

Zum Koordinationsverhalten gemischter E15/E16-Tripeldeckerkomplexe

Zur Erlangung eines

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Michael Pronold
aus Oberviechtach

Regensburg 2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 14.01.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. Henri Brunner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Arno Pfitzner

Prof. Dr. Burkhard König

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Michael Pronold

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2006 bis Dezember 2009 am Lehrstuhl Prof. Dr. M. Scheer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Joachim Wachter für die Themenstellung, die vielen wertvollen fachlichen und privaten Diskussionen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Meiner Familie gewidmet

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	10
3	Untersuchungen zum Aufbau gemischter E15/E16-Tripeldeckerkomplexe	11
3.1	Komplexe mit Phosphor-Schwefel-haltigen Ringsystemen	11
3.1.1	$\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)	11
3.1.2	$\text{Cp}^\circ{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und $\text{Cp}^\circ{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ ($\text{Cp}^\circ = t\text{-Bu-3,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_2$)	16
3.1.2.1	Synthese der Edukte	16
3.1.2.2	Addition von $\text{W}(\text{CO})_5$ an $\text{Cp}^\circ{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$	22
3.1.3	Theoretische Untersuchungen zur Positionsomerie im <i>cyclo-P₂S₃</i> -Mitteldeck	24
3.1.4	Durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Addition induzierte $\eta^{2:2} \rightarrow \eta^{1:1}$ -Umlagerung im P ₂ S ₃ -Mitteldeck	26
3.2	Komplexe mit Phosphor-Selen-haltigen Ringsystemen	29
4	Koordinationspolymere gemischter E15/E16-Tripeldeckerkomplexe mit Kupfer(I)-Halogeniden	32
4.1	Koordinationspolymere von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$	32
4.2	Koordinationspolymere von $\text{Cp}^\circ{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$	42
4.3	Koordinationspolymere von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$	46
4.3.1	Umsetzung mit CuCl und CuBr	46
4.3.2	Umsetzung mit CuI	51
4.4	$[(\text{Cp}^\circ{}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$, ein neuartiges Koordinationspolymer mit dem Cp [°] ₂ Mo ₂ P ₄ S-Baustein	57

5	Anorganisch-metallorganische Hybridkoordinationspolymere aus E15/E16-Tripeldeckerkomplexen, P ₄ X ₃ -Käfigen und Kupfer(I)-Halogeniden (X = S, Se).....	63
5.1	Verbindungen mit <i>cyclo</i> -P ₂ E ₃ -haltigen Bausteinen.....	63
5.1.1	Hybridpolymere mit Cp [*] ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ und P ₄ S ₃	63
5.1.2	Hybridpolymere mit Cp [*] ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃ und P ₄ Se ₃	71
5.2	Verbindungen mit <i>cyclo</i> -P ₄ S-haltigen Systemen	77
5.2.1	Hybridpolymere mit Cp [*] ₂ Mo ₂ P ₄ S und P ₄ S ₃	77
5.2.2	Hybridpolymere mit Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₄ S und P ₄ S ₃	83
6	Experimenteller Teil.....	87
6.1	Allgemeines.....	87
6.1.1	Arbeitsbedingungen.....	87
6.1.2	Analytik	88
6.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	89
6.2.1	Darstellung von P ₄ X ₃ (X = S, Se).....	89
6.2.2	Darstellung von W(CO) ₅ THF	89
6.2.3	Darstellung von 1- <i>t</i> -Butyl-3,4-dimethylcyclopentadien (Cp ^o H).....	90
6.2.4	Darstellung von 1- <i>t</i> -Butyl-3,4-dimethylcyclopentadienyllithium (Cp ^o Li) .	91
6.2.5	Darstellung von [Cp ^o Mo(CO) ₃] ₂ / [Cp ^o Mo(CO) ₂] ₂	91
6.2.6	Darstellung von Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ und Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₄ S.....	93
6.2.7	Darstellung von Cp [*] ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃	96
6.2.8	Darstellung von Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ ·{W(CO) ₅ } ₂	97
6.3	Metallorganische Koordinationspolymere	98
6.3.1	Umsetzung von Cp [*] ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ mit Kupfer(I)-Halogeniden	98

Inhalt

6.3.2	Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ mit CuI	99
6.3.3	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ mit Kupfer(I)-Halogeniden	100
6.3.4	Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ mit CuI	101
6.4	Anorganisch-metallorganische Hybridkoordinationspolymere aus E15/E16-Tripeldeckerkomplexen, P_4X_3 -Käfigen und Kupfer(I)- Halogeniden ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)	102
6.4.1	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ mit P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden.....	102
6.4.2	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ mit P_4Se_3 und Kupfer(I)-Halogeniden	103
6.4.3	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ mit P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden	104
6.4.4	Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ mit P_4S_3 und CuI	105
7	Zusammenfassung.....	106
8	Literaturverzeichnis	118
9	Anhang I: Verbindungsverzeichnis.....	122
10	Anhang II: Kristallographische Daten	124

1 Einleitung

Sandwichverbindungen aus organischen Ringsystemen und Übergangsmetallen sind seit langem bekannt und gut untersucht. Ebenso verhält es sich mit sogenannten Tripeldeckerkomplexen, die formal durch die Aufstockung eines Cyclopentadienyl-Sandwichkomplexes um ein weiteres Metallfragment^[1] erreicht werden können. Obwohl die Existenz von geladenen Tripeldeckerverbindingen in der Massenspektroskopie bereits 1964 von Schumacher und Traubennest postuliert wurde,^[2] konnte der erste Komplex dieser Art erst 1972 in Form von $(C_5H_5)_3Ni_2^+$ (**1**; Abb. 1) von Werner und Salzer synthetisiert und charakterisiert werden.^[3] Seitdem ist eine Vielzahl von Verbindungen dieser Substanzklasse entdeckt worden.

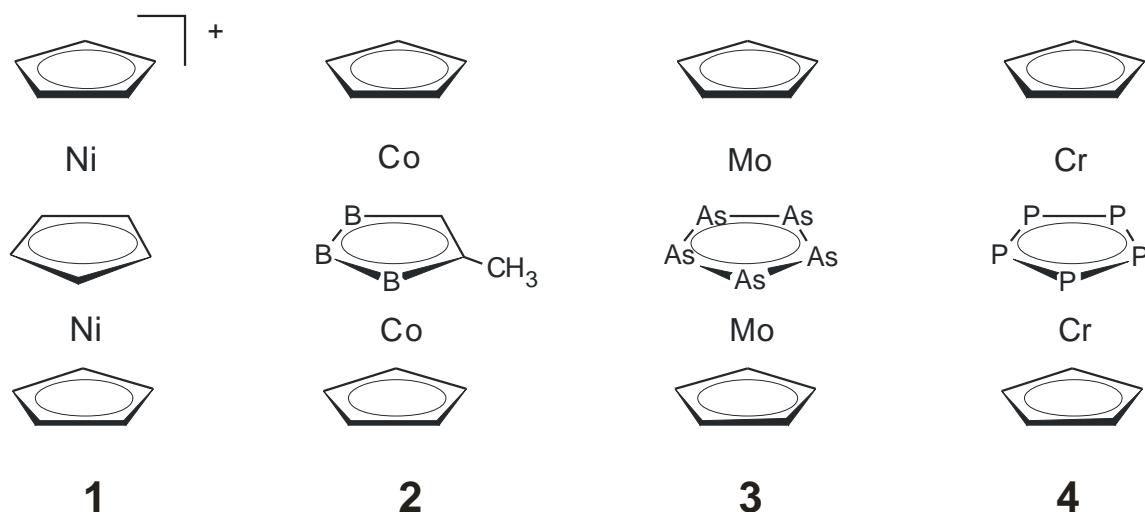


Abb. 1. Beispiele für Tripeldeckerkomplexe.

Während Tripeldeckerkomplexe mit rein carbocyclischen Ligandsystemen relativ selten sind, sind mittlerweile etliche Verbindungen mit heteroaromatischen oder vollständig anorganischen Ringsystemen im sogenannten Mitteldeck bekannt. Häufig vertreten sind verschieden substituierte Borole (**2**;^[4] Abb. 1). Besonders als Mitteldeck herauszuheben sind hier jedoch Ringsysteme bestehend aus Gruppe-15-Elementen wie Arsen (**3**;^[5] Abb. 1) oder Phosphor (**4**;^[6, 7] Abb. 1). Auch *cyclo*-Sb₅-Tripeldeckerkomplexe, die jedoch nur durch sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienyl-Liganden stabilisiert werden können, sind bekannt.^[8] Allerdings

entsprechen „reine“ Gruppe-15-Tripeldeckerkomplexe nicht zwingend der für Tripeldecker charakteristischen 30/34 Elektronenregel^[9] und weisen aufgrund eines Elektronenmangels oft Metall-Metall-Bindungen auf. Ebenso zeigen sie eine starke Neigung zu Jahn-Teller-Verzerrungen,^[10] wodurch es zum Beispiel bei $(C_5H_5)_2Mo_2As_5$ (**3**) zu einer Aufspaltung des As₅-Ringes in einen As₂- und einen As₃-Liganden kommt.

Derartige Effekte können auch durch eine gezielte Variation herbeigeführt beziehungsweise verstärkt werden. So ist es durch Aufstockungsreaktionen möglich, aus Sandwichkomplexen Tripeldeckerkomplexe mit unterschiedlichen Metallzentren zu erzeugen.^[11] Wählt man hierbei die Metalle entsprechend, so wird eine völlig andere Geometrie des Pentel-Mitteldecks erreicht. Ein ausgeprägtes Beispiel hierfür ist der Komplex Cp*MoP₆FeCp* (Cp* = C₅(CH₃)₅).^[12] Während der ($\mu, \eta^{6:6}$ -P₆)-Ligand der Dimolybdän-Verbindung **5** (Abb. 2)^[13] noch die Form eines regelmäßigen Sechsringes aufweist, zeigt sich in der Molybdän-Eisen-Verbindung **6** (Abb. 2) eine Aufspaltung in einen ($\mu, \eta^{4:2}$ -P₄)- und einen ($\mu, \eta^{2:2}$ -P₂)-Liganden, was sich stark auf die Molekülgeometrie auswirkt.

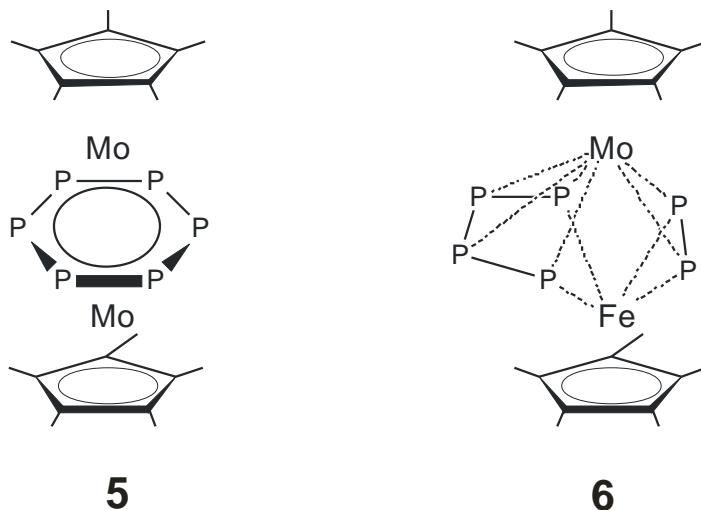
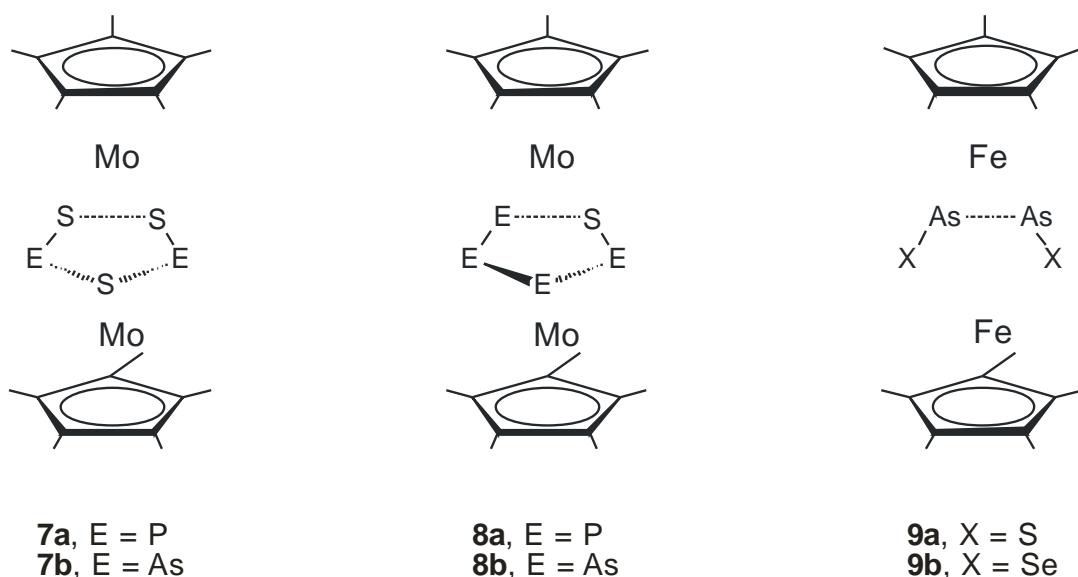
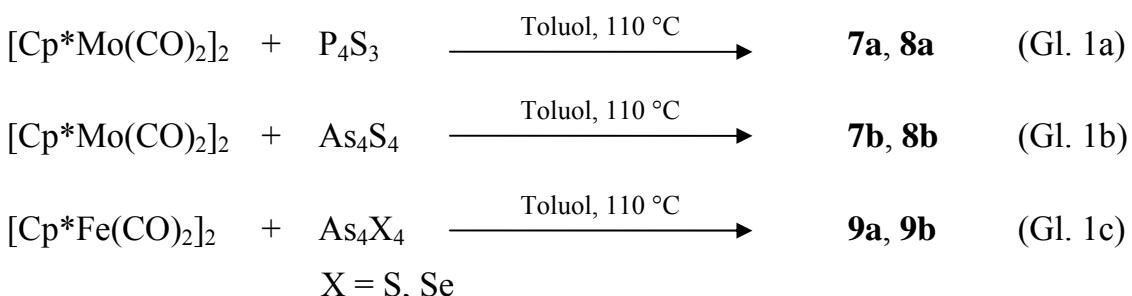


Abb. 2. Änderung der Geometrie im *cyclo*-P₆-Mitteldeck durch formalen Austausch eines Metallatoms.

Verzerrungen im Mitteldeck lassen sich aber auch durch Einbringen von Chalkogen-Atomen in das Mitteldeck erreichen, wodurch ein neues interessantes Gebiet eröffnet wird. Durch den formalen Zuwachs von einem Elektron pro E16-Atom (S, Se), den das Ringsystem dadurch erfährt, kommt es zu einem Aufbrechen der mehr oder weniger ausgeprägten aromatischen Struktur des jeweiligen Mitteldecks. Es sind diverse Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt.^[14] Ebenso wie für viele E15-Ligandkomplexe ist hier die Cothermolyse eines dimeren Cyclopentadienylmetallcarbonyls mit einer ligandengebundenen Verbindung ein erfolgreicher Syntheseweg (Gl. 1).



Schema 1. Beispiele für Tripeldeckerverbindungen aus der Cothermolyse von Metallcarbonyldimeren und anorganischen Käfigmolekülen. Die Verteilung der Elemente im *cyclo-E₂S₃*-Mitteldeck von **7a** und **7b** ist willkürlich gewählt.

Als geeignete Edukte für gemischte E15/E16-Liganden haben sich unter anderem anorganische Käfigmoleküle, wie Realgar oder P_4S_3 , bewährt. Aus diesen Reaktionen konnten beispielsweise $Cp^*_2Mo_2E_2S_3$ (**7a**, **7b**), $Cp^*_2Mo_2E_4S$ (**8a**, **8b**) und $Cp^*_2Fe_2As_2X_2$ (**9a**, **9b**) erhalten werden.^[14-17]

Allerdings zeigt sich, dass die Strukturaufklärung an diesen Verbindungen deutlich erschwert ist. Zum einen ist der Unterschied von einem einzelnen Elektron zwischen Chalkogenen und Pentelen derselben Periode, z.B. Phosphor und Schwefel bzw. Arsen und Selen zu gering, als dass die Atomsorte an einer bestimmten Position durch Röntgenbeugung zweifelsfrei zu bestimmen ist. Zum andern können selbst bei Elementen, die sich deutlich in ihrer Ordnungszahl unterscheiden, Besetzungsfehlordnungen durch intramolekulare Symmetrieelemente auftreten. So ist z.B. eine Unterscheidung zwischen Arsen und Schwefel in $(C_5H_5)_2Mo_2As_4S$ nicht möglich, da das Molekül eine zweizählige Drehachse besitzt, die innerhalb des Mitteldecks verläuft (Abb. 3).^[18]

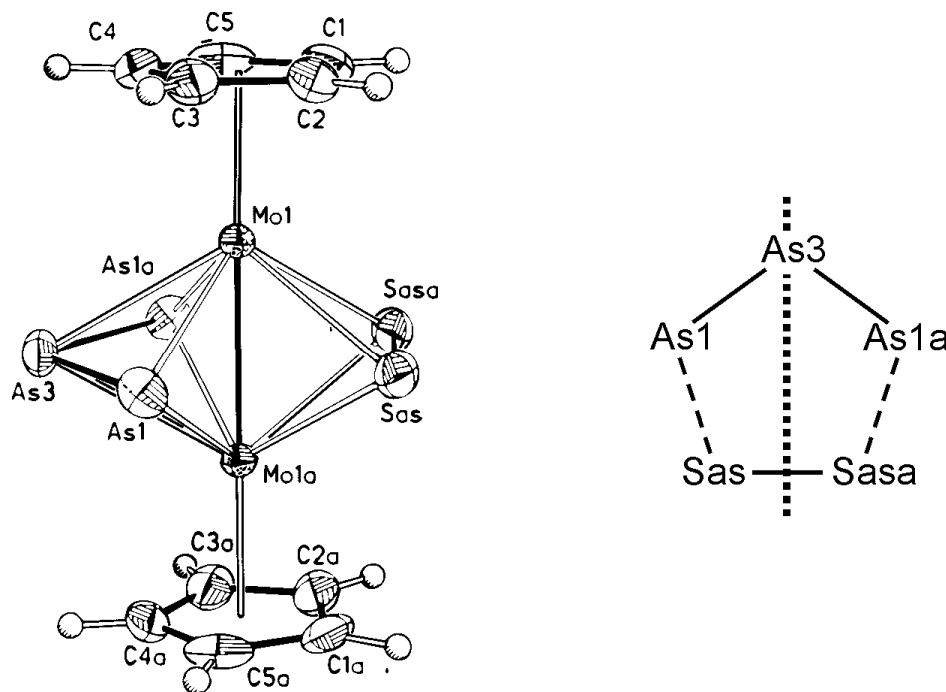


Abb. 3. Zweizählige Drehachse in $(C_5H_5)_2Mo_2As_4S$ führt zu Mischbesetzung der Positionen in der $(\mu,\eta^2\text{-AsS})$ -Hantel. Die rechte Seite zeigt den Verlauf der Achse durch As3 und die Mitte der As-S-Bindung.

Aufgrund der zahlreichen freien Elektronenpaare in Gruppe-15-Atom-haltigen Sandwichkomplexen sind diese überaus attraktiv für die Synthese von Koordinationspolymeren. Vor allem in der Kombination mit Ag^{I} -Verbindungen oder Cu^{I} -Halogeniden ist inzwischen eine Vielzahl an verschiedenen Strukturmotiven entdeckt worden.^[19] Eine besondere Stellung nehmen hierbei die verschiedenen Phosphorderivate des Ferrocens, vor allem das Pentaphosphaferrocen $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)$, ein.^[20] Dieses zeigt eine große Vielfalt an Koordinationsmöglichkeiten, so dass unter anderem durch Umsetzung mit Kupferhalogeniden verschiedenste ein- und mehrdimensionale Polymerstrukturen erhalten werden, bis hin zu sphärischen Aggregaten (Abb. 4).^[21-23]

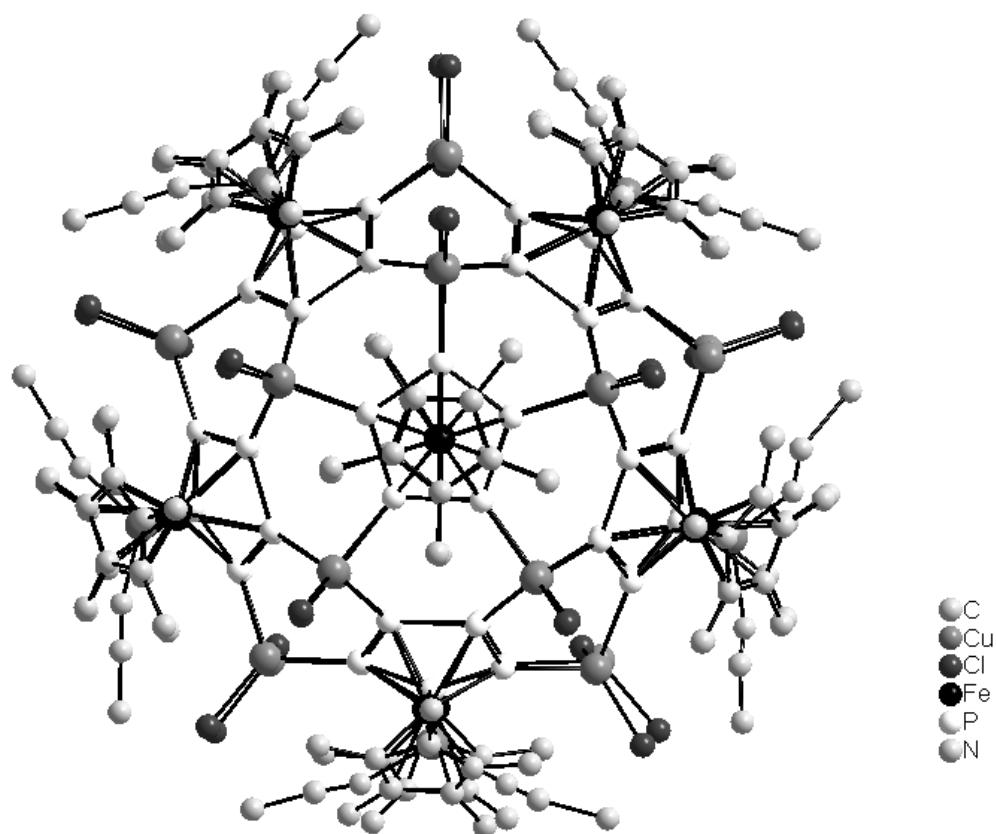


Abb. 4. Teil der Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{MeCN})_2\}_5]$; Blick entlang der fünfzähligen Achse.^[21]

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, dass Tripeldeckerkomplexe mit P₅- bzw. P₆-Mitteldeck ein ähnlich großes Potenzial zur Ausbildung von Koordinationspolymeren aufweisen sollten. Allerdings erzielen die derzeitigen Darstellungsmethoden von Cp*₂Mo₂P₆ (**5**),^[13] Cp*₂Cr₂P₅ (**4**)^[6] und ähnlicher Verbindungen nur relativ geringe Ausbeuten, was die entsprechenden Untersuchungen deutlich erschwert.

Hier bieten die bereits angesprochenen Tripeldeckerkomplexe mit gemischtem Element-15/16-Mitteldeck eine Alternative. Sie sind durch unkomplizierte Synthesen in zufriedenstellenden Ausbeuten zugänglich (Gl. 1). Zwar weist der gemischte Hauptgruppenligand eine andere elektronische Struktur als der entsprechende „reine“ Pentel-Ligandkomplex auf, kann jedoch in ähnlicher Weise zur Reaktion gebracht werden. So konnte bereits durch Reaktion von Kupfer(I)-Halogeniden und der Verbindung Cp*₂Mo₂As₂S₃ (**7b**) gezeigt werden, dass sich Pentel-Chalkogen-Tripeldecker-Komplexe als Bausteine für supramolekulare Polymere eignen.^[24] Des Weiteren zeigt dieses Beispiel die Besonderheit, dass die Koordination von Kupfer ausschließlich über das Schwefelatom (Abb. 5) erfolgt, wobei sogar das zweite freie Elektronenpaar der Schwefelbrücke mit beteiligt ist. Somit ergibt sich ein deutlich anderes Verknüpfungsmuster.

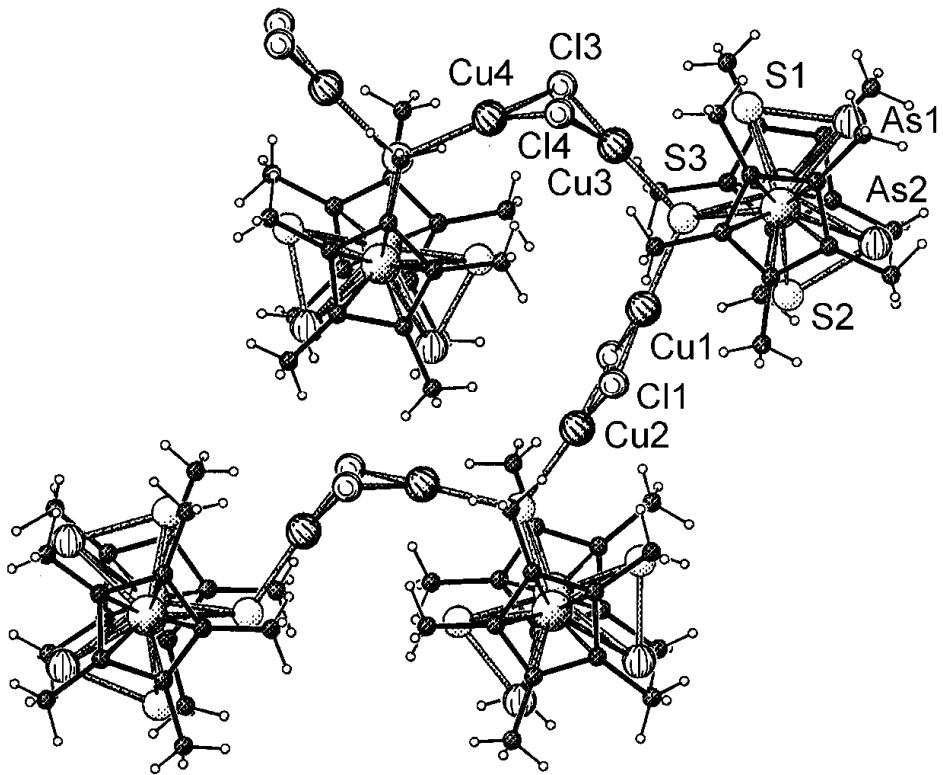


Abb. 5. Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_2]_n$.^[24]

Einen entscheidenden Einfluss auf die entstehende Polymerstruktur hat letztlich aber auch die zur Verknüpfung verwendete Metallverbindung, in den beschriebenen Fällen meist Kupfer(I)-Halogenide. In derartigen Koordinationspolymeren spricht man von Konnektoren, häufig Übergangsmetallionen, und in der Regel organischen Linkern. Im vorher beschriebenen Beispiel fällt die Rolle des Linkers den Hauptgruppenliganden der Komplexe zu. Deutlich weiter verbreitet ist jedoch die Verwendung von langkettigen und/oder verzweigten organischen Donorliganden. Diese bauen meist auf N-Heterocyclen auf, enthalten aber auch Carbonsäurefunktionen sowie diverse Derivate der höheren Homologen S, P, As.^[25-32] Speziell bei den Kupfer(I)-Halogeniden treten in nahezu all diesen Netzwerken größere Aggregate wie Leitern oder Würfel auf, die sich im Wesentlichen aus Vierringen zusammensetzen lassen, beziehungsweise von diesen Vierringstrukturen abgeleitet sind (Abb. 6).

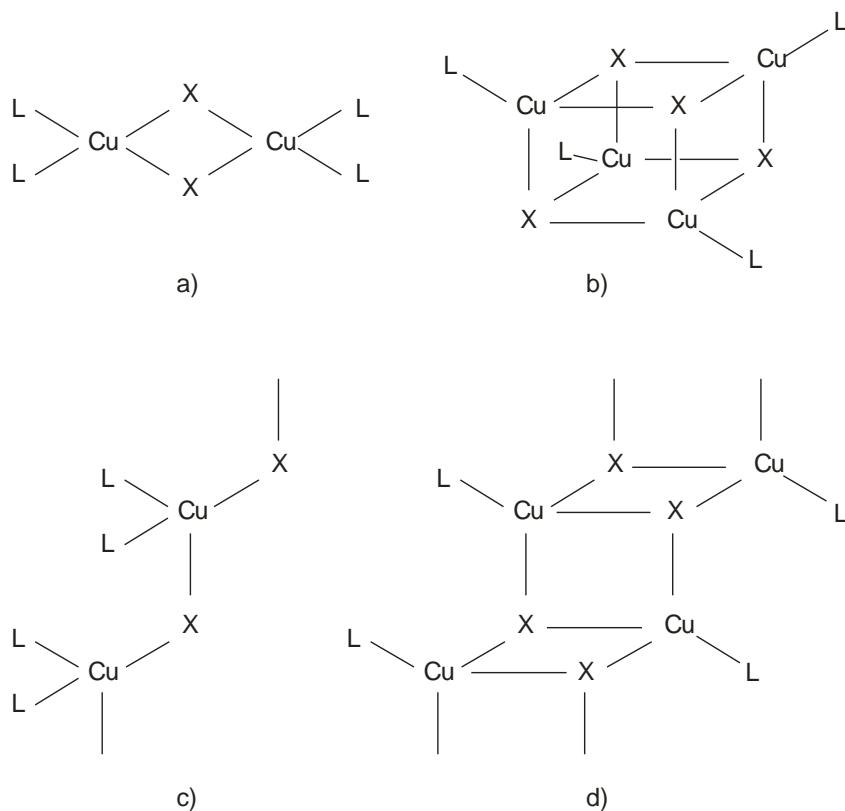


Abb. 6. Schematische Darstellung verschiedener Verknüpfungsmodi in Kupfer(I)-Halogenid-Polymeren;^[33] a) rhomboedrisch, b) kubisch, c) zick-zack-förmig, d) gestuft.

Im Gegensatz zu den gemischten Element-15/16-Ligandkomplexen **7** und **8** kann bei Element-15/16-Käfigmolekülen in der Regel eine Unterscheidung zwischen Pentel und Chalkogen über die Geometrie des Käfigs ohne weiteres vorgenommen werden. Zu dieser Gruppe von Liganden zählen P_4Q_3 , P_4Q_4 ($Q = S, Se$), As_4S_3 und As_4S_4 . Sie sind als Bausteine für den Aufbau von Koordinationsverbindungen sowohl in der Schmelze^[34-36] als auch in Lösung^[37, 38] geeignet. Dabei zeigen sich neben den bereits erwähnten Vierring-Strukturen des Kupfer(I)-Halogenids auch andere Aggregate. So treten beispielsweise in der Kristallstruktur von $[(P_4S_3)_3(CuCl)_7]_n$ (Abb. 7) hexagonale Säulen auf.

