11)	C(52)-C(51)-P(4)	119.03(19)
C(12)-C(11)-C(16)	119.1(2)	C(56)-C(51)-P(4)	121.55(19)
C(12)-C(11)-P(1)	123.0(2)	C(53)-C(52)-C(51)	119.9(3)
C(16)-C(11)-P(1)	117.8(2)	C(54)-C(53)-C(52)	120.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(3)	C(53)-C(54)-C(55)	120.0(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(3)	C(54)-C(55)-C(56)	119.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(3)	C(55)-C(56)-C(51)	120.0(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)	C(62)-C(61)-C(66)	118.8(2)
C(15)-C(16)-C(11)	120.4(3)	C(62)-C(61)-P(4)	117.29(18)
C(22)-C(21)-C(26)	119.3(2)	C(66)-C(61)-P(4)	123.9(2)
C(22)-C(21)-P(1)	120.67(19)	C(63)-C(62)-C(61)	120.7(3)
C(26)-C(21)-P(1)	119.74(19)	C(64)-C(63)-C(62)	119.9(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.1(3)	C(65)-C(64)-C(63)	120.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(3)	C(64)-C(65)-C(66)	120.1(2)
C(23)-C(24)-C(25)	120.4(3)	C(61)-C(66)-C(65)	120.4(3)

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	29(1)	22(1)	46(1)	8(1)	8(1)	11(1)
Mo(1)	7(1)	9(1)	10(1)	3(1)	0(1)	3(1)
O(1)	14(1)	17(1)	14(1)	5(1)	1(1)	5(1)
O(2)	14(1)	20(1)	25(1)	11(1)	3(1)	6(1)
C(0)	48(2)	30(2)	32(2)	-1(1)	-7(2)	13(2)
P(1)	9(1)	12(1)	12(1)	3(1)	-1(1)	4(1)
C(1)	8(1)	17(1)	23(1)	5(1)	-4(1)	3(1)
C(2)	9(1)	19(1)	25(1)	9(1)	3(1)	2(1)
P(2)	9(1)	14(1)	16(1)	7(1)	2(1)	2(1)
C(3)	14(1)	15(1)	24(1)	9(1)	3(1)	0(1)
C(4)	18(1)	13(1)	24(1)	9(1)	3(1)	3(1)
C(5)	15(1)	14(1)	18(1)	3(1)	-1(1)	4(1)
P(3)	10(1)	10(1)	15(1)	5(1)	0(1)	3(1)
C(6)	14(1)	15(1)	21(1)	7(1)	3(1)	7(1)
C(7)	11(1)	16(1)	21(1)	8(1)	2(1)	5(1)
P(4)	10(1)	12(1)	12(1)	5(1)	2(1)	5(1)
C(11)	13(1)	21(1)	14(1)	6(1)	1(1)	10(1)
C(12)	18(1)	32(1)	15(1)	3(1)	-3(1)	9(1)
C(13)	26(2)	56(2)	18(1)	8(1)	-4(1)	17(1)
C(14)	36(2)	58(2)	29(2)	26(2)	6(1)	23(2)
C(15)	33(2)	37(2)	37(2)	24(1)	9(1)	14(1)
C(16)	21(1)	25(1)	25(1)	10(1)	3(1)	7(1)
C(21)	10(1)	13(1)	17(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(22)	17(1)	19(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	6(1)
C(23)	25(2)	27(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
C(24)	25(2)	25(1)	31(2)	-6(1)	7(1)	8(1)
C(25)	18(1)	26(1)	41(2)	3(1)	5(1)	12(1)
C(26)	14(1)	18(1)	24(1)	3(1)	0(1)	7(1)
C(31)	18(1)	16(1)	15(1)	8(1)	2(1)	6(1)
C(32)	23(2)	36(2)	16(1)	13(1)	0(1)	-4(1)
C(33)	39(2)	45(2)	19(1)	12(1)	-6(1)	-4(2)
C(34)	49(2)	38(2)	15(1)	10(1)	1(1)	17(2)
C(35)	34(2)	39(2)	24(1)	18(1)	14(1)	23(1)
C(36)	20(1)	26(1)	25(1)	13(1)	8(1)	11(1)
C(41)	9(1)	15(1)	18(1)	6(1)	-1(1)	5(1)
C(42)	17(1)	16(1)	22(1)	7(1)	-1(1)	5(1)
C(43)	19(1)	26(1)	22(1)	11(1)	-2(1)	9(1)
C(44)	20(1)	36(2)	21(1)	-1(1)	-8(1)	12(1)
C(45)	28(2)	20(1)	40(2)	-6(1)	-17(1)	8(1)
C(46)	23(2)	17(1)	31(2)	2(1)	-8(1)	7(1)
C(51)	14(1)	12(1)	16(1)	6(1)	-1(1)	1(1)
C(52)	24(1)	17(1)	21(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(53)	37(2)	16(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	6(1)
C(54)	30(2)	16(1)	34(2)	8(1)	-5(1)	-3(1)
C(55)	21(2)	22(1)	39(2)	13(1)	3(1)	-1(1)
C(56)	20(1)	18(1)	26(1)	9(1)	6(1)	5(1)
C(61)	15(1)	12(1)	13(1)	6(1)	4(1)	3(1)
C(62)	26(2)	42(2)	14(1)	4(1)	3(1)	22(1)
C(63)	33(2)	49(2)	18(1)	6(1)	-3(1)	23(1)
C(64)	35(2)	25(1)	13(1)	2(1)	0(1)	7(1)
C(65)	30(2)	27(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	10(1)
C(66)	18(1)	26(1)	22(1)	0(1)	3(1)	9(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(0A)	-1066	1000	488	55
H(0B)	-1705	248	1134	55
H(0C)	-207	305	774	55
H(1A)	-3847	2072	2409	19
H(1B)	-2891	1399	1991	19
H(2A)	-3524	960	3390	20
H(2B)	-3146	2061	3892	20
H(3A)	-1933	-83	3889	21
H(3B)	-1641	-55	2844	21
H(4A)	-157	-751	3662	21
H(4B)	538	318	4173	21
H(5A)	544	-141	2231	18
H(5B)	1712	-325	2843	18
H(6A)	3899	1032	2008	19
H(6B)	2620	963	1343	19
H(7A)	4352	2403	1268	18
H(7B)	4314	2743	2341	18
H(12)	-3140	2165	714	25
H(13)	-3463	2763	-612	38
H(14)	-2467	4369	-696	44
H(15)	-1124	5386	526	39
H(16)	-749	4796	1830	27
H(22)	-697	3821	4324	22
H(23)	-1522	4782	5499	31
H(24)	-3337	5411	5207	34
H(25)	-4348	5095	3747	33
H(26)	-3545	4133	2567	22
H(32)	1129	2656	4913	31
H(33)	1342	3339	6459	44
H(34)	-500	2998	7378	39
H(35)	-2555	1948	6779	34
H(36)	-2807	1285	5229	26
H(42)	3108	214	4019	21
H(43)	4318	590	5416	25
H(44)	5180	2193	6114	31
H(45)	4938	3431	5361	36
H(46)	3614	3059	4006	28
H(52)	2085	4728	2690	24
H(53)	3318	6344	2945	32
H(54)	5265	6847	2156	34
H(55)	6039	5724	1116	33
H(56)	4825	4095	855	25
H(62)	121	2962	500	30
H(63)	-550	2543	-1040	37
H(64)	860	1926	-2084	29
H(65)	2928	1724	-1587	31
H(66)	3603	2138	-42	26

III. $[\text{Mo}(\text{O})\text{F}(\text{C}_{43}\text{H}_{44} \text{P}_4)]\text{BF}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transmission.: 0.8486/ 0.9569). The asymmetric unit contain one dichlormethane molecule which is disordered around a center of inversion. There is one very low electron density peak neighboured to the fluorine atom. Even if it is unlikely, it cannot be excluded that this peak correspond to a very small amount of chlorine.

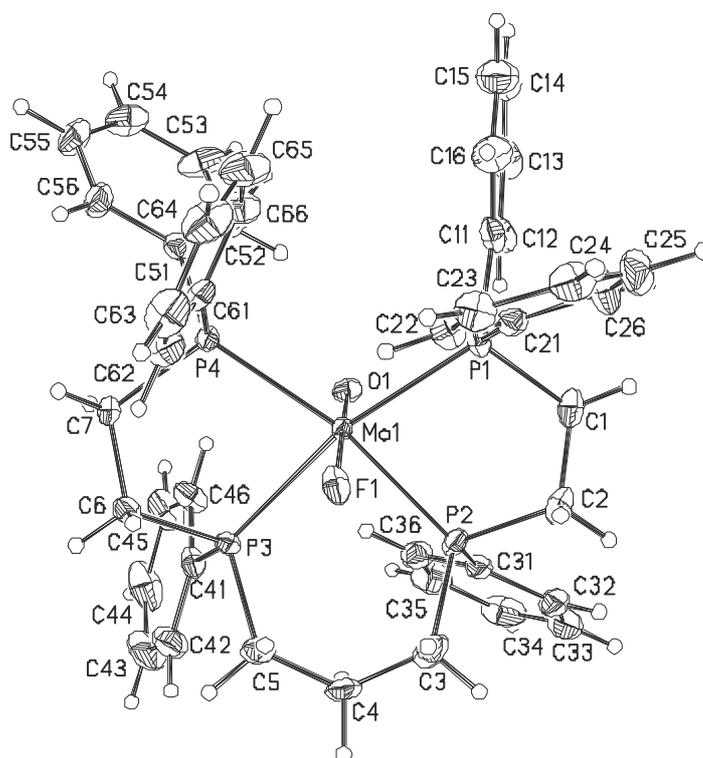


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5300(1)	7369(1)	7674(1)	13(1)
O(1)	5922(2)	6256(2)	8260(2)	19(1)
F(1)	4527(2)	8798(2)	6972(1)	26(1)
P(1)	7298(1)	7297(1)	6712(1)	17(1)
C(1)	8494(4)	7901(3)	7252(3)	26(1)
C(2)	7854(4)	8962(3)	7575(3)	28(1)
P(2)	6497(1)	8675(1)	8266(1)	19(1)
C(3)	5526(4)	10000(3)	8406(3)	32(1)
C(4)	4300(4)	9917(3)	8947(3)	32(1)
C(5)	3159(4)	9542(3)	8542(3)	28(1)
P(3)	3307(1)	8082(1)	8449(1)	16(1)
C(6)	1864(3)	7933(3)	7884(2)	21(1)
C(7)	2035(3)	6823(3)	7533(2)	21(1)
P(4)	3626(1)	6491(1)	6991(1)	14(1)
C(11)	8127(3)	5945(3)	6528(2)	23(1)
C(12)	8654(4)	5253(3)	7172(3)	31(1)
C(13)	9228(4)	4198(3)	7056(3)	38(1)
C(14)	9281(4)	3826(3)	6305(3)	37(1)
C(15)	8754(5)	4509(3)	5666(3)	39(1)
C(16)	8181(4)	5560(3)	5775(3)	32(1)
C(21)	7275(4)	8060(3)	5734(2)	20(1)
C(22)	6122(4)	8463(3)	5353(2)	24(1)
C(23)	6129(4)	9011(3)	4591(2)	28(1)
C(24)	7304(4)	9173(3)	4207(2)	31(1)
C(25)	8467(4)	8772(3)	4570(3)	34(1)
C(26)	8465(4)	8215(3)	5324(3)	30(1)
C(31)	7206(3)	8239(3)	9239(2)	21(1)
C(32)	8252(4)	8698(3)	9500(3)	28(1)
C(33)	8708(4)	8406(4)	10272(3)	37(1)
C(34)	8130(5)	7665(4)	10792(3)	40(1)
C(35)	7094(5)	7207(4)	10537(3)	37(1)
C(36)	6634(4)	7484(3)	9766(2)	26(1)
C(41)	3055(3)	7417(3)	9443(2)	21(1)
C(42)	2468(4)	7985(4)	10080(3)	34(1)
C(43)	2302(5)	7443(4)	10830(3)	44(1)
C(44)	2711(5)	6354(4)	10960(3)	45(1)
C(45)	3288(4)	5774(4)	10337(3)	38(1)
C(46)	3465(4)	6306(3)	9588(3)	28(1)
C(51)	3770(3)	5009(3)	7043(2)	18(1)
C(52)	4818(4)	4359(3)	7412(2)	28(1)
C(53)	4865(5)	3226(3)	7492(3)	37(1)
C(54)	3879(5)	2752(3)	7201(3)	34(1)
C(55)	2845(4)	3389(3)	6823(3)	37(1)
C(56)	2786(4)	4515(3)	6739(3)	30(1)
C(61)	3325(4)	6941(3)	5946(2)	20(1)
C(62)	2460(4)	7863(3)	5706(3)	28(1)
C(63)	2350(5)	8227(3)	4903(3)	36(1)
C(64)	3095(5)	7683(3)	4326(3)	38(1)
C(65)	3984(5)	6763(3)	4559(3)	37(1)
C(66)	4098(4)	6402(3)	5356(2)	27(1)
B(1)	9940(5)	10936(3)	7554(3)	24(1)
F(2)	10288(3)	10145(2)	7020(2)	37(1)
F(3)	9931(3)	10421(2)	8335(2)	35(1)
F(4)	8706(3)	11470(2)	7391(2)	45(1)
F(5)	10845(3)	11666(2)	7490(2)	47(1)
C(71)	9876(17)	5380(10)	10032(10)	88(5)
Cl(1)	10086(4)	4207(4)	10682(2)	77(1)
Cl(2)	10261(4)	5169(4)	9049(3)	75(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Mo(1)-O(1)	1.690(2)	Mo(1)-P(3)	2.4906(9)
Mo(1)-F(1)	2.118(2)	Mo(1)-P(4)	2.5423(9)
Mo(1)-P(2)	2.4818(9)	Mo(1)-P(1)	2.5652(10)
O(1)-Mo(1)-F(1)	178.03(10)	P(2)-Mo(1)-P(4)	164.41(3)
O(1)-Mo(1)-P(2)	96.65(8)	P(3)-Mo(1)-P(4)	81.10(3)
F(1)-Mo(1)-P(2)	81.66(6)	O(1)-Mo(1)-P(1)	94.07(9)
O(1)-Mo(1)-P(3)	102.78(9)	F(1)-Mo(1)-P(1)	86.68(6)
F(1)-Mo(1)-P(3)	76.21(6)	P(2)-Mo(1)-P(1)	80.86(3)
P(2)-Mo(1)-P(3)	88.73(3)	P(3)-Mo(1)-P(1)	161.13(3)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.10(8)	P(4)-Mo(1)-P(1)	105.41(3)
F(1)-Mo(1)-P(4)	84.44(6)	C(11)-C(12)	1.397(6)
		C(12)-C(13)	1.393(5)
P(1)-C(21)	1.818(4)	C(13)-C(14)	1.381(7)
P(1)-C(11)	1.828(4)	C(14)-C(15)	1.385(7)
P(1)-C(1)	1.847(4)	C(15)-C(16)	1.386(6)
C(1)-C(2)	1.531(5)	C(21)-C(22)	1.385(5)
C(2)-P(2)	1.837(4)	C(21)-C(26)	1.414(5)
P(2)-C(31)	1.823(4)	C(22)-C(23)	1.394(6)
P(2)-C(3)	1.838(4)	C(23)-C(24)	1.383(6)
C(3)-C(4)	1.538(6)	C(24)-C(25)	1.379(6)
C(4)-C(5)	1.537(5)	C(25)-C(26)	1.386(6)
C(5)-P(3)	1.828(3)	C(31)-C(32)	1.399(5)
P(3)-C(41)	1.819(4)	C(31)-C(36)	1.406(6)
P(3)-C(6)	1.842(4)	C(32)-C(33)	1.396(6)
C(6)-C(7)	1.540(4)	C(33)-C(34)	1.391(7)
C(7)-P(4)	1.859(4)	C(34)-C(35)	1.385(7)
P(4)-C(61)	1.818(4)	C(35)-C(36)	1.396(6)
P(4)-C(51)	1.829(3)	C(41)-C(46)	1.393(5)
C(11)-C(16)	1.392(6)	C(41)-C(42)	1.408(5)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(42)-C(43)	1.389(7)	C(54)-C(55)	1.379(7)
C(43)-C(44)	1.365(7)	C(55)-C(56)	1.392(5)
C(44)-C(45)	1.392(7)	C(61)-C(62)	1.392(5)
C(45)-C(46)	1.384(6)	C(61)-C(66)	1.406(5)
C(51)-C(52)	1.389(5)	C(62)-C(63)	1.386(6)
C(51)-C(56)	1.399(5)	C(63)-C(64)	1.380(7)
C(52)-C(53)	1.402(5)	C(64)-C(65)	1.401(7)
C(53)-C(54)	1.378(6)	C(65)-C(66)	1.377(6)
C(21)-P(1)-C(11)	104.42(17)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(4)
C(21)-P(1)-C(1)	103.08(18)	C(32)-C(31)-C(36)	118.8(4)
C(11)-P(1)-C(1)	104.52(18)	C(32)-C(31)-P(2)	121.4(3)
C(2)-C(1)-P(1)	110.5(3)	C(36)-C(31)-P(2)	119.6(3)
C(1)-C(2)-P(2)	108.9(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.0(4)
C(31)-P(2)-C(2)	106.59(19)	C(34)-C(33)-C(32)	120.9(4)
C(31)-P(2)-C(3)	104.23(19)	C(35)-C(34)-C(33)	119.4(4)
C(2)-P(2)-C(3)	105.77(19)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(5)
C(4)-C(3)-P(2)	113.3(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	114.7(4)	C(46)-C(41)-C(42)	118.2(4)
C(4)-C(5)-P(3)	115.3(3)	C(46)-C(41)-P(3)	119.3(3)
C(41)-P(3)-C(5)	107.48(19)	C(42)-C(41)-P(3)	122.5(3)
C(41)-P(3)-C(6)	105.72(18)	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(4)

C(5)-P(3)-C(6)	103.94(17)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(4)
C(7)-C(6)-P(3)	110.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(5)
C(6)-C(7)-P(4)	113.9(2)	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(4)
C(61)-P(4)-C(51)	104.81(16)	C(45)-C(46)-C(41)	120.8(4)
C(61)-P(4)-C(7)	105.66(17)	C(52)-C(51)-C(56)	119.1(3)
C(51)-P(4)-C(7)	100.94(16)	C(52)-C(51)-P(4)	121.0(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.9(4)	C(56)-C(51)-P(4)	119.9(3)
C(16)-C(11)-P(1)	121.9(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0(4)
C(12)-C(11)-P(1)	119.1(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.2(4)	C(53)-C(54)-C(55)	120.1(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.4(4)	C(54)-C(55)-C(56)	120.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(4)	C(55)-C(56)-C(51)	120.3(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.6(4)	C(62)-C(61)-C(66)	118.4(4)
C(15)-C(16)-C(11)	120.3(4)	C(62)-C(61)-P(4)	122.8(3)
C(22)-C(21)-C(26)	118.0(4)	C(66)-C(61)-P(4)	118.4(3)
C(22)-C(21)-P(1)	122.2(3)	C(63)-C(62)-C(61)	120.6(4)
C(26)-C(21)-P(1)	119.8(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.7(4)
C(21)-C(22)-C(23)	121.3(4)	C(63)-C(64)-C(65)	119.4(4)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(4)	C(66)-C(65)-C(64)	120.0(4)
C(25)-C(24)-C(23)	120.1(4)	C(65)-C(66)-C(61)	120.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(4)		
B(1)-F(4)	1.379(5)	B(1)-F(2)	1.395(5)
B(1)-F(5)	1.391(5)	B(1)-F(3)	1.406(5)
F(4)-B(1)-F(5)	110.4(3)	F(4)-B(1)-F(3)	109.1(4)
F(4)-B(1)-F(2)	109.6(3)	F(5)-B(1)-F(3)	109.5(3)
F(5)-B(1)-F(2)	109.7(4)	F(2)-B(1)-F(3)	108.6(3)
C(71)-Cl(2)	1.717(16)	C(71)-Cl(1)	1.735(17)
Cl(2)-C(71)-Cl(1)	114.1(6)		

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	11(1)	11(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	23(1)	13(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
F(1)	17(1)	51(1)	10(1)	-6(1)	0(1)	-9(1)
P(1)	14(1)	18(1)	20(1)	3(1)	1(1)	-3(1)
C(1)	19(2)	33(2)	28(2)	1(2)	-5(2)	-9(2)
C(2)	28(2)	28(2)	31(2)	-1(2)	-2(2)	-15(2)
P(2)	18(1)	14(1)	25(1)	-2(1)	-4(1)	-6(1)
C(3)	29(2)	17(2)	52(3)	-3(2)	-11(2)	-3(2)
C(4)	28(2)	18(2)	52(3)	-18(2)	-6(2)	2(2)
C(5)	24(2)	17(2)	43(3)	-9(2)	-7(2)	3(1)
P(3)	15(1)	14(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
C(6)	16(2)	22(2)	25(2)	-7(1)	-2(2)	2(1)
C(7)	13(2)	23(2)	27(2)	-7(1)	-2(1)	-4(1)
P(4)	13(1)	13(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	16(2)	23(2)	28(2)	5(1)	3(2)	-2(1)
C(12)	29(2)	29(2)	30(2)	6(2)	4(2)	3(2)
C(13)	30(2)	28(2)	51(3)	8(2)	2(2)	7(2)
C(14)	32(2)	21(2)	56(3)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C(15)	47(3)	33(2)	38(3)	-9(2)	4(2)	-5(2)
C(16)	39(2)	27(2)	29(2)	0(2)	-4(2)	-4(2)
C(21)	25(2)	13(2)	23(2)	-2(1)	3(2)	-4(1)
C(22)	26(2)	22(2)	24(2)	2(1)	-1(2)	-2(1)
C(23)	33(2)	28(2)	23(2)	2(2)	-3(2)	-2(2)
C(24)	49(3)	27(2)	16(2)	3(2)	3(2)	-10(2)
C(25)	32(2)	40(2)	31(2)	2(2)	10(2)	-13(2)
C(26)	22(2)	39(2)	28(2)	6(2)	3(2)	-6(2)
C(31)	16(2)	20(2)	26(2)	-8(1)	-2(2)	2(1)
C(32)	24(2)	30(2)	33(2)	-15(2)	-5(2)	-5(2)
C(33)	24(2)	47(3)	42(3)	-23(2)	-10(2)	4(2)
C(34)	44(3)	45(3)	28(2)	-14(2)	-15(2)	14(2)
C(35)	45(3)	40(2)	24(2)	-6(2)	-4(2)	2(2)
C(36)	27(2)	27(2)	24(2)	-7(2)	-3(2)	-3(2)
C(41)	15(2)	30(2)	20(2)	-3(1)	0(1)	-3(1)
C(42)	30(2)	40(2)	31(2)	-11(2)	5(2)	2(2)
C(43)	35(2)	70(3)	27(3)	-13(2)	9(2)	-2(2)
C(44)	31(2)	77(3)	22(2)	11(2)	6(2)	-6(2)
C(45)	34(2)	41(2)	32(2)	13(2)	5(2)	2(2)
C(46)	28(2)	27(2)	26(2)	0(2)	8(2)	4(2)
C(51)	19(2)	19(2)	17(2)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(52)	37(2)	19(2)	27(2)	-2(2)	-12(2)	-2(2)
C(53)	62(3)	16(2)	32(2)	-2(2)	-18(2)	3(2)
C(54)	56(3)	16(2)	32(2)	0(2)	4(2)	-8(2)
C(55)	36(2)	23(2)	57(3)	-9(2)	1(2)	-17(2)
C(56)	22(2)	19(2)	49(3)	-5(2)	-4(2)	-6(1)
C(61)	22(2)	16(2)	23(2)	-1(1)	-5(2)	-7(1)
C(62)	30(2)	24(2)	29(2)	-1(2)	-9(2)	0(2)
C(63)	38(2)	29(2)	39(3)	8(2)	-16(2)	-4(2)
C(64)	56(3)	37(2)	23(2)	2(2)	-9(2)	-15(2)
C(65)	58(3)	34(2)	20(2)	-7(2)	1(2)	-9(2)
C(66)	36(2)	25(2)	21(2)	-2(2)	1(2)	-4(2)
B(1)	31(2)	19(2)	24(2)	4(2)	-5(2)	-8(2)
F(2)	49(2)	30(1)	34(2)	-5(1)	17(1)	-11(1)
F(3)	42(1)	42(1)	24(1)	7(1)	-7(1)	-21(1)
F(4)	41(2)	35(1)	57(2)	-2(1)	-17(1)	8(1)
F(5)	57(2)	41(1)	51(2)	9(1)	-9(1)	-34(1)
C(71)	109(13)	58(8)	97(14)	-37(9)	-7(10)	13(8)
Cl(1)	91(3)	93(3)	44(2)	4(2)	12(2)	-17(2)
Cl(2)	73(2)	87(3)	64(2)	26(2)	-10(2)	-28(2)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8836	7382	7702	31
H(1B)	9237	8045	6886	31
H(2A)	7524	9489	7127	33
H(2B)	8504	9285	7858	33
H(3A)	6081	10463	8643	39
H(3B)	5256	10359	7877	39
H(4A)	4543	9403	9420	39
H(4B)	3999	10638	9142	39
H(5A)	3073	9928	8000	34
H(5B)	2344	9763	8851	34
H(6A)	1077	7999	8242	26
H(6B)	1736	8522	7444	26
H(7A)	1320	6816	7160	25
H(7B)	1952	6250	7973	25
H(12)	8620	5502	7691	37
H(13)	9587	3732	7496	46
H(14)	9674	3107	6227	44
H(15)	8787	4255	5149	47
H(16)	7823	6020	5332	38
H(22)	5311	8364	5617	29
H(23)	5329	9272	4336	34
H(24)	7310	9561	3693	37
H(25)	9273	8878	4302	41
H(26)	9271	7936	5567	36
H(32)	8652	9208	9153	34
H(33)	9423	8717	10444	45
H(34)	8443	7476	11318	48
H(35)	6696	6700	10890	44
H(36)	5928	7161	9595	31
H(42)	2184	8744	9997	41
H(43)	1901	7832	11256	53
H(44)	2602	5990	11476	54
H(45)	3560	5014	10427	45
H(46)	3870	5908	9168	34
H(52)	5504	4683	7609	33
H(53)	5580	2784	7749	44
H(54)	3912	1984	7261	41
H(55)	2170	3059	6619	45
H(56)	2075	4950	6474	36
H(62)	1940	8246	6096	33
H(63)	1755	8857	4748	43
H(64)	3006	7930	3776	45
H(65)	4509	6389	4167	44
H(66)	4707	5781	5510	33
H(71A)	10364	5917	10193	106
H(71B)	8967	5675	10051	106