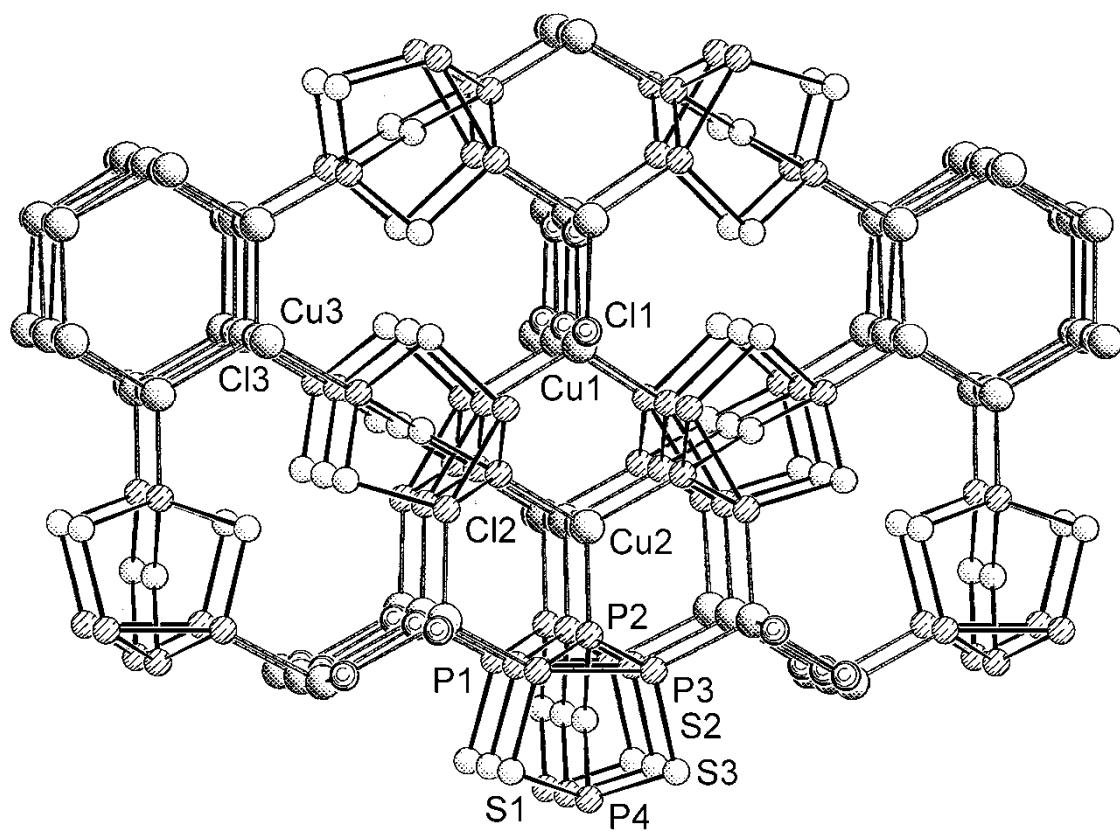


Abb. 7. Ausschnitt aus der 3D-Polymerstruktur von $[(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7]_n$.^[37]

2 Aufgabenstellung

Wie bereits in meiner Diplomarbeit gezeigt werden konnte, sind gemischte P(As)/S-Tripeldeckerkomplexe zusammen mit Kupfer(I)-Halogeniden als Bausteine für supramolekulare Polymere geeignet. Während die Arsen-Schwefel-Verbindungen strukturell vollständig analysiert werden konnten, bleiben bislang einige Fragen bezüglich der erhaltenen Phosphor-Schwefel-Verbindungen ungeklärt. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Ziele gesetzt:

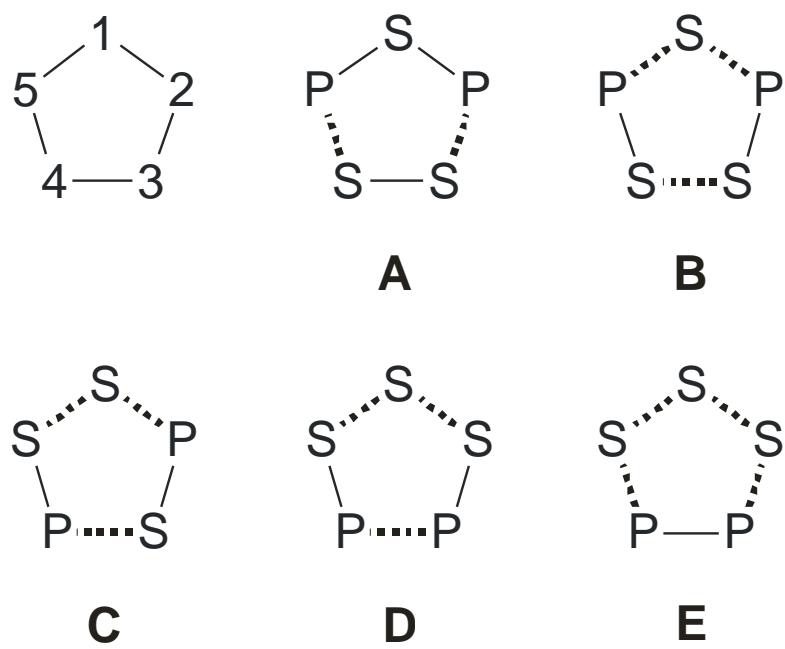
- Aufklärung der Verteilung der Hauptgruppenelemente im *cyclo*-P₂S₃-Mitteldeck (Positionsisomerie) von Cp^{*}₂Mo₂P₂S₃ (**7a**) und seiner Metallcarbonyladdukte mittels ³¹P-MAS-NMR-spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen
- Synthese und Charakterisierung von zu **7a** und Cp^{*}₂Mo₂P₄S (**8a**) analogen Verbindungen mit dem Cp[°]-Liganden (Cp[°] = *t*-BuMe₂C₅H₂), sowie Austausch von Schwefel gegen Selen im Hauptgruppenelementmitteldeck in **7a**
- Synthese, spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von neuen Koordinationspolymeren durch Umsetzungen von gemischten E15/E16-Tripeldeckerverbindungen mit Kupfer(I)-Halogeniden
- Aufbau einer neuen Verbindungsklasse („Hybridpolymere“) mit erweiterten Koordinationsmöglichkeiten durch Mischung von anorganischen E15/E16-Käfigmolekülen und metallorganischen E15/E16-Tripeldeckerverbindungen als Bausteine

3 Untersuchungen zum Aufbau gemischter E15/E16-Tripeldeckerkomplexe

3.1 Komplexe mit Phosphor-Schwefel-haltigen Ringsystemen

3.1.1 $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)

Die Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7a**) durch Cothermolysen von $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4S_3 in siedendem Toluol (Gl. 1a), sowie der Metallpentacarbonyladdukte $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{W}$: **10**; $\text{M} = \text{Cr}$: **11**) wurde 1987 beschrieben.^[15] Der postulierten Geometrie **A** des Mitteldecks wurde dabei eine Röntgenstrukturanalyse von **11** zugrunde gelegt, die eine Gliederung des Fünfrings in einen P-S-P-Liganden und eine S-S-Hantel aufzuweisen scheint (Schema 2). Ebenso wurde berücksichtigt, dass das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7a** in C_6D_6 -Lösung ($\delta = -38$ ppm) auf eine Äquivalenz der beiden Phosphoratome hindeutet. Von **10** konnte damals kein kristallines Material erhalten werden.



Schema 2. Mögliche Anordnungen im Mitteldeck von **7a**.

Allerdings konnten inzwischen Kupferhalogenid-Koordinationspolymere der strukturell nahe verwandten As-haltigen Verbindung **7b** isoliert werden.^[24] Die

cyclo-As₂S₃-Mitteldecks dieser Produkte bestehen ausnahmslos aus jeweils zwei AsS-Hanteln und einer Schwefelbrücke. Die Anordnung entspricht dabei dem in Schema 2 dargestellten Isomer **D**, mit beiden As-Atomen in den Positionen 3 und 4 (Abb. 8).

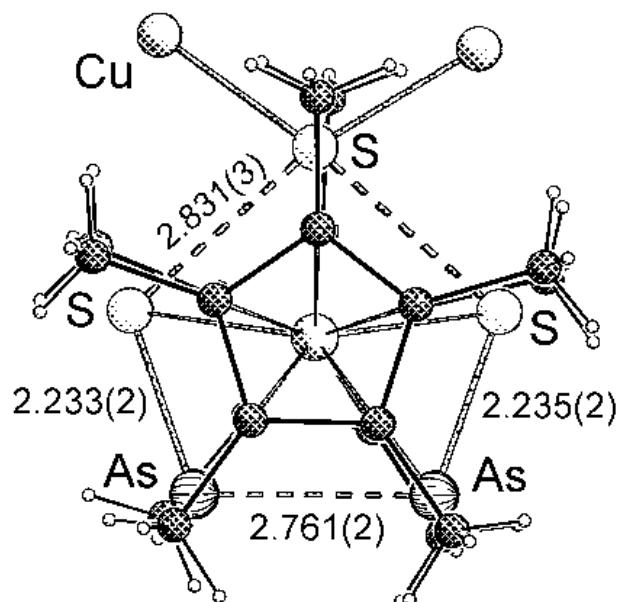


Abb. 8.
Geometrie und Bindungsabstände im Mitteldeck von **7b** in der Kristallstruktur von [Cp^{*}₂Mo₂As₂S₃-(CuCl)₂]_n.^[24]

Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen der Reaktion von **7a** mit W(CO)₅THF wieder aufgenommen. Nach mehreren Versuchen konnte **10**·0.5 C₇H₈ aus Toluol bei -24°C in Form von roten Prismen kristallisiert werden. Dabei enthält die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Tripeldeckerkomplexe. Die Geometrie der Mitteldecks lässt sich jeweils durch zwei fehlgeordnete Fünfringe beschreiben, die durch S1, P1, S3, P2, S2 bzw. S3a, P1a, S1a, P2a und S2a aufgespannt werden (Abb. 9). Das Verhältnis der beiden Fehlordnungen zueinander beträgt ca. 62:38. Jeder Ring setzt sich aus zwei PS-Hanteln (P1-S1, P2-S2 bzw. P1a-S3a, P2a-S2a) und einer Monoschwefelbrücke (S3 bzw. S1a) zusammen. Die Abstände von 2.213(7) Å für P1-S1 bzw. 2.223(3) Å für P2-S2 liegen im erwarteten Rahmen, wobei eine genauere Abstandsbestimmung durch die Fehlordnung verhindert wird. Obwohl mehrere Beispiele für η^2 -PS-Hanteln bekannt sind,^[14, 16, 39-41] ist **10** die erste Tripeldeckerverbindung mit zwei coplanaren η^2 -PS-Hanteln.

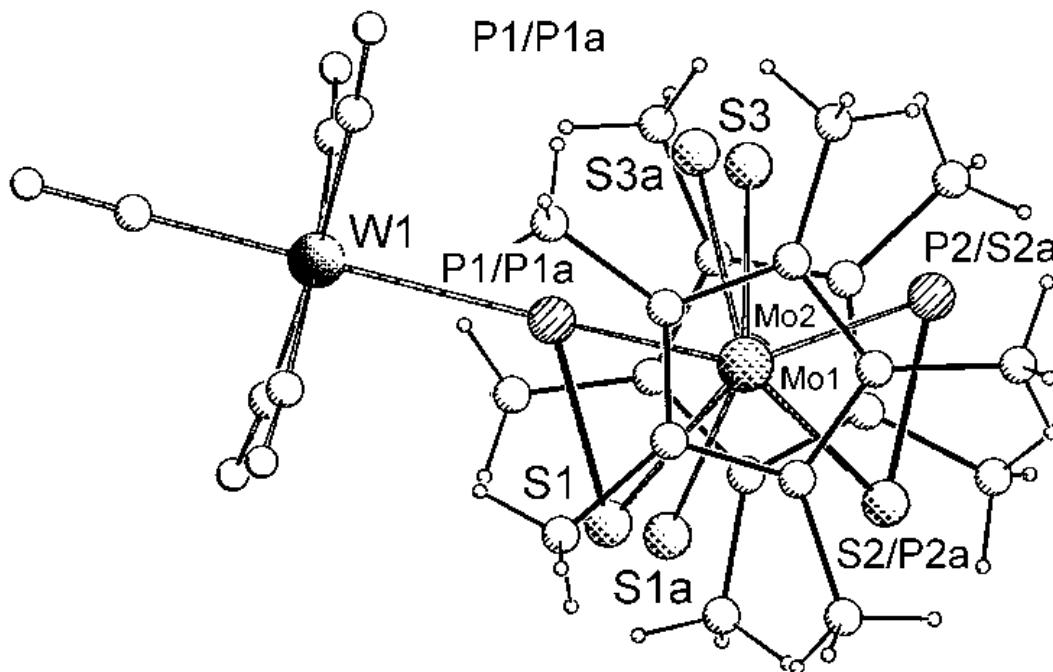


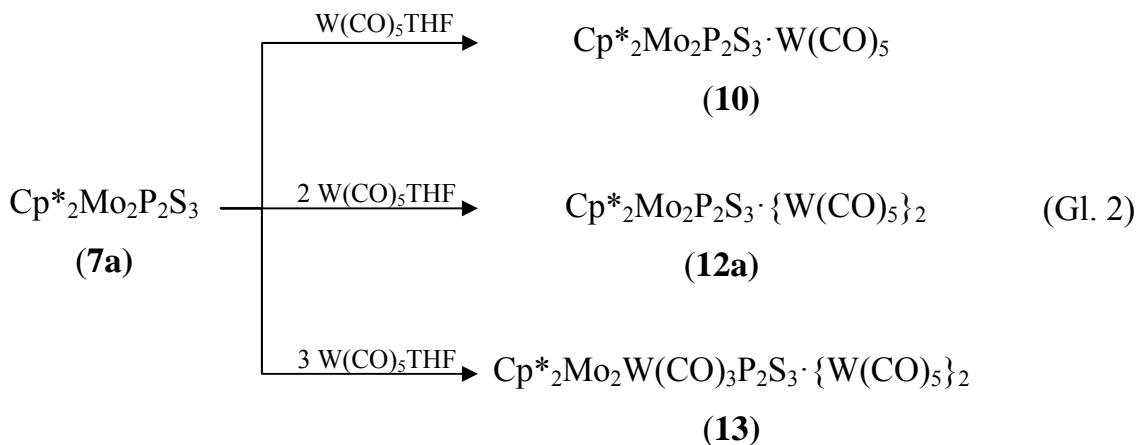
Abb. 9. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**10**); Blick entlang der Mo-Mo-Bindung. Dargestellt ist nur eines von zwei unabhängigen Molekülen.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände (Å) in $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ (**10**).

Mo1-Mo2	2.602(1)	Mo1-S2	2.459(2)
Mo1-P1	2.467(2)	Mo2-S2	2.455(2)
Mo2-P1	2.458(2)	Mo1-S3	2.616(2)
Mo1-P2	2.450(2)	Mo2-S3	2.618(2)
Mo2-P2	2.446(2)	W1-P1	2.561(2)
Mo1-S1	2.571(6)	P1-S1	2.213(7)
Mo2-S1	2.584(9)	P2-S2	2.223(2)

Die Zuordnung von P1 bzw. P1a wird durch das Auftreten einer ^{31}P - ^{183}W -Kopplung von 224 Hz im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt, während die Zuordnung von P2 bzw. P2a auf der bereits beschriebenen Äquivalenz der beiden P-Kerne im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7a** beruht. Die Geometrie des Mitteldecks ent-

spricht somit der des Isomers **B** (Schema 2). Eine Überprüfung dieses Befundes durch Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12a**) durch stufenweise Zugabe von weiteren Äquivalenten $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ (Gl. 2) scheiterte jedoch und führte zu einer Umlagerung des vermutlich gebildeten Diaddukts (siehe Abschnitt 3.1.4).



Die ^{31}P -NMR-Spektren von **7a** und **10** deuten darauf hin, dass in Lösung jeweils nur eine Spezies vorliegt. Auch ein Abkühlen auf -100 °C führt zu keiner signifikanten Änderung des Signals. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit der Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden zusätzlich ^{31}P -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Dazu wurde im Fall von **7a** mikrokristallines Material verwendet, das direkt nach der säulenchromatographischen Reinigung erhalten wurde.

Tabelle 2. Ausgewählte ^{31}P -NMR-Daten; chemische Verschiebungen in ppm.

	^{31}P -NMR (C_6D_6)	^{31}P -MAS-NMR
7a	-38.6 (s)	-34.2 (s), -36.8 (s)
7c	-58.4 (s)	-62.1 (m) ^{a)}
10	5.9 (d), -56.5 (d)	$^2J_{\text{P-P}} = 31 \text{ Hz}$ $^1J_{\text{P-W}} = 224 \text{ Hz}$
12c	-50.1 (s)	$^1J_{\text{P-W}} = 253 \text{ Hz}$
		-63.8 (s)

^{a)} Schwerpunkt.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **7a** (Abb. 10) weist nunmehr zwei relativ scharfe Signale bei $\delta = -34.2$ und -36.8 ppm in einem Verhältnis von ca. 40:60 auf. Der Bereich der chemischen Verschiebung bleibt damit gleich. Eine mögliche Erklärung für diese Signalaufspaltung im Festkörper wäre eine kristallographische Fehlordnung des Mitteldecks oder eine leichte Anisotropie der P-Atome. Diese Annahme kann derzeit jedoch weder bestätigt noch widerlegt werden, da für **7a** bisher keine Kristallstruktur bestimmt werden konnte. Dass es sich bei dem zweiten Signal um ein anderes Positions isomer (Schema 2) handelt, kann jedoch ausgeschlossen werden, da das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **10** ebenfalls eine Aufspaltung der Signale zeigt (Abb. 10). Das auch hier beobachtete Signalverhältnis von ca. 60:40 entspricht dem Verhältnis der beiden fehlgeordneten P_2S_3 -Mitteldecks (Abb. 9). Somit spiegelt das Festkörper-NMR-Spektrum die Existenz der kristallographisch inäquivalenten Moleküle wider.

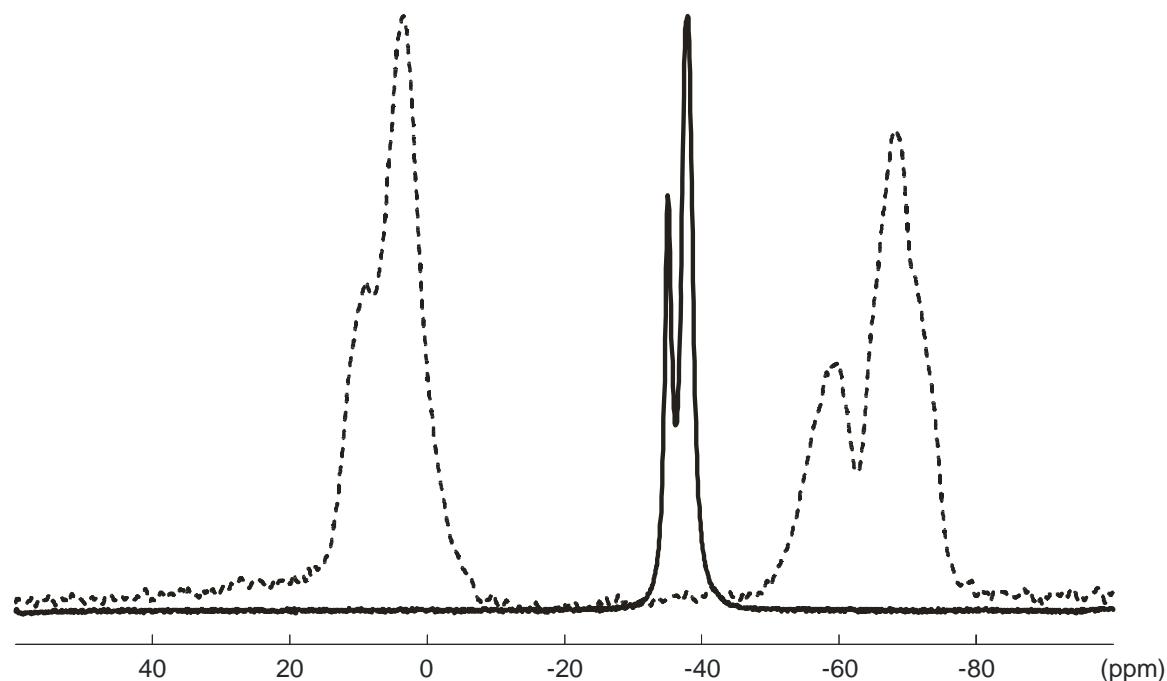


Abb. 10. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (121.49 MHz) von **7a** (—) und **10** (···); Drehfrequenz **7a**: 12 kHz, **10**: 25 kHz; Rotorgröße **7a**: 4 mm, **10**: 2.5 mm.

3.1.2 $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$

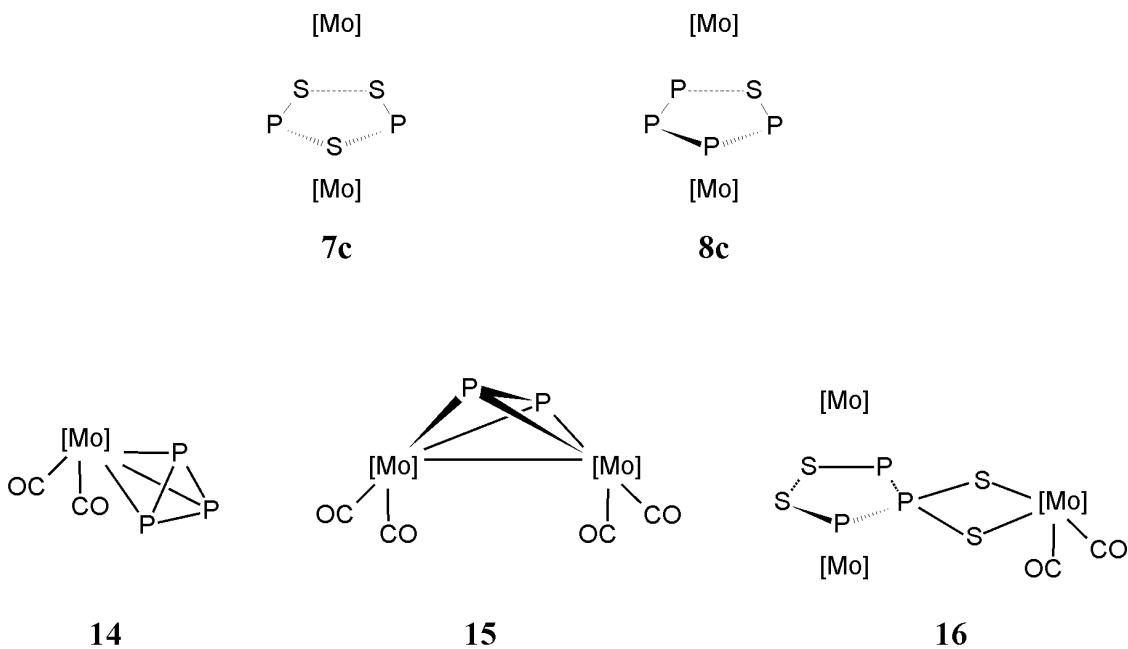
($\text{Cp}^\circ = t\text{-Bu-3,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_2$)

3.1.2.1 Synthese der Edukte

Wie bereits oben erwähnt, konnte das Diaddukt **12a** nicht isoliert werden. Daher wurde versucht, zu **7a** analoge Komplexe mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyl-Liganden zu erzeugen, die in einem nächsten Schritt in stabile Metallcarbonyl-Diaddukte umgewandelt werden können. Die Synthesebedingungen wurden analog zu Gleichung 1a gewählt.

Die Verwendung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ergab nicht wie erhofft $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7d**). Interessanterweise wurde **7d** als Modellverbindung für DFT-Rechnungen verwendet (siehe Abschnitt 3.1.3). Auch die Umsetzung von P_4S_3 mit $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Weiterhin wurde die Einführung eines Cp° -Liganden ($\text{Cp}^\circ = t\text{-Bu-3,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_2$) angestrebt. Durch die unterschiedlichen Substituenten könnte das ^1H -NMR-Spektrum weitere Rückschlüsse auf die Komplexgeometrie zulassen. Unseres Wissens wurden Cp° -Liganden bisher nur bei der Darstellung von Metallocenen der Gruppe 5 eingesetzt.^[42-44]

Die Darstellung von $[\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ wurde analog zu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ durch direkte Umsetzung von Cp°H mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Toluol bei 110 °C versucht, führt aber nur zu geringen Ausbeuten. Daher wurde zunächst $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Cp°Li in siedendem THF zu $\text{Li}[\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_3]$ umgesetzt, das anschließend mit einer essigsauren $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zu $[\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ oxidiert wurde. Die abschließende Decarbonylierung zu $[\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ wurde in Toluol bei 110 °C durchgeführt.



Schema 3. Produkte der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4S_3 analog zu Gl. 1a. $[\text{Mo}] = \text{Cp}^{\circ}\text{Mo}$. Die Zuordnung der Atome im *cyclo*- P_2S_3 -Mitteldeck von **7c** ist willkürlich.

Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4S_3 in siedendem Toluol und der anschließenden säulenchromatographischen Trennung im Niederdruckverfahren wurden in Reihenfolge ihrer Elution $\text{Cp}^{\circ}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**), $\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)$ (**14**), $\text{Cp}^{\circ}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2\text{-P}_2)$ (**15**), $\text{Cp}^{\circ}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7c**) und $\text{Cp}^{\circ}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_2\text{P}_3\text{S}_4$ (**16**), also insgesamt fünf verschiedene Produkte isoliert (Schema 3).

Im Vergleich zu **7a** weist die Verbindung **7c** sowohl in Lösung als auch in festem Zustand einen deutlich helleren, rotorangen Farbton auf und ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit merklich empfindlicher. Darin mag auch die schlechtere Ausbeute im Vergleich zum Cp^* -substituierten Komplex begründet sein. Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von **7c**, Röntgenbeugung konnte aufgrund fehlenden kristallinen Materials nicht durchgeführt werden. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7c** (Tabelle 2) in C_6D_6 -Lösung zeigt ein Singulett bei $\delta = -58.4$ ppm, wodurch auch in diesem Komplex von einer symmetrischen Anordnung der P-Atome im Mitteldeck ausgegangen werden kann.

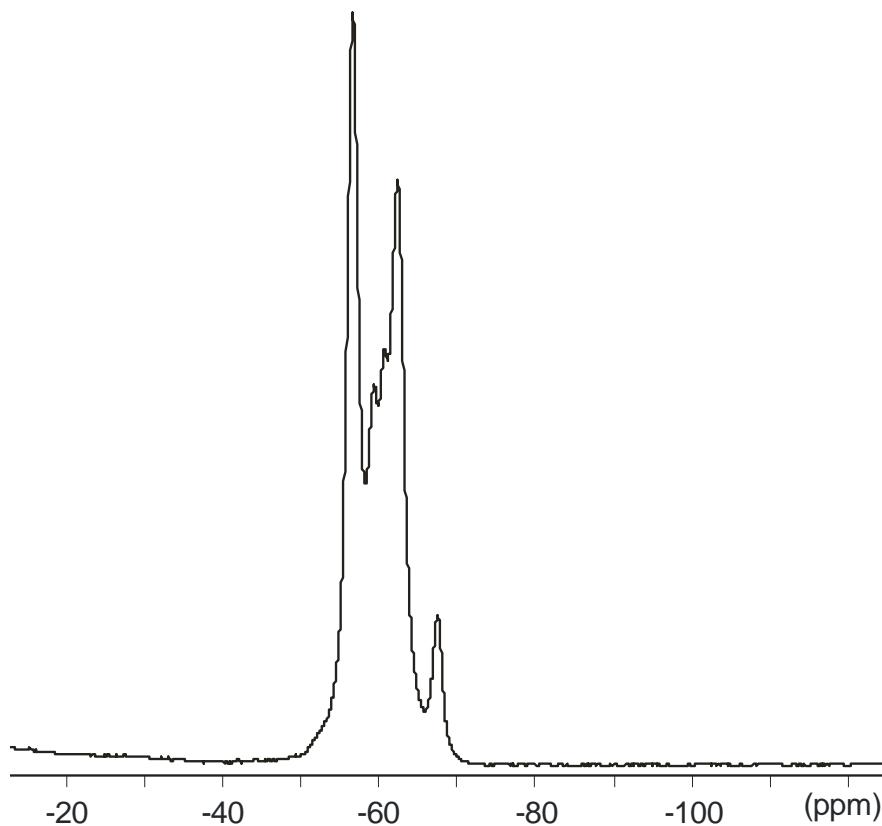
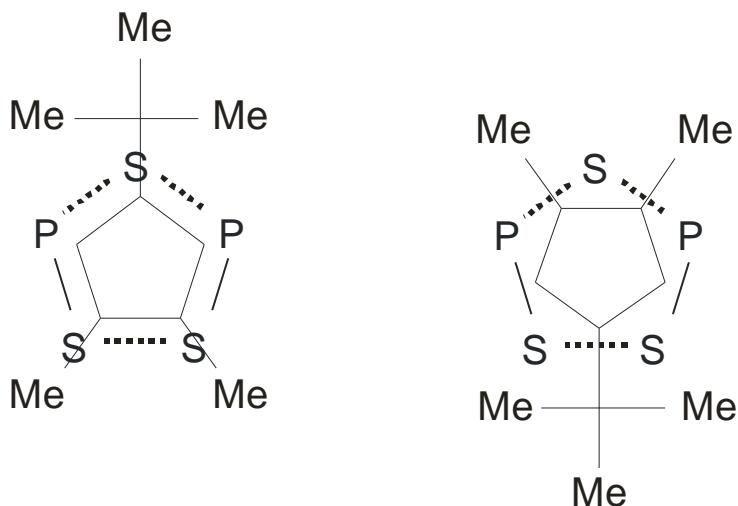


Abb. 11. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (121.49 MHz) von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7c**), Rotationsfrequenz 30 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **7c** enthält eine Signalgruppe mit einem Schwerpunkt bei $\delta = -62.1$ ppm, im Vergleich zu **7a** und **10** jedoch mit einem deutlich komplexeren Muster (Abb. 11). Mögliche Ursache hierfür könnte ein „Einfrieren“ verschiedener Konformationen der Cyclopentadienylringe, relativ zum P_2S_3 -Mitteldeck, im Festkörper sein (Schema 4). Bei der Messung von $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei -110°C ($\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{THF}-\text{d}_8$) zeigten sich jedoch keine signifikanten Änderungen des Signals, was für eine schnelle Rotation der Cp° -Ringe in Lösung auch bei tiefen Temperaturen spricht.



Schema 4. Zwei von mehreren möglichen Konformationen des Cp^o-Rings relativ zum Mitteldeck. Gezeigt ist nur ein Cp^o-Ring, ausgehend von Isomer **B**.

Genauso wie **8a** wird **8c** als erste Fraktion der Chromatographie gewonnen. Die Zusammensetzung konnte durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt werden. Eine Molekülstruktur konnte nicht bestimmt werden, jedoch zeigen Röntgenbeugungsexperimente an Folgeprodukten von **8c** die gleiche Aufspaltung des Mitteldecks in einen P₃- und einen PS-Liganden, wie für **8a** (siehe Abschnitte 4.4 und 5.2). Chemische Verschiebungen und Kopplungsmuster im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **8c** stimmen mit **8a** annähernd überein (Abb. 12).^[15]

Verbindung **14** ist in festem Zustand ein gelbes, luftempfindliches Pulver. Die Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt in C₆D₆-Lösung ein Singulett bei δ = -333.8 ppm. Damit stimmt der Wert der chemischen Verschiebung mit denen analoger Verbindungen gut überein.^[13, 15, 45-49]

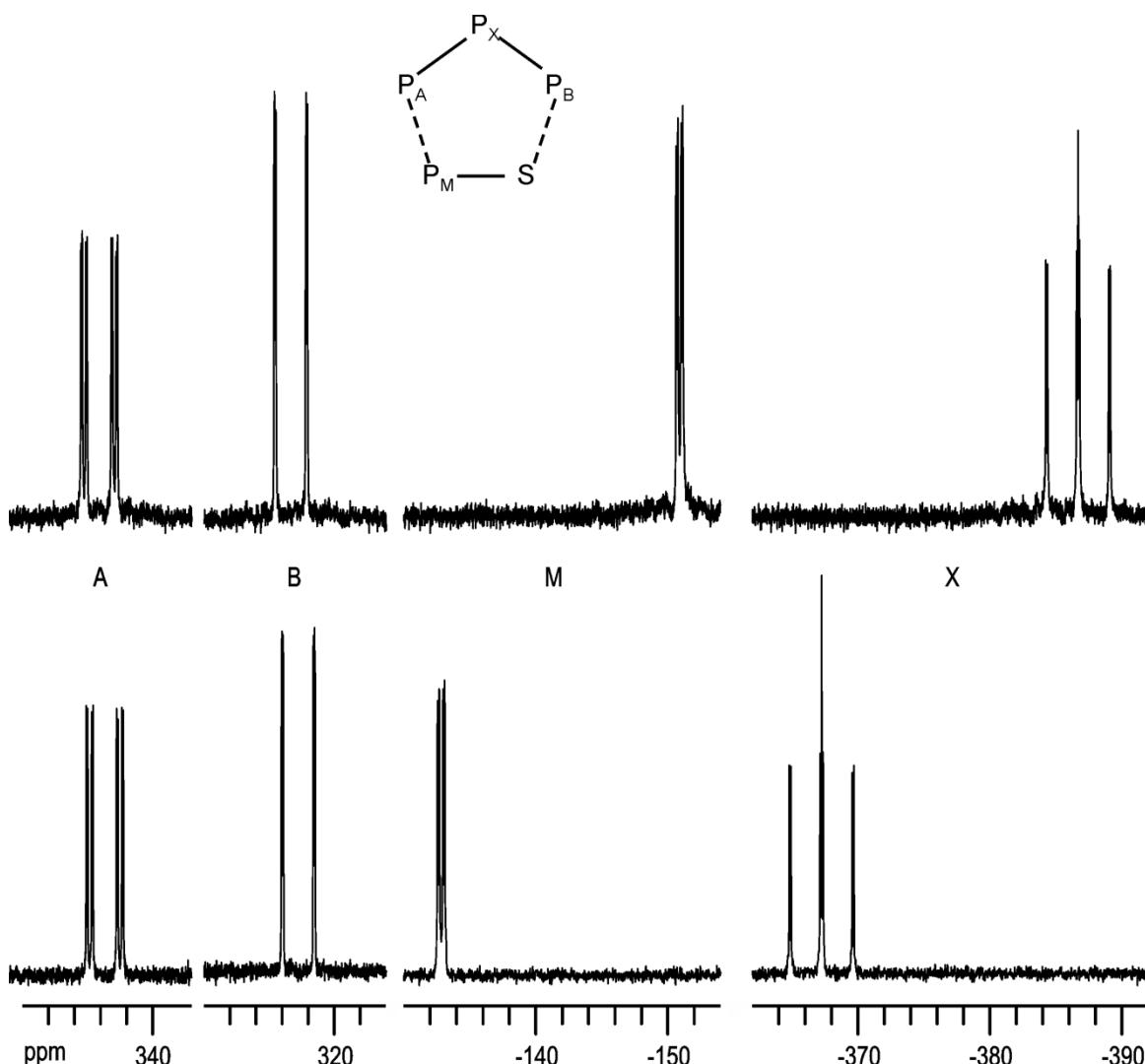


Abb. 12. Vergleich der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Bruker Avance 400; C_6D_6) von **8a** (unten) und **8c** (oben) mit Zuordnung der Positionen im Mitteleckdecke.

Ebenso stimmt das für den roten Komplex **15** erhaltene Singulett im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -48.9$ ppm in C_6D_6 -Lösung gut mit vergleichbaren Verbindungen aus der Literatur überein.^[13, 15, 45, 47-49] Die Zusammensetzung konnte mittels Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt werden.

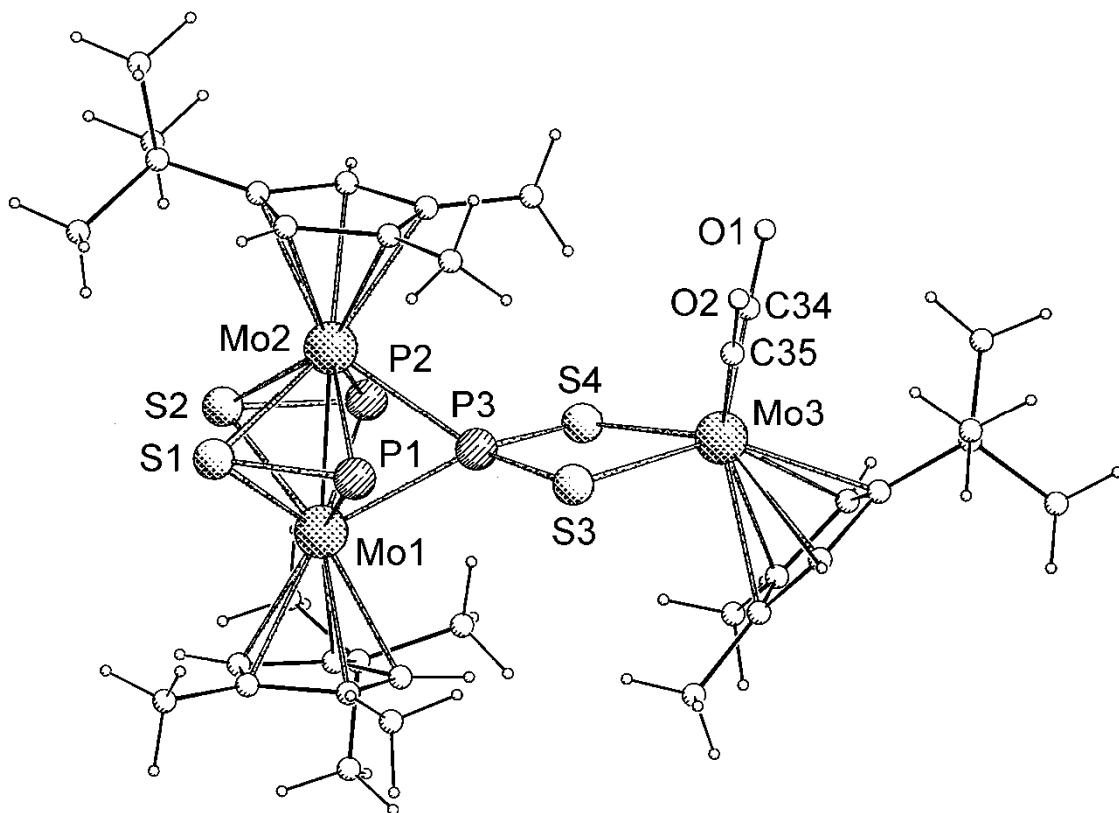


Abb. 13. Molekülstruktur von $\text{Cp}^\circ_3\text{Mo}_3(\text{CO})_2\text{P}_3\text{S}_4$ (**16**).

Der dreikernige Komplex **16** konnte in Form von braunen Blöcken aus Benzol kristallisiert werden. Die Cp^* -analoge Verbindung konnte bereits nachgewiesen, wegen zu geringer Ausbeuten jedoch nicht vollständig charakterisiert werden.^[50] Die Zusammensetzung von **16** konnte durch Massenspektroskopie bestätigt werden, eine Elementaranalyse war aufgrund zu geringer Mengen nicht möglich. Im IR-Spektrum können zwei sehr starke Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1917$ und 1830 cm^{-1} detektiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 -Lösung zeigt ein Dublett bei $\delta = -120.8 \text{ ppm}$ und ein Triplet bei $\delta = 253.3 \text{ ppm}$ im Verhältnis 2:1 und einer Kopplungskonstante von $J_{\text{P-P}} = 19 \text{ Hz}$. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält Signalgruppen für drei inäquivalente Cp° -Ringe.

Hauptmerkmal der Molekülstruktur ist ein Dimetalla-dithiophosphinato-Ligand. Dessen Schwefelatome wirken als Chelatligand für ein $\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Fragment. Dithiophosphinato-Liganden sind in verschiedenen Formen bekannt.^[51-53] **16** nimmt jedoch eine Sonderstellung ein, da hier ein Derivat von **7c** die Rolle der

meist organischen Reste am P-Atom übernimmt. Ebenso wie in den bisher gezeigten Verbindungen kommt es auch hier zur Ausbildung von zwei PS-Hanteln. Die Verteilung von Phosphor und Schwefel in Abbildung 13 beruht zum einen auf dem $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das zwei äquivalente P-Atome voraussetzt. Zum anderen wird angenommen, dass auch in **16** eine zu Strukturisomer **B** (Schema 2) verwandte Anordnung vorliegt. Diese Annahme beruht auf den Untersuchungsergebnissen für **7a**.

3.1.2.2 Addition von $\text{W}(\text{CO})_5$ an $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$

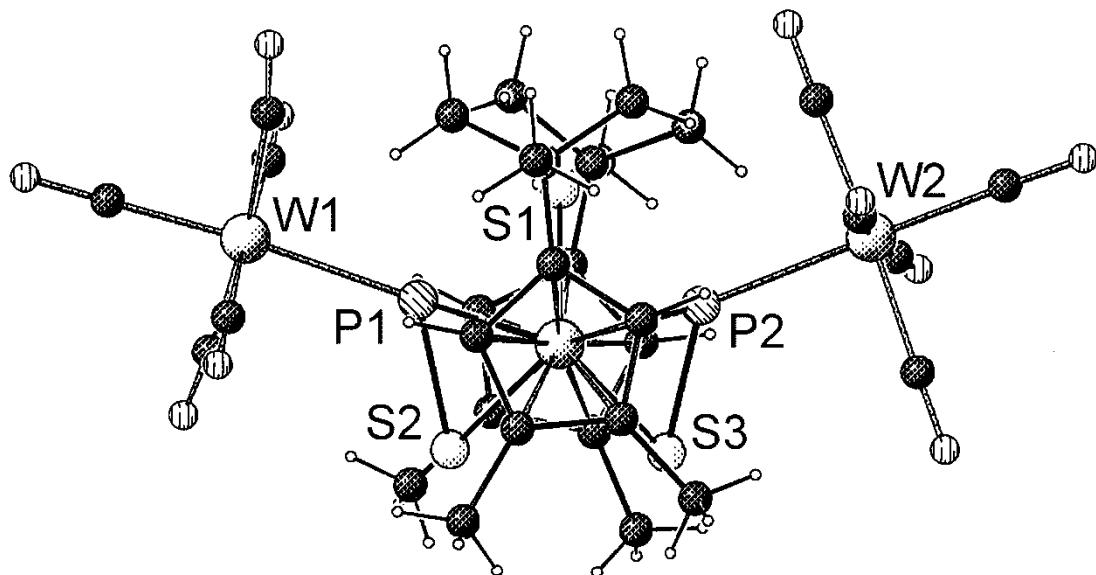


Abb. 14. Molekülstruktur von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12c**); Blick entlang der Mo-Mo-Bindung.

Die Addition von Wolframcarbonylfragmenten an **7c** in Analogie zu Gl. 2 führte zu der in Lösung stabilen Verbindung $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12c**), die als orangefarbene Plättchen aus Benzol kristallisiert werden konnte. Die Röntgenstrukturanalyse von **12c** zeigt einen zu **10** ähnlichen Aufbau, jedoch mit dem Unterschied, dass sich die einzelnen Ringe nahezu in periplanarer Position zueinander befinden. Der sterische Anspruch innerhalb des Moleküls lässt sich aus den kurzen H···O

Abständen ($2.488 - 2.70 \text{ \AA}$) zwischen den Cp° -Substituenten und den $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmenten schließen.

Tabelle 3. Ausgewählte Abstände (\AA) in $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12c**).

Mo1-Mo2	2.618(1)	Mo2-S2	2.478(2)
Mo1-P1	2.419(3)	Mo2-S3	2.480(2)
Mo1-P2	2.419(3)	W1-P1	2.524(3)
Mo1-S1	2.508(3)	W2-P2	2.514(3)
Mo1-S2	2.481(3)	P1-S2	2.106(3)
Mo1-S3	2.478(2)	P2-S3	2.126(3)
Mo2-P1	2.411(3)	P1…S1	2.511(4)
Mo2-P2	2.413(3)	P2…S1	2.481(4)
Mo2-S1	2.507(3)	S2…S3	2.977(4)

Das Mitteldeck unterteilt sich in zwei PS-Hanteln und eine Monoschwefelbrücke. Auch hier findet sich eine Anordnung wie in Isomer **B** (Schema 2), was durch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gestützt wird. Dieses zeigt für **12c** in C_6D_6 ein Singulett bei $\delta = -50.1 \text{ ppm}$. Satelliten für eine ^{31}P - ^{183}W -Kopplung können zwar bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden, treten allerdings bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 mit ${}^1\text{J}_{\text{P-W}} = 253 \text{ Hz}$ auf. Dieses Verhalten deutet möglicherweise auf ein Dissoziations-/Assoziationsgleichgewicht der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente aus sterischen Gründen bei Raumtemperatur hin.^[54] Im deutlichen Gegensatz zu den bisher diskutierten ^{31}P -MAS-NMR-Spektren zeigt sich für **12c** keine Signalaufspaltung, sondern nur ein relativ scharfes Singulett bei $\delta = -63.8 \text{ ppm}$. Damit sollte im Festkörper ausschließlich die in Abbildung 14 gezeigte Konformation vorliegen.

3.1.3 Theoretische Untersuchungen zur Positionsomerie im *cyclo-P₂S₃*-Mitteldeck

Wie bisher anhand der spektroskopischen und kristallographischen Daten von **7a**, **10** und **12c** gezeigt werden konnte, bevorzugt das P₂S₃-Mitteldecksystem im Festkörper die Geometrie des Positionsomers **B** (Schema 2). Dem entgegen belegen die As-Atome in allen bekannten Kupfer(I)-Halogenid-Koordinationspolymeren von **7b** die Positionen 3 und 4 des Mitteldecks, entsprechend dem Isomer **D**. Um nun die relativen Energien der einzelnen Isomere direkt vergleichen zu können, wurden DFT-Rechnungen von Prof. Marek M. Kubicki (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, Dijon, Frankreich) mit dem Programm paket Gaussian03^[55] durchgeführt. Die Rechnungen wurden überwiegend an der Modellverbindung **7d** durchgeführt, um die Anzahl an Rechenparametern zu verringern. Wie bereits oben beschrieben, konnte **7d** im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden.

Die wesentlichen Ergebnisse der DFT-Rechnungen werden im folgenden wiedergegeben. Die Geometrieeoptimierung und Energiebestimmung der Positionsomerie **A-E** mit dem Basissatz 3-12G* ergab, dass die Isomere **B** und **D** die beiden günstigsten Formen darstellen. Das Isomer **C** konvergiert stets zu **B**. Ebenso verhält sich **A**, wobei sich hier durch künstlich verlängerte P···S- und sehr kurze S-S-Abstände in der Ausgangsgeometrie ein nicht planarer Übergangszustand berechnen lässt. Hierbei tritt auch eine imaginäre Frequenz auf. Isomer **E** führt zu einem planaren Übergangszustand mit einer P-P-Bindung, sofern die P···S-Abstände der Startgeometrie zuvor deutlich verlängert und die P···P-Abstände verkürzt wurden. Ansonsten konvergiert auch **E** zu dem stabileren Isomer **D**.

Bei der Berechnung der relativen Energien für **B** und **D** wurde unter Verwendung von 3-12G* eine Energiedifferenz von 12.5 kcal mol⁻¹ zugunsten von Isomer **B** erhalten. Die Basissätze Lanl2DZ und SDD lieferten vergleichbare Werte, ergaben allerdings um 0.1-0.2 Å verlängerte Abstände im Mitteldeck. Für einen gemischten Basissatz aus 6-31+G(2d,p) (P, S, C, H) und 3-21G* (Mo) wurden außer für Ver-

bindung **7d** auch Rechnungen für **7a** durchgeführt. In beiden Fällen zeigte sich Isomer **B** um 10-11 kcal mol⁻¹ stabiler als **D**.

Versuche, die chemische Verschiebung der P-Atome in den einzelnen Isomeren zu berechnen, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da die zur Verfügung stehenden Basissätze den Anforderungen nicht genügen.

Die ausführlichen Ergebnisse sowie deren weiterführende Diskussion können der entsprechenden Veröffentlichung entnommen werden.^[56]

Tabelle 4. Berechnete Energien für die optimierten Strukturisomeren **A-D** der Modellverbindung **7d** mit dem Basissatz 3-12G* (a) und Vergleich der berechneten Werte der Isomeren **B** und **D** für **7a** und **7d** für einen gemischten Basissatz aus 6-31+G(2d,p) (P, S, C, H) und 3-21G* (Mo) (b).

a)

Isomer	A	B	D	E
Mitteldeck	verzerrt	planar	planar	planar
imagin. Freq.	1 (-21.9 cm ⁻¹)	0	0	1 (-12.9 cm ⁻¹)
<i>E</i> (el) [a.u.]	-10171.75485	-10171.80654	-10171.78676	-10171.76773
ΔE [a.u.]/ B	0.05169	0	0.01978	0.03881
ΔE [kcal mol ⁻¹]	32.4	0	12.4	24.4

b)

Isomer Komplex	7d	B 7a	D 7d	D 7a
Mitteldeck	planar	planar	planar	planar
imagin. Freq.	0	0	0	0
<i>E</i> (el) [a.u.]	-10182.81149	-10576.04208	-10182.79393	-10576.02603
ΔE [a.u.]/ B	0	0	0.01756	0.01605
ΔE [kcal mol ⁻¹]	0	0	11.0	10.1

3.1.4 Durch W(CO)₅-Addition induzierte $\eta^{2:2} \rightarrow \eta^{1:1}$ -Umlagerung im P₂S₃-Mitteldeck

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, führt bei der Umsetzung von **7a** mit W(CO)₅THF zu **10** ein Überschuss an Wolframpentacarbonyl nicht zu dem angestrebten symmetrischen Diaddukt **12a**, sondern zu einer Umlagerung des Komplexes in die Clusterverbindung **13**, die in guter Ausbeute (60%) aus THF bei -24 °C kristallisiert werden kann (Gl. 2).^[50]

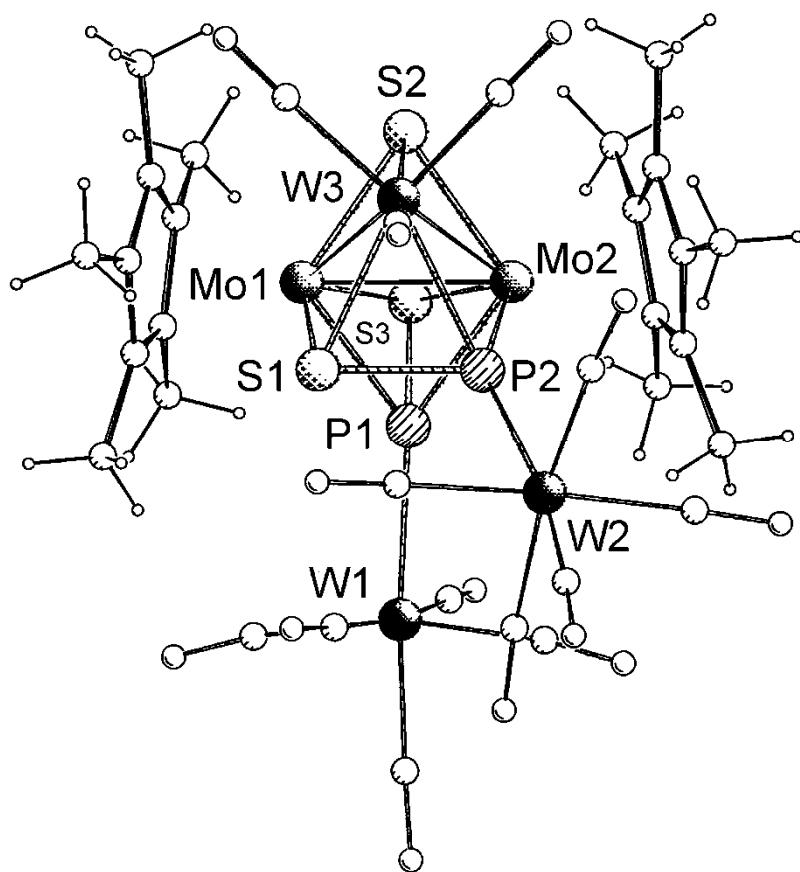


Abb. 15. Molekülstruktur von Cp*₂Mo₂W(CO)₃P₂S₃ · {W(CO)₅}₂ (**13**).

Die Zusammensetzung von **13** ist durch Elementaranalyse, Massenspektroskopie und Röntgenbeugung bestätigt. Die Zuordnung der P-Atome stützt sich auf das ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆, das zwei Singulets bei δ = 297.4 und 46.0 ppm zeigt, wobei das Tieffeld-verschobene Signal zwei (¹J_{P-W} = 31 bzw. 189 Hz), das

Hochfeldsignal nur eine ^{31}P - ^{183}W -Kopplung ($^1\text{J}_{\text{P-W}} = 207 \text{ Hz}$) aufweist. Die $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ -Kopplung liegt vermutlich unterhalb der Signalhalbwertsbreite von 6 Hz. Die Struktur von **13** wurde bereits in meiner Diplomarbeit^[50] erörtert.

Auf den ersten Blick könnte **13** durch eine $\eta^{2:2} \rightarrow \eta^{1:1}$ -Umlagerung der Hantel P2-S1 gebildet worden sein, die durch Koordination des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes ausgelöst und durch die Bildung des Clusters stabilisiert wird. Jedoch erfordert diese Erklärung das Vorliegen des Positionsisomers **D**, wohingegen in den bisher isolierten Verbindungen **10** und **12c** die Hauptgruppenelemente ausschließlich in Anordnung **B** vorliegen. Dementsprechend muss ein Reaktionspfad angenommen werden, der die Addition eines dritten $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes an die Form **B** vorsieht.

Ein in Folge der DFT-Rechnungen (Tabelle 4) vorgeschlagener Reaktionsweg (Abb. 16) sieht zunächst die Bildung des Diaddukts **12a** vor.^[56] Durch die Koordination eines weiteren $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes an S3 oder S4 wird die entsprechende P-S-Bindung in Folge des gewachsenen sterischen Anspruchs geschwächt. Dadurch könnte es zu einer Bindungsneuknüpfung zur Monoschwefelbrücke S1 kommen, die durch diese Umlagerung aus der Ebene des Mitteldecks herausgedrückt wird. Das $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment an S3 könnte dann die neu entstandene, „gedrehte“ PS-Hantel durch Abgabe zweier Carbonylgruppen stabilisieren, wobei der Metall-Schwefel-Cluster gebildet wird (Abb. 16).^[56]

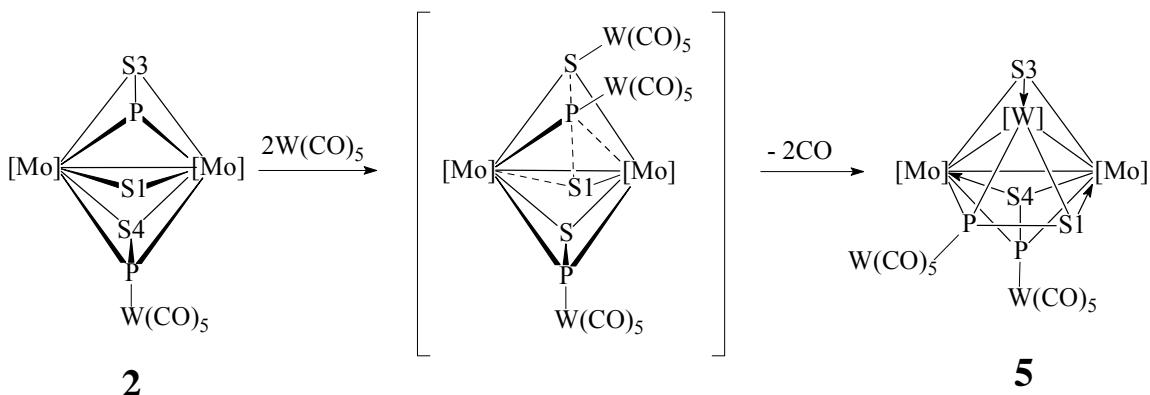


Abb. 16. Vorschlag für die Umlagerung des *cyclo*- P_2S_3 -Mitteldecks unter Bildung eines Mo_2WS -Clusters ($[\text{Mo}] = \text{Cp}^*\text{Mo}$, $[\text{W}] = \text{W}(\text{CO})_3$).

Vor diesem Hintergrund kann auch das Ergebnis der Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3$ (**7b**) mit zwei Äquivalenten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ bei 60°C , das 1985 von H. Kauermann beschrieben wurde,^[57] neu bewertet werden. Dabei wurde eine in zwei Isomeren vorliegende Verbindung mit der Summenformel $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhalten. Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt. Da jedoch kein kristallines Material erhalten werden konnte, blieb die Molekülstruktur der Verbindung unklar. Vor allem die inäquivalenten CH_3 -Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten nicht erklärt werden. Nunmehr ist anzunehmen, dass es sich hierbei um eine zu **13** ähnliche Clusterverbindung mit unterschiedlicher relativer Anordnung der $\eta^{2:2}$ -AsS-Hantel handelt (Abbildung 17).

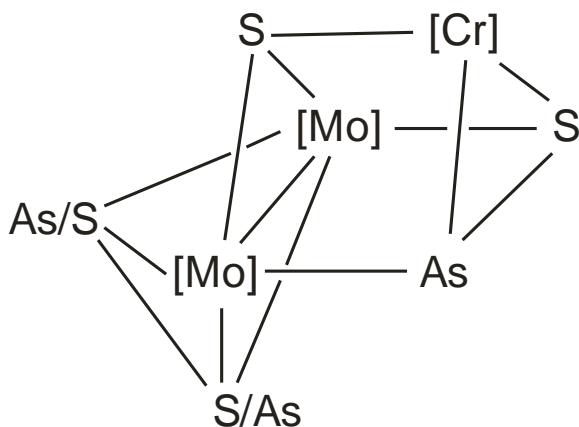


Abb. 17.
Schematische Darstellung der beiden isomeren Clusterverbindungen
 $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$
($[\text{Mo}] = \text{Cp}^*\text{Mo}$,
 $[\text{Cr}] = \text{Cr}(\text{CO})_3$).

Einer Wiederholung dieses „klassischen“ Experiments mit **7a** ergab auch hier ein Isomerengemisch, das allerdings nicht aufgetrennt werden konnte. Die Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt die entsprechende Zusammensetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, für die röntgenographische Strukturbestimmung geeignetes Material konnte nicht erhalten werden. Es zeigte sich, dass für die Bildung dieser Verbindung sowohl die erhöhte Temperatur, als auch der Überschuss an $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ unbedingt notwendig sind. Fehlt eine dieser Voraussetzungen, wird ausschließlich **11** erhalten. Zudem verläuft die Reaktion mit stark schwankenden Ausbeuten und reagiert auf Anpassungen der Stöchiometrie mit vermehrter Bildung von Nebenprodukten.

Abschließend sei hier bemerkt, dass die in diesem Abschnitt beschriebene Umlagerungsreaktion bei der Cp^o-haltigen Verbindung **7c** bisher nicht beobachtet werden konnte.

3.2 Komplexe mit Phosphor-Selen-haltigen Ringsystemen

Der geringe Unterschied von lediglich einem Elektron zwischen Phosphor und Schwefel führt zu erheblichen Schwierigkeiten in der Röntgenstrukturanalyse. Um dieses Problem zu umgehen, wurde in den vorherigen Abschnitten die Addition von Metallcarbonylfragmenten an Phosphor als eine Art Markierung genutzt. Ein anderer Lösungsweg besteht darin, eine der beiden Atomsorten durch ein höheres Homolog zu ersetzen, z. B. Phosphor durch Arsen in **7b** und **8b**. Ein Einbringen von Se-Atomen anstelle von Schwefel besitzt zudem den Vorteil, mit ⁷⁷Se einen weiteren NMR-aktiven Kern ($I = \frac{1}{2}$; natürliche Häufigkeit 7.6 %) zur Verfügung zu stellen.

Die Synthese erfolgt analog zu der Darstellung von **7a** in siedendem Toluol, wobei P₄S₃ durch P₄Se₃ ersetzt wird. Neben den beiden gemischten Tripeldecker-Komplexen Cp^{*}₂Mo₂P₂Se₃ (**7e**) und Cp^{*}₂Mo₂P₄Se (**8e**) fallen bei der mehrstufigen säulenchromatographischen Trennung auch die Komplexe Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄P₂ und Cp^{*}Mo(CO)₂P₃ an, die über NMR-Spektroskopie identifiziert wurden.

Die Zusammensetzung der in festem Zustand rötlich-grauen Verbindung **8e** wurde anhand der Massenspektroskopie ermittelt. Das ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ zeigt vier Signalgruppen bei $\delta = 337.3, 331.6, -29.2$ und -357.4 ppm und ähnelt damit den analogen Phosphor-Schwefel-Verbindungen **8a** und **8c**. Da die Signale aufgrund der zahlreichen unterschiedlichen Kopplungsmuster der verschiedenen Isotopomere eine hohe Halbwertsbreite aufweisen, ist eine Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich.

7e ist in festem Zustand ein intensiv rotes, sehr lufempfindliches Pulver. Die Zusammensetzung konnte durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigt werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in C₆D₆-Lösung stellt sich als Multiplett

bei $\delta = -83.8$ ppm dar (Abb. 18). Das beobachtete Kopplungsmuster konnte mit dem Programmpaket WIN-DAISY als Zusammensetzung der verschiedenen Isotopomeren (Abb. 19) und deren ^{77}Se -Satelliten simuliert werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Anwesenheit eines einzelnen Se-Atoms bzw. die asymmetrische Verteilung von zwei ^{77}Se -Atomen im Mitteldeck zu magnetisch inäquivalenten P-Atomen und damit zu einer ^{31}P - ^{31}P -Kopplung von $^2J_{\text{P,P}} = 56$ Hz führt.