IV. $[\text{Mo}(\text{S})_2(\text{meso-prP}_4)]$.

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

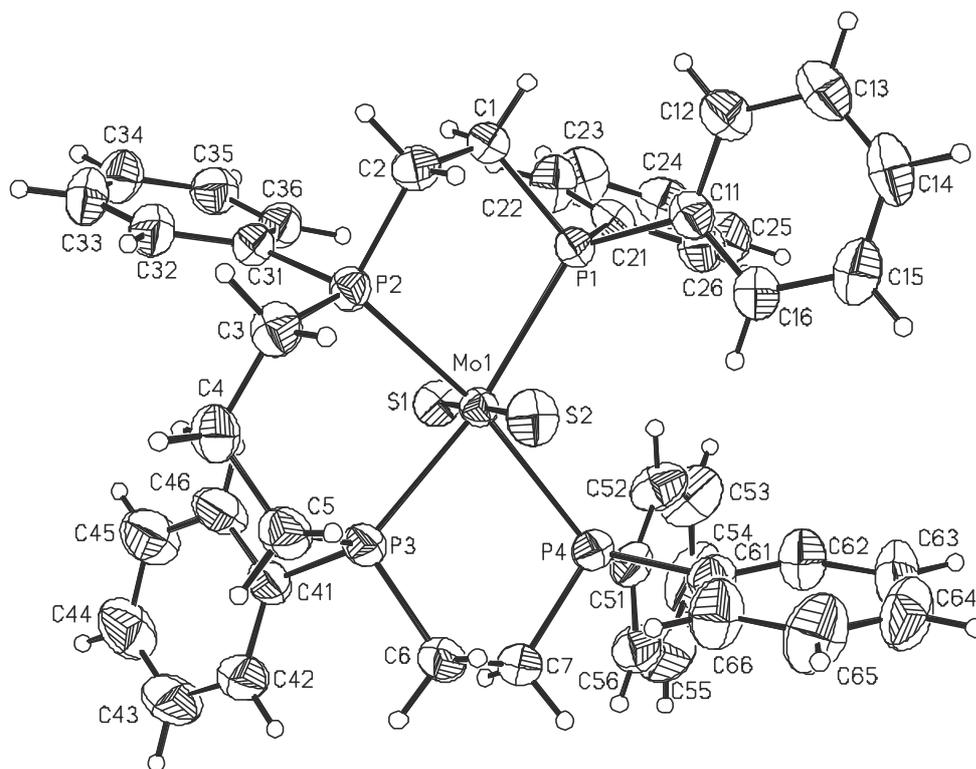


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	6623(1)	4890(1)	7752(1)	29(1)
S(1)	6749(1)	4540(1)	6463(1)	41(1)
S(2)	6571(1)	5271(1)	9065(1)	44(1)
P(1)	4485(1)	6702(1)	7703(1)	33(1)
P(2)	4909(1)	3988(1)	8248(1)	34(1)
P(3)	8366(1)	2989(1)	8036(1)	36(1)
P(4)	8693(1)	5517(1)	7478(1)	34(1)
C(1)	3018(3)	6183(3)	7974(2)	41(1)
C(2)	3331(3)	5203(3)	8609(2)	42(1)
C(3)	5326(4)	3006(3)	9112(2)	44(1)
C(4)	6649(4)	1926(3)	8968(2)	49(1)
C(5)	7954(4)	2215(3)	8947(2)	47(1)
C(6)	9873(4)	3307(3)	8244(2)	44(1)
C(7)	10191(3)	4151(3)	7611(2)	43(1)
C(11)	4070(3)	7999(3)	8360(2)	38(1)
C(12)	2746(4)	8774(3)	8556(2)	50(1)

C(13)	2482(5)	9799(3)	8999(2)	58(1)
C(14)	3527(5)	10063(3)	9248(2)	57(1)
C(15)	4844(5)	9322(4)	9055(2)	57(1)
C(16)	5116(4)	8278(3)	8619(2)	47(1)
C(21)	4162(3)	7459(3)	6738(2)	38(1)
C(22)	3631(4)	7045(3)	6151(2)	55(1)
C(23)	3550(5)	7570(4)	5398(2)	65(1)
C(24)	3995(4)	8507(4)	5226(2)	60(1)
C(25)	4534(4)	8922(4)	5797(2)	59(1)
C(26)	4612(4)	8404(3)	6548(2)	49(1)
C(31)	4313(3)	3160(3)	7576(2)	38(1)
C(32)	4063(4)	2120(3)	7812(2)	49(1)
C(33)	3594(4)	1532(3)	7291(2)	58(1)
C(34)	3331(4)	1972(3)	6544(2)	56(1)
C(35)	3584(4)	2995(3)	6293(2)	48(1)
C(36)	4086(3)	3573(3)	6803(2)	41(1)
C(41)	9004(3)	1761(3)	7307(2)	40(1)
C(42)	10336(4)	1015(3)	7197(2)	57(1)
C(43)	10773(5)	60(4)	6671(3)	74(1)
C(44)	9866(5)	-163(4)	6251(3)	75(1)
C(45)	8534(5)	556(4)	6358(3)	75(1)
C(46)	8090(4)	1523(4)	6871(2)	60(1)
C(51)	9172(3)	6026(3)	6482(2)	40(1)
C(52)	8154(4)	6795(4)	6081(2)	57(1)
C(53)	8465(6)	7268(5)	5346(2)	76(1)
C(54)	9795(6)	6928(5)	4998(2)	79(2)
C(55)	10795(5)	6147(5)	5382(3)	77(1)
C(56)	10501(4)	5714(4)	6125(2)	54(1)
C(61)	8963(3)	6614(3)	8114(2)	41(1)
C(62)	8845(4)	7751(3)	7836(2)	57(1)
C(63)	8988(5)	8592(4)	8328(3)	71(1)
C(64)	9268(5)	8317(4)	9086(3)	71(1)
C(65)	9386(6)	7213(5)	9371(3)	79(1)
C(66)	9229(5)	6358(4)	8890(2)	63(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-S(1)	2.2062(8)	Mo(1)-P(2)	2.4600(8)
Mo(1)-S(2)	2.2669(8)	Mo(1)-P(1)	2.5328(8)
Mo(1)-P(3)	2.4472(9)	Mo(1)-P(4)	2.5353(8)
S(1)-Mo(1)-S(2)	177.61(3)	P(3)-Mo(1)-P(1)	166.95(3)
S(1)-Mo(1)-P(3)	95.39(3)	P(2)-Mo(1)-P(1)	80.50(3)
S(2)-Mo(1)-P(3)	84.22(3)	S(1)-Mo(1)-P(4)	89.67(3)
S(1)-Mo(1)-P(2)	98.43(3)	S(2)-Mo(1)-P(4)	87.94(3)
S(2)-Mo(1)-P(2)	83.92(3)	P(3)-Mo(1)-P(4)	81.37(3)
P(3)-Mo(1)-P(2)	87.70(3)	P(2)-Mo(1)-P(4)	166.97(3)
S(1)-Mo(1)-P(1)	91.87(3)	P(1)-Mo(1)-P(4)	109.57(3)
S(2)-Mo(1)-P(1)	88.96(3)	C(41)-P(3)-Mo(1)	121.65(11)
C(11)-P(1)-Mo(1)	122.38(11)	C(6)-P(3)-Mo(1)	107.67(11)
C(21)-P(1)-Mo(1)	118.27(10)	C(5)-P(3)-Mo(1)	115.58(12)
C(1)-P(1)-Mo(1)	106.84(11)	C(51)-P(4)-Mo(1)	120.89(11)
C(3)-P(2)-Mo(1)	114.53(12)	C(61)-P(4)-Mo(1)	121.96(10)
C(31)-P(2)-Mo(1)	121.16(10)	C(7)-P(4)-Mo(1)	106.06(11)
C(2)-P(2)-Mo(1)	107.75(10)		

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

P(1)-C(11)	1.836(3)	C(24)-C(25)	1.368(6)
P(1)-C(21)	1.837(3)	C(25)-C(26)	1.383(5)
P(1)-C(1)	1.862(3)	C(31)-C(36)	1.390(4)
P(2)-C(3)	1.829(3)	C(31)-C(32)	1.392(4)
P(2)-C(31)	1.835(3)	C(32)-C(33)	1.383(5)
P(2)-C(2)	1.841(3)	C(33)-C(34)	1.366(6)
P(3)-C(41)	1.836(3)	C(34)-C(35)	1.379(5)
P(3)-C(6)	1.839(3)	C(35)-C(36)	1.385(5)
P(3)-C(5)	1.842(3)	C(41)-C(42)	1.372(5)
P(4)-C(51)	1.832(3)	C(41)-C(46)	1.393(5)
P(4)-C(61)	1.846(3)	C(42)-C(43)	1.384(5)
P(4)-C(7)	1.864(3)	C(43)-C(44)	1.362(7)
C(1)-C(2)	1.529(4)	C(44)-C(45)	1.362(6)
C(3)-C(4)	1.536(5)	C(45)-C(46)	1.381(5)
C(4)-C(5)	1.531(5)	C(51)-C(52)	1.376(5)
C(6)-C(7)	1.524(5)	C(51)-C(56)	1.383(5)
C(11)-C(16)	1.384(5)	C(52)-C(53)	1.389(5)
C(11)-C(12)	1.389(5)	C(53)-C(54)	1.378(7)
C(12)-C(13)	1.387(5)	C(54)-C(55)	1.355(7)
C(13)-C(14)	1.366(6)	C(55)-C(56)	1.375(6)
C(14)-C(15)	1.369(6)	C(61)-C(66)	1.371(5)
C(15)-C(16)	1.397(5)	C(61)-C(62)	1.387(5)
C(21)-C(22)	1.383(5)	C(62)-C(63)	1.388(5)
C(21)-C(26)	1.383(5)	C(63)-C(64)	1.348(6)
C(22)-C(23)	1.389(5)	C(64)-C(65)	1.355(7)
C(23)-C(24)	1.365(6)	C(65)-C(66)	1.396(6)
C(11)-P(1)-C(21)	100.08(14)	C(21)-C(26)-C(25)	121.3(3)
C(11)-P(1)-C(1)	102.90(15)	C(36)-C(31)-C(32)	117.8(3)
C(21)-P(1)-C(1)	104.13(15)	C(36)-C(31)-P(2)	120.0(2)
C(3)-P(2)-C(31)	104.47(15)	C(32)-C(31)-P(2)	122.2(3)
C(3)-P(2)-C(2)	104.80(15)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(3)
C(31)-P(2)-C(2)	102.40(15)	C(34)-C(33)-C(32)	121.1(3)
C(41)-P(3)-C(6)	105.46(16)	C(33)-C(34)-C(35)	119.5(3)
C(41)-P(3)-C(5)	101.31(16)	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(3)
C(6)-P(3)-C(5)	103.36(16)	C(35)-C(36)-C(31)	121.3(3)
C(51)-P(4)-C(61)	100.55(14)	C(42)-C(41)-C(46)	117.6(3)
C(51)-P(4)-C(7)	102.13(16)	C(42)-C(41)-P(3)	123.2(3)
C(61)-P(4)-C(7)	102.23(16)	C(46)-C(41)-P(3)	119.1(3)
C(2)-C(1)-P(1)	111.2(2)	C(41)-C(42)-C(43)	121.8(4)
C(1)-C(2)-P(2)	109.0(2)	C(44)-C(43)-C(42)	119.9(4)
C(4)-C(3)-P(2)	114.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	119.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	114.8(3)	C(44)-C(45)-C(46)	121.3(4)
C(4)-C(5)-P(3)	114.8(2)	C(45)-C(46)-C(41)	120.0(4)
C(7)-C(6)-P(3)	109.9(2)	C(52)-C(51)-C(56)	118.5(3)
C(6)-C(7)-P(4)	113.0(2)	C(52)-C(51)-P(4)	117.9(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.2(3)	C(56)-C(51)-P(4)	123.6(3)
C(16)-C(11)-P(1)	119.2(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.4(4)
C(12)-C(11)-P(1)	122.4(3)	C(54)-C(53)-C(52)	119.9(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(4)	C(54)-C(55)-C(56)	120.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(3)	C(55)-C(56)-C(51)	120.7(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(4)	C(66)-C(61)-C(62)	117.3(3)
C(11)-C(16)-C(15)	120.7(4)	C(66)-C(61)-P(4)	121.4(3)
C(22)-C(21)-C(26)	117.8(3)	C(62)-C(61)-P(4)	121.2(3)
C(22)-C(21)-P(1)	123.0(3)	C(61)-C(62)-C(63)	121.1(4)
C(26)-C(21)-P(1)	118.8(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.8(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.8(4)	C(63)-C(64)-C(65)	119.2(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)	C(64)-C(65)-C(66)	121.1(4)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)	C(61)-C(66)-C(65)	120.6(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.1(4)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	28(1)	28(1)	29(1)	0(1)	-1(1)	-9(1)
S(1)	45(1)	49(1)	32(1)	-4(1)	0(1)	-18(1)
S(2)	55(1)	47(1)	32(1)	-3(1)	-2(1)	-19(1)
P(1)	32(1)	28(1)	37(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
P(2)	36(1)	32(1)	34(1)	2(1)	0(1)	-13(1)
P(3)	35(1)	32(1)	38(1)	4(1)	-7(1)	-9(1)
P(4)	32(1)	36(1)	34(1)	-1(1)	-3(1)	-13(1)
C(1)	32(2)	32(2)	58(2)	-4(1)	-1(1)	-10(1)
C(2)	35(2)	42(2)	47(2)	-3(1)	6(1)	-15(2)
C(3)	49(2)	45(2)	36(2)	6(1)	1(1)	-19(2)
C(4)	57(2)	42(2)	48(2)	17(2)	-7(2)	-20(2)
C(5)	48(2)	44(2)	47(2)	10(1)	-11(2)	-12(2)
C(6)	41(2)	38(2)	53(2)	3(1)	-16(2)	-9(2)
C(7)	34(2)	38(2)	57(2)	-2(1)	-6(1)	-10(2)
C(11)	42(2)	34(2)	36(2)	-1(1)	0(1)	-11(1)
C(12)	47(2)	44(2)	52(2)	-6(2)	-2(2)	-9(2)
C(13)	64(3)	42(2)	54(2)	-9(2)	3(2)	-6(2)
C(14)	90(3)	36(2)	42(2)	-6(1)	-4(2)	-19(2)
C(15)	77(3)	53(2)	53(2)	-2(2)	-14(2)	-34(2)
C(16)	52(2)	41(2)	52(2)	-3(2)	-6(2)	-18(2)
C(21)	35(2)	31(2)	41(2)	0(1)	-5(1)	-3(1)
C(22)	73(3)	52(2)	48(2)	4(2)	-16(2)	-28(2)
C(23)	81(3)	68(3)	47(2)	2(2)	-21(2)	-24(2)
C(24)	61(3)	63(3)	46(2)	16(2)	-7(2)	-10(2)
C(25)	64(3)	55(2)	56(2)	14(2)	-2(2)	-22(2)
C(26)	54(2)	45(2)	48(2)	4(2)	-6(2)	-19(2)
C(31)	34(2)	34(2)	45(2)	-1(1)	-1(1)	-13(1)
C(32)	52(2)	42(2)	55(2)	6(2)	-7(2)	-21(2)
C(33)	65(3)	43(2)	76(3)	1(2)	-11(2)	-29(2)
C(34)	58(2)	50(2)	66(2)	-12(2)	-11(2)	-26(2)
C(35)	47(2)	49(2)	47(2)	-3(2)	-5(2)	-15(2)
C(36)	42(2)	39(2)	44(2)	-2(1)	1(1)	-16(2)
C(41)	40(2)	33(2)	45(2)	4(1)	-5(1)	-9(1)
C(42)	42(2)	48(2)	77(3)	-11(2)	-9(2)	-9(2)
C(43)	48(2)	56(3)	101(3)	-24(2)	2(2)	2(2)
C(44)	81(3)	53(3)	75(3)	-24(2)	-7(2)	-3(2)
C(45)	74(3)	59(3)	88(3)	-21(2)	-34(2)	-6(2)
C(46)	52(2)	47(2)	71(2)	-12(2)	-24(2)	1(2)
C(51)	41(2)	46(2)	38(2)	-4(1)	0(1)	-23(2)
C(52)	52(2)	79(3)	48(2)	16(2)	-8(2)	-35(2)
C(53)	91(4)	103(4)	51(2)	28(2)	-24(2)	-52(3)
C(54)	114(4)	109(4)	40(2)	5(2)	4(2)	-78(4)
C(55)	75(3)	102(4)	59(3)	-11(2)	26(2)	-47(3)
C(56)	45(2)	55(2)	64(2)	-4(2)	7(2)	-23(2)
C(61)	36(2)	48(2)	41(2)	-8(1)	-2(1)	-16(2)
C(62)	73(3)	47(2)	54(2)	-3(2)	-9(2)	-26(2)
C(63)	92(4)	49(2)	79(3)	-16(2)	-1(2)	-34(2)
C(64)	85(3)	73(3)	65(3)	-29(2)	8(2)	-43(3)
C(65)	110(4)	92(4)	52(2)	-11(2)	-20(2)	-52(3)
C(66)	91(3)	60(2)	47(2)	2(2)	-17(2)	-36(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2225	6852	817	50
H(1B)	2811	5881	7500	50
H(2A)	2586	4900	8710	50
H(2B)	3437	5524	9105	50
H(3A)	5397	3471	9552	52
H(3B)	4582	2717	9275	52
H(4A)	6645	1345	9387	59
H(4B)	6662	1558	8463	59
H(5A)	8707	1476	8998	57
H(5B)	7871	2708	9407	57
H(6A)	9706	3668	8769	53
H(6B)	10645	2569	8242	53
H(7A)	10511	3730	7104	52
H(7B)	10918	4386	7762	52
H(12)	2027	8603	8388	60
H(13)	1590	10309	9127	69
H(14)	3345	10747	9549	68
H(15)	5555	9513	9213	69
H(16)	6009	7766	8502	57
H(22)	3325	6408	6261	67
H(23)	3191	7283	5009	78
H(24)	3931	8860	4723	72
H(25)	4849	9552	5680	71
H(26)	4974	8697	6933	58
H(32)	4212	1818	8323	58
H(33)	3455	827	7453	70
H(34)	2985	1584	6207	67
H(35)	3418	3295	5783	57
H(36)	4275	4251	6626	50
H(42)	10963	1155	7483	68
H(43)	11683	-428	6604	89
H(44)	10153	-800	5895	89
H(45)	7912	392	6080	90
H(46)	7181	2015	6925	71
H(52)	7252	6999	6305	68
H(53)	7777	7814	5089	91
H(54)	10006	7233	4502	94
H(55)	11689	5901	5140	92
H(56)	11203	5206	6391	65
H(62)	8666	7954	7312	68
H(63)	8890	9353	8132	85
H(64)	9379	8879	9410	85
H(65)	9575	7021	9894	95
H(66)	9305	5607	9099	75