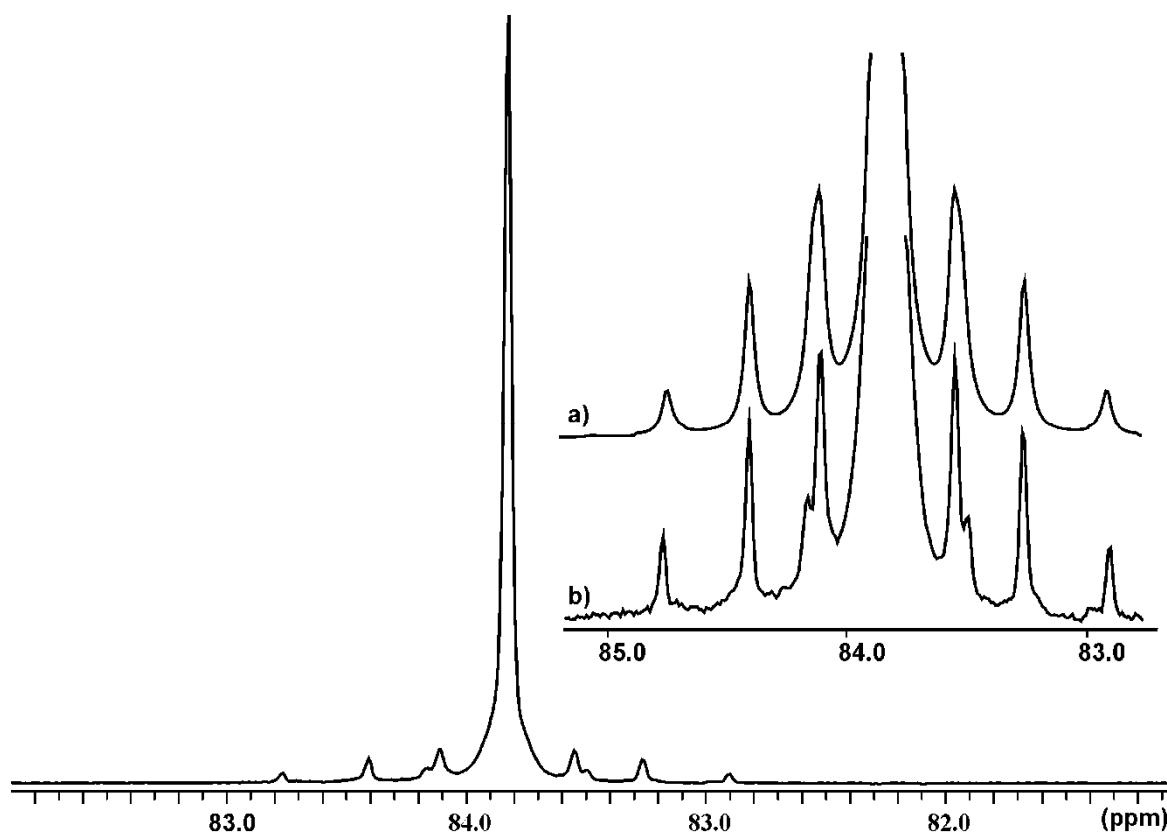
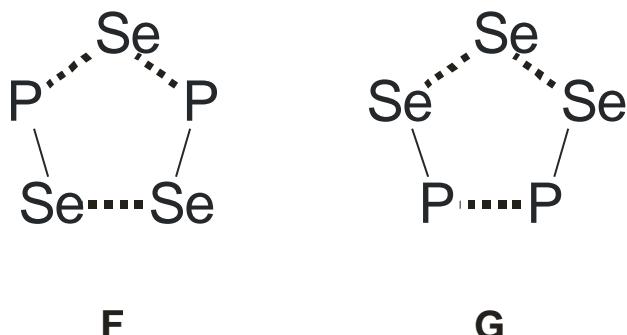


Abb. 18. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (**7e**) in C_6D_6 -Lösung.
a) Simulation, b) experimentelles Kopplungsmuster mit $J_{\text{P,P}} = 56$ Hz,
 $J_{\text{P,Se(A)}} = 100$ Hz, $J_{\text{P,Se(B)}} = 50$ Hz, $J_{\text{P,Se(B')}} = 225$ Hz.

Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt zwei Signalgruppen mit den Schwerpunkten $\delta = 68.7$ und -259.0 ppm. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeiten von ^{77}Se kommt es zu starkem Untergrundrauschen, wodurch die ^{31}P - ^{77}Se -Kopplung nur ungefähr, die ^{77}Se - ^{77}Se -Kopplungen gar nicht detektiert werden konnten.



Schema 5.

Mögliche Anordnungen des Mitteldecks von **7e**.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **7e** zeigt im Gegensatz zu **7a** und **7c** keine Aufspaltung des Signals bei $\delta = 91.5$ ppm, was sich mit der Existenz von nur einem Isomeren im Festkörper erklären ließe. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass DFT-Rechnungen (Basissatz 3-21G*) an den beiden Isomeren **7eF** und **7eG** (Schema 5) belegen, dass Isomer **F** um 9.7 kcal stabiler ist als Isomer **G**.^[58]

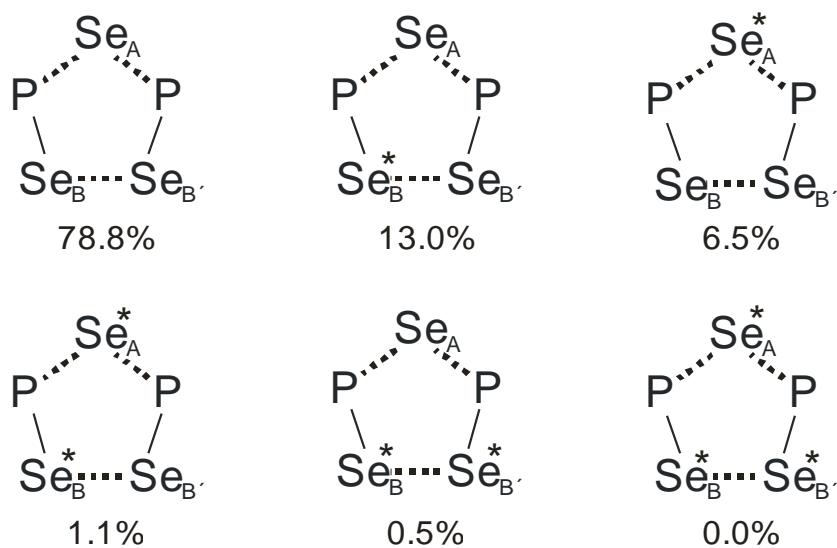


Abb. 19. In der Simulation verwendete Isotopomere von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (**7e**) in der Form des Strukturisomeren **F**. Gezeigt ist das jeweilige Mitteldeck mit Angabe der berechneten Häufigkeit. NMR-aktive ^{77}Se -Atome sind mit (*) gekennzeichnet.

4 Koordinationspolymere gemischter E15/E16-Tripeldeckerkomplexe mit Kupfer(I)-Halogeniden

4.1 Koordinationspolymere von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$

Koordinationspolymere von **7a** konnten bereits im Rahmen der Diplomarbeit durch Umsetzungen mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-Halogeniden synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.^[50] Inzwischen wurde auch die jeweilige Zusammensetzung von $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**), $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (**18**) und $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (**19**) bzw. $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**20**) durch Elementaranalysen bestätigt. Bisher wurde angenommen, dass die Tripeldeckerkomplexe auch in diesen polymeren Verbindungen als Strukturisomer **B** (Schema 2) vorliegen. Die bisher vorgestellten Ergebnisse stehen dieser Annahme nicht entgegen, reichen alleine für eindeutige Zuordnung jedoch nicht aus. Spektroskopische Methoden zur Untersuchung von **17**, **18**, und **19** bzw. **20** in Lösung liefern ebenso kein eindeutiges Ergebnis, da es sich hierbei stets um Bruchstücke der jeweiligen Verbindung handelt, deren Aufbau und Zusammensetzung nicht bekannt sind. Daher wurden ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an den einzelnen Polymeren vorgenommen. Dabei geben Kopplungen von ^{63}Cu bzw. ^{65}Cu , beides Isotope mit Kernspin $I = 3/2$, mit dem ^{31}P -Kern Auskunft über die Besetzung der koordinierten Positionen des Hauptgruppenelementmitteldecks.

Die Verbindung **17** besitzt für diese Zuordnung ideale Voraussetzungen, da hier neben der zweifach koordinierten Monoschwefelbrücke beide PS-Hanteln an jeweils einer Position an Kupfer koordiniert sind. Das resultierende ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal, das durch Simulation mit dem Programmpaket DMFIT als Überlagerung von zwei Multipletts bei $\delta = 55.2$ und 41.3 ppm identifiziert werden konnte (Abb. 21). Die zugehörigen Kopplungskonstanten wurden zu ${}^1\text{J}_{\text{P-Cu}} = 1463$ bzw. 1806 Hz berechnet. Daher kann jetzt dem Tripeldeckermitteldeck eindeutig ein Aufbau analog zu Strukturisomer **D** (Schema 2) zugewiesen werden (Abb. 20). Die neue Verteilung der Hauptgruppenelemente im P_2S_3 -

Mitteldeck erfordert nunmehr auch eine Korrektur der kristallographischen Daten. So enthält die folgende Tabelle 5 die nun aktualisierten metrischen Parameter.

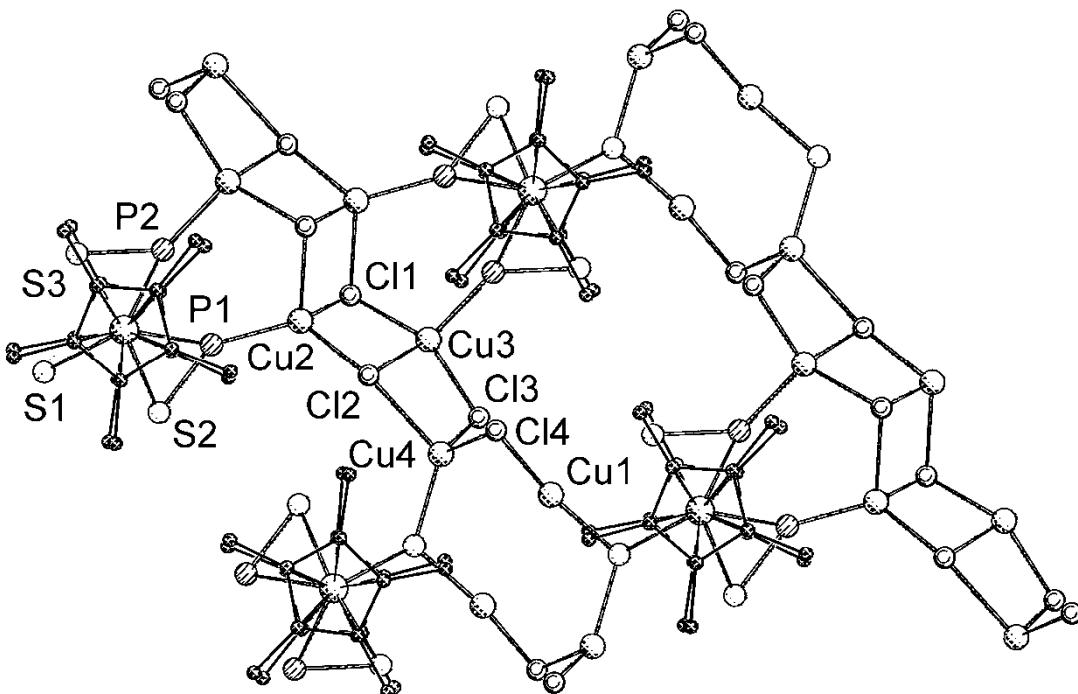


Abb. 20. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**), Positionen von P- und S-Atomen analog zu Isomer **D**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Da bei der Darstellung von **17** nur geringe Ausbeuten erzielt werden können, wurde der restlichen Reaktionslösung das Lösungsmittel entzogen und der Rückstand ebenfalls der ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie unterworfen (Abb. 21a). Das erhaltene Spektrum weist neben dem Eduktsignal bei $\delta = -36.8$ ppm eine weitere Signalgruppe auf, die eine ähnliche chemische Verschiebung wie **17** aufweist, deren Muster allerdings zum jetzigen Zeitpunkt nicht interpretierbar ist. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um mindestens ein weiteres, bisher nicht kristallin erhaltenes Polymer handelt, während **17** vollständig auskristallisiert werden konnte.

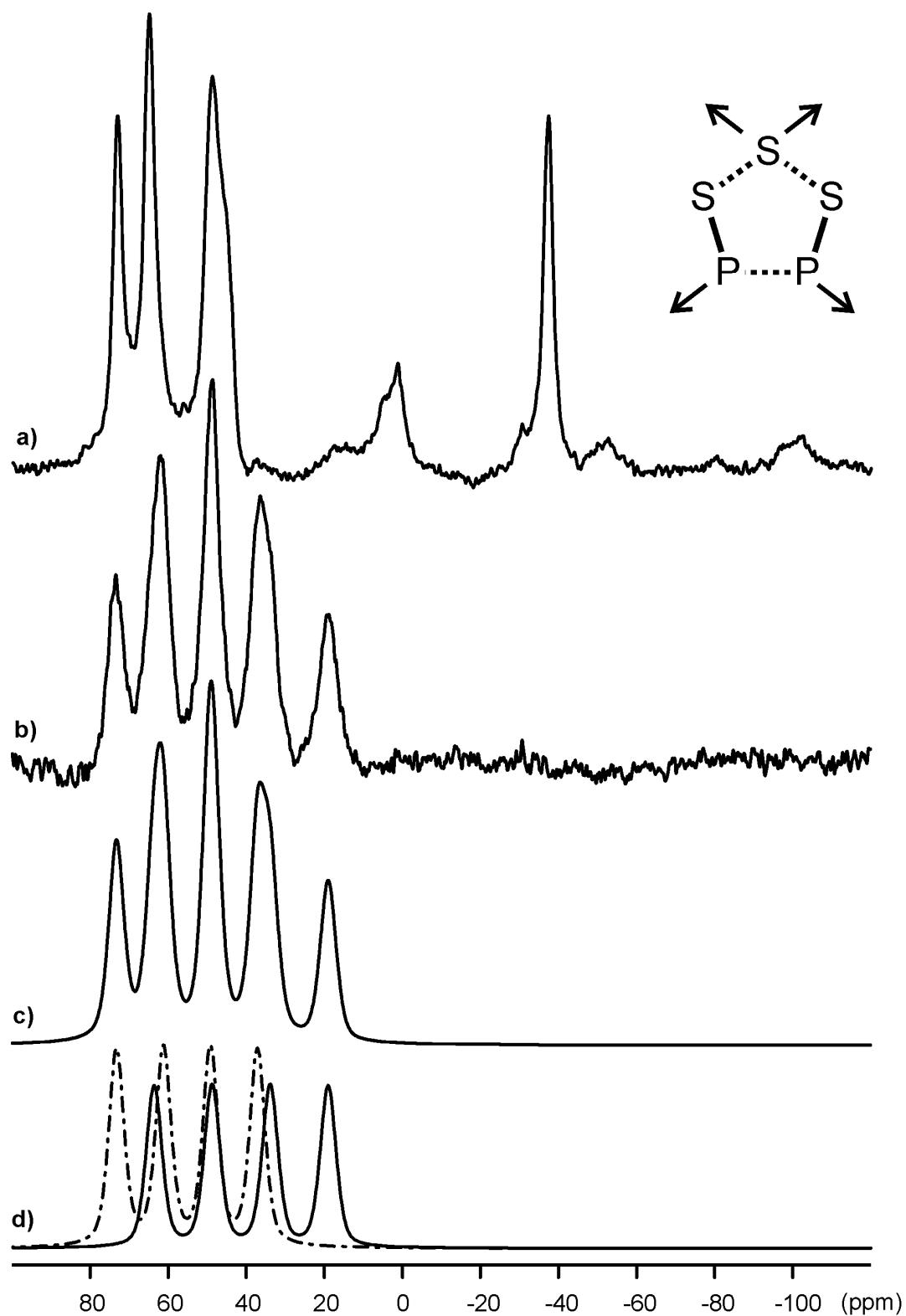


Abb. 21. ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**) und schematische Darstellung der Verknüpfung des Mitteldecks. Dargestellt sind die experimentellen Spektren der Mutterlauge (a) und der kristallinen Verbindung (b) sowie die Simulation der Summe (c) und der Einzelspektren (d). Rotationsfrequenz 25 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Auch Verbindung **18** wurde nach gleichem Muster untersucht. Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein breites Signal, das durch Simulation als Singulett bei $\delta = 50.3$ ppm und Multiplett bei $\delta = 58.9$ ppm mit ${}^1\text{J}_{\text{P-Cu}} = 1450$ Hz bestimmt werden konnte (Abb. 23). Dies gibt auch die entsprechende Bindungssituation in **18** wieder, da hier im Gegensatz zu **17** nur eine PS-Hantel an Kupfer koordiniert ist (Abb. 22).

Tabelle 5. Ausgewählte Abstände (\AA) in $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**).

Mo1-Mo2	2.599(1)	Cu2-P1	2.201(1)
Mo1-S1	2.531(1)	Cu3-Cl1	2.467(1)
Mo1-S2	2.507(1)	Cu3-Cl2	2.413(2)
Mo1-S3	2.493(1)	Cu3-Cl3	2.318(1)
Mo1-P1	2.489(1)	Cu3-P2	2.229(1)
Mo1-P2	2.480(1)	Cu4-S1	2.260(1)
Mo2-S1	2.540(1)	Cu4-Cl2	2.572(1)
Mo2-S2	2.508(1)	Cu4-Cl3	2.342(2)
Mo2-S3	2.496(1)	Cu4-Cl4	2.399(1)
Mo2-P1	2.478(1)	S2-P1	2.057(2)
Mo2-P2	2.492(1)	S3-P2	2.061(2)
Cu1-S1	2.181(1)	P1…P2	2.527(2)
Cu1-Cl4	2.160(1)	S1…S2	2.578(2)
Cu2-Cl1	2.401(1)	S1…S3	2.922(2)
Cu2-Cl2	2.324(1)		

Da diese Position nun eindeutig einem P-Atom zuzuordnen ist, kann unter Berücksichtigung der theoretischen Ergebnisse auch in diesem Fall von einer Anordnung nach Isomer **D** (Schema 2) im Mitteldeck ausgegangen werden (Abb. 22). Die dementsprechend korrigierten Parameter der Kristallstruktur von **18** finden sich in

Tabelle 6. Die analog zum Vorherigen durchgeführte Untersuchung des Reaktionsrückstands weist wiederum geringe Mengen von überschüssigem Edukt auf. Anders als bei **17** kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch weiteres **18** in der Reaktionslösung vorliegt, da im Spektrum der Mutterlauge ein sehr breites Signal eben jenen Bereich der chemischen Verschiebung überstreicht. Auch hier deuten weitere Signale auf bisher nicht isolierte Produkte hin.

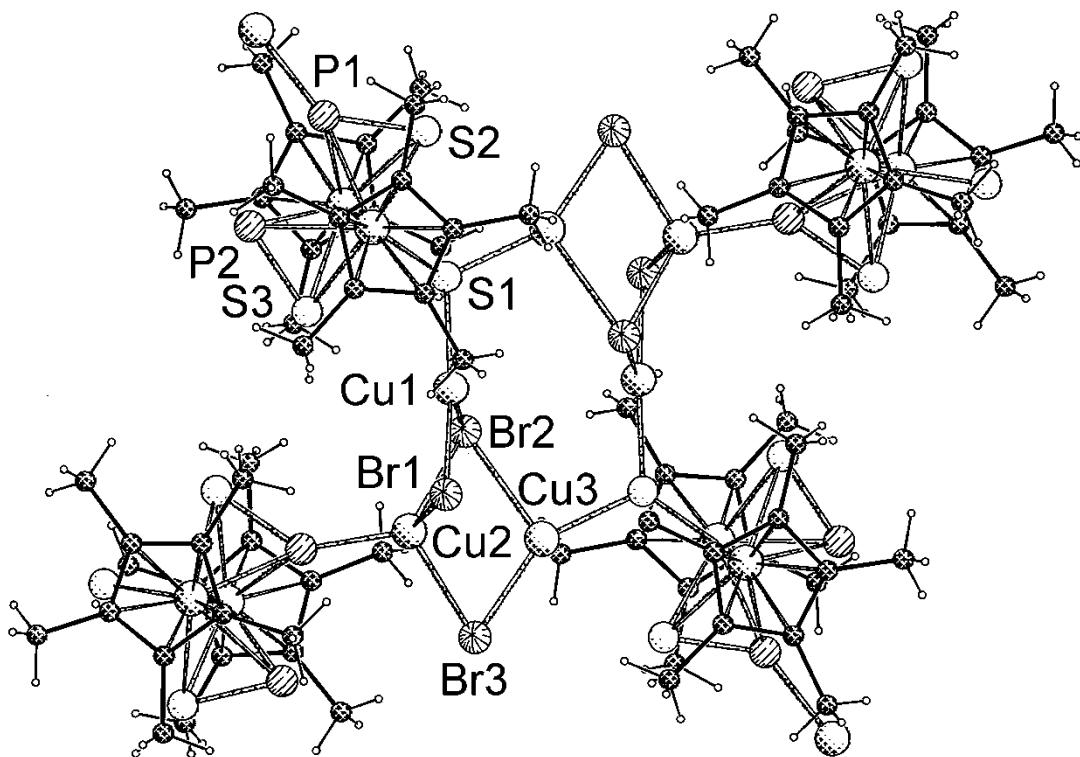


Abb. 22. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (**18**), Positionen von P- und S-Atomen laut Isomer **D**.

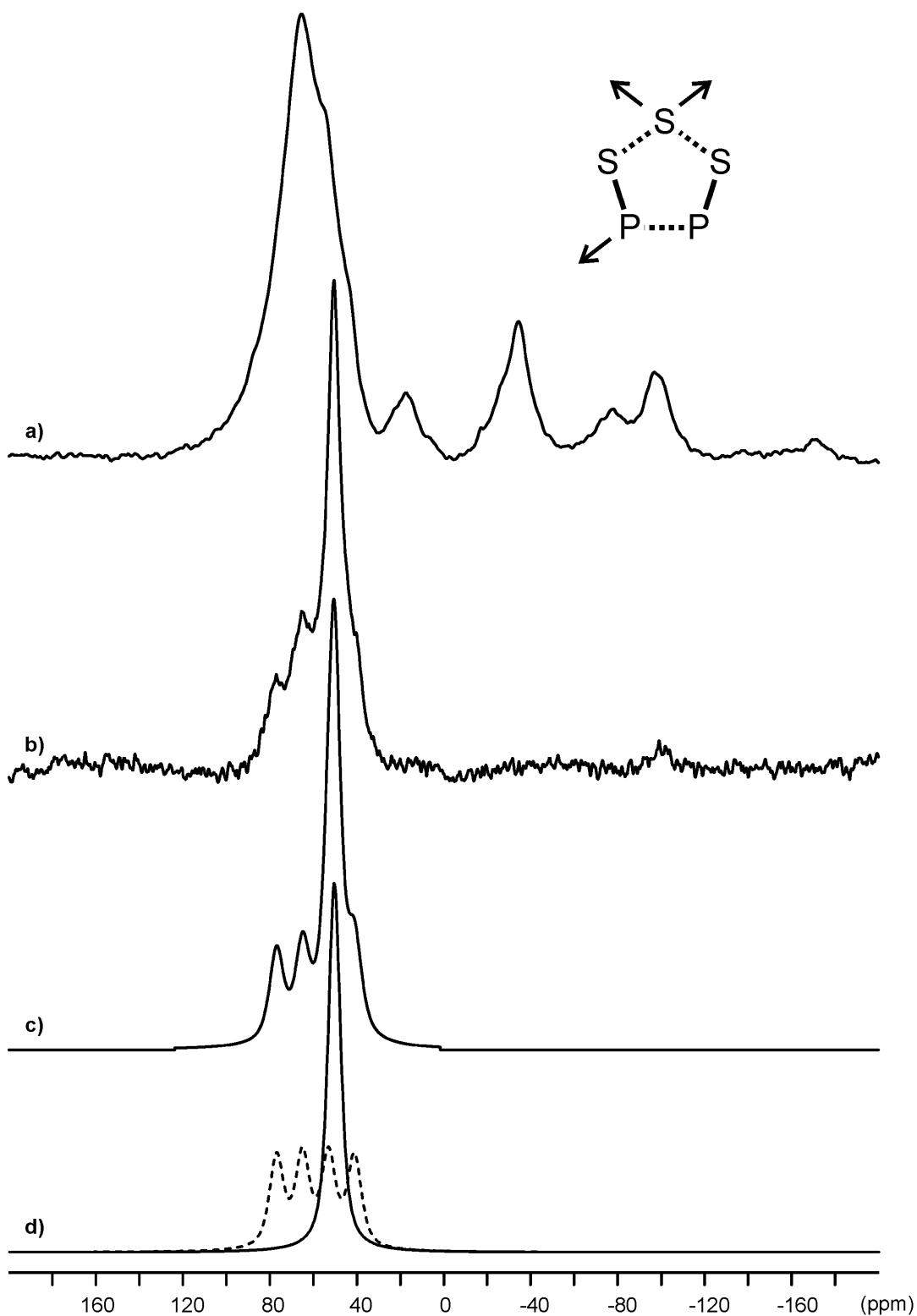
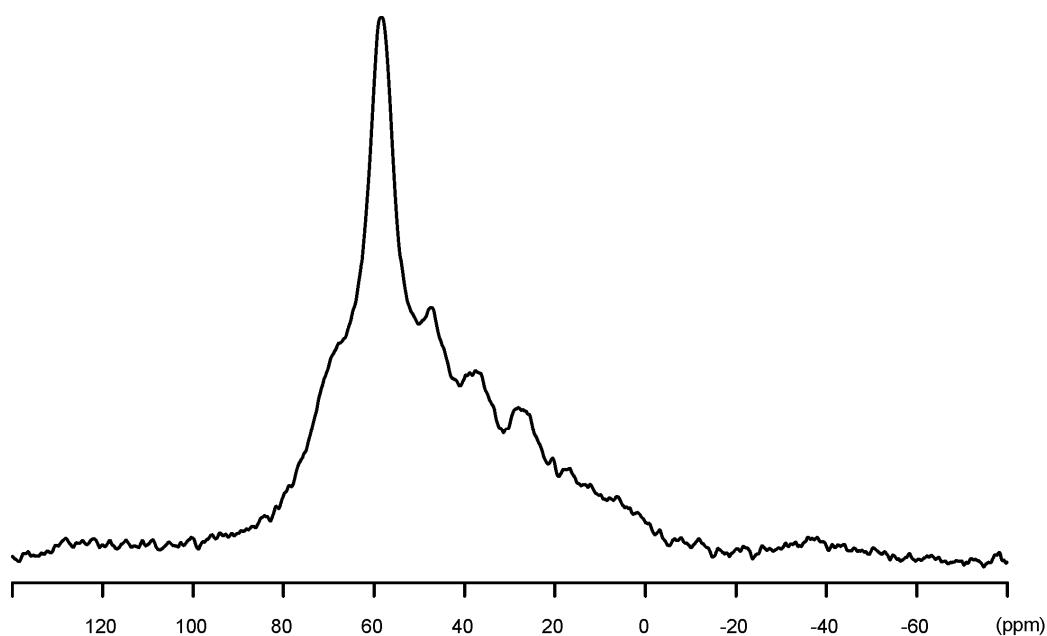


Abb. 23. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (**18**) und schematische Darstellung der Verknüpfung des Mitteldecks. Dargestellt sind die experimentellen Spektren der Mutterlauge (a) und der kristallinen Verbindung (b) sowie die Simulation der Summe (c) und der Einzelspektren (d). Rotationsfrequenz 25 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Tabelle 6. Ausgewählte Abstände (Å) in $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (**18**).

Mo1-Mo2	2.589(1)	Cu3-S1	2.191(2)
Mo1-S1	2.521(1)	S2-P1	2.060(2)
Mo1-S2	2.485(1)	S3-P2	2.060(2)
Mo1-S3	2.470(1)	P1...P2	2.578(2)
Mo1-P1	2.471(1)	S1...S2	2.908(2)
Mo1-P2	2.509(0)	S1...S3	2.852(2)
Mo2-S1	2.527(1)	Br1-Cu1	2.398(1)
Mo2-S2	2.477(1)	Br1-Cu2	2.451(1)
Mo2-S3	2.470(2)	Br2-Cu1	2.518(1)
Mo2-P1	2.470(1)	Br2-Cu2	2.583(1)
Mo2-P2	2.522(1)	Br2-Cu3	2.605(1)
Cu1-S1	2.218(1)	Br3-Cu2	2.517(1)
Cu2-P1	2.221(2)	Br3-Cu3	2.320(1)

**Abb. 24.** Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum eines Gemisches von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (**19**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**20**). Rotationsfrequenz 30 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie der CuI-Verbindung **19** kann nur bedingt zur Zuordnung von Phosphor und Schwefel in den Hanteln genutzt werden (Abb. 25). Dies liegt darin begründet, dass neben der Verbindung **19** die zu **18** isostrukturelle Modifikation $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ **20** (Abb. 26) auskristallisiert. Kristalle von **19** und **20** unterscheiden sich optisch kaum und können auch nicht getrennt werden. Eine Bestimmung der Verhältnisse zueinander auf Basis einer Elementaranalyse scheitert aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung. Das ³¹P-MAS-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Signal (Abb. 24). Eine Simulation mit DMFIT schlägt aufgrund der sich stark überlagernden Signalgruppen von **19** und **20** fehl. Es ist jedoch zu erkennen, dass sowohl Singuletts als auch Multipletts, die durch Kopplung mit Kupfer hervorgerufen werden, vorhanden sind. Interpretiert man die Kombination von Singulett und Multiplett ebenso wie bei **17** und **18**, erhält man auch hier eine Positionierung der Phosphoratome entsprechend Strukturisomer **D**. Die der korrigierten Bindungssituation angepassten Atomabstände können Tabelle 7 entnommen werden.

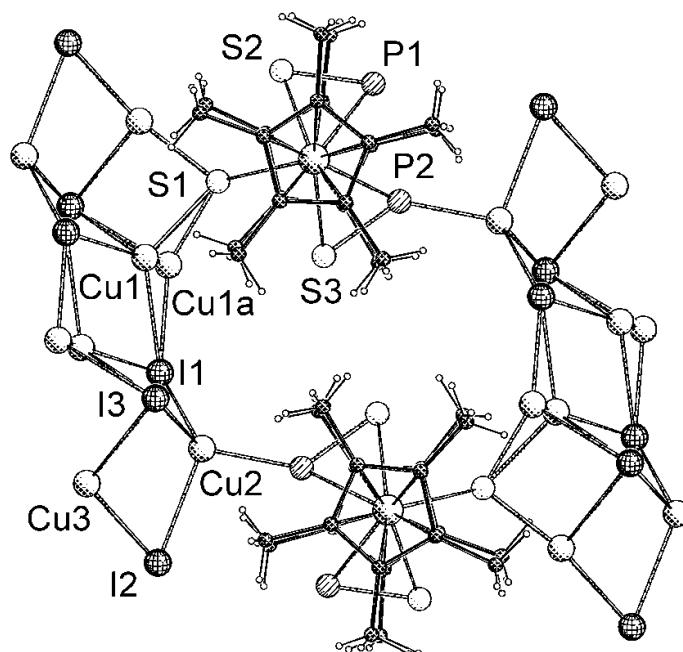


Abb. 25. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (**19**), Positionen von P- und S-Atomen laut Isomer **D**. Cu1 und Cu1a sind im Verhältnis 78:22 fehlgeordnet.

Tabelle 7. Ausgewählte Abstände (\AA) in $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (**19**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**20**).

	19		20
Mo1-Mo2	2.591(2)	Mo1-Mo2	2.591(1)
Mo1-S1	2.538(2)	Mo1-S1	2.526(2)
Mo1-S2	2.466(3)	Mo1-S2	2.476(2)
Mo1-S3	2.503(3)	Mo1-S3	2.469(2)
Mo1-P1	2.502(3)	Mo1-P1	2.474(2)
Mo1-P2	2.490(3)	Mo1-P2	2.513(2)
Mo2-S1	2.545(3)	Mo2-S1	2.536(2)
Mo2-S2	2.460(3)	Mo2-S2	2.475(2)
Mo2-S3	2.510(3)	Mo2-S3	2.469(2)
Mo2-P1	2.507(3)	Mo2-P1	2.480(2)
Mo2-P2	2.489(2)	Mo2-P2	2.519(2)
Cu1-S1	2.179(4)	S2-P1	2.064(3)
Cu2-P2	2.267(3)	S3-P2	2.049(3)
Cu3-S1	2.195(3)	Cu1-P1	2.296(2)
S2-P1	2.062(4)	Cu2-S1#	2.225(2)
S3-P2	2.070(3)	Cu3-S1#1	2.258(2)
P1…P2	2.673(2)	I1-Cu1	2.697(1)
S1…S2	2.843(4)	I1-Cu2	2.483(1)
S1…S3	2.873(4)	I2-Cu1	2.742(1)
I1-Cu1	2.635(3)	I2-Cu2	2.704(1)
I1-Cu2	2.683(2)	I2-Cu3	2.713(1)
I1-Cu1#	2.847(6)	I3-Cu1	2.655(1)
I2-Cu2	2.719(2)	I3-Cu3	2.578(1)
I3-Cu2	2.665(2)		
I3-Cu3	2.961(2)		
I3-Cu1#	2.756(5)		

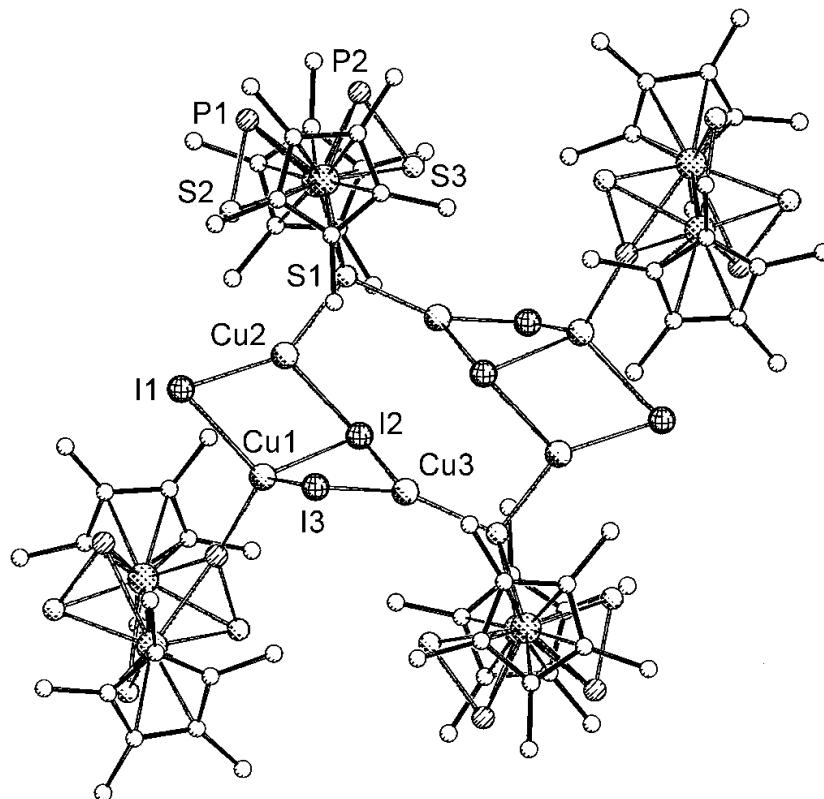


Abb. 26. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (20), Positionen von P- und S-Atomen laut Isomer **D**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

4.2 Koordinationspolymere von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$

Wie bereits in Abschnitt 3 anhand des veränderten Reaktionsverlaufs der Addition von $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmenten gezeigt werden konnte, hat der Substitutionsgrad des Cp-Liganden erheblichen Einfluss auf das Koordinationsverhalten des gemischten Hauptgruppenelementmitteldecks. Daher wurde in orientierenden Experimenten eine Umsetzung von **7c** mit Kupfer(I)-Halogeniden im Überschichtungsverfahren erprobt. Aufgrund der geringen Ausbeuten bei der Eduktsynthese sind die Untersuchungen hierzu allerdings noch nicht abgeschlossen.

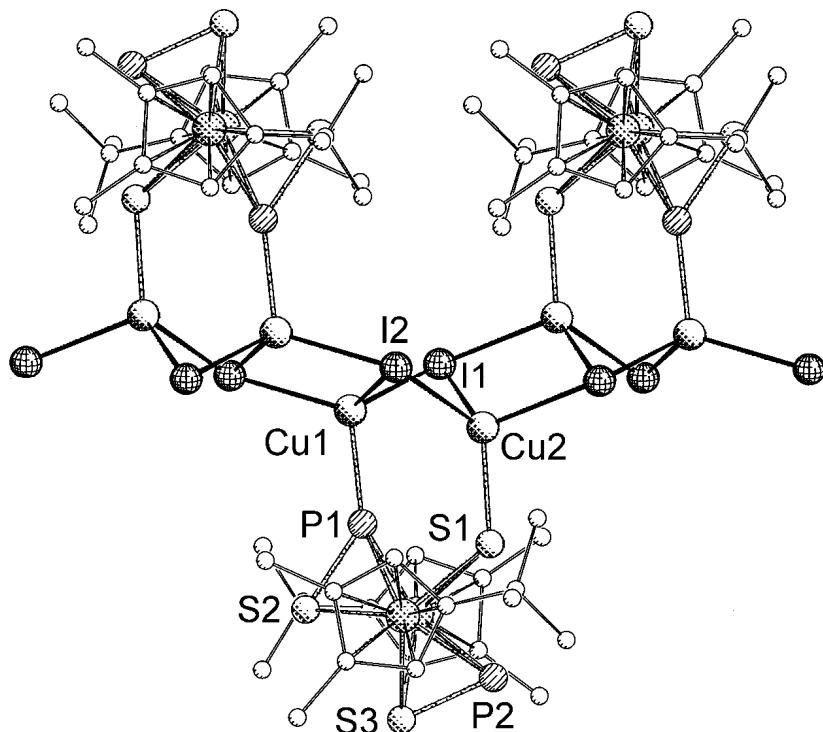


Abb. 27. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**21**). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Sowohl bei der Reaktion mit CuCl als auch mit CuBr und CuI tritt während der Durchmischung der beiden Reaktionslösungen eine deutliche Farbveränderung auf. Daher kann in allen drei Fällen vom Stattfinden einer Reaktion des Kupfer(I)-Halogenids mit **7c** ausgegangen werden. Allerdings konnten bisher lediglich von $[\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**21**) Kristalle erhalten werden, deren Zusam-

setzung durch Elementaranalyse bestätigt wurde. Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 28) zeigt ein Singulett bei $\delta = -40$ ppm. Die Deutung des restlichen Spektrums als ein durch eine Kupferkopplung hervorgerufenes Multiplett ist auszuschließen, was aufgrund der Halbwertsbreite des Signals jedoch nicht gegen eine Koordination von Kupfer an Phosphor spricht. Da eine Verunreinigung anhand der Elementaranalyse ausgeschlossen werden kann, ist das Spektrum nicht weiter interpretierbar.

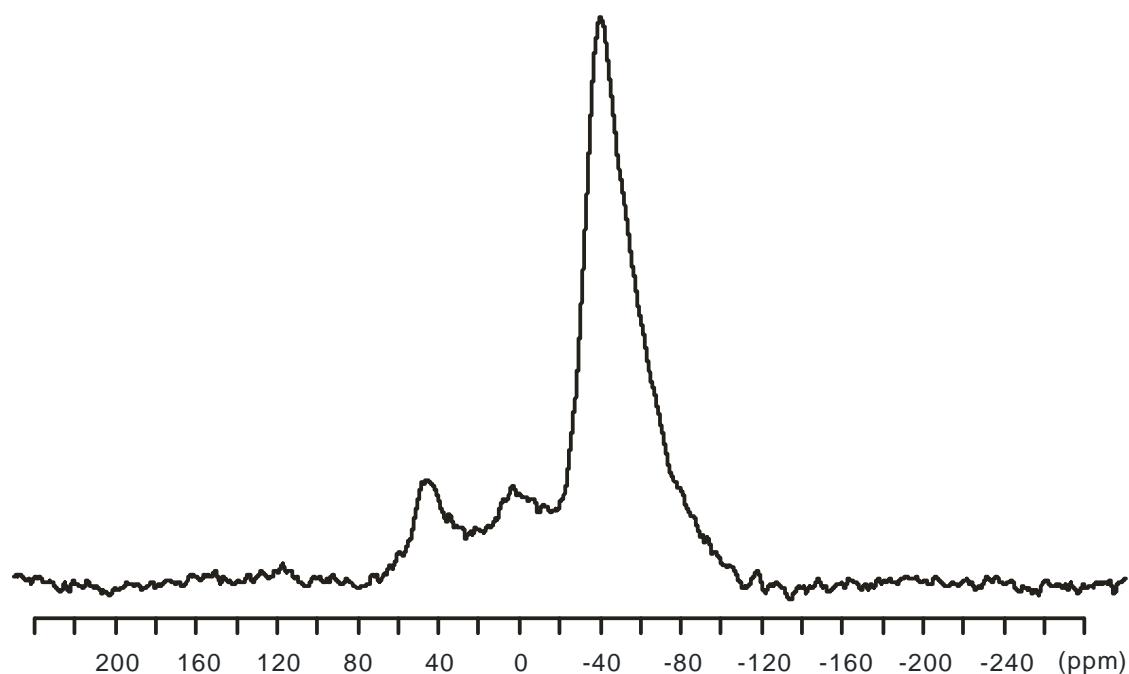


Abb. 28. Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot (\text{CuI})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**21**). Rotationsfrequenz 30 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Verbindung **21** liegt als eindimensionales Polymer mit beinahe ekliptischen Cp° -Ringen vor (Abb. 27). Die jeweiligen *t*-Bu-Gruppen der Ringe schließen dabei einen Winkel von 164° ein. Das P_2S_3 -Mitteldeck befindet sich ebenfalls in einer nahezu ekliptischen Position zu den Cp° -Ringen. Die Abstände der Atome im Mitteldeck entsprechen in etwa denen der Polymere **17 – 20** mit Cp^* -Liganden. Die Anordnung der Atome wird anhand des Strukturisomeren **B** vorgenommen. Ein Indiz für diese Anordnung ist die Tatsache, dass in den bisher dargestellten Ver-

bindungen noch keine Koordination an einem Schwefelatom einer PS-Hantel beobachtet werden konnte.

Neben der unterschiedlichen Anordnung der Hauptgruppenelemente weist **21** auch einen neuen Koordinationsmodus auf. Während S- und P-Koordination in den zuvor beschriebenen Polymeren stets an verschiedenen Kupfer-Halogenid-Vierringen auftreten, sind nun Monoschwefelbrücke und der Phosphor einer PS-Hantel an denselben Ring gebunden. Der so an das Mitteldeck koordinierte Cu₂I₂-Vierring weist dadurch eine Faltung von 54° auf. Durch Verknüpfung der Cu₂I₂-Vierringe mit denen der nächsten asymmetrischen Einheiten entsteht ein ununterbrochenes, „schaukelndes“ Kupferiodidband aus abwechselnd planaren und gewinkelten Cu₂I₂-Vierringen. Die so aufgebauten Bänder ordnen sich nebeneinander zu parallelen Ebenen an, die in *a*-Richtung verlaufen (Abb. 29). Dabei sind die Mo-Mo-Achsen der Tripeldeckerbausteine um 67.8° gegen die Ebene geneigt.

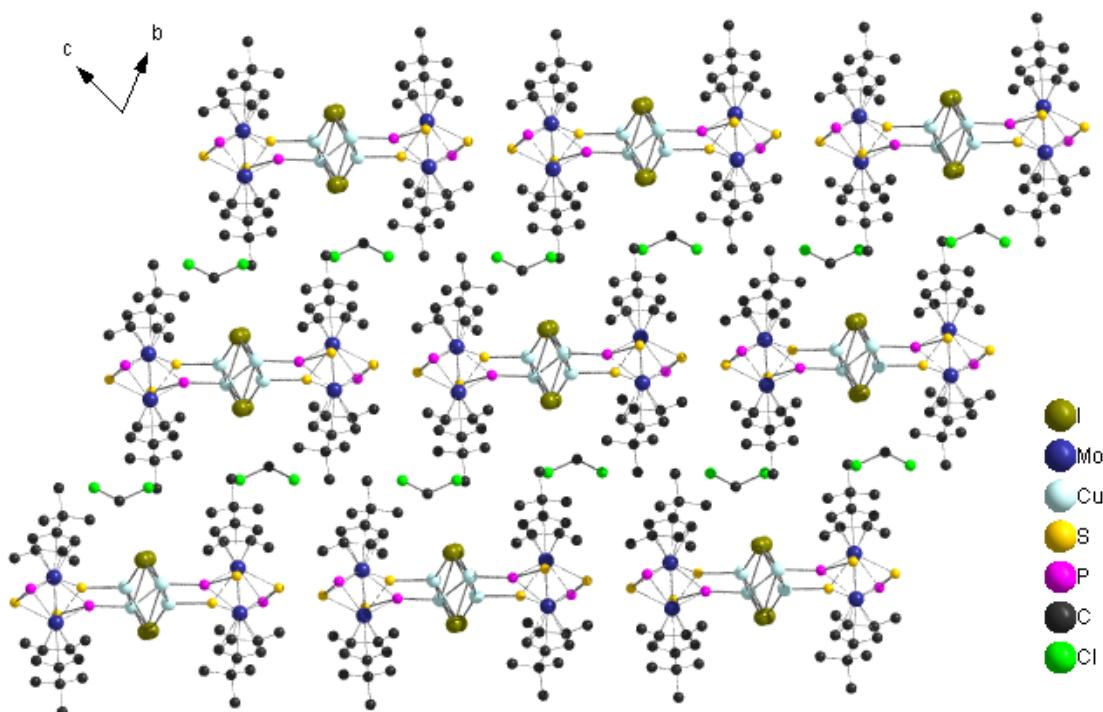


Abb. 29. Kristallstruktur von [Cp°₂Mo₂P₂S₃(CuI)₂·(CH₂Cl₂)]_n (**21**). Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 8. Ausgewählte Abstände (Å) in $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**21**).

Mo1-Mo2	2.5888(2)	Cu1-P1	2.282(5)
Mo1-S1	2.508(4)	Cu2-S1	2.322(5)
Mo1-S2	2.479(5)	S2-P1	2.053(6)
Mo1-S3	2.483(3)	S3-P2	2.041(7)
Mo1-P1	2.415(5)	I1-Cu1	2.739(3)
Mo1-P2	2.478(5)	I1-Cu2	2.654(3)
Mo2-S1	2.516(5)	I1-Cu2#	2.657(3)
Mo2-S2	2.457(4)	I2-Cu1	2.670(3)
Mo2-S3	2.481(4)	I2-Cu2	2.938(3)
Mo2-P1	2.420(5)	I2-Cu1#	2.607(3)
Mo2-P2	2.473(5)		

4.3 Koordinationspolymere von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$

4.3.1 Umsetzung mit CuCl und CuBr

Obwohl von der Phosphor-Selen-Verbindung **7e** bisher keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, und auch erste Umsetzungsversuche mit Wolfamcarbonyl-fragmenten keine brauchbaren Ergebnisse lieferten, wurde **7e** im Überschichtungsverfahren mit Kupfer(I)-Halogeniden umgesetzt. Zudem eröffnen die so erzeugten Koordinationspolymere einen zusätzlichen Blickwinkel auf die bisher beobachteten Koordinationsmodi der E_2X_3 -Tripeldeckerverbindungen.

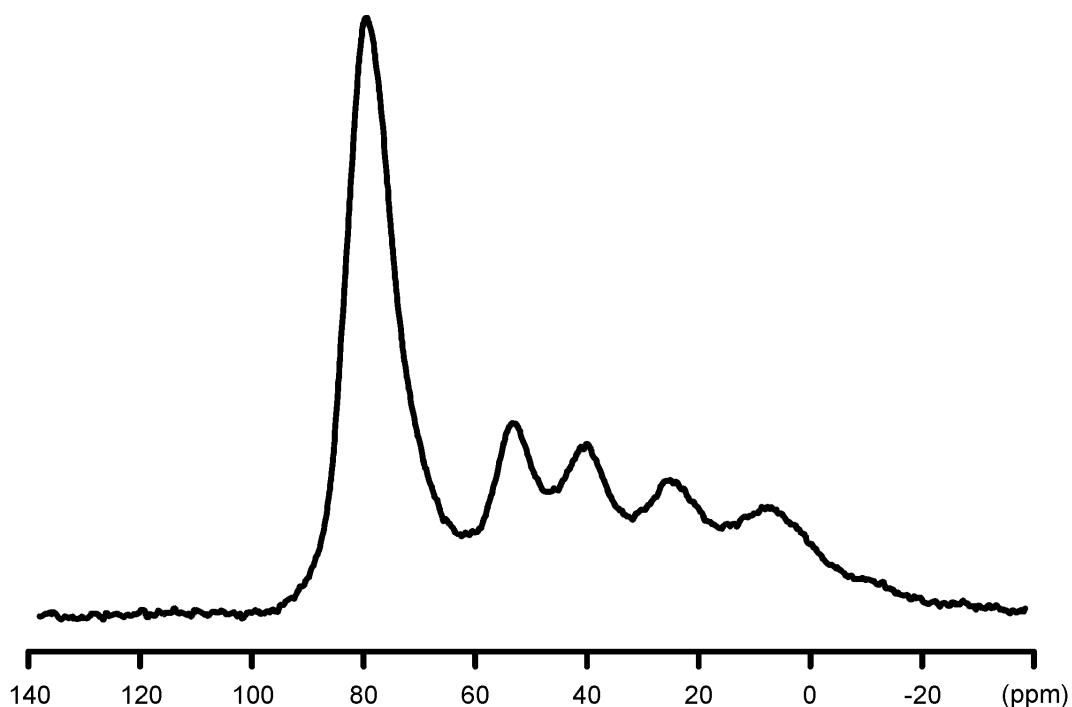


Abb. 30. Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**). Rotationsfrequenz 30 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Bei der Umsetzung von **7e** mit CuCl und CuBr bilden sich die isostrukturellen dimeren Verbindungen $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2$ **22** bzw. $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ **23** jeweils als rote Prismen, die in gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Während **23** in sehr guten Ausbeuten (73 %) erhalten werden konnte, konnten von **22** nur wenige Kristalle isoliert werden. Die für Verbindung **23** durchgeführte Elementaranalyse bestätigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Zusammensetzung.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **23** (Abb. 31) zeigt ein Singulett bei $\delta = 78.8$ ppm sowie ein Multiplett bei 31.3 ppm mit ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{Cu}} = 1833$ Hz.

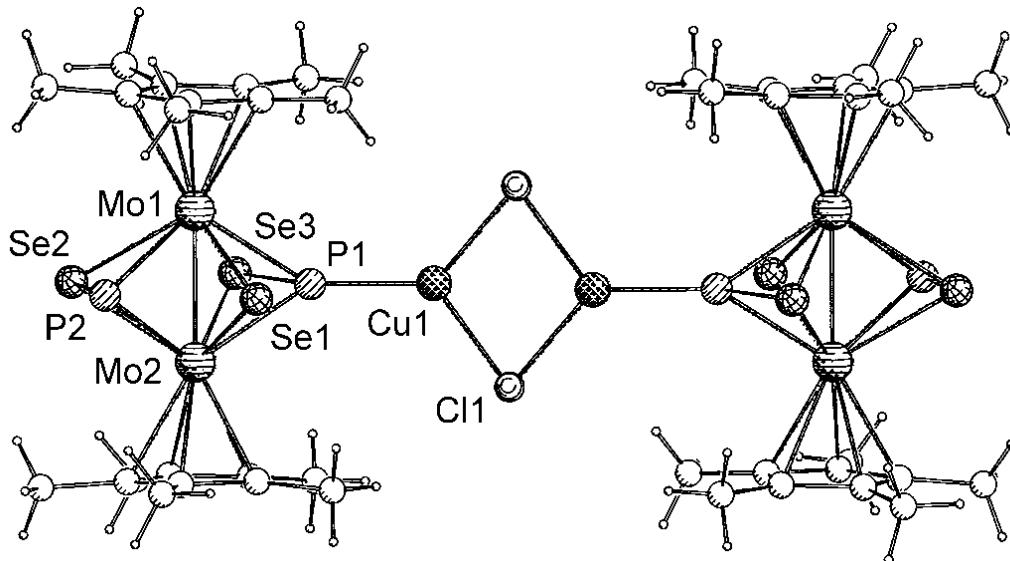


Abb. 31. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2$ (**22**).

Die Kristallstrukturen von **22** (Abb. 31) und **23** (Abb. 32) zeigen je zwei Tripeldeckerbausteine mit parallel zueinander ausgerichteten Mo-Mo-Achsen in einer dimeren Einheit. Die Cp^* -Ringe jedes Tripeldeckers weisen zueinander stets periplanare, zum Mitteldeck antiperiplanare Konformation auf. Die Verteilung der Hauptgruppenelemente im Mitteldeck folgt aus dem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum sowie den Ergebnissen der DFT-Rechnungen an **7e** (siehe Abschnitt 3.2). Sie entspricht dem energetisch günstigeren Strukturisomer **F**. Die Abstände der Atompositionen (Tabelle 9) sind mit denen in den bisher gefundenen Polymeren vergleichbar. Die beiden Tripeldeckerkomplexe sind jeweils über ein P-Atom an einen Cu_2Cl_2 bzw. Cu_2Br_2 -Vierring verknüpft. Der Kupferhalogenid-Vierring und die Ebene der beteiligten Mitteldecks schließen zusammen einen Winkel von 76° ein.

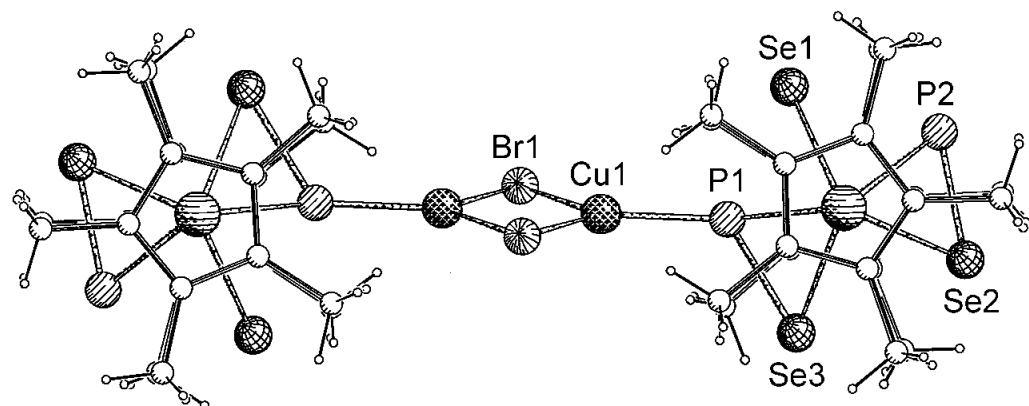


Abb. 32. Molekülstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**).

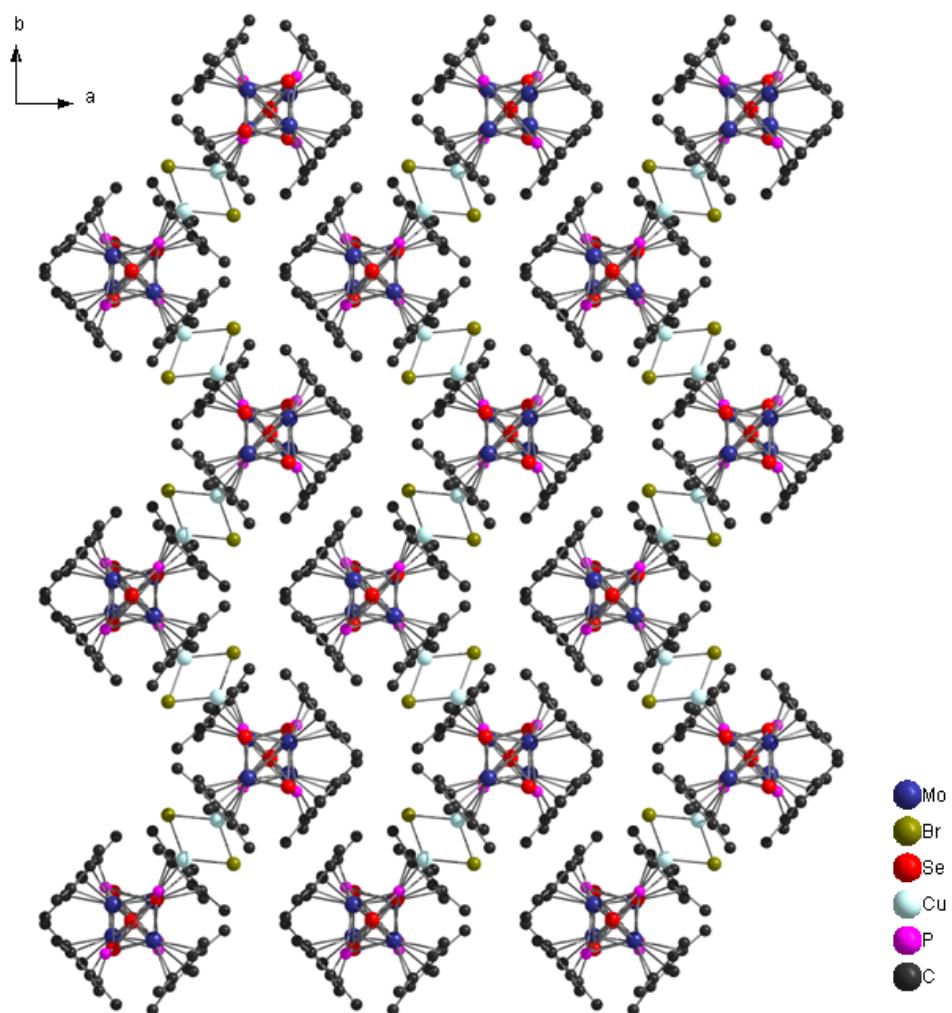


Abb. 33 Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**), Blickrichtung entlang der *c*-Achse.

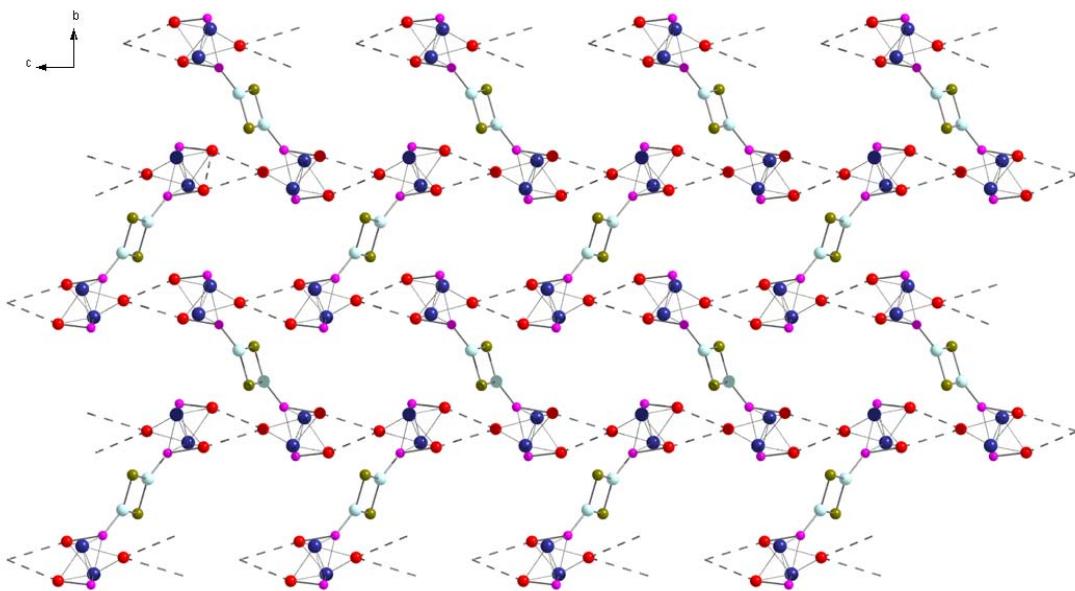


Abb. 34. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**), Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Se-Se-Wechselwirkungen sind als unterbrochene Linien dargestellt.

Die einzelnen dimeren Einheiten ordnen sich im Versatz zu einer im Winkel von 81° gefalteten Schicht an (Abb. 33), wobei jeweils die Monoselenbrücke im Abstand von durchschnittlich 3.79 \AA zwischen den beiden Hantel-Se-Atomen des benachbarten Tripeldeckerkomplexes liegt (Abb. 34). Da somit die Se-Se-Abstände kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.2 \AA sind, ist von schwachen Wechselwirkungen zwischen den dimeren Einheiten auszugehen. Vor diesem Hintergrund scheint es durchaus gerechtfertigt, von einem zweidimensionalen Polymer zu sprechen, zumal sich dadurch die beobachtete Unlöslichkeit von **22** und **23** erklären ließe. Die einzelnen Ebenen befinden sich in einem Abstand von 12 \AA zueinander.

Tabelle 9. Ausgewählte Abstände (\AA) in $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2$ (**22**) und $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**).