V. *cis*-[Mo(N₂)₂(*rac*-prP₄)].

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

The crystal investigated was slightly twinned with a pseudo 2-fold axis as twinning element. The low reliability factors can be regarded to the low crystallinity and the twinning of the crystals.

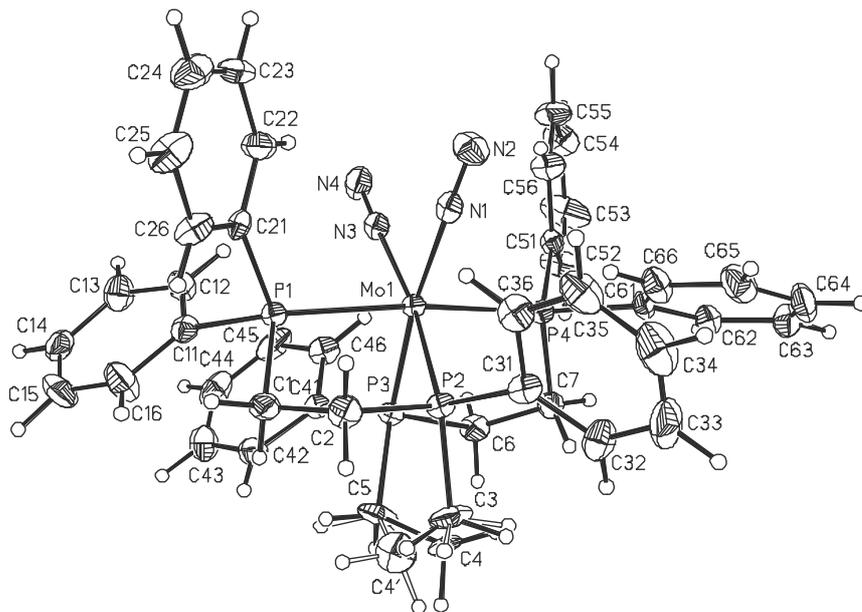


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3334(1)	4765(1)	7473(1)	13(1)
N(1)	1363(8)	3880(6)	6898(3)	19(1)
N(2)	235(9)	3397(7)	6617(4)	31(2)
N(3)	2139(7)	5606(6)	8048(3)	18(1)
N(4)	1446(9)	6036(7)	8341(4)	31(2)
P(1)	4332(2)	6604(2)	6737(1)	15(1)
P(2)	4824(2)	4015(2)	6660(1)	16(1)
P(3)	5531(2)	5577(2)	8263(1)	16(1)
P(4)	2627(2)	3029(2)	8263(1)	15(1)
C(1)	5889(9)	6475(8)	6199(4)	23(2)
C(2)	5425(10)	5106(8)	5935(4)	26(2)
C(3)	6714(10)	4034(9)	6906(5)	35(2)
C(4)	7413(12)	4463(10)	7608(5)	20(2)
C(4')	7790(30)	5100(30)	7316(17)	47(10)
C(5)	7412(9)	5702(9)	7954(5)	33(2)
C(6)	5320(10)	4512(8)	8992(4)	24(2)
C(7)	4329(9)	3132(8)	8775(4)	24(2)
C(11)	5219(9)	8265(7)	7086(4)	21(2)

C(12)	4527(10)	8648(8)	7616(5)	29(2)
C(13)	5131(11)	9909(8)	7894(5)	34(2)
C(14)	6482(11)	10769(8)	7646(5)	36(2)
C(15)	7183(11)	10375(9)	7117(6)	44(3)
C(16)	6531(11)	9136(9)	6831(6)	41(2)
C(21)	2956(9)	6716(7)	6088(4)	17(2)
C(22)	1486(10)	6501(8)	6293(5)	29(2)
C(23)	376(10)	6542(9)	5841(5)	36(2)
C(24)	713(12)	6785(9)	5150(5)	37(2)
C(25)	2152(12)	6985(9)	4932(4)	34(2)
C(26)	3275(10)	6967(8)	5391(4)	26(2)
C(31)	3960(9)	2514(8)	6127(4)	22(2)
C(32)	4348(11)	1467(8)	6154(5)	32(2)
C(33)	3648(13)	375(9)	5728(6)	45(3)
C(34)	2498(13)	323(9)	5261(5)	45(3)
C(35)	2044(11)	1324(9)	5234(5)	37(2)
C(36)	2753(10)	2419(8)	5655(4)	28(2)
C(41)	6006(9)	7097(7)	8766(4)	17(2)
C(42)	7311(10)	8172(8)	8675(5)	27(2)
C(43)	7610(12)	9281(9)	9065(5)	38(2)
C(44)	6571(13)	9355(9)	9561(5)	40(2)
C(45)	5244(12)	8326(9)	9642(4)	34(2)
C(46)	4948(10)	7211(8)	9248(4)	25(2)
C(51)	1253(9)	3063(7)	8928(4)	18(2)
C(52)	1574(11)	3182(10)	9648(4)	35(2)
C(53)	489(11)	3244(12)	10109(5)	47(3)
C(54)	-907(11)	3192(9)	9886(5)	35(2)
C(55)	-1247(10)	3047(9)	9169(5)	32(2)
C(56)	-155(10)	3008(8)	8714(4)	25(2)
C(61)	1841(9)	1308(7)	8017(4)	20(2)
C(62)	1684(10)	427(8)	8515(5)	32(2)
C(63)	1185(11)	-867(9)	8319(6)	38(2)
C(64)	807(11)	-1266(8)	7627(6)	44(3)
C(65)	904(11)	-404(9)	7139(6)	39(2)
C(66)	1422(10)	885(8)	7330(5)	30(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-N(1)	2.037(7)	Mo(1)-P(4)	2.4463(19)
Mo(1)-N(3)	2.050(6)	Mo(1)-P(2)	2.4566(19)
Mo(1)-P(3)	2.420(2)	Mo(1)-P(1)	2.469(2)
N(1)-N(2)	1.119(10)	N(3)-N(4)	1.106(9)
N(1)-Mo(1)-N(3)	86.2(3)	P(3)-Mo(1)-P(2)	89.21(7)
N(1)-Mo(1)-P(3)	172.02(17)	P(4)-Mo(1)-P(2)	98.60(7)
N(3)-Mo(1)-P(3)	93.08(19)	N(1)-Mo(1)-P(1)	94.70(17)
N(1)-Mo(1)-P(4)	91.53(18)	N(3)-Mo(1)-P(1)	91.51(17)
N(3)-Mo(1)-P(4)	90.14(17)	P(3)-Mo(1)-P(1)	93.27(7)
P(3)-Mo(1)-P(4)	80.52(7)	P(4)-Mo(1)-P(1)	173.65(7)
N(1)-Mo(1)-P(2)	92.73(18)	P(2)-Mo(1)-P(1)	79.89(6)
N(3)-Mo(1)-P(2)	171.22(17)		
N(2)-N(1)-Mo(1)	175.8(6)	C(2)-P(2)-Mo(1)	109.2(3)
N(4)-N(3)-Mo(1)	177.3(7)	C(31)-P(2)-Mo(1)	122.2(3)
C(11)-P(1)-Mo(1)	123.6(3)	C(7)-P(4)-Mo(1)	109.7(3)
C(21)-P(1)-Mo(1)	115.3(2)	C(61)-P(4)-Mo(1)	126.7(3)

C(1)-P(1)-Mo(1)	109.6(3)	C(51)-P(4)-Mo(1)	115.0(2)
C(3)-P(2)-Mo(1)	121.9(3)	C(41)-P(3)-Mo(1)	120.9(3)
C(6)-P(3)-Mo(1)	111.4(3)	C(5)-P(3)-Mo(1)	119.5(3)
P(1)-C(11)	1.844(8)	P(3)-C(41)	1.841(7)
P(1)-C(21)	1.845(8)	P(3)-C(5)	1.843(8)
P(1)-C(1)	1.861(8)	P(3)-C(6)	1.865(8)
P(2)-C(3)	1.843(9)	P(4)-C(7)	1.847(8)
P(2)-C(31)	1.846(8)	P(4)-C(61)	1.849(8)
P(2)-C(2)	1.862(8)	P(4)-C(51)	1.849(8)
C(1)-C(2)	1.513(11)	C(4)-C(5)	1.537(12)
C(3)-C(4')	1.45(2)	C(4')-C(5)	1.50(2)
C(3)-C(4)	1.478(13)	C(6)-C(7)	1.527(11)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(11)-C(12)	1.365(12)	C(41)-C(42)	1.388(11)
C(11)-C(16)	1.373(12)	C(41)-C(46)	1.412(10)
C(12)-C(13)	1.405(12)	C(42)-C(43)	1.372(12)
C(13)-C(14)	1.387(14)	C(43)-C(44)	1.402(14)
C(14)-C(15)	1.374(15)	C(44)-C(45)	1.369(15)
C(15)-C(16)	1.391(14)	C(45)-C(46)	1.382(12)
C(21)-C(22)	1.385(11)	C(51)-C(56)	1.372(12)
C(21)-C(26)	1.400(10)	C(51)-C(52)	1.408(11)
C(22)-C(23)	1.378(13)	C(52)-C(53)	1.387(13)
C(23)-C(24)	1.389(14)	C(53)-C(54)	1.368(15)
C(24)-C(25)	1.369(14)	C(54)-C(55)	1.406(13)
C(25)-C(26)	1.386(12)	C(55)-C(56)	1.375(11)
C(31)-C(32)	1.383(12)	C(61)-C(66)	1.391(12)
C(31)-C(36)	1.425(12)	C(61)-C(62)	1.392(12)
C(32)-C(33)	1.389(13)	C(62)-C(63)	1.399(13)
C(33)-C(34)	1.390(16)	C(63)-C(64)	1.389(16)
C(34)-C(35)	1.371(15)	C(64)-C(65)	1.373(15)
C(35)-C(36)	1.386(12)	C(65)-C(66)	1.391(12)
C(11)-P(1)-C(21)	101.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(9)
C(11)-P(1)-C(1)	101.2(4)	C(25)-C(24)-C(23)	119.1(8)
C(21)-P(1)-C(1)	103.3(4)	C(24)-C(25)-C(26)	121.0(8)
C(3)-P(2)-C(31)	102.7(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.8(8)
C(3)-P(2)-C(2)	98.1(4)	C(32)-C(31)-C(36)	117.1(8)
C(31)-P(2)-C(2)	97.6(4)	C(32)-C(31)-P(2)	126.3(7)
C(41)-P(3)-C(5)	102.2(4)	C(36)-C(31)-P(2)	116.6(6)
C(41)-P(3)-C(6)	99.3(3)	C(31)-C(32)-C(33)	122.6(9)
C(5)-P(3)-C(6)	99.9(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118.9(9)
C(7)-P(4)-C(61)	99.2(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.4(9)
C(7)-P(4)-C(51)	103.7(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(10)
C(61)-P(4)-C(51)	99.5(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.3(9)
C(2)-C(1)-P(1)	108.6(5)	C(42)-C(41)-C(46)	117.3(7)
C(1)-C(2)-P(2)	110.9(5)	C(42)-C(41)-P(3)	123.9(6)
C(4')-C(3)-C(4)	36.0(18)	C(46)-C(41)-P(3)	118.7(6)
C(4')-C(3)-P(2)	120.2(17)	C(43)-C(42)-C(41)	121.5(8)
C(4)-C(3)-P(2)	122.4(7)	C(42)-C(43)-C(44)	120.0(9)
C(3)-C(4)-C(5)	119.8(8)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(8)
C(3)-C(4)-C(5)	124.8(19)	C(44)-C(45)-C(46)	120.0(9)
C(4')-C(5)-C(4)	34.6(17)	C(45)-C(46)-C(41)	121.3(8)
C(4')-C(5)-P(3)	129.2(13)	C(56)-C(51)-C(52)	117.3(7)
C(4)-C(5)-P(3)	113.9(6)	C(56)-C(51)-P(4)	118.6(6)
C(7)-C(6)-P(3)	111.6(5)	C(52)-C(51)-P(4)	124.0(6)
C(6)-C(7)-P(4)	110.9(6)	C(53)-C(52)-C(51)	120.0(9)
C(12)-C(11)-C(16)	118.6(8)	C(54)-C(53)-C(52)	121.8(9)
C(12)-C(11)-P(1)	118.3(6)	C(53)-C(54)-C(55)	118.4(8)
C(16)-C(11)-P(1)	123.1(7)	C(56)-C(55)-C(54)	119.4(9)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(8)	C(51)-C(56)-C(55)	123.0(8)
C(14)-C(13)-C(12)	119.8(9)	C(66)-C(61)-C(62)	119.4(8)
C(15)-C(14)-C(13)	118.9(8)	C(66)-C(61)-P(4)	120.2(6)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(9)	C(62)-C(61)-P(4)	120.5(7)
C(11)-C(16)-C(15)	121.4(9)	C(61)-C(62)-C(63)	120.2(9)
C(22)-C(21)-C(26)	117.1(7)	C(64)-C(63)-C(62)	119.4(9)
C(22)-C(21)-P(1)	118.2(6)	C(65)-C(64)-C(63)	120.5(9)
C(26)-C(21)-P(1)	124.7(6)	C(64)-C(65)-C(66)	120.2(10)
C(23)-C(22)-C(21)	122.3(8)	C(65)-C(66)-C(61)	120.2(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	14(1)	17(1)	8(1)	2(1)	2(1)	7(1)
N(1)	27(4)	22(3)	10(3)	6(2)	5(3)	10(3)
N(2)	27(4)	36(4)	26(4)	3(3)	-5(3)	6(3)
N(3)	22(3)	21(3)	11(3)	5(2)	5(3)	8(3)
N(4)	35(4)	25(4)	35(4)	7(3)	10(3)	15(3)
P(1)	16(1)	20(1)	11(1)	3(1)	3(1)	8(1)
P(2)	19(1)	22(1)	10(1)	0(1)	1(1)	11(1)
P(3)	15(1)	19(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
P(4)	17(1)	18(1)	11(1)	3(1)	2(1)	7(1)
C(1)	21(4)	28(4)	23(4)	7(3)	7(3)	12(3)
C(2)	30(5)	31(4)	21(4)	4(3)	12(3)	15(4)
C(3)	24(5)	42(5)	48(6)	-16(4)	-6(4)	24(4)
C(4)	21(5)	32(6)	18(5)	-2(4)	2(4)	21(5)
C(5)	11(4)	36(5)	43(5)	-22(4)	1(4)	3(3)
C(6)	23(4)	33(4)	16(4)	6(3)	-7(3)	10(3)
C(7)	23(4)	24(4)	25(4)	8(3)	2(3)	9(3)
C(11)	24(4)	22(4)	19(4)	1(3)	-5(3)	9(3)
C(12)	26(5)	26(4)	32(5)	4(3)	4(4)	6(3)
C(13)	42(6)	26(5)	35(5)	-3(4)	2(4)	14(4)
C(14)	31(5)	18(4)	58(6)	-1(4)	-14(4)	10(4)
C(15)	23(5)	31(5)	66(7)	3(5)	5(5)	-2(4)
C(16)	35(5)	29(5)	48(6)	-1(4)	17(5)	3(4)
C(21)	25(4)	14(3)	13(3)	0(3)	-1(3)	10(3)
C(22)	20(4)	35(5)	30(4)	6(4)	0(3)	11(4)
C(23)	15(4)	42(5)	50(6)	11(4)	1(4)	10(4)
C(24)	39(6)	43(6)	34(5)	-3(4)	-13(4)	20(4)
C(25)	51(6)	47(6)	13(4)	-3(4)	-10(4)	28(5)
C(26)	35(5)	37(5)	13(4)	-1(3)	0(3)	24(4)
C(31)	25(4)	30(4)	12(3)	2(3)	2(3)	13(3)
C(32)	46(6)	27(4)	26(4)	-3(3)	5(4)	19(4)
C(33)	60(7)	21(5)	53(6)	-5(4)	11(5)	15(5)
C(34)	55(7)	32(5)	34(5)	-15(4)	2(5)	2(5)
C(35)	33(5)	37(5)	28(5)	-9(4)	-5(4)	2(4)
C(36)	33(5)	32(5)	19(4)	4(3)	0(3)	11(4)
C(41)	20(4)	22(4)	11(3)	-2(3)	0(3)	10(3)
C(42)	25(5)	25(4)	31(4)	-3(3)	0(4)	8(3)
C(43)	41(6)	21(4)	47(6)	-4(4)	-1(4)	8(4)
C(44)	57(7)	29(5)	40(5)	-11(4)	-12(5)	25(5)
C(45)	53(6)	44(5)	20(4)	-4(4)	-1(4)	36(5)
C(46)	29(5)	32(4)	17(4)	-1(3)	2(3)	14(4)
C(51)	21(4)	18(4)	15(3)	4(3)	1(3)	6(3)
C(52)	23(5)	65(7)	14(4)	2(4)	1(3)	15(4)
C(53)	30(5)	88(8)	14(4)	-4(5)	5(4)	13(5)
C(54)	31(5)	44(5)	29(5)	-2(4)	15(4)	12(4)
C(55)	23(5)	48(6)	31(5)	8(4)	6(4)	19(4)
C(56)	27(5)	40(5)	13(4)	4(3)	4(3)	16(4)
C(61)	20(4)	14(4)	25(4)	2(3)	7(3)	4(3)
C(62)	24(5)	23(4)	48(6)	12(4)	5(4)	7(3)
C(63)	33(5)	24(5)	58(6)	11(4)	10(5)	11(4)
C(64)	32(5)	17(4)	75(8)	-1(5)	24(5)	2(4)
C(65)	32(5)	30(5)	46(6)	-11(4)	9(4)	4(4)
C(66)	30(5)	24(4)	30(4)	0(3)	8(4)	5(4)

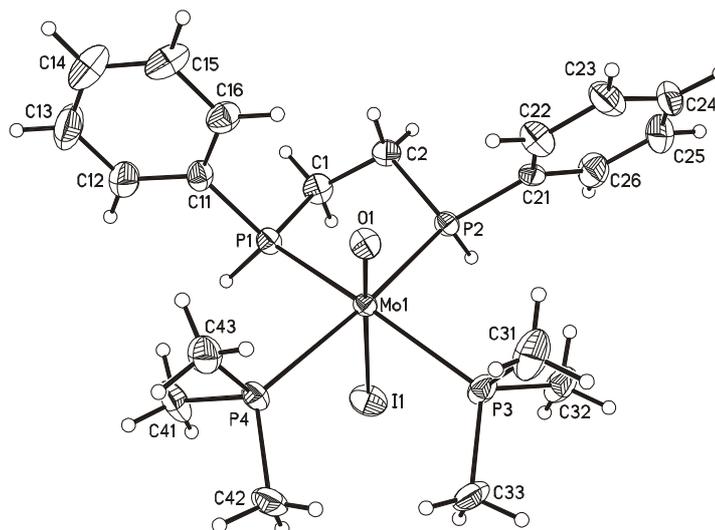
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6063	7030	5804	28
H(1B)	6849	6748	6481	28
H(2A)	6296	5000	5701	31
H(2B)	4571	4885	5591	31
H(3A)	6662	3157	6818	42
H(3B)	7447	4567	6575	42
H(3C)	6540	3262	7163	42
H(3D)	7220	3945	6472	42
H(4A)	8490	4547	7587	24
H(4B)	6893	3773	7920	24
H(4C)	8234	5789	6993	56
H(4D)	8631	4839	7455	56
H(5A)	7766	6376	7618	39
H(5B)	8152	5963	8353	39
H(5C)	8008	6624	7925	39
H(5D)	7885	5433	8343	39
H(6A)	6342	4570	9149	29
H(6B)	4852	4798	9387	29
H(7A)	4002	2639	9194	29
H(7B)	4935	2757	8495	29
H(12)	3624	8054	7801	35
H(13)	4614	10171	8250	41
H(14)	6915	11617	7839	43
H(15)	8115	10950	6946	53
H(16)	7003	8888	6452	49
H(22)	1235	6319	6762	34
H(23)	-616	6405	6001	43
H(24)	-45	6812	4834	45
H(25)	2385	7138	4459	41
H(26)	4272	7127	5231	31
H(32)	5125	1496	6476	38
H(33)	3950	-325	5755	54
H(34)	2025	-410	4959	54
H(35)	1234	1267	4923	44
H(36)	2433	3108	5628	34
H(42)	8014	8139	8334	33
H(43)	8521	10000	9000	45
H(44)	6788	10116	9839	48
H(45)	4526	8378	9969	41
H(46)	4016	6507	9302	30
H(52)	2534	3220	9818	42
H(53)	722	3324	10593	56
H(54)	-1630	3253	10208	42
H(55)	-2221	2976	9000	39
H(56)	-387	2940	8231	30
H(62)	1915	704	8989	39
H(63)	1106	-1467	8656	46
H(64)	479	-2143	7490	52
H(65)	616	-689	6669	46
H(66)	1490	1478	6990	36

VI. [Mo(O)I(meso-mppe)(PMe₃)I].

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The P-H atoms were located in difference map, their bond lengths set to 1.3 Å and afterwards they were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin./max.: 0.5424 / 0.6715).