	22		23
Mo1-Mo2	2.610(1)	Mo1-Mo2	2.612(1)
Mo1-Se1	2.616(1)	Mo1-Se1	2.619(1)
Mo1-Se2	2.614(1)	Mo1-Se2	2.610(1)
Mo1-Se3	2.635(1)	Mo1-Se3	2.635(1)
Mo1-P1	2.392(1)	Mo1-P1	2.402(1)
Mo1-P2	2.464(1)	Mo1-P2	2.466(1)
Mo2-Se1	2.615(1)	Mo2-Se1	2.618(1)
Mo2-Se2	2.619(1)	Mo2-Se2	2.617(1)
Mo2-Se3	2.634(1)	Mo2-Se3	2.638(1)
Mo2-P1	2.399(1)	Mo2-P1	2.407(1)
Mo2-P2	2.461(1)	Mo2-P2	2.459(1)
Se1 \cdots P1	2.505(1)	Se1 \cdots P1	2.499(1)
Se2-P2	2.232(1)	Se2-P2	2.230(1)
Se3-P1	2.267(1)	Se3-P1	2.273(1)
Cu1-P1	2.137(1)	Cu1-P1	2.176(1)
Cu1-Cl1	2.282(1)	Br1-Cu1	2.405(1)
Cu1-Cl1#	2.285(1)	Br1-Cu1#	2.404(1)
Cu1-Cu1#	2.733(1)	Cu1-Cu1#	2.736(1)

4.3.2 Umsetzung mit CuI

Während **22** und **23** als einheitliche Produkte erhalten wurden, treten bei der Umsetzung von **7c** mit CuI zwei konstitutionsisomere Produkte mit der gemeinsamen Summenformel $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ auf. So konnten die Verbindung **24** als leuchtend rote Plättchen und **25** als dunkle Prismen aus derselben Reaktionslösung kristallisiert werden. Eine entscheidende Rolle für die Produktverteilung scheint die Temperatur zu spielen, bei der die Diffusion stattfindet. So erhält man bei -20 °C einen deutlich erhöhten Anteil an **24**. Eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

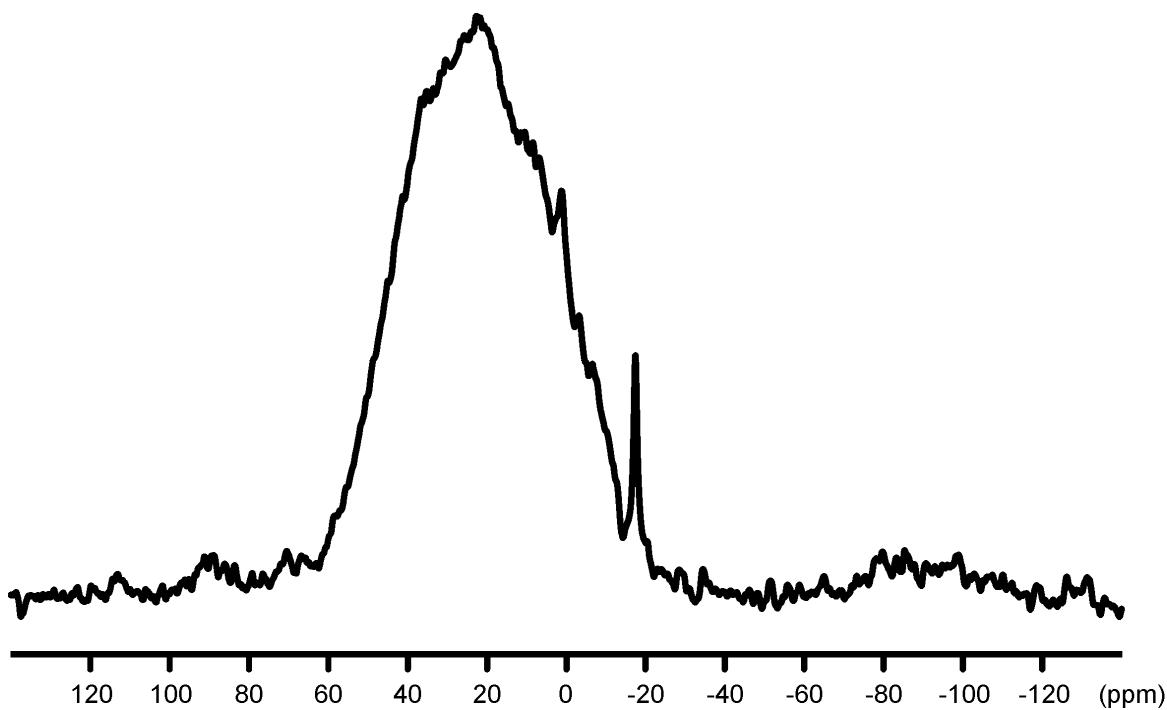


Abb. 35. Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3-(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24/25**). Rotationsfrequenz 30 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Da eine vollständige Separation der beiden Produkte nicht erreicht werden konnte, ist das gemessene ^{31}P -NMR-MAS-Spektrum (Abb. 35) auch als eine Überlagerung der Einzelspektren der beiden Verbindungen anzusehen, was eine gezielte Simulation verhindert. Auch die Elementaranalyse kann aufgrund der identischen Sum-

menformel nicht zur Bestimmung des Produktverhältnisses herangezogen werden, bestätigt jedoch die durch Röntgenbeugung gefundene Zusammensetzung für die Summe der beide Verbindungen.

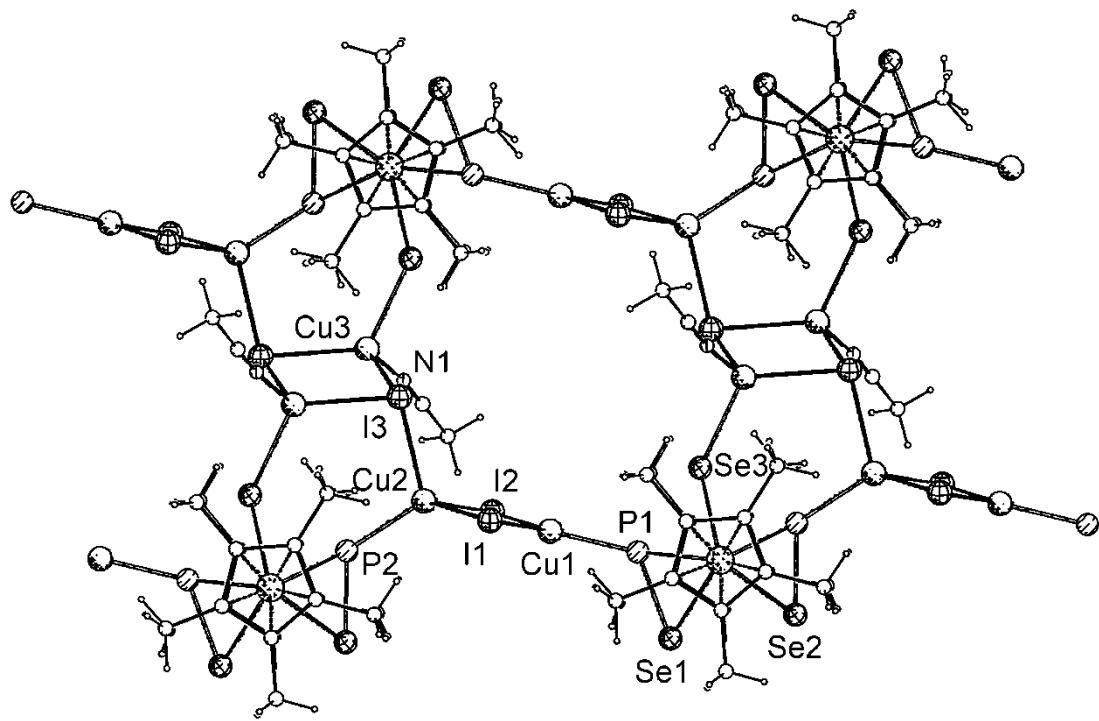


Abb. 36. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3\text{-(CuI)}_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24**).

Verbindung **24** bildet im Festkörper eine Bandstruktur aus. Verknüpfendes Element ist eine Kette aus drei Cu_2I_2 -Vierringen, in der der mittlere Ring gegenüber den beiden äußeren um 32° gekippt ist (Abb. 36). Eine analoge Verknüpfung wurde bereits in $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Sb}_2\}_2(\text{CuI})_2]_n$ beobachtet.^[59] Hervorzuheben ist hierbei allerdings, dass die Cu-Atome in **24** an den Enden der Kette trigonal-planare Koordination aufweisen. Im Kontrast dazu bilden die mittleren Cu-Atome eine tetragonale Koordination aus, indem sie die freien Koordinationsstellen durch Acetonitril sättigen.

Das Hauptgruppenelementmitteldeck der beteiligten **7c**-Einheiten liegt in der energetisch stabileren und bereits in **22** und **23** beobachteten Form des Strukturisomeren **F** vor. Vergleichbar zum Koordinationsmodus in der Struktur von **21** (Mono-

schwefelbrücke und Phosphor der PS-Hantel) ist auch hier die Koordination des Brückenselens zur gleichen Seite des Tripeldeckerkomplexes gerichtet. Zusätzlich koordiniert das zweite Phosphoratom an das trigonal-planare Cu-Atom der Kupferiodidkette.

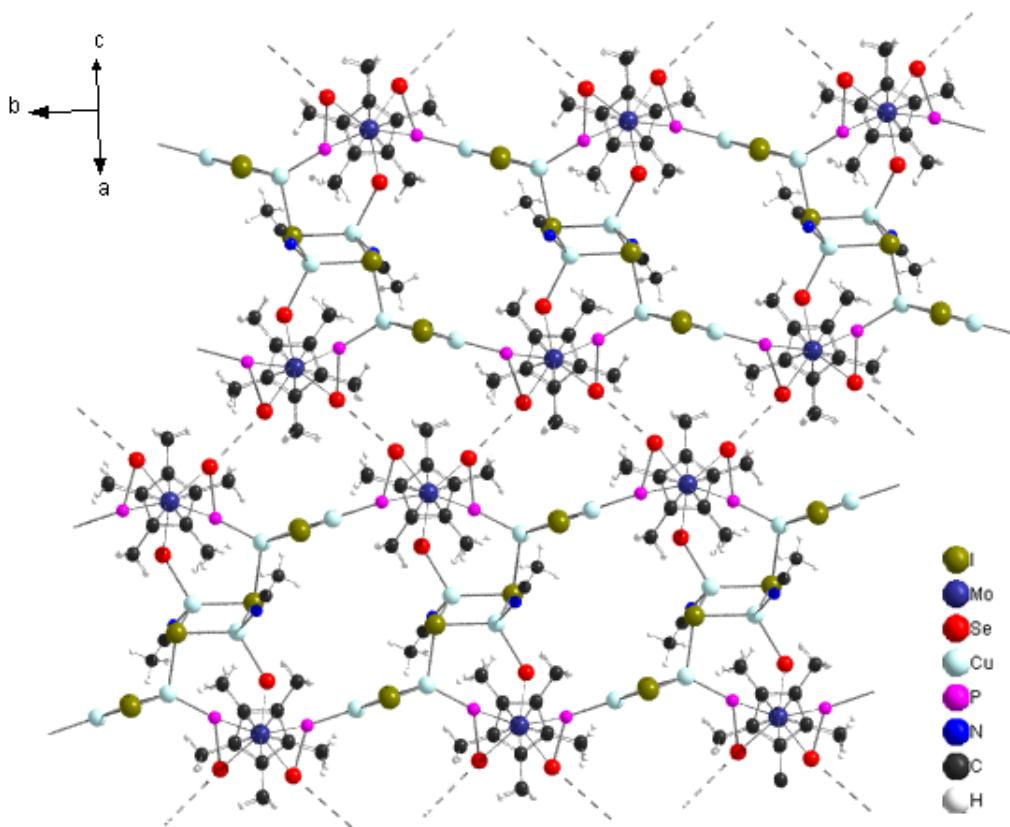


Abb. 37. Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24**). Se-Se-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Bändern sind als unterbrochene Linien dargestellt.

Die auf diese Weise gebildeten Bänder spannen über schwache Se-Se-Wechselwirkungen gestufte Schichten auf (Abb. 37, 38). Dabei beträgt der Abstand zwischen den Hantel-Se-Atomen benachbarter Bänder 3.67 Å, was deutlich geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ist. Somit kann man auch hier wie bei **22** und **23** von der Ausbildung eines zweidimensionalen Polymers sprechen. Bezieht man die schwachen Se···Se-Wechselwirkungen mit ein, liegt in Verbindung **24** das erste Beispiel eines an allen fünf Positionen verknüpften E15/E16-Tripeldecker-Mitteldecks vor.

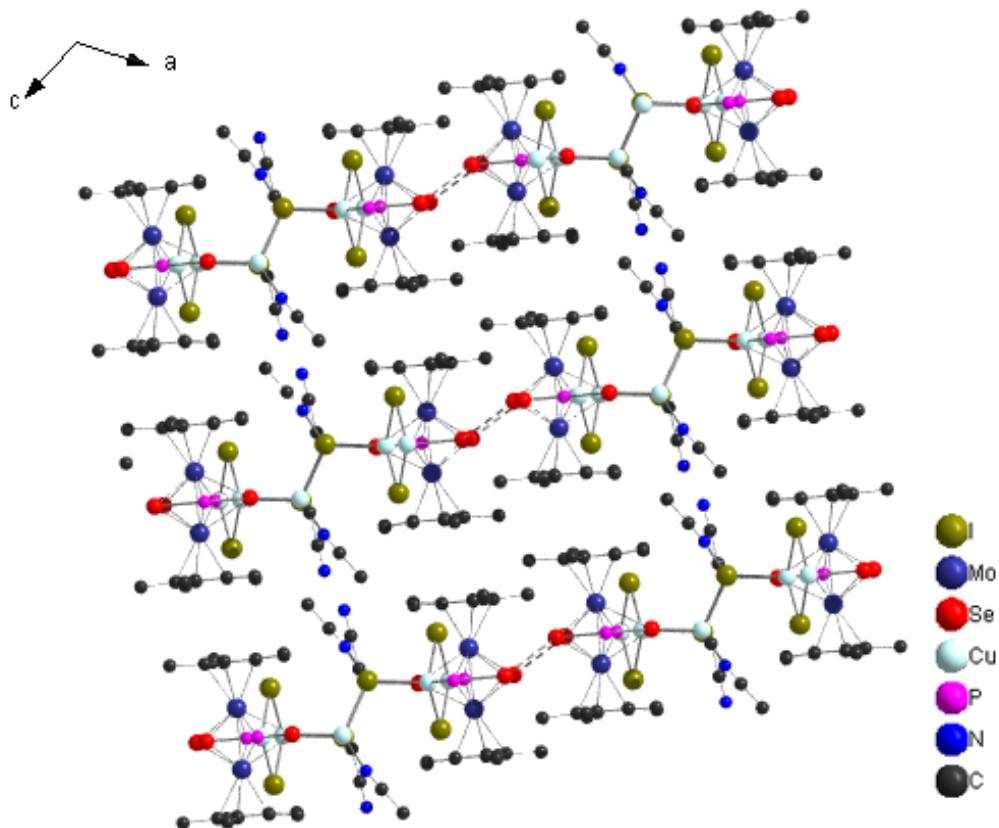


Abb. 38. Kristallstruktur von $[Cp^*_2Mo_2P_2Se_3(CuI)_3(CH_3CN)]_n$ (**24**). Blickrichtung entlang der b -Achse. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Während die Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente an **24** mit Standardmethoden durchgeführt werden konnte, zeigt **25** inkommensurables Verhalten. Zur Lösung der modulierten Kristallstruktur wurden daher Proben kristallinen Materials zu Dr. Michal Dusek an das Department of Structure Analysis am Institute of Physics der Academy of Sciences of the Czech Republic versandt. Da die Strukturlösung vor Abschluss dieser Arbeit jedoch nicht vollständig beendet werden konnte, sei an dieser Stelle die derzeitige Ergebnislage beschrieben, wobei auf eine Angabe der Atomabstände verzichtet wird. Dieses Vorgehen ist durch die Tatsache gerechtfertigt, dass sich die Modulation der Struktur allein auf den enthaltenen $(CuI)_6$ -Cluster beschränkt.

Tabelle 10. Ausgewählte Abstände (Å) in $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24**).

Mo1-Mo2	2.610(1)	Se3-Cu3#	2.477(1)
Mo1-Se1	2.615(1)	Cu1-P1	2.221 (2)
Mo1-Se2	2.618(1)	Cu2-P2	2.251(2)
Mo1-Se3	2.646(1)	Cu3-N1	1.991(6)
Mo1-P1	2.432(1)	I1-Cu1	2.544(1)
Mo1-P2	2.458(1)	I1-Cu2	2.679(1)
Mo2-Se1	2.623(1)	I2-Cu1	2.550(1)
Mo2-Se2	2.623(1)	I2-Cu2	2.662(1)
Mo2-Se3	2.640(1)	I3-Cu2	2.628(1)
Mo2-P1	2.428(1)	I3-Cu3	2.665(1)
Mo2-P2#	2.455(2)	I3-Cu3#	2.623(1)
Se1-P1	2.243(2)	Cu1···Cu2	3.201(1)
Se2-P2#	2.214(2)	Cu3···Cu3#	3.128(1)
Se3-P1	2.559(2)		

Die angesprochene $(\text{CuI})_6$ -Einheit lässt sich als zwei flächenverknüpfte Kupferiodidwürfel beschreiben, wobei jeweils eine Kante geöffnet und die freie Koordinationsstelle durch Acetonitril gesättigt ist. Die internen Abstände variieren dabei von Cluster zu Cluster. An die vier endständigen Cu-Atome koordiniert jeweils ein Tripeldeckerkomplex über ein P-Atom, wobei das Hauptgruppenelementmitteldeck wie in Strukturisomer **F** vorliegt. Durch Koordination beider P-Atome bilden sich in Richtung der *b*-Achse Bänder aus (Abb. 39).

Zwar lassen sich im derzeitigen Stadium der Strukturlösung keine exakten Atomabstände bestimmen, doch lassen sich die Se-Se-Abstände in einem Bereich von 3.6 bis 3.8 Å hinreichend genau abschätzen. Wie in **24** liegen somit zwischen den einzelnen parallel verlaufenden Bändern schwache Se-Se-Wechselwirkungen vor,

was zu einer Ausbildung eines zweidimensionalen Polymers führt. Zusätzlich tritt in **25** auch eine Se-Se-Wechselwirkung zwischen sich gegenüberliegenden Monoselenbrücken auf (Abb. 39).

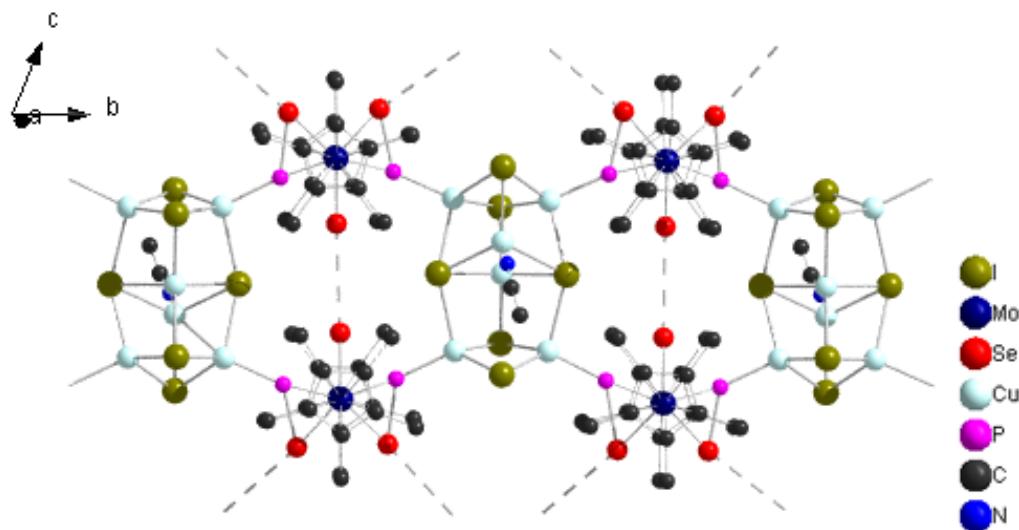


Abb. 39. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**25**). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Se-Se-Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

4.4 $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$, ein neuartiges Koordinationspolymer mit dem $\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ -Baustein

In den bisher vorgestellten Koordinationspolymeren konkurrieren stets zwei PS-Hanteln mit einer Monoschwefel- bzw. Monoselenbrücke. Durch einen teilweisen Austausch der Liganden im Hauptgruppenelementmitteldeck unter Beibehaltung der Fünfringgeometrie lassen sich nun Vergleichsmöglichkeiten eröffnen. So wurden bereits die Umsetzungen der Verbindung $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8a**) mit Kupfer(I)-Halogeniden untersucht.^[60] Dabei konnte mit $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_2(\text{CuI})_3]_n$ (**26**) eine polymere Verbindung kristallographisch charakterisiert werden (Abb. 40). Wie bereits in Abschnitt 4.2 gezeigt ist, übt der Ersatz des Cp^* -Liganden durch Cp° durchaus Einfluss auf die Ausbildung der polymeren Struktur aus. Daher wurde nun auch $\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**) einer Diffusionsreaktion unterzogen. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit wurde hierzu CuI verwendet. Dabei wurde $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$ (**27**) als in gängigen Lösungsmitteln unlösliche braunschwarze Prismen erhalten, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurden.

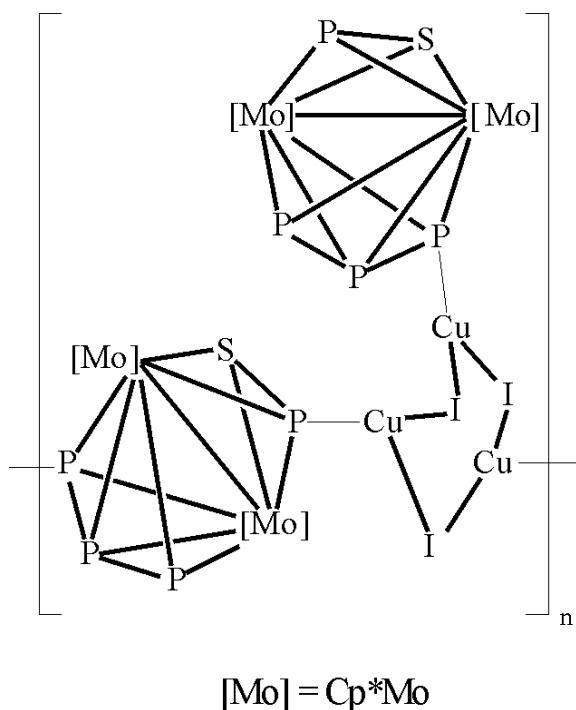


Abb. 40.
Schematische Darstellung der eindimensionalen Struktur von $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_2(\text{CuI})_3]_n$ (**26**).^[60]

Durch leichte Verunreinigungen, die vermutlich auf P_4S_3 zurückgehen, zeigten sich bisher stets erhöhte Schwefelwerte in der Elementaranalyse. Auf eine Auf-

nahme von ^{31}P -MAS-NMR-Spektren wurde verzichtet, da, wie nachfolgend dargelegt wird, zwei ähnlich koordinierte Tripeldeckerkomplexe im Polymer vorliegen, was zu einer starken Überlagerung der Signale bei gleichzeitig großen Halbwertsbreiten führen würde.

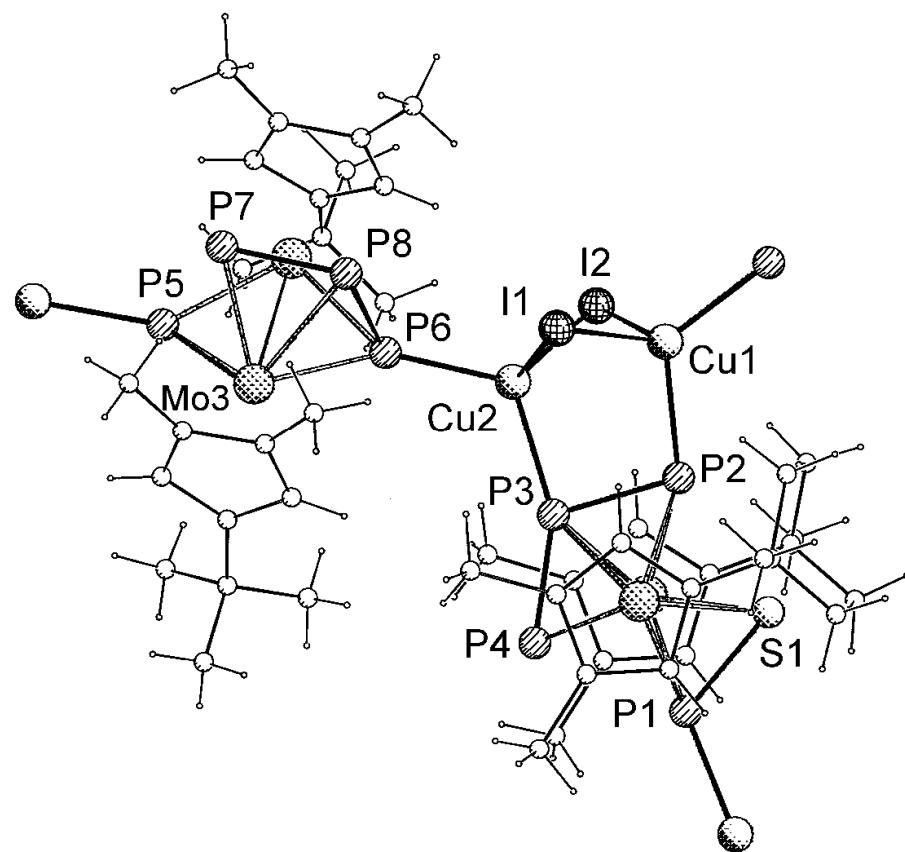
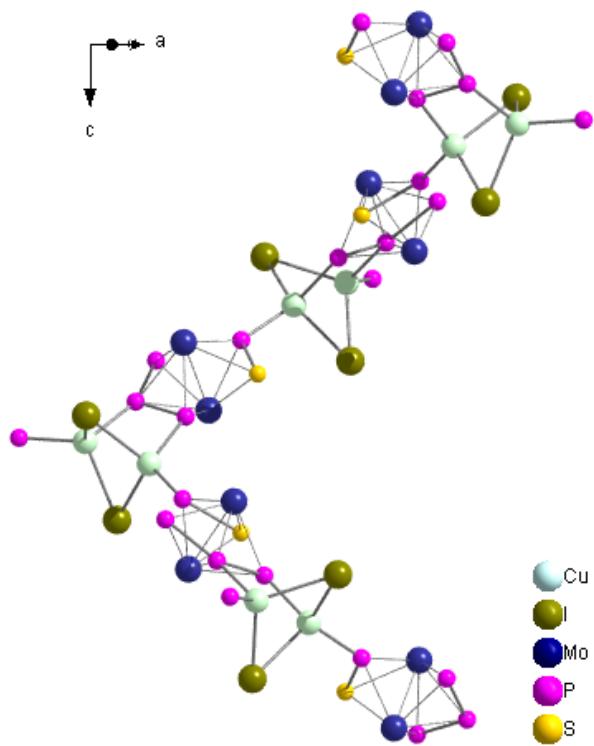


Abb. 41. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$ (**27**). S2 wird von Mo3 verdeckt.

Verknüpfendes Element in der Struktur des dreidimensionalen Polymers **27** ist ein gefalteter Cu_2I_2 -Vierring. Jeder Vierring verknüpft drei Tripeldeckerkomplexe, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen (Abb. 41). Die erste Kategorie ist zum einen über benachbarte Atome des P_3 -Liganden (P2, P3) an beide Cu-Atome des Rings gebunden, was unter anderem zu der bereits erwähnten Faltung des Cu_2I_2 -Rings und einer Verkürzung des Cu-Cu-Abstands auf 2.691 Å führt. Zusätzlich zu dieser Verknüpfung ist auch ein Atom der PS-Hantel im *cyclo*- P_4S -Mitteldeck an ein Cu-Atom des Kupferiodidrings der benachbarten asymmetrischen Einheit koordiniert. Da die Zuordnung von P- und S-Atom in der Hantel nicht durch spek-

troskopische Daten bestimmt werden konnte, wird in Analogie zu **26** eine Koordination an Phosphor (P1) angenommen. Folgt man nun der Polymerstruktur ausgehend vom Cu₂I₂-Ring stets in Richtung dieser ersten Tripeldeckerkategorie, so wird die entstehende Kette bereits nach der vierten Wiederholung der asymmetrischen Einheit in einen helicalen Verlauf mit einer Ganghöhe von 19.9 Å gezwungen (Abb. 42). Aus der vorliegenden Raumgruppe *I*41/*a* folgt jedoch, dass es sich bei **27** um eine achirale Verbindung handelt. Daher liegen sowohl rechts- als auch linksgewundene Helices vor, die in alternierender Abfolge in *c*-Richtung parallel zueinander verlaufen (Abb. 44).

**Abb. 42.**

Ausschnitt aus der Helixstruktur von $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$ (**27**). Gezeigt ist eine Ganghöhe von 19.9 Å, Cp[°]-Ringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die zweite Kategorie der Tripeldeckerkomplexe in **27** weist nur zwei Koordinationsstellen auf: Dabei handelt es sich um das Phosphoratom der PS-Hantel (P5) und das gegenüberliegende P-Atom des P₃-Liganden (P6), was dem Koordinationsmodus in **26** entspricht. Durch diese beinahe lineare Anordnung kommt es zur Verknüpfung zweier Cu₂I₂-Vierringe, die Bestandteil diagonal gegenüberliegender Helices sind (Abb. 43). Da pro Windung dieser Brückenschlag in Richtung aller vier benachbarten Helices gleichen Drehsinns erfolgt, lässt sich **27** als „Verschachtelung“ zweier chiraler dreidimensionaler Polymere beschreiben.

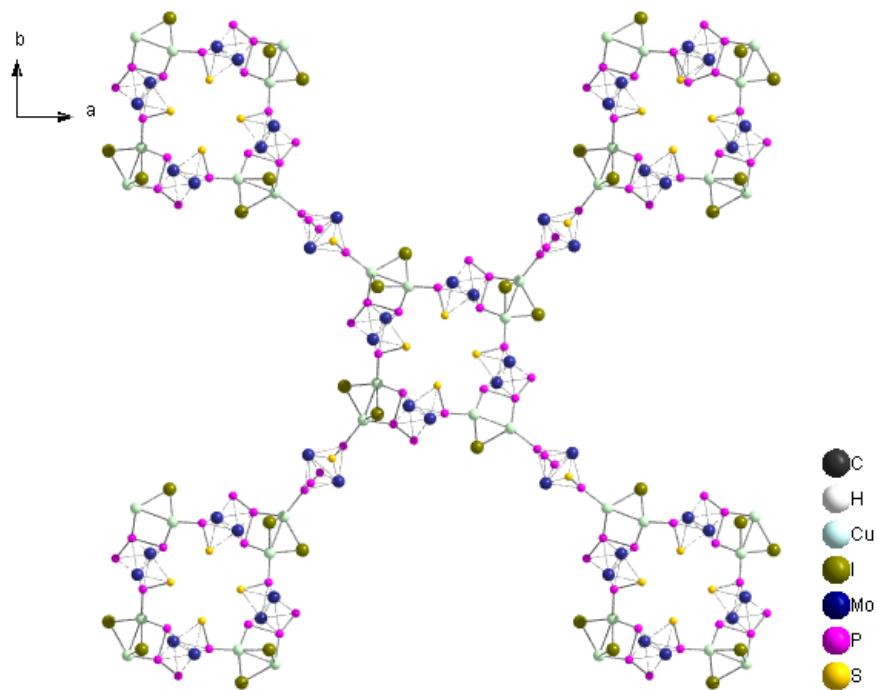


Abb. 43. Teilstruktur von $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$ (**27**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Gezeigt sind nur linksgängige Helices. Cp° -Ringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

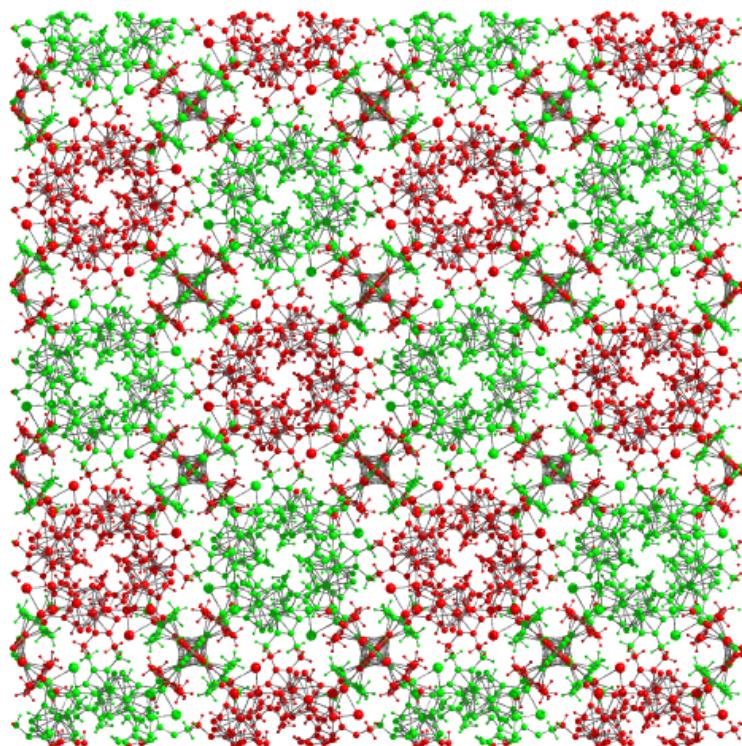


Abb. 44. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$ (**27**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Linksgängige Helices sind rot, rechtsgängige grün dargestellt.