12

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	6883(1)	5509(1)	6259(1)	16(1)
I(1)	6253(1)	7218(1)	5427(1)	38(1)
I(2)	3540(1)	6050(1)	6434(1)	37(1)
O(1)	7230(2)	4510(3)	6729(2)	26(1)
P(1)	7784(1)	5987(1)	5747(1)	21(1)
P(2)	6653(1)	4188(1)	5387(1)	20(1)
C(1)	7675(3)	5222(5)	5044(2)	29(1)
C(2)	7395(3)	4033(5)	5102(2)	26(1)
C(11)	8580(2)	5625(5)	6129(2)	25(1)
C(12)	9070(3)	6414(6)	6149(3)	41(1)
C(13)	9680(3)	6129(7)	6431(4)	55(2)
C(14)	9799(3)	5061(8)	6680(3)	54(2)
C(15)	9319(3)	4267(7)	6662(3)	45(2)
C(16)	8703(3)	4544(5)	6389(2)	32(1)
C(21)	6359(2)	2739(4)	5442(2)	22(1)
C(22)	6577(3)	2083(5)	5935(2)	33(1)
C(23)	6352(3)	983(5)	5984(3)	41(1)
C(24)	5894(3)	532(5)	5551(3)	43(2)

C(25)	5682(3)	1164(6)	5049(3)	49(2)
C(26)	5913(3)	2258(6)	4995(3)	39(1)
P(4)	7200(1)	7239(1)	6898(1)	23(1)
P(3)	5773(1)	5276(1)	6460(1)	27(1)
C(31)	5763(3)	4121(7)	6997(3)	50(2)
C(32)	5176(3)	4823(6)	5839(3)	41(2)
C(33)	5377(3)	6455(7)	6761(3)	53(2)
C(41)	7658(4)	8336(5)	6605(3)	43(2)
C(42)	6645(3)	8118(5)	7209(3)	35(1)
C(43)	7757(3)	6742(5)	7536(2)	36(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-O(1)	1.678(4)	Mo(1)-P(4)	2.5252(13)
Mo(1)-P(1)	2.5141(13)	Mo(1)-P(2)	2.5286(12)
Mo(1)-P(3)	2.5245(14)	Mo(1)-I(1)	2.9337(6)
O(1)-Mo(1)-P(1)	100.10(13)	P(3)-Mo(1)-P(2)	91.85(4)
O(1)-Mo(1)-P(3)	97.28(13)	P(4)-Mo(1)-P(2)	162.49(4)
P(1)-Mo(1)-P(3)	160.99(5)	O(1)-Mo(1)-I(1)	178.73(13)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.05(13)	P(1)-Mo(1)-I(1)	80.60(3)
P(1)-Mo(1)-P(4)	87.60(4)	P(3)-Mo(1)-I(1)	81.88(4)
P(3)-Mo(1)-P(4)	97.89(5)	P(4)-Mo(1)-I(1)	84.02(3)
O(1)-Mo(1)-P(2)	96.10(13)	P(2)-Mo(1)-I(1)	82.98(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.74(4)		
P(1)-C(11)	1.829(5)	P(2)-C(21)	1.812(5)
P(1)-C(1)	1.847(5)	P(2)-C(2)	1.844(5)
C(1)-C(2)	1.523(8)	C(21)-C(22)	1.391(8)
C(11)-C(12)	1.389(8)	C(21)-C(26)	1.399(8)
C(11)-C(16)	1.399(8)	C(22)-C(23)	1.379(8)
C(12)-C(13)	1.396(10)	C(23)-C(24)	1.381(10)
C(13)-C(14)	1.375(11)	C(24)-C(25)	1.390(11)
C(14)-C(15)	1.379(11)	C(25)-C(26)	1.380(9)
C(15)-C(16)	1.397(8)		
P(3)-C(33)	1.820(6)	P(4)-C(42)	1.818(6)
P(3)-C(32)	1.832(6)	P(4)-C(41)	1.819(6)
P(3)-C(31)	1.841(7)	P(4)-C(43)	1.829(6)
C(11)-P(1)-C(1)	106.3(2)	C(2)-C(1)-P(1)	110.2(3)
C(21)-P(2)-C(2)	105.7(2)	C(1)-C(2)-P(2)	108.9(4)
C(12)-C(11)-C(16)	119.7(5)	C(22)-C(21)-C(26)	118.9(5)
C(12)-C(11)-P(1)	119.9(5)	C(22)-C(21)-P(2)	119.9(4)
C(16)-C(11)-P(1)	120.3(4)	C(26)-C(21)-P(2)	121.2(4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(6)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(6)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(6)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)	120.7(6)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(6)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(7)	C(26)-C(25)-C(24)	119.8(6)
C(15)-C(16)-C(11)	119.6(6)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(6)
C(42)-P(4)-C(41)	101.2(3)	C(33)-P(3)-C(32)	102.4(3)
C(42)-P(4)-C(43)	103.4(3)	C(33)-P(3)-C(31)	102.8(4)
C(41)-P(4)-C(43)	102.1(3)	C(32)-P(3)-C(31)	103.8(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	18(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
I(1)	49(1)	31(1)	33(1)	6(1)	5(1)	7(1)
I(2)	32(1)	52(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	-11(1)
O(1)	29(2)	25(2)	23(2)	2(1)	2(1)	0(2)
P(1)	25(1)	21(1)	19(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
P(2)	22(1)	20(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	34(3)	34(3)	22(2)	-1(2)	13(2)	-4(2)
C(2)	28(3)	30(3)	21(2)	-7(2)	11(2)	0(2)
C(11)	24(2)	30(3)	24(2)	-3(2)	10(2)	-6(2)
C(12)	32(3)	38(3)	52(4)	1(3)	9(3)	-6(3)
C(13)	28(3)	62(5)	72(5)	0(4)	3(3)	-16(3)
C(14)	26(3)	80(6)	55(4)	10(4)	3(3)	4(3)
C(15)	31(3)	59(4)	44(4)	13(3)	9(3)	15(3)
C(16)	29(3)	36(3)	34(3)	6(2)	12(2)	2(2)
C(21)	23(2)	21(2)	24(2)	-7(2)	7(2)	2(2)
C(22)	45(3)	28(3)	24(3)	0(2)	6(2)	-3(2)
C(23)	55(4)	24(3)	48(4)	-1(2)	20(3)	-3(3)
C(24)	38(3)	26(3)	71(5)	-5(3)	23(3)	-11(3)
C(25)	33(3)	41(4)	69(5)	-11(3)	-2(3)	-12(3)
C(26)	30(3)	40(3)	42(3)	0(3)	-7(2)	-2(3)
P(4)	30(1)	21(1)	20(1)	-4(1)	5(1)	-4(1)
P(3)	20(1)	39(1)	23(1)	-10(1)	6(1)	-1(1)
C(31)	38(3)	74(5)	40(4)	6(3)	13(3)	-14(3)
C(32)	22(3)	64(4)	35(3)	-19(3)	3(2)	-3(3)
C(33)	22(3)	66(5)	73(5)	-34(4)	16(3)	2(3)
C(41)	63(4)	31(3)	39(3)	-12(3)	21(3)	-24(3)
C(42)	42(3)	29(3)	35(3)	-13(2)	8(2)	3(3)
C(43)	37(3)	38(3)	31(3)	-7(2)	-2(2)	-2(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1P)	7861	7040	5588	32
H(2P)	6250	4582	4948	29
H(1A)	7389	5670	4746	35
H(1B)	8089	5146	4916	35
H(2A)	7700	3555	5370	31
H(2B)	7309	3649	4718	31
H(12)	8989	7148	5972	49
H(13)	10014	6673	6451	66
H(14)	10216	4869	6867	65
H(15)	9406	3532	6835	54
H(16)	8370	4003	6380	39
H(22)	6883	2395	6240	39
H(23)	6513	534	6317	49
H(24)	5723	-209	5596	52
H(25)	5380	843	4744	59
H(26)	5768	2690	4652	47
H(31A)	5982	3444	6881	75
H(31B)	5323	3920	7014	75
H(31C)	5977	4386	7380	75
H(32A)	5345	4194	5634	61
H(32B)	5067	5474	5573	61
H(32C)	4795	4560	5977	61
H(33A)	5662	6779	7097	79
H(33B)	4993	6168	6883	79
H(33C)	5265	7053	6465	79
H(41A)	7981	7966	6420	65
H(41B)	7865	8835	6921	65
H(41C)	7376	8797	6317	65
H(42A)	6363	7619	7385	53
H(42B)	6392	8584	6902	53
H(42C)	6879	8625	7507	53
H(43A)	7555	6150	7738	54
H(43B)	7882	7391	7799	54
H(43C)	8133	6419	7412	54

VII. [Mo(O)Cl(*meso*-mppe)(PMe₃)₂]PF₆.

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The P-H H atoms were located in difference map and were refined isotropic with varying coordinates. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transm.: 0.8211/ 0.9350). The hexafluorophosphate anion is disordered and was refined using a split model.

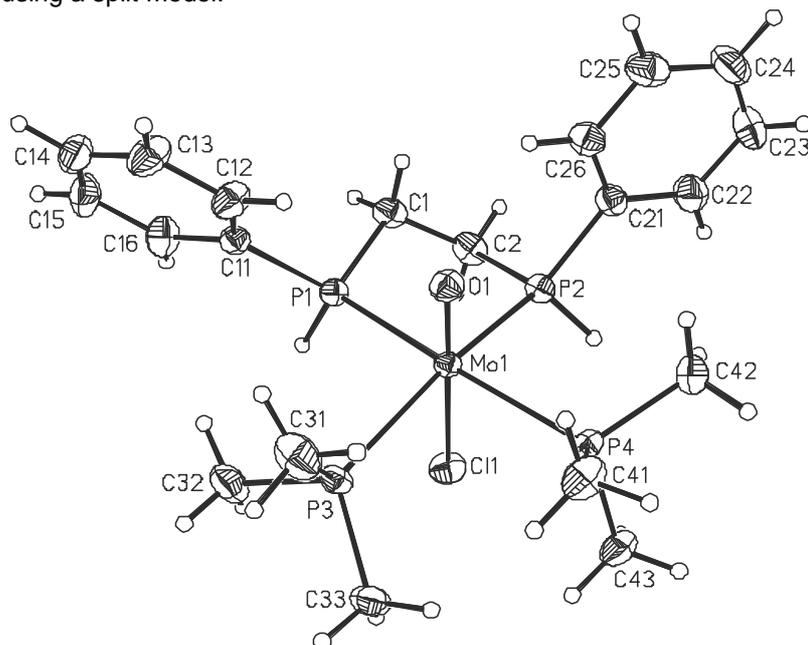


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix79. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2567(1)	5838(1)	7653(1)	16(1)
Cl(1)	5266(1)	7030(1)	9092(1)	28(1)
O(1)	768(2)	5036(2)	6744(2)	24(1)
P(1)	2364(1)	6651(1)	9376(1)	19(1)
C(1)	1808(3)	5314(3)	9986(2)	25(1)
C(2)	2721(3)	4721(3)	10035(2)	27(1)
P(2)	2565(1)	4181(1)	8616(1)	21(1)
C(11)	1157(3)	7229(2)	9287(2)	21(1)
C(12)	-102(3)	6740(3)	8281(2)	31(1)
C(13)	-1036(3)	7175(3)	8204(3)	37(1)
C(14)	-726(3)	8091(3)	9123(3)	36(1)
C(15)	525(4)	8584(3)	10126(3)	36(1)
C(16)	1474(3)	8157(3)	10217(2)	31(1)
C(21)	997(3)	2490(2)	7899(2)	24(1)
C(22)	1238(3)	1481(3)	7949(3)	35(1)
C(23)	63(4)	193(3)	7348(3)	46(1)
C(24)	-1338(4)	-88(3)	6718(3)	43(1)

C(25)	-1582(3)	918(3)	6687(2)	36(1)
C(26)	-412(3)	2213(3)	7273(2)	28(1)
P(3)	3420(1)	7973(1)	7253(1)	21(1)
C(31)	1967(3)	7877(3)	6047(3)	38(1)
C(32)	3969(4)	9357(3)	8379(3)	39(1)
C(33)	4995(3)	8642(3)	6959(3)	32(1)
P(4)	3095(1)	4907(1)	6217(1)	20(1)
C(41)	2346(3)	5086(3)	4847(2)	33(1)
C(42)	2228(3)	3143(3)	5836(3)	34(1)
C(43)	5010(3)	5544(3)	6579(2)	31(1)
P(11)	5502(1)	2357(1)	6597(1)	29(1)
F(1)	4790(2)	2777(2)	5574(2)	41(1)
F(2)	6221(3)	1945(2)	7624(2)	60(1)
F(3)	5464(12)	1329(10)	5779(6)	83(3)
F(4)	7104(9)	3450(10)	6991(9)	86(4)
F(5)	5306(15)	3246(12)	7411(9)	81(4)
F(6)	3790(9)	1236(9)	6273(8)	69(2)
F(3A)	6281(7)	2053(6)	5895(5)	61(2)
F(4A)	6894(7)	3854(5)	7130(5)	55(2)
F(5A)	4901(12)	2775(11)	7330(9)	77(3)
F(6A)	4196(8)	923(6)	6048(6)	78(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [°].

Mo(1)-O(1)	1.6827(17)	Mo(1)-P(3)	2.5176(7)
Mo(1)-P(4)	2.5135(6)	Mo(1)-P(1)	2.5300(6)
Mo(1)-P(2)	2.5141(6)	Mo(1)-Cl(1)	2.5502(8)
O(1)-Mo(1)-P(4)	92.01(6)	P(2)-Mo(1)-P(1)	79.45(2)
O(1)-Mo(1)-P(2)	100.06(6)	P(3)-Mo(1)-P(1)	93.96(2)
P(4)-Mo(1)-P(2)	90.80(2)	O(1)-Mo(1)-Cl(1)	177.75(6)
O(1)-Mo(1)-P(3)	98.84(6)	P(4)-Mo(1)-Cl(1)	89.64(2)
P(4)-Mo(1)-P(3)	93.10(2)	P(2)-Mo(1)-Cl(1)	78.38(2)
P(2)-Mo(1)-P(3)	160.54(2)	P(3)-Mo(1)-Cl(1)	82.58(2)
O(1)-Mo(1)-P(1)	96.27(6)	P(1)-Mo(1)-Cl(1)	81.87(2)
P(4)-Mo(1)-P(1)	168.16(2)		
P(1)-C(11)	1.817(2)	C(14)-C(15)	1.380(5)
P(1)-C(1)	1.848(2)	C(15)-C(16)	1.399(4)
C(1)-C(2)	1.527(4)	C(21)-C(22)	1.393(4)
C(2)-P(2)	1.848(3)	C(21)-C(26)	1.394(4)
P(2)-C(21)	1.825(3)	C(22)-C(23)	1.390(4)
C(11)-C(12)	1.388(4)	C(23)-C(24)	1.384(5)
C(11)-C(16)	1.395(4)	C(24)-C(25)	1.390(5)
C(12)-C(13)	1.392(4)	C(25)-C(26)	1.392(4)
C(13)-C(14)	1.379(4)		
C(11)-P(1)-C(1)	106.15(11)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(3)
C(2)-C(1)-P(1)	109.64(17)	C(11)-C(16)-C(15)	119.9(3)
C(1)-C(2)-P(2)	110.48(16)	C(22)-C(21)-C(26)	120.5(3)
C(21)-P(2)-C(2)	107.58(12)	C(22)-C(21)-P(2)	119.0(2)
C(12)-C(11)-C(16)	119.4(2)	C(26)-C(21)-P(2)	120.51(19)
C(12)-C(11)-P(1)	119.61(19)	C(23)-C(22)-C(21)	119.3(3)
C(16)-C(11)-P(1)	121.0(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(3)	C(25)-C(26)-C(21)	119.6(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