Da alle Koordinationsstellen und Atompositionen in den Hauptgruppenelement-mitteldecks der beteiligten Tripeldeckerkomplexe durch pseudo-Spiegelebenen ineinander überführt werden können, sind alle Mitteldeckpositionen mit Fehlordnungen belastet. Während man allerdings in den Helices eine Vorzugsbesetzung mit einer Wahrscheinlichkeit von 62 % ermitteln kann, ist dies in der Brücke nicht möglich, da hier die pseudo-Symmetrie mit einer Symmetrieroberfläche der Raumgruppe zusammenfällt.

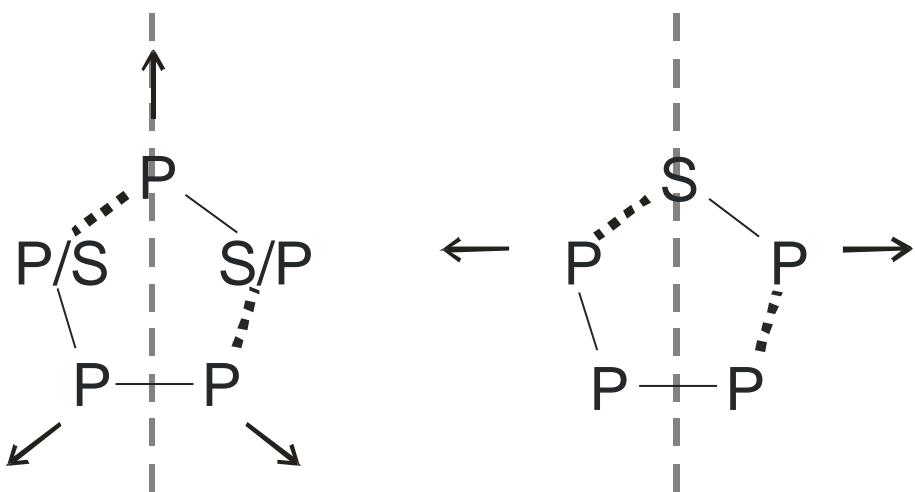


Abb. 45. Schematische Darstellung der Verknüpfungen im P_4S -Mitteldeck von **27**. Pseudo-Spiegelebenen sind durch eine graue Linie angedeutet.

Die in der Struktur auftretenden Lücken enthalten noch etwas Restelektronendichte, was auf zusätzliches Lösungsmittel schließen lässt. Da diese Lücken zwar ein relativ hohes Volumen aber nur einen geringen Durchmesser aufweisen, kann es sich bei dem Lösungsmittel lediglich um Acetonitril handeln.

Tabelle 11. Ausgewählte Abstände in $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_2(\text{CuI})_4]_n$ (**27**).

Mo1-Mo2	2.680(1)	Mo3-S2#	2.498(3)
Mo1-S1	2.525(6)	Mo3-P5#	2.452(5)
Mo1-P1	2.429(2)	Mo3-P6#	2.398(5)
Mo1-P2	2.502(2)	Mo3-P7#	2.450(6)
Mo1-P3	2.477(2)	Mo3-P8#	2.580(6)
Mo1-P4	2.384(6)	S1-P1	2.183(7)
Mo2-S1	2.532(6)	P2-P3	2.217(4)
Mo2-P1	2.428(2)	P3-P4	2.165(6)
Mo2-P2	2.510(2)	Cu1-P1	2.250(2)
Mo2-P3	2.450(3)	Cu2-P6	2.223(5)
Mo2-P4	2.390(5)	Cu2-P3	2.372(3)
Mo3-S2	2.481(3)	Cu2-P5#	2.243(5)
Mo3-P5	2.441(5)	I1-Cu1	2.696(2)
Mo3-P6	2.385(5)	I1-Cu2#1	2.650(2)
Mo3-P7	2.452(6)	I2-Cu1	2.651(2)
Mo3-P8	2.590(8)	I2-Cu2#1	2.691(2)
Mo3-Mo3#	2.674(1)		

5 Anorganisch-metallorganische Hybridkoordinationspolymere aus E15/E16-Tripeldeckerkomplexen, P₄X₃-Käfigen und Kupfer(I)-Halogeniden (X = S, Se)

5.1 Verbindungen mit *cyclo*-P₂E₃-haltigen Bausteinen

5.1.1 Hybridpolymere mit Cp*₂Mo₂P₂S₃ und P₄S₃

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, sind inzwischen polymere Verbindungen der Käfigmoleküle P₄S₃ und P₄Se₄ mit Kupfer(I)-Halogeniden synthetisiert worden.^[37] Diese Käfige dienen in der Synthese der Tripeldeckerverbindungen als Ausgangsverbindungen und müssen teilweise durch mehrfache Chromatographie aus den Edukten der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Polymere entfernt werden. Durch die Anwesenheit eines weiteren Linkers in der Reaktionslösung wird die Zahl der möglichen Koordinationsstellen erhöht. Um nun den Einfluss einer möglichen Beimengung dieser Moleküle auf die Polymerenbildung zu untersuchen, wurden gezielt äquimolare Gemische aus Tripeldeckerkomplexen und den entsprechenden „Edukt-Käfigen“ in Überschichtungsexperimenten eingesetzt.

Dabei bildeten sich bei der Umsetzung von **7a** mit CuCl bzw. CuI in Anwesenheit von P₄S₃ nadelförmige Kristalle von $[(\text{Cp}^*_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**28**) bzw. $[(\text{Cp}^*_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**29**), die in gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Da in **28** und **29** sowohl metallorganische Tripeldeckerkomplexe als auch die intakten anorganischen Käfigmoleküle zu finden sind, stellen diese beiden Verbindungen die ersten Beispiele anorganisch-metallorganischer Hybridkoordinationspolymere mit Kupfer(I)-Halogeniden dar. Der Begriff der Hybridverbindung wurde in der Literatur bereits in Zusammenhang mit Koordinationspolymeren allgemein verwendet. Im hier vorliegenden Kontext soll damit jedoch eine Verschmelzung zweier auf Kupfer(I)-Halogenid-Baueinheiten beruhenden Verbindungsklassen verdeutlicht werden.

Als Nebenprodukte der Synthese fallen in den meisten Fällen auch Polymere an, die neben dem Kupferhalogenid nur Käfigmoleküle enthalten, was sich teilweise in der deutlichen Ausbildung von gelben und orangen Kristallabscheidungen (z.B. $[(P_4S_3)_3(CuCl)_2]_n$ oder $[(P_4S_3)(CuI)_3]_n$)^[37] an der Gefäßwandung zeigt. Da sämtliche erhaltenen Polymere in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind und eine manuelle Trennung der Kristalle nur schlecht möglich ist, kann die Elementaranalyse nur bedingt zur Bestätigung der durch Röntgenbeugung ermittelten Zusammensetzung herangezogen werden. Die erhaltenen Produktgemische verschiedener Zusammensetzung weisen daher einen höheren Schwefelgehalt auf.

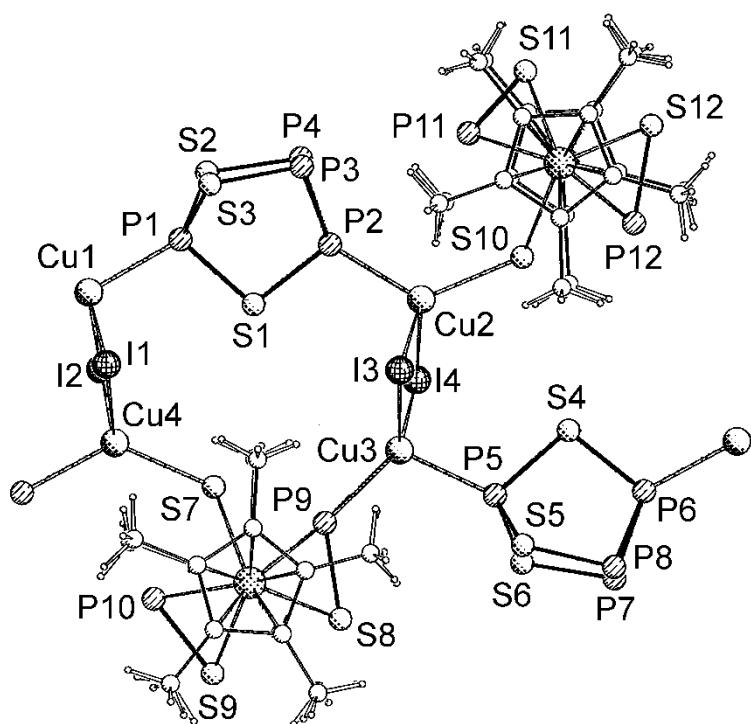


Abb. 46. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(Cp^*_2Mo_2P_2S_3)(P_4S_3)(CuI)_2]_n$ (**29**). Gezeigt ist nur eine der beiden Anordnungen der Hauptgruppenelemente. Der Aufbau der Bänder in $[(Cp^*_2Mo_2P_2S_3)(P_4S_3)(CuCl)_2]_n$ (**28**) ist identisch.

Betrachtet man die Kristallstrukturen von **28** und **29**, so ist auffällig, dass zwar die koordinative Umgebung der einzelnen Baueinheiten dieselbe ist, sich aber eine vollkommen unterschiedliche Anordnung im Kristall ergibt. So finden sich in beiden Polymeren Cu_2Cl_2 - bzw. Cu_2I_2 -Vierringe, die jeweils zwei Käfigmoleküle und

zwei Hauptgruppenelementmitteldecks transständig verknüpfen (Abb. 46). Betrachtet man nun entweder die Käfige oder die Tripeldeckereinheiten des Polymers, entstehen unter Einbeziehung der Vierringe gewundene Ketten, die antiparallel verknüpft ein Band ergeben. Die Tripeldeckermoleküle sind dabei in rechtem Winkel zur Bandebene orientiert. Aufgrund des im Vergleich zum Käfigmolekül etwas größeren Durchmessers des Mitteldecks stehen die Kupferhalogenid-Vierringe zwar ebenfalls senkrecht zum Band, sind aber alternierend um 9° bzw. -9° zur Ausbreitungsrichtung geneigt.

Weiteres gemeinsames Strukturmerkmal beider Verbindungen ist das Auftreten von Pseudo-Symmetrieelementen, die zwei möglichen Orientierungen von Hauptgruppenelementmitteldeck beziehungsweise Käfigmolekül in beide Ausbreitungsrichtungen des Bandes entsprechen. Durch ein Zusammenfallen mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe ergibt sich eine ähnliche Fehlordnungsproblematik wie in **27**. Obwohl fehlordnungsbedingt die Bindungsabstände nur ungenau zu bestimmen sind und damit zum Teil außerhalb des üblichen Rahmens liegen, können die Atompositionen des Mitteldecks in den jeweiligen Orientierungen unter Zuhilfenahme der Abstände festgelegt werden. Die jeweilige Besetzung durch Phosphor und Schwefel ist jedoch mit Ausnahme der Monoschwefelbrücke willkürlich. Da jedoch in den bisher synthetisierten Polymeren stets mindestens eine Phosphorkoordination festgestellt wurde, wird auch von einer Beteiligung des P-Atoms an der Verknüpfung ausgegangen. Somit ergibt sich bei der beobachteten Koordination in den Positionen 1 und 2 die Anordnung des Mitteldecks nach Strukturisomer **7aB** (Schema 2).

Während die Geometrie des P_4S_3 -Käfigs in **28** lediglich eine Zuordnung von Phosphor und Schwefel auf drei Positionen erlaubt, wirkt sich in Verbindung **29** die Pseudo-Symmetrie des Käfigs nicht in einer Fehlordnung aus. Dies ist vermutlich ein Effekt der unterschiedlichen Raumgruppen *I4/m* und *Pca21*. Die Verknüpfung des Käfigs mit der Kette muss auf beiden Seiten durch ein P-Atom erfolgen, wodurch die Position des apikalen bzw. eines basalen Phosphors festgelegt ist. Zusätzlich kann auch dasjenige S-Atom, welches diese beiden Positionen verbrückt,

eindeutig in seiner Lage beschrieben werden. Die restlichen vier Positionen sind aufgrund der geringen Unterschiede in Abstand und Bindungswinkel paarweise austauschbar.

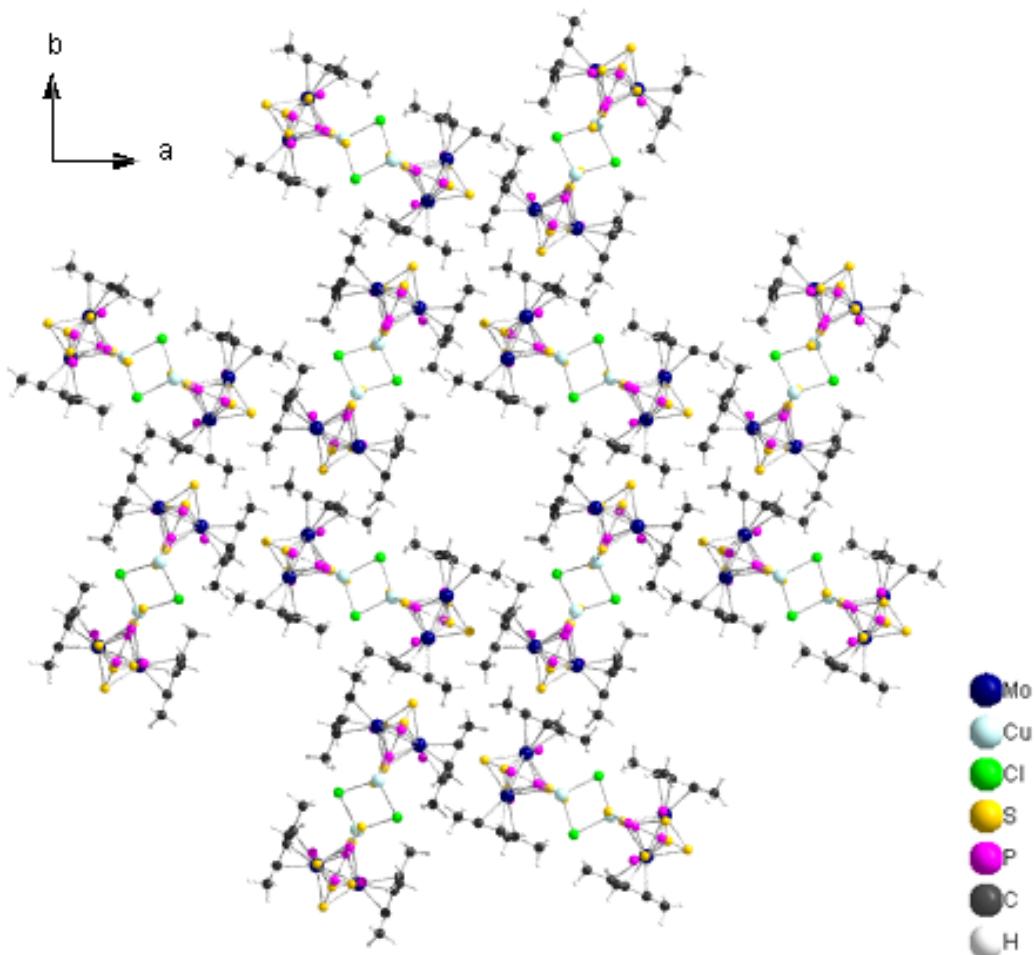


Abb. 47. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**28**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Fehlgeordnete P_4S_3 -Käfige und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Während das Bauprinzip der einzelnen Bänder der Polymeren **28** und **29** identisch ist, bilden die beiden Verbindungen eine völlig unterschiedliche Anordnung dieser Bänder zueinander aus. Beide Fernordnungen lassen sich durch zwei Gruppen parallel verlaufender Bänder auffassen. Beide Gruppen besitzen dabei dieselbe Ausdehnungsrichtung, schließen jedoch zueinander einen bestimmten Winkel ein.

Bei den in Richtung der *c*-Achse verlaufenden Bänder in **28** beträgt dieser Winkel genau 90° . Durch einen Versatz der Bänder entlang der *a*- und *b*-Achse bilden sich im Kristall parallel verlaufende Kanäle mit einem zwischen 7 und 10 Å schwankenden Durchmesser (Abb. 47). Aufgrund der gefundenen Restelektronendichte sowie deren Verteilung muss davon ausgegangen werden, dass diese Kanäle neben frei beweglichem Lösungsmittel auch ungebundene P_4S_3 -Käfigmoleküle beinhalten. Eine Verfeinerung sowohl des Lösungsmittels als auch des Käfigs scheitert, da die Kanäle jeweils entlang einer vierzähligen Achse verlaufen. Betrachtet man die Kanäle im Hinblick auf die Einlagerung von anderen Gastmolekülen als P_4S_3 , so könnte an den Stellen größeren Durchmessers genug Platz für die Einlagerung eines C_{60} -Moleküls (Außendurchmesser 7 Å) zur Verfügung stehen.

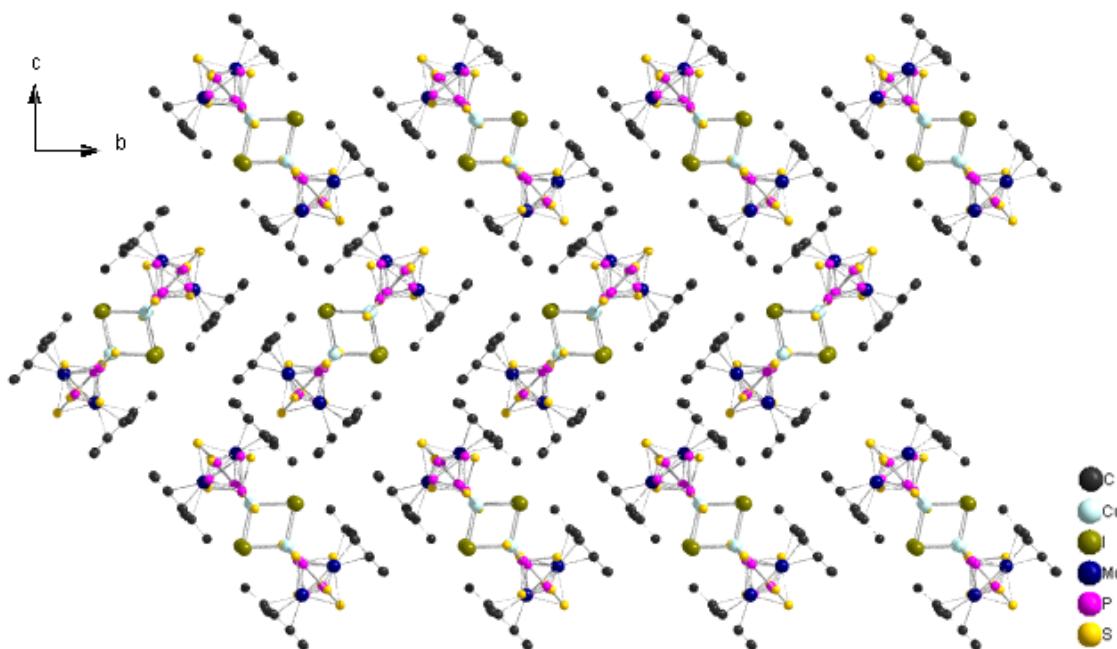


Abb. 48. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3](\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**29**). Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Die H-Atome der Cp^* -Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vergleicht man hierzu nun die Struktur von **29**, so beträgt der Winkel der Bänder zueinander ca. 79° , während die Ausdehnung in Richtung der *a*-Achse verläuft. Hierdurch ergeben sich ziehharmonikaartig gefaltete Schichten, wobei auftretende Lücken mit P_4S_3 -Käfigen und Acetonitril besetzt sind. Die Form der Lücken erinnert an einen Stiefel, wobei das Lösungsmittel entlang der gedachten Sohle, das Käfigmolekül im Stiefelschaft zu liegen kommt (Abb. 49).

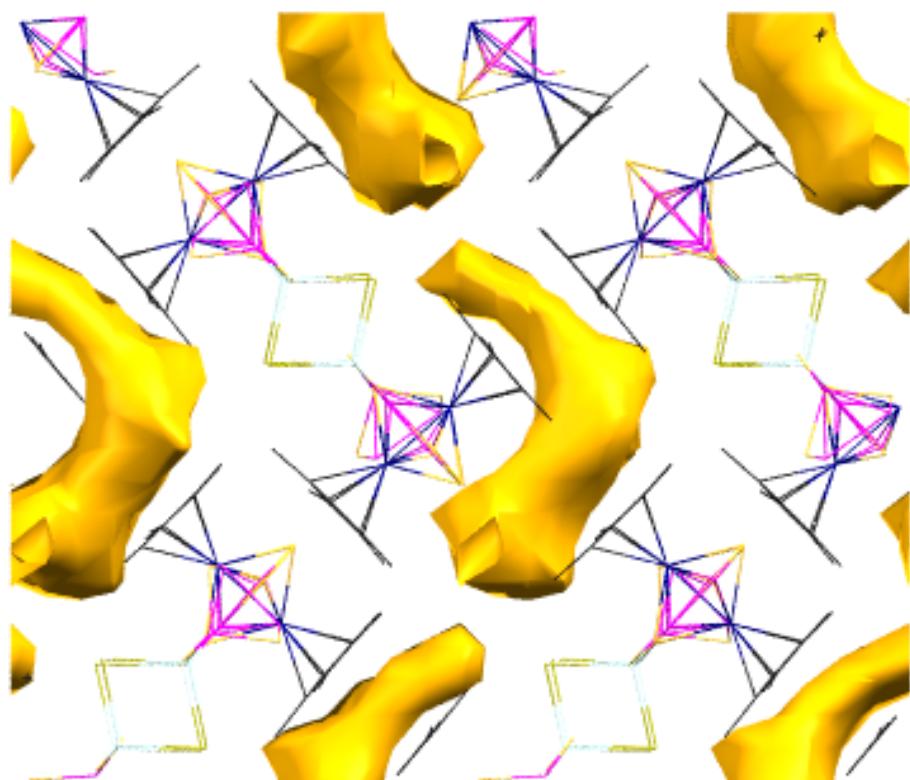


Abb. 49. Lücken im Kristallgitter von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3](\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**29**). Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Die Visualisierung erfolgt mit dem Programm Mercury.

Bei einer Untersuchung von **28** und **29** mit ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopischen Methoden muss sowohl wegen der freien Käfige im Inneren der Struktur als auch wegen der anhaftenden rein anorganischen Polymere mit starken Überlagerungen der verschiedenen Teilspektren gerechnet werden. Aus diesen Gründen wurden keine Messungen durchgeführt.

Tabelle 12. Ausgewählte Abstände in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**28**).

Mo1-Mo2	2.580(1)	P3-P4	2.105(3)
S1···P1	2.527(3)	P3-P5	2.140(4)
S1···P2	2.653(9)	P4-P5	2.270(5)
S2-P1	2.080(8)	S5-P4	2.084(4)
S3-P2	2.082(9)	S6-P5	2.087(6)
S2···S3	2.80(10)	Cu1-S1	2.373(2)
P3-S4	2.083(2)	Cu1-P1	2.160(2)
P3-S5	2.224(3)	Cu1-P3	2.260(2)
P3-S6	2.172(5)	Cu1-Cl1	2.350(1)

Tabelle 13. Ausgewählte Abstände in $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3](\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**29**).

S1-P1	2.093(4)	S4-P5	2.105(4)
S1-P2	2.085(4)	S4-P6	2.089(4)
S2-P1	2.097(4)	S5-P5	2.107(5)
S2-P4	2.075(4)	S5-P8	2.053(5)
S3-P1	2.127(4)	S6-P5	2.090(4)
S3-P3	2.045(5)	S6-P7	2.062(4)
P2-P3	2.199(4)	P6-P7	2.196(4)
P2-P4	2.195(4)	P6-P8	2.201(5)
P3-P4	2.344(5)	P7-P8	2.363(5)
Mo1-Mo2	2.577(1)	Mo3-Mo4	2.579(1)
S7···P9	2.503(4)	S10···P11	2.875(6)
S7···P10	2.712(8)	S10···P12	2.511(6)
S8-P9	2.080(9)	S11-P11	1.815(7)
S9-P10	2.048(8)	S12-P12	2.117(6)
S8···S9	2.982(1)	S11···S12	2.947(7)
I1-Cu1	2.643(2)	Cu1-P1	2.271(3)
I1-Cu4	2.634(2)	Cu1-P12	2.197(4)
I2-Cu1	2.622(2)	Cu2-P2	2.285(3)
I2-Cu4	2.666(2)	Cu2-S10	2.350(4)
I3-Cu2	2.645(2)	Cu3-P5	2.271(3)
I3-Cu3	2.615(2)	Cu3-P9	2.232(3)
I4-Cu2	2.633(2)	Cu4-S7	2.326(4)
I4-Cu3	2.635(2)	Cu4-P6	2.259(3)

5.1.2 Hybridpolymere mit $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ und P_4Se_3

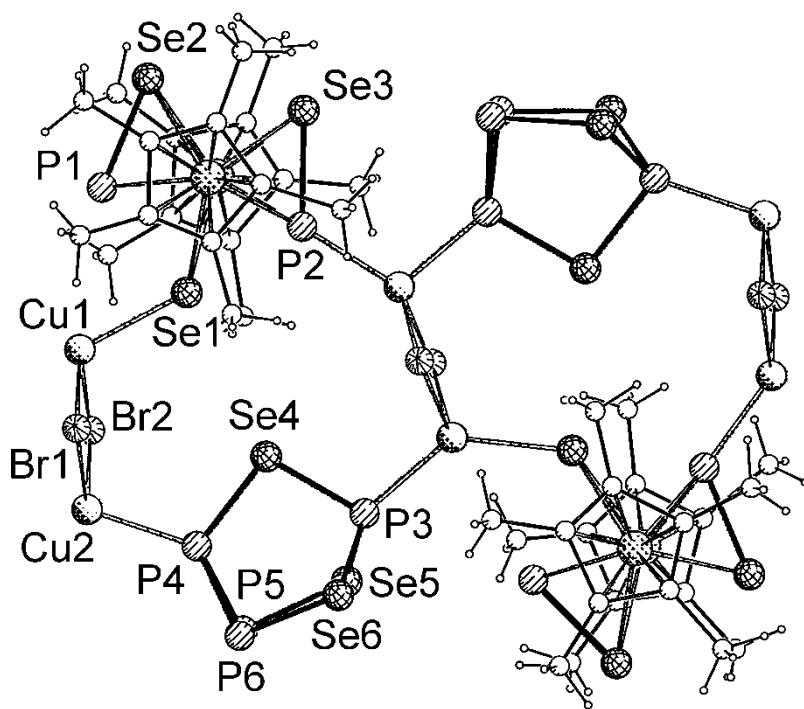


Abb. 50. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)-(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**). Gezeigt ist nur eine der beiden Anordnungen der fehlgeordneten Hauptgruppenelemente. Der Aufbau der Bänder in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)-(\text{CuI})_2]_n$ (**32**) ist dazu identisch.

Durch Umsetzung äquimolarer Gemische der selenhaltigen Tripeldeckerverbindung **7e** sowie des entsprechenden Käfigmoleküls P_4Se_3 mit Kupfer(I)-Halogeniden lassen sich die Hybridpolymere $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3](\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**), $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3](\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3](\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**32**) als rotbraune lange Nadeln erhalten. Diese sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Für **30** und **32** liegen Elementaranalysen vor, die jedoch aus den genannten Gründen stark von den berechneten Werten abweichen.

Durch Röntgenbeugungsexperimente lässt sich zeigen, dass alle drei Polymere sowohl im Aufbau der Bänder als auch in der Fernordnung mit der Kristallstruktur von **28** übereinstimmen. Auch hier sind die gebildeten Kanäle in Richtung der *c*-Achse mit frei beweglichen Käfig- und Lösungsmittelmolekülen besetzt. Der Durchmesser der Röhre schwankt zwischen 7.3 und 9.5 Å.

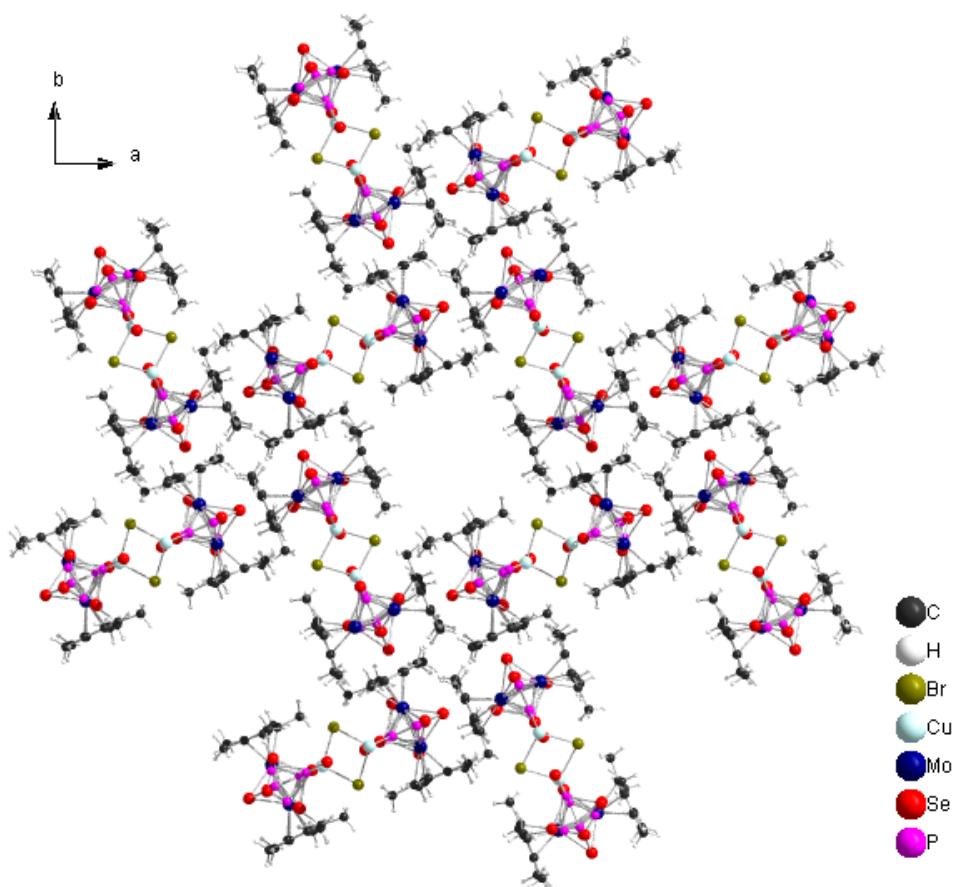


Abb. 51. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Fehlgeordnete P_4Se_3 -Käfige und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kristallstrukturen von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**) und $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**32**) sind analog.