P(3)-C(33)	1.817(3)	P(4)-C(41)	1.813(3)
P(3)-C(32)	1.818(3)	P(4)-C(43)	1.817(3)
P(3)-C(31)	1.821(3)	P(4)-C(42)	1.818(3)
C(33)-P(3)-C(32)	101.50(14)	C(41)-P(4)-C(43)	104.95(13)
C(33)-P(3)-C(31)	105.08(14)	C(41)-P(4)-C(42)	101.51(15)
C(32)-P(3)-C(31)	103.16(16)	C(43)-P(4)-C(42)	104.41(14)
P(11)-F(1)	1.6024(17)	P(11)-F(2)	1.6015(18)
P(11)-F(3)	1.546(7)	P(11)-F(3A)	1.627(6)
P(11)-F(5)	1.600(11)	P(11)-F(4A)	1.616(6)
P(11)-F(4)	1.530(8)	P(11)-F(5A)	1.547(8)
P(11)-F(6)	1.649(8)	P(11)-F(6A)	1.537(6)
F(4)-P(11)-F(3)	96.7(6)	F(6A)-P(11)-F(5A)	95.1(5)
F(4)-P(11)-F(5)	91.7(7)	F(6A)-P(11)-F(2)	87.5(3)
F(3)-P(11)-F(5)	171.5(7)	F(5A)-P(11)-F(2)	86.4(4)
F(4)-P(11)-F(2)	83.0(3)	F(6A)-P(11)-F(1)	92.8(3)
F(3)-P(11)-F(2)	88.7(3)	F(5A)-P(11)-F(1)	93.5(4)
F(5)-P(11)-F(2)	91.0(5)	F(6A)-P(11)-F(4A)	177.5(4)
F(4)-P(11)-F(1)	96.7(3)	F(5A)-P(11)-F(4A)	87.3(5)
F(3)-P(11)-F(1)	91.5(3)	F(2)-P(11)-F(4A)	93.4(2)
F(5)-P(11)-F(1)	88.8(5)	F(1)-P(11)-F(4A)	86.3(2)
F(2)-P(11)-F(1)	179.67(15)	F(6A)-P(11)-F(3A)	90.3(4)
F(4)-P(11)-F(6)	175.2(6)	F(5A)-P(11)-F(3A)	174.5(5)
F(3)-P(11)-F(6)	87.6(5)	F(2)-P(11)-F(3A)	92.9(2)
F(5)-P(11)-F(6)	84.0(6)	F(1)-P(11)-F(3A)	87.1(2)
F(2)-P(11)-F(6)	95.1(3)	F(4A)-P(11)-F(3A)	87.3(3)
F(1)-P(11)-F(6)	85.2(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix79. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	17(1)	17(1)	14(1)	6(1)	8(1)	9(1)
Cl(1)	19(1)	33(1)	22(1)	7(1)	5(1)	12(1)
O(1)	19(1)	25(1)	23(1)	5(1)	7(1)	11(1)
P(1)	19(1)	20(1)	15(1)	5(1)	8(1)	9(1)
C(1)	29(1)	26(1)	18(1)	9(1)	13(1)	11(1)
C(2)	32(1)	28(1)	18(1)	12(1)	9(1)	14(1)
P(2)	20(1)	21(1)	20(1)	8(1)	7(1)	11(1)
C(11)	23(1)	21(1)	19(1)	8(1)	12(1)	11(1)
C(12)	25(1)	37(2)	23(1)	0(1)	8(1)	16(1)
C(13)	25(1)	49(2)	35(2)	7(1)	9(1)	21(1)
C(14)	41(2)	39(2)	48(2)	22(1)	29(2)	29(1)
C(15)	53(2)	36(2)	36(2)	12(1)	25(2)	31(2)
C(16)	39(2)	34(1)	21(1)	5(1)	11(1)	22(1)
C(21)	28(1)	23(1)	22(1)	10(1)	13(1)	12(1)
C(22)	35(1)	30(1)	41(2)	14(1)	17(1)	20(1)
C(23)	53(2)	24(1)	59(2)	9(2)	27(2)	19(1)
C(24)	40(2)	23(1)	43(2)	1(1)	18(2)	5(1)
C(25)	27(1)	36(2)	30(2)	8(1)	10(1)	10(1)
C(26)	28(1)	28(1)	28(1)	11(1)	12(1)	14(1)
P(3)	23(1)	18(1)	19(1)	7(1)	10(1)	8(1)
C(31)	36(2)	34(2)	39(2)	18(1)	9(1)	19(1)
C(32)	53(2)	21(1)	38(2)	7(1)	27(2)	13(1)
C(33)	33(1)	25(1)	36(2)	12(1)	21(1)	9(1)
P(4)	19(1)	25(1)	17(1)	5(1)	9(1)	13(1)
C(41)	37(1)	47(2)	19(1)	10(1)	12(1)	25(1)
C(42)	37(2)	27(1)	36(2)	4(1)	19(1)	17(1)
C(43)	26(1)	39(2)	34(1)	10(1)	17(1)	20(1)
P(11)	38(1)	25(1)	20(1)	9(1)	8(1)	18(1)
F(1)	49(1)	49(1)	30(1)	20(1)	12(1)	32(1)
F(2)	94(2)	53(1)	31(1)	21(1)	11(1)	49(1)
F(3)	142(9)	116(7)	38(3)	21(5)	32(5)	111(7)
F(4)	33(3)	111(8)	111(7)	93(7)	29(4)	28(4)
F(5)	137(10)	95(7)	20(3)	-2(4)	6(4)	95(8)
F(6)	44(3)	62(5)	66(5)	33(4)	16(3)	8(3)
F(3A)	96(4)	100(5)	44(3)	37(4)	40(3)	84(4)
F(4A)	50(3)	33(2)	31(2)	12(2)	-6(2)	4(2)
F(5A)	101(6)	144(10)	67(6)	65(7)	68(5)	96(7)
F(6A)	71(5)	28(2)	48(3)	10(2)	-10(3)	-7(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1958	5659	10760	30
H(1B)	752	4631	9513	30
H(2A)	2373	3964	10310	33
H(2B)	3763	5379	10575	33
H(12)	-328	6108	7643	37
H(13)	-1895	6839	7512	45
H(14)	-1371	8381	9065	43
H(15)	742	9217	10759	44
H(16)	2333	8499	10910	37
H(22)	2196	1671	8389	41
H(23)	222	-499	7369	55
H(24)	-2134	-971	6307	51
H(25)	-2547	723	6266	43
H(26)	-573	2904	7245	34
H(31A)	1593	7150	5385	58
H(31B)	2359	8698	5876	58
H(31C)	1167	7733	6230	58
H(32A)	3195	9115	8619	59
H(32B)	4126	10099	8101	59
H(32C)	4883	9604	9026	59
H(33A)	4828	7977	6348	48
H(33B)	5878	8902	7644	48
H(33C)	5130	9408	6726	48
H(41A)	1306	4761	4596	50
H(41B)	2442	4581	4293	50
H(41C)	2885	6012	4910	50
H(42A)	2551	2916	6520	51
H(42B)	2507	2850	5298	51
H(42C)	1158	2713	5486	51
H(43A)	5489	5478	7318	47
H(43B)	5506	6463	6616	47
H(43C)	5067	5034	6000	47
H(1)	3670(30)	7660(30)	10250(30)	35(8)
H(2)	3690(30)	4040(30)	8810(30)	29(8)

VIII. $[\text{Mo}(\text{O})\text{I}(\text{meso-prP}_4\text{H}_2)] \text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.6 \text{CHCl}_3$.

Comments:

All non-hydrogen atoms except one C and Cl atom of one disordered chloroform molecule were refined anisotropic. The C-H and P-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The water H atoms were not located. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transm.: 0.6346/ 0.8072). Both crystallographically independent chloroform molecules as well as the water molecule are disordered and were refined using a split model. The position of one chloroform molecule is not fully occupied.

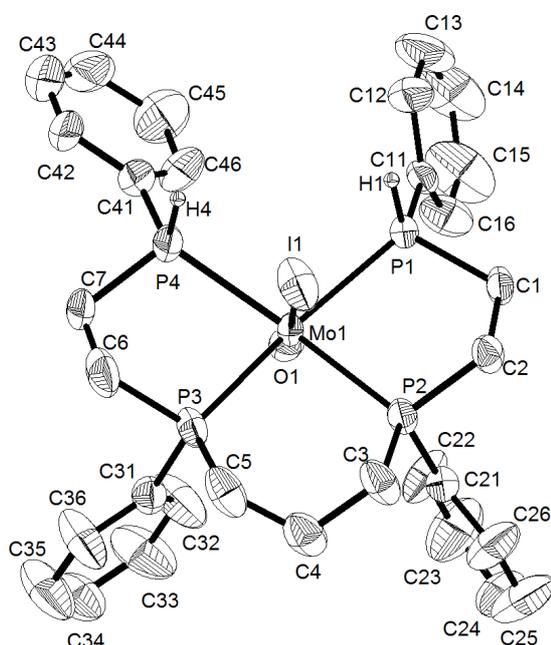


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix80. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	2390(1)	4088(1)	3551(1)	31(1)
I(1)	2361(1)	5046(1)	3019(1)	63(1)
O(1)	2390(2)	3565(2)	3979(4)	41(1)
I(2)	0	5377(1)	2500	40(1)
I(3)	5000	4637(1)	12500	43(1)
P(1)	1353(1)	4326(1)	3456(2)	33(1)
C(1)	656(3)	4282(3)	1872(6)	39(2)
C(2)	864(3)	4401(3)	968(6)	40(2)
P(2)	1614(1)	4096(1)	1321(2)	35(1)
C(3)	1915(4)	4344(3)	407(8)	53(2)
C(4)	2578(4)	4158(3)	666(8)	56(2)

C(5)	3174(4)	4350(3)	1783(9)	54(2)
P(3)	3331(1)	4121(1)	3200(2)	39(1)
C(6)	4004(4)	4450(3)	4419(10)	61(3)
C(7)	4073(4)	4319(4)	5606(8)	59(3)
P(4)	3284(1)	4380(1)	5552(2)	50(1)
C(11)	1094(3)	4007(3)	4337(6)	39(2)
C(12)	1088(5)	4218(4)	5286(8)	60(2)
C(13)	890(7)	3971(6)	5966(11)	93(5)
C(14)	701(8)	3545(6)	5690(14)	108(6)
C(15)	719(7)	3341(5)	4770(14)	100(5)
C(16)	915(5)	3575(3)	4080(10)	61(3)
C(21)	1337(4)	3551(3)	647(7)	42(2)
C(22)	1429(5)	3180(3)	1324(9)	66(3)
C(23)	1225(7)	2771(4)	793(12)	96(4)
C(24)	940(6)	2737(5)	-454(12)	85(4)
C(25)	809(8)	3108(6)	-1138(12)	105(5)
C(26)	1013(6)	3506(4)	-598(9)	80(3)
C(31)	3720(4)	3586(3)	3321(7)	40(2)
C(32)	3452(6)	3193(4)	3389(14)	86(4)
C(33)	3769(7)	2794(4)	3503(15)	91(4)
C(34)	4356(5)	2787(4)	3560(11)	72(3)
C(35)	4632(6)	3177(4)	3528(15)	95(4)
C(36)	4318(5)	3574(3)	3408(13)	78(4)
C(41)	3415(4)	4156(4)	6949(8)	60(3)
C(42)	3931(5)	4323(5)	8063(9)	82(4)
C(43)	4009(6)	4173(6)	9111(11)	97(5)
C(44)	3614(7)	3847(6)	9134(10)	94(5)
C(45)	3076(7)	3672(6)	8033(11)	104(5)
C(46)	3008(6)	3837(5)	6965(8)	80(4)
C(51)	190(30)	1983(15)	2940(40)	93(17)
Cl(1)	-380(6)	1739(3)	3006(10)	133(3)
Cl(2)	0	2540(4)	2500	166(7)
C(52)	2500	2500	5000	190(20)
Cl(3)	2592(5)	2681(3)	6288(9)	97(3)
Cl(4)	1721(5)	2418(4)	4022(9)	118(4)
Cl(5)	3060(8)	2317(7)	4920(17)	195(8)
O(2)	2698(12)	2907(9)	10010(30)	108(10)
O(2')	2432(11)	2914(8)	9310(20)	88(8)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-O(1)	1.675(5)	Mo(1)-P(1)	2.4977(18)
Mo(1)-P(2)	2.4912(19)	Mo(1)-P(4)	2.505(2)
Mo(1)-P(3)	2.495(2)	Mo(1)-I(1)	2.9695(9)
O(1)-Mo(1)-P(2)	105.45(18)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.62(7)
O(1)-Mo(1)-P(3)	104.55(18)	P(1)-Mo(1)-P(4)	103.31(7)
P(2)-Mo(1)-P(3)	88.75(7)	O(1)-Mo(1)-I(1)	173.29(18)
O(1)-Mo(1)-P(1)	96.86(18)	P(2)-Mo(1)-I(1)	78.88(5)
P(2)-Mo(1)-P(1)	80.02(6)	P(3)-Mo(1)-I(1)	80.45(5)
P(3)-Mo(1)-P(1)	157.85(7)	P(1)-Mo(1)-I(1)	78.69(5)
O(1)-Mo(1)-P(4)	97.76(18)	P(4)-Mo(1)-I(1)	78.58(7)
P(2)-Mo(1)-P(4)	156.05(9)		

P(1)-C(11)	1.826(8)	C(15)-C(16)	1.394(14)
P(1)-C(1)	1.853(7)	C(21)-C(22)	1.371(13)
C(1)-C(2)	1.530(10)	C(21)-C(26)	1.386(12)
C(2)-P(2)	1.834(7)	C(22)-C(23)	1.374(15)
P(2)-C(21)	1.818(9)	C(23)-C(24)	1.393(18)
P(2)-C(3)	1.829(8)	C(24)-C(25)	1.363(19)
C(3)-C(4)	1.532(11)	C(25)-C(26)	1.349(18)
C(4)-C(5)	1.515(13)	C(31)-C(36)	1.359(12)
C(5)-P(3)	1.811(9)	C(31)-C(32)	1.372(13)
P(3)-C(31)	1.826(8)	C(32)-C(33)	1.388(15)
P(3)-C(6)	1.846(9)	C(33)-C(34)	1.354(15)
C(6)-C(7)	1.512(15)	C(34)-C(35)	1.357(16)
C(7)-P(4)	1.841(8)	C(35)-C(36)	1.379(14)
P(4)-C(41)	1.801(11)	C(41)-C(46)	1.371(16)
C(11)-C(16)	1.361(13)	C(41)-C(42)	1.413(13)
C(11)-C(12)	1.391(12)	C(42)-C(43)	1.350(19)
C(12)-C(13)	1.405(17)	C(43)-C(44)	1.37(2)
C(13)-C(14)	1.35(2)	C(44)-C(45)	1.431(19)
C(14)-C(15)	1.36(2)	C(45)-C(46)	1.397(17)
C(11)-P(1)-C(1)	105.0(3)	C(22)-C(21)-P(2)	122.5(6)
C(2)-C(1)-P(1)	112.0(5)	C(26)-C(21)-P(2)	119.4(8)
C(1)-C(2)-P(2)	110.3(5)	C(21)-C(22)-C(23)	121.3(10)
C(21)-P(2)-C(3)	103.1(4)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(13)
C(21)-P(2)-C(2)	105.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.1(11)
C(3)-P(2)-C(2)	106.5(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.0(11)
C(4)-C(3)-P(2)	114.0(6)	C(25)-C(26)-C(21)	121.6(12)
C(5)-C(4)-C(3)	114.1(8)	C(36)-C(31)-C(32)	117.9(8)
C(4)-C(5)-P(3)	114.9(6)	C(36)-C(31)-P(3)	119.2(7)
C(5)-P(3)-C(31)	104.7(4)	C(32)-C(31)-P(3)	122.8(6)
C(5)-P(3)-C(6)	106.9(5)	C(31)-C(32)-C(33)	121.2(9)
C(31)-P(3)-C(6)	103.3(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.0(10)
C(7)-C(6)-P(3)	108.5(6)	C(33)-C(34)-C(35)	118.8(10)
C(6)-C(7)-P(4)	111.3(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.4(10)
C(41)-P(4)-C(7)	106.4(4)	C(31)-C(36)-C(35)	120.6(10)
C(16)-C(11)-C(12)	120.7(8)	C(46)-C(41)-C(42)	118.5(11)
C(16)-C(11)-P(1)	121.2(6)	C(46)-C(41)-P(4)	121.6(7)
C(12)-C(11)-P(1)	118.2(7)	C(42)-C(41)-P(4)	119.8(10)
C(11)-C(12)-C(13)	118.1(11)	C(43)-C(42)-C(41)	120.0(14)
C(14)-C(13)-C(12)	120.8(11)	C(42)-C(43)-C(44)	121.7(12)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(11)	C(43)-C(44)-C(45)	120.6(12)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(14)	C(46)-C(45)-C(44)	116.1(15)
C(11)-C(16)-C(15)	119.7(11)	C(41)-C(46)-C(45)	123.0(11)
C(22)-C(21)-C(26)	118.1(9)		
C(51)-Cl(1)	1.57(7)	C(51)-Cl(2)	1.76(5)
Cl(1)-C(51)-Cl(1)#1	113(3)	Cl(1)#1-C(51)-Cl(2)	108(3)
Cl(1)-C(51)-Cl(2)	113(3)		
C(52)-Cl(5)	1.488(13)	C(52)-Cl(3)	1.660(10)
C(52)-Cl(4)	1.624(11)	Cl(4)#2-C(52)-Cl(3)#2	109.7(5)
Cl(5)#2-C(52)-Cl(4)#2	125.5(7)	Cl(5)-C(52)-Cl(3)	122.4(7)
Cl(5)-C(52)-Cl(4)	125.5(7)	Cl(4)-C(52)-Cl(3)	109.7(5)
Cl(5)#2-C(52)-Cl(3)#2	122.4(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2 #2 -x+1/2,-y+1/2,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix80. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	20(1)	36(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
I(1)	45(1)	44(1)	97(1)	1(1)	35(1)	1(1)
O(1)	40(3)	43(3)	33(3)	-1(2)	15(2)	3(2)
I(2)	37(1)	51(1)	28(1)	0	14(1)	0
I(3)	32(1)	62(1)	35(1)	0	17(1)	0
P(1)	23(1)	42(1)	30(1)	-3(1)	11(1)	2(1)
C(1)	20(3)	57(5)	32(4)	3(4)	9(3)	2(3)
C(2)	29(4)	56(5)	30(4)	13(3)	13(3)	9(3)
P(2)	25(1)	49(1)	30(1)	8(1)	14(1)	4(1)
C(3)	42(4)	82(7)	49(5)	33(5)	33(4)	21(4)
C(4)	52(5)	73(7)	57(5)	19(5)	39(5)	10(4)
C(5)	43(5)	52(6)	80(6)	27(5)	41(5)	8(4)
P(3)	24(1)	40(1)	51(1)	0(1)	19(1)	0(1)
C(6)	27(4)	57(6)	89(7)	-19(5)	23(4)	-9(4)
C(7)	24(4)	78(7)	55(5)	-29(5)	7(4)	-4(4)
P(4)	27(1)	59(2)	47(1)	-22(1)	8(1)	1(1)
C(11)	28(3)	61(6)	29(4)	7(4)	15(3)	15(3)
C(12)	62(6)	81(7)	41(5)	-4(5)	30(4)	9(5)
C(13)	99(9)	148(14)	59(7)	27(8)	60(7)	56(9)
C(14)	132(12)	136(14)	112(11)	72(11)	103(11)	53(11)
C(15)	127(11)	85(9)	136(12)	54(9)	101(10)	24(8)
C(16)	77(6)	59(7)	73(6)	13(5)	57(6)	10(5)
C(21)	31(4)	55(5)	37(4)	-5(4)	16(3)	1(3)
C(22)	69(6)	55(6)	43(5)	-8(4)	7(4)	-20(5)
C(23)	105(10)	66(8)	79(8)	-15(6)	21(7)	-30(7)
C(24)	76(7)	87(9)	81(9)	-52(8)	33(7)	-32(7)
C(25)	130(12)	122(13)	51(7)	-35(8)	39(8)	-25(10)
C(26)	91(8)	97(9)	35(5)	-11(5)	22(5)	-16(7)
C(31)	34(4)	41(5)	41(4)	-2(3)	18(3)	-1(3)
C(32)	72(7)	53(7)	163(13)	-17(7)	83(8)	-5(5)
C(33)	107(9)	41(6)	168(13)	-7(7)	102(10)	3(6)
C(34)	76(7)	48(6)	107(9)	-1(6)	57(7)	14(5)
C(35)	69(7)	67(8)	164(14)	1(8)	72(9)	19(6)
C(36)	52(6)	50(6)	144(11)	9(6)	60(7)	8(4)
C(41)	41(5)	77(7)	49(5)	-23(5)	15(4)	7(5)
C(42)	40(5)	128(11)	46(6)	-31(6)	1(4)	25(6)
C(43)	50(6)	157(15)	54(7)	-26(8)	6(5)	26(8)
C(44)	85(9)	151(14)	36(6)	0(7)	24(6)	40(9)
C(45)	95(9)	151(14)	55(7)	3(8)	32(7)	10(9)
C(46)	68(7)	124(11)	27(5)	-5(5)	10(5)	13(7)
C(51)	110(50)	60(30)	70(30)	-10(20)	30(30)	20(30)
Cl(1)	183(9)	93(6)	186(9)	16(6)	139(8)	8(5)
Cl(2)	169(13)	60(7)	202(16)	0	50(12)	0
Cl(3)	110(7)	61(5)	124(8)	12(5)	64(6)	-10(5)
Cl(4)	138(10)	106(9)	88(7)	19(6)	45(7)	14(7)
O(2)	93(17)	72(14)	150(20)	-31(15)	52(15)	35(12)
O(2')	85(15)	54(11)	170(20)	-1(14)	95(17)	-12(11)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1417	4738	3787	40
H(1A)	482	3976	1717	46
H(1B)	296	4483	1751	46
H(2A)	949	4723	1001	47
H(2B)	503	4326	140	47
H(3A)	1580	4297	-458	64
H(3B)	1961	4667	555	64
H(4A)	2577	3833	763	67
H(4B)	2623	4217	-40	67
H(5A)	3111	4673	1792	65
H(5B)	3570	4301	1724	65
H(6A)	4424	4393	4446	73
H(6B)	3901	4769	4267	73
H(7A)	4413	4508	6260	70
H(7B)	4223	4008	5792	70
H(4)	3179	4801	5562	59
H(12)	1213	4519	5470	72
H(13)	889	4106	6627	111
H(14)	555	3385	6141	130
H(15)	597	3039	4597	120
H(16)	924	3433	3434	73
H(22)	1637	3205	2176	79
H(23)	1278	2517	1266	115
H(24)	838	2454	-828	102
H(25)	574	3087	-1994	126
H(26)	932	3762	-1083	95
H(32)	3042	3194	3358	103
H(33)	3573	2524	3540	109
H(34)	4572	2515	3621	87
H(35)	5050	3176	3590	114
H(36)	4521	3843	3386	93
H(42)	4223	4541	8074	98
H(43)	4346	4297	9852	116
H(44)	3697	3737	9887	113
H(45)	2783	3456	8027	125
H(46)	2664	3722	6217	96
H(51A)	574	1978	3734	112
H(52A)	2516	2788	4704	228

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Felix Tuczek für die Vergabe, des interessanten und abwechslungsreichen Themas, die umfangreichen Gespräche, die wertvollen Anregungen und die vielen Freiheiten.

Dr. Gerhard Peters danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren, die Hilfe bei der elektrochemischen Synthese und für die vielen Ratschläge bei der Interpretation. Besonders danke ich Ihnen für das Lesen dieser Arbeit und die schöne Zeit.

Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der FIR- und FT-Raman-Spektren und für die Elementaranalysen. Frau Karbstein danke ich für die Halogenanalysen.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Tuczek möchte ich mich für die Hilfe, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre bedanken.

Herr PD Dr. Christian Näther und Frau Inke Jeß danke ich für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Kapoor danke ich für seinen fachlichen Rat zur Phosphin-Chemie.

Alexander Bannwarth und Johannes Dammeier möchte ich für die schöne Zeit und ihre Freundschaft danken.

Meiner Freundin Kristina möchte ich für einfach alles danken. Du hast mich in so manch schwerer Stunde der Verzweiflung immer wieder aufgebaut.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Schwester Gabriele, die nach dem frühen Tod unserer Mutter für mich gesorgt und immer an mich geglaubt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

René-Hermann Römer
Schauenburgerstraße 48
24105 Kiel

Geboren am 11.08.1980 in Bad Segeberg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1987 bis 06/1991: Grundschule in Wahlstedt

08/1991 bis 1997: Ernst-Barlach-Realschule in Ratzeburg
Schulabschluss: Mittlere Reife

08/1997 bis 06/2000: Fachgymnasium
Berufliche Schulen Herzogtum-Lauenburg in Mölln
Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

09/2000 -07/2001: Grundwehrdienst/
Rantzau-Kaserne Boostedt

Hochschulausbildung

WS 2001/2002: Beginn des Chemiestudiums an der Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel

Oktober 2005: Diplomchemiker-Hauptprüfung

Januar 2006 bis Juli 2006: Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tucek
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel
Thema: „Molybdän-N₂-Komplexe: Neue Synthesemethoden“

seit August 2006: Promotion bei Prof. Dr. F. Tucek am Institut für
Anorganische Chemie der Universität Kiel

Publikationsliste

R. Römer, G. Stephan, C. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek
"Stereoselective Synthesis of the first Chatt-type Mo(0) bis(dinitrogen) complex with a tetraphosphine ligand", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 21, 3258-3263.

R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek
„One-Step Synthesis of Mo(0) and W(0) Bis(Dinitrogen) Complexes with the Linear Tetraphosphine Ligand prP_4 : Stereoselective Formation of $\text{cis-[M(N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ and $\text{trans-[M(N}_2)_2(\text{meso-prP}_4)]$; M = Mo, W”, submitted for publication.

Konferenzbeiträge

4. Koordinationschemie Treffen

Vortrag: *Molybdän-Komplexe mit mehrzähligen Phosphin-Liganden*,
Gießen, 2008.

11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie

Vortrag: *Stereoselective Synthesis of the First Chatt-Type Molybdenum(0) Bis(dinitrogen) Complex with a Tetraphosphane Ligand*,
Burg Warberg, 2008.

6. Koordinationschemie Treffen

Poster: *Molybdän-Oxo-Komplexe mit tetradentaten Phosphin Liganden*,
Mainz, 2010.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel „Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdän(IV)-Oxo-Komplexen mit tetradentaten Phosphin-Liganden“ selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen, und die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, den

René-Hermann Römer