Als stabilisierendes Element werden zusätzlich schwache Se-Se-Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Bändern beobachtet. So beträgt der Abstand zwischen dem Brückenselenatom und dem Se-Atom des P_4Se_3 -Käfigs, das dem Bandinneren zugewandt ist, 3.7 Å.

Auch in den selenhaltigen Hybridpolymeren tritt die bereits beschriebene Fehlordnungs-Problematik auf. Daher ist der Abstand von einem Se-Atom einer PSe-Hantel zum Käfig-Se-Atom eines benachbarten Bandes von der Orientierung von Hauptgruppenelementmitteldeck und Käfigmolekül zueinander abhängig und beträgt daher entweder 3.3 oder 3.9 Å. Es ist davon auszugehen, dass sich bevorzugt der kürzere Se-Se-Abstand ausbildet, wodurch auch die Bänder in Teilen eine Vorzugsrichtung erhalten.

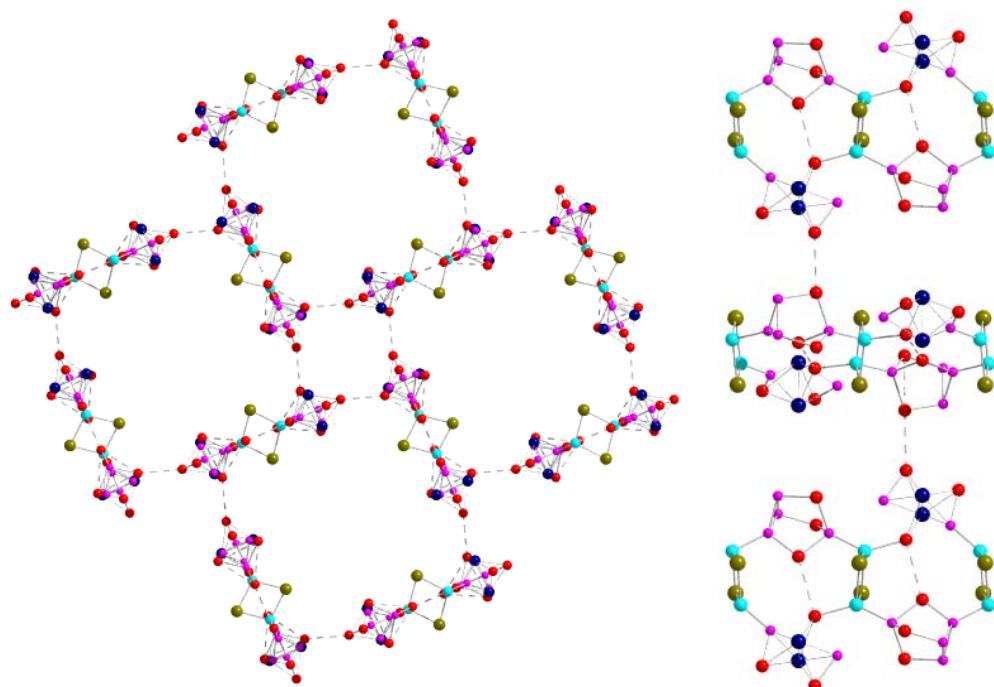


Abb. 52. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**32**). Blickrichtungen entlang der *c*- und *b*-Achse. Se-Se-Wechselwirkungen (3.3 und 3.7 Å) sind gestrichelt dargestellt. Fehlgeordnete P_4Se_3 -Käfige, Lösungsmittelmoleküle sowie Cp^* -Ringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Kristallstrukturen von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**) und $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**) sind analog.

Tabelle 14. Ausgewählte Abstände in $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**).

Mo1-Mo2	2.611(1)	Se4-P4	2.244(4)
Mo1-Se1	2.639(1)	Se4-P6	2.326(2)
Mo1-Se2	2.626(1)	Se5-P5	2.241(5)
Mo1-Se3	2.544(4)	Se5-P6	2.295(2)
Mo1-P1	2.615(9)	Se6-P6	2.225(2)
Mo1-P2	2.406(2)	P1-P2	2.311(6)
Mo2-Se1	2.634(1)	P4-P5	2.216(6)
Mo2-Se2	2.631(1)	P4-P6	2.139(4)
Mo2-Se3	2.548(4)	P5-P6	2.148(5)
Mo2-P1	2.597(8)	Cu1-P2	2.243(3)
Mo2-P2	2.399(2)	Cu1-P6	2.264(2)
Se1···P2	2.607(3)	Se1-Cu1	2.385(2)
Se2···Se3	3.293(4)	Cu1-Cl1	2.344(1)
Se2-P1	1.656(8)	Cu1-Cl1#	2.352(1)
Se3-P2	1.979(4)		

Tabelle 15. Abstände in $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**).

Mo1-Mo2	2.614(1)	Se4-P3	2.226(6)
Mo1-Se1	2.654(5)	Se4-P4	2.226(6)
Mo1-Se2	2.634(4)	Se5-P6	2.339(15)
Mo1-Se3	2.597(6)	Se5-P3	2.336(7)
Mo1-P1	2.535(15)	Se6-P5	2.264(18)
Mo1-P2	2.419(11)	Se6-P3	2.326(9)
Mo2-Se1	2.648(5)	P4-P6	2.183(14)
Mo2-Se2	2.641(4)	P4-P5	2.167(16)
Mo2-Se3	2.561(6)	Se1-Cu1	2.389(6)
Mo2-P1	2.527(15)	Cu1-P3	2.271(6)
Mo2-P2	2.376(12)	Cu2-P2#	2.239(11)
Se1···P2	2.604(12)	Br1-Cu1	2.475(4)
Se1···P1	2.659(14)	Br1-Cu2	2.468(4)
Se2-P1	2.266(14)	Br2-Cu1	2.463(4)
Se3-P2	2.257(12)	Br2-Cu2	2.470(4)

Tabelle 16. Abstände in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**32**).

Mo1-Mo2	2.614(1)	Se2-P2	2.221(3)
Mo1-Se1	2.659(1)	Se3-P1	2.222(4)
Mo1-Se2	2.575(2)	Se4-P3	2.301(2)
Mo1-Se3	2.629(1)	Se4-P4	2.246(4)
Mo1-P1	2.527(3)	Se5-P3	2.303(2)
Mo1-P2	2.393(2)	Se5-P5	2.243(4)
Mo2-Se1	2.659(1)	Se6-P3	2.230(1)
Mo2-Se2	2.561(2)	P3-P4	2.153(3)
Mo2-Se3	2.637(1)	P3-P5	2.160(3)
Mo2-P1	2.538(3)	P4-P5	2.230(5)
Mo2-P2	2.386(2)	Cu1-P2	2.279(2)
Se1-Cu1	2.404(1)	Cu1-P3	2.272(1)
Se1-P2	2.613(2)	I1-Cu1	2.628(1)
Se2-Se3	3.143(2)	I1-Cu1#	2.628(1)

5.2 Verbindungen mit *cyclo-P₄S*-haltigen Systemen

5.2.1 Hybridpolymere mit Cp*₂Mo₂P₄S und P₄S₃

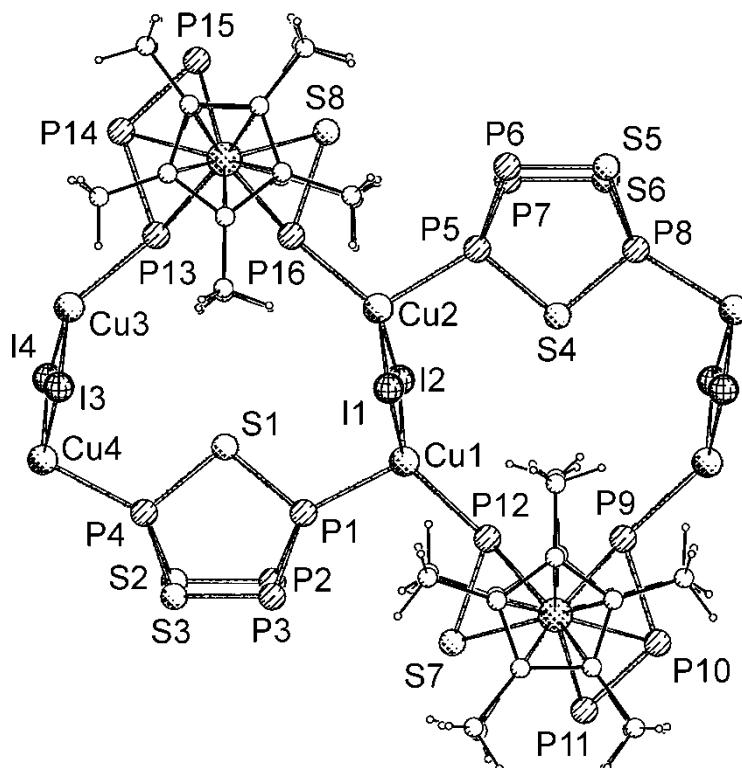


Abb. 53. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (34). Gezeigt ist nur eine der beiden Anordnungen der Hauptgruppenelemente. Der Aufbau der Bänder in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (33) ist identisch.

Die Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8a**) in Diffusionsexperimenten mit CuCl bzw. CuI in Anwesenheit der äquivalenten Menge von P_4S_3 führt zu den Verbindungen $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**33**) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**34**). Beide Verbindungen sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Elementaranalysen weisen zu hohe Schwefelwerte auf, was sich durch Verunreinigung durch Koordinationspolymere ohne metallorganische Komponente wie z.B. $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ begründen lässt.^[37] Eine weitere Erklärung hierfür ergibt sich aus der Restelektronendichte, die bei der Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde.

Diese deuten auf die Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen und freien P₄S₃-Käfigen in den Strukturlücken hin, die jedoch nicht verfeinert werden können.

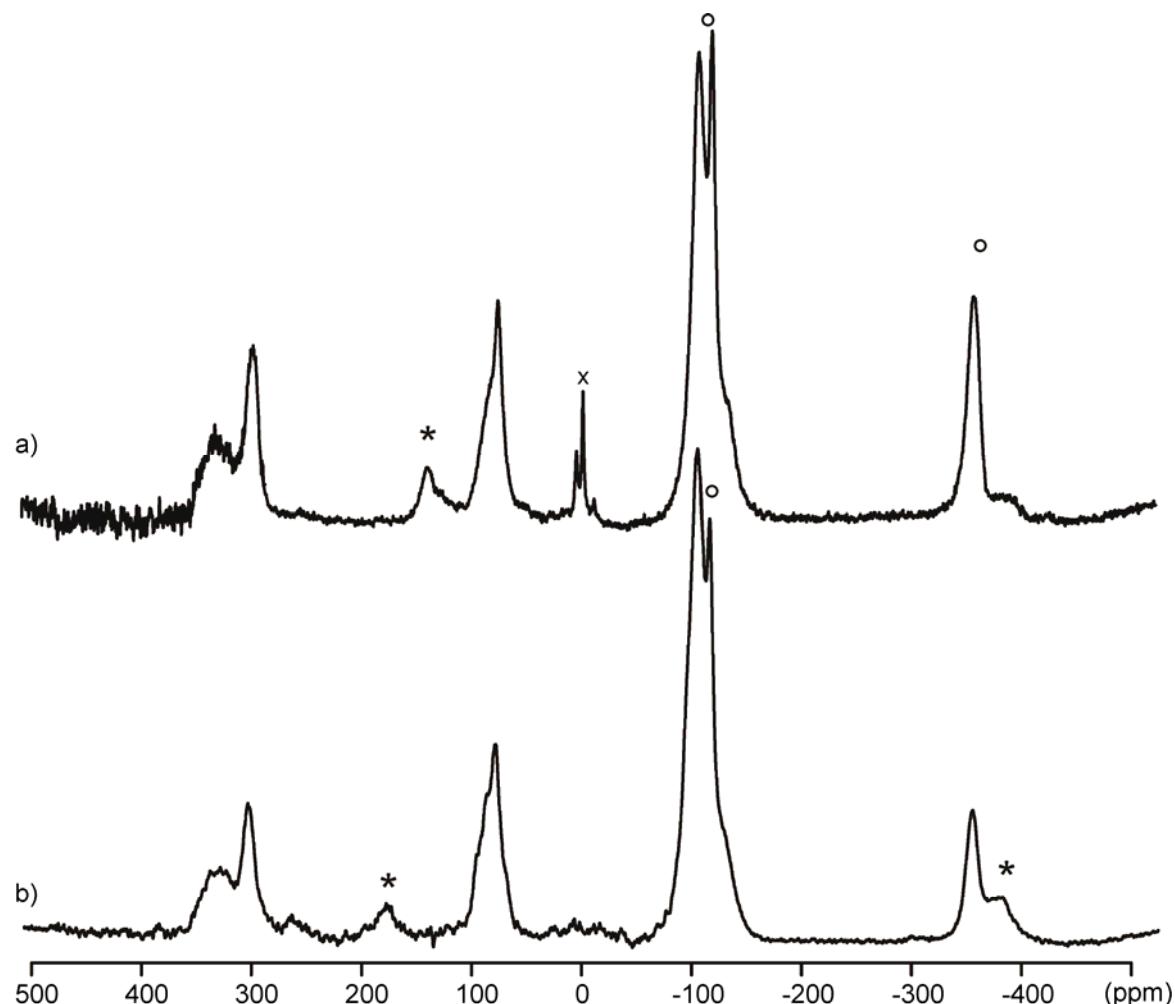


Abb. 54. Experimentelle ³¹P-MAS-NMR-Spektren von [(Cp^{*})₂Mo₂P₄S)(P₄S₃)-(CuI)₂]_n (**34**). Rotorgröße 2.5 mm, Rotationsfrequenzen 30 kHz (a) und 34 kHz (b). Rotationsseitenbanden sind mit * oder, wenn von Signalen verdeckt, mit ° bezeichnet. Die Spektren wurden mit separaten Proben gemessen. × bezeichnet eine Verunreinigung.

Da von **34** eine Probe nahezu ohne Beimengungen erhalten werden konnte, wurde ein ³¹P-MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 54). Die chemischen Verschiebungen der gefundenen Signalgruppen decken sich in etwa mit denen der verwendeten Edukte. So lassen sich die Signale bei -350, 300 und 330 ppm dem P₃-Liganden von **8a** und das Signal bei ca. 80 ppm den apicalen P-Atomen des koordinierten bzw. eingeschlossenen P₄S₃-Käfigs zuweisen. Die verbleibende Signalgruppe bei -100 ppm stellt somit eine Überlagerung der basalen P-Atome der

Käfige sowie der PS-Hantel dar. Hinzu kommt das Auftreten von Rotationsseitenbanden, deren Identifikation und Zuordnung durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit erreicht wurde. Eine eindeutige Interpretierbarkeit im Hinblick auf die Verknüpfungen im Hauptgruppenelementmitteldeck ist nicht gegeben. Dies liegt neben den starken Überlagerungen an der vermehrten Anzahl von P-P- und P-Cu-Kopplungen bei gleichzeitig hohen Halbwertsbreiten der Signale. Eine Simulation mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ist daher nicht möglich.

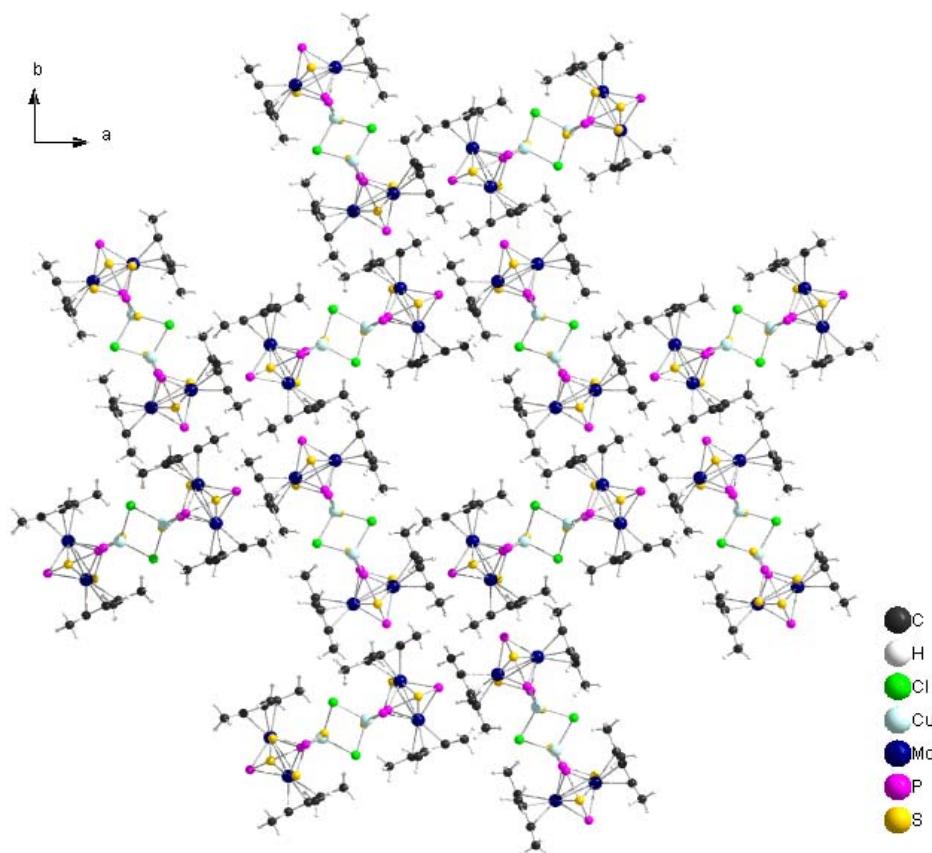


Abb. 55. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)-(\text{CuCl})_2]_n$ (**33**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse.

Wie in den vorhergehenden Fällen lassen sich **33** und **34** durch sinusförmig aufgebaute und antiparallel verknüpfte Stränge beschreiben, die aus P_4S_3 bzw. **8a** und Cu_2Cl_2 - bzw. Cu_2I_2 -Vierringen bestehen (Abb. 53). Die Anordnung der so gebildeten Bänder im Kristall von **33** und **34** entspricht der von **28** und **29**, mit leichten Variationen in Größe und Besetzung der Lücken (Tabellen 17, 18).

So können auch in der CuCl-Verbindung **33** Kanäle entlang der *c*-Achse beobachtet werden (Abb. 55). Deren Durchmesser schwankt zwischen 7.6 und 9.8 Å und ist somit nur unwesentlich geringer als in der analogen Verbindung mit P₂S₃-Mitteldeck. Anhand der Restelektronendichte bzw. der Geometrie ihrer Maximas lässt sich feststellen, dass sich neben Lösungsmittel auch freies P₄S₃ im Zwischenraum befindet, was jedoch aufgrund der vierzähligen Achse der Raumgruppe *I*4/*m*, die in der Mitte der Lücke verläuft, nicht verfeinert werden kann.

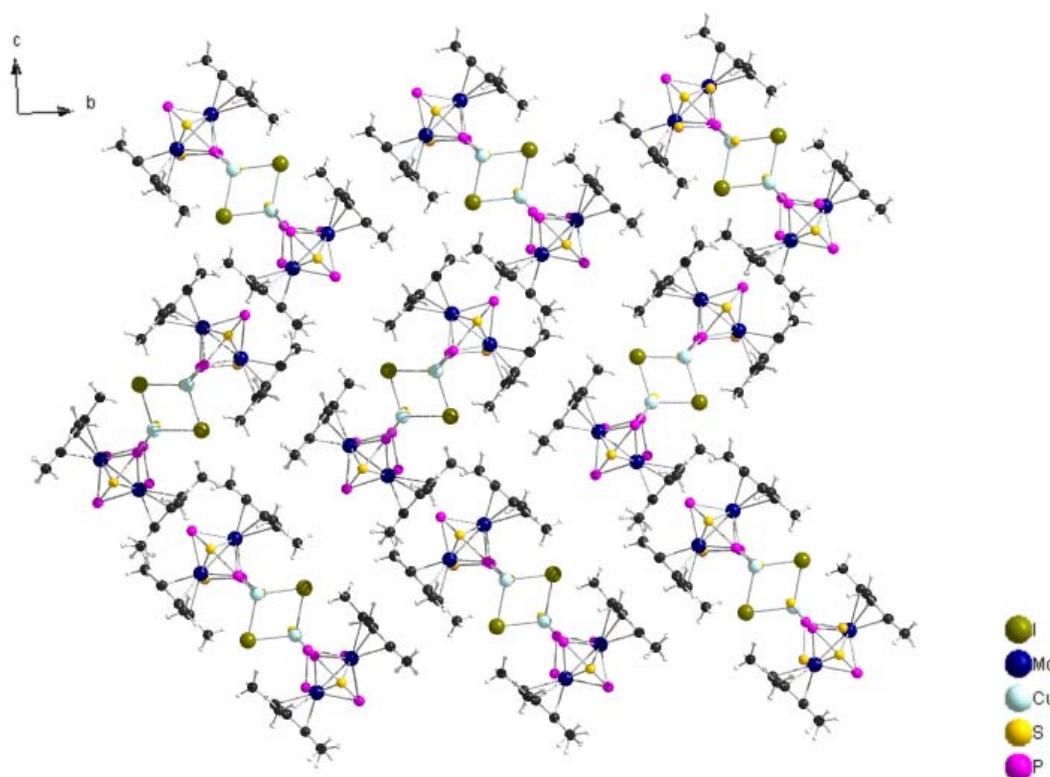


Abb. 56. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**34**). Blickrichtung entlang der *a*-Achse.

Während sich die Anordnung der Bänder in **34** analog zu **29** als Stapel beschreiben lässt, können, anders als in **29**, weder P₄S₃-Käfig noch Lösungsmittel in Lücken verfeinert werden. Allerdings deutet die Restelektronendichte auf deren Anwesenheit hin. Diese Tatsache mag darin begründet sein, dass **34** nicht in derselben tetragonalen Raumgruppe wie **29**, sondern in *I*4/*m* vorliegt.

Tabelle 17. Ausgewählte Abstände (Å) in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**33**).

Mo1-Mo2	2.664(1)	P5-P4	2.13(15)
Mo1-S1	2.543(2)	S2-P4	2.084(2)
Mo1-P1	2.409(2)	P6-P4	2.14(18)
Mo1-P2	2.543(2)	S3-P4	2.13(15)
Mo1-P3	2.443(3)	S4-P4	2.14(18)
Mo2-S1	2.550(2)	P1-P2	2.141(3)
Mo2-P1	2.410(2)	P2-P3	2.024(4)
Mo2-P2	2.550(2)	Cu1-Cl1	2.334(2)
Mo2-P3	2.443(3)	Cu1-Cl1#	2.340(2)
S1-P1	2.141(3)	Cu1-P1	2.240(2)
S1-P3	2.024(4)	Cu1-P4	2.288(2)

Tabelle 18. Ausgewählte Abstände (Å) in $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**34**).

S1-P1	2.090(10)	S4-P5	2.067(10)
S1-P4	2.068(9)	S4-P8	2.098(9)
S2-P2	1.962(14)	S5-P6	1.975(11)
S2-P4	2.120(8)	S5-P8	2.131(10)
S3-P3	1.990(12)	S6-P7	1.974(14)
S3-P4	2.137(10)	S6-P8	2.132(12)
Mo1-S7	2.507(6)	Mo3-S8	2.516(8)
Mo1-P9	2.434(7)	Mo3-P13	2.419(6)
Mo1-P10	2.522(6)	Mo3-P14	2.516(8)
Mo1-P11	2.449(11)	Mo3-P15	2.415(14)
Mo1-P12	2.429(7)	Mo3-P16	2.425(6)
Mo2-S7	2.497(7)	Mo4-S8	2.523(7)
Mo2-P9	2.433(6)	Mo4-P13	2.427(7)
Mo2-P10	2.513(7)	Mo4-P14	2.513(7)
Mo2-P11	2.446(12)	Mo4-P15	2.405(12)
Mo2-P12	2.427(6)	Mo4-P16	2.419(7)
S7-P12	2.185(9)	P5-P6	2.145(8)
S8-P16	2.186(9)	P9-P10	2.179(9)
P1-P3	2.139(10)	P10-P11	2.085(15)
P1-P2	2.122(8)	P13-P14	2.182(9)
P5-P7	2.150(12)	P14-P15	1.999(18)
I1-Cu1	2.608(3)	I3-Cu3	2.627(4)
I1-Cu2	2.633(4)	I3-Cu4	2.604(3)
I2-Cu1	2.621(4)	I4-Cu3	2.613(3)
I2-Cu2	2.611(3)	I4-Cu4	2.617(4)
Cu1-P1	2.320(9)	Cu3-P13	2.272(7)
Cu1-P12	2.260(8)	Cu3-P8	2.298(8)
Cu2-P5	2.276(9)	Cu4-P4	2.309(8)

5.2.2 Hybridpolymere mit $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ und P_4S_3

Bei der Reaktion von **8c** mit CuI in Anwesenheit von P_4S_3 werden zwei unterschiedliche Arten rötlicher Plättchen erhalten, die beide in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei **35** und **36** um isomere Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ handelt. Diese Zusammensetzung konnte durch die Elementaranalyse bestätigt werden. Auf die Aufnahme eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums wurde verzichtet, da mit starken Überlagerungen der Signale zu rechnen ist.

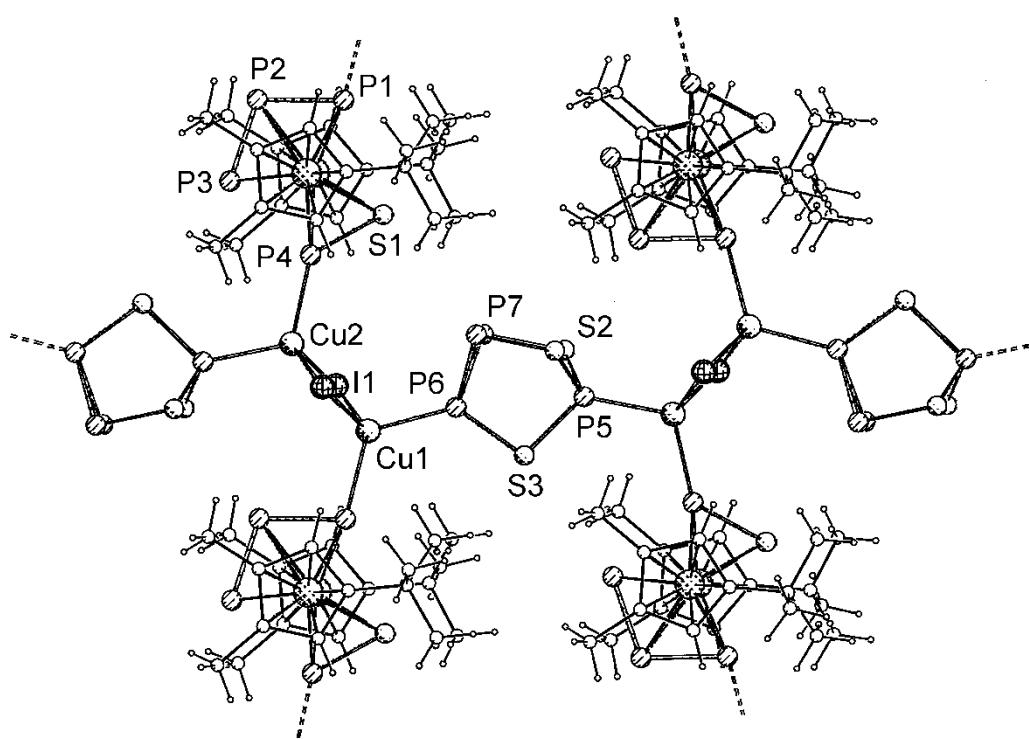


Abb. 57. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**35**).

Beide Verbindungen liegen im Kristall als zweidimensionales Polymer vor. Während **35** ohne Einlagerung von Lösungsmittel auskommt, lagert **36** zwei CH_2Cl_2 -Moleküle in die Kristallstruktur ein. Dabei bewirkt der Einfluss des Lösungsmittels eine Änderung der Raumgruppe von orthorhombisch zu triklin sowie eine Fehlordnung von Hauptgruppenelementmitteldeck und Käfigmolekül.

Die Zuordnung der Phosphorposition in den jeweiligen PS-Hanteln konnte bisher nicht durch spektroskopische Daten belegt werden und erfolgt daher durch Analogieschluss zu der Anordnung in **26**.

Tabelle 19. Ausgewählte Abstände (\AA) in $[(\text{Cp}^{\circ}\text{O}_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**35**).

Mo1-Mo1#	2.673(1)	P1-P2	2.172(4)
Mo1-P1	2.396(2)	P2-P3	2.132(3)
Mo1-P2	2.621(2)	P6-P74	2.219(3)
Mo1-P3	2.429(2)	P7-P7#	2.241(4)
Mo1-P4	2.419(2)	I1-Cu1	2.658(1)
Mo1-S1	2.483(2)	I1-Cu2	2.632(1)
S1-P4	2.071(4)	Cu1-P1	2.269(2)
S2-P5	2.081(3)	Cu1-P6	2.282(3)
S2-P7	2.101(3)	Cu2-P4	2.261(2)
S3-P5	2.107(3)	Cu2-P5	2.270(3)
S3-P6	2.089(3)		

Durch die trans-Verknüpfung von zwei P_4S_3 -Käfigen bzw. zwei Tripeldeckereinheiten am Cu_2I_2 -Vierring lässt sich **35** als Verflechtung von anorganischen bzw. metallorganischen Polymersträngen auffassen (Abb.57). Die Koordination des Hautgruppenelementmitteldecks findet dabei jeweils einmal am P_3 - und am PS-Liganden statt. Anders als bei den bisher vorgestellten Hybridverbindungen befinden sich die jeweiligen P-Atome nun nicht mehr in benachbarter, sondern in gegenüberliegender Position. Dadurch ist eine antiparallele Anordnung der einzelnen Polymerstränge zu einem Band sterisch nicht mehr möglich. Bei der resultierenden orthogonalen Verflechtung kommt es daher zur Ausbildung von Ebenen, die bei einem Blick entlang der c -Achse nur die anorganischen, entlang der a -Achse nur die metallorganischen Stränge aufweisen.

Die parallele Ausrichtung der Cp° -Liganden sowie die alternierende Anordnung des Tripeldeckermitteldecks entlang der a -Richtung einer Ebene lässt sich durch die Sterik der ausgebildeten „Maschen“ der Ebenen bzw. der Lücken zwischen den Ebenen begründen.

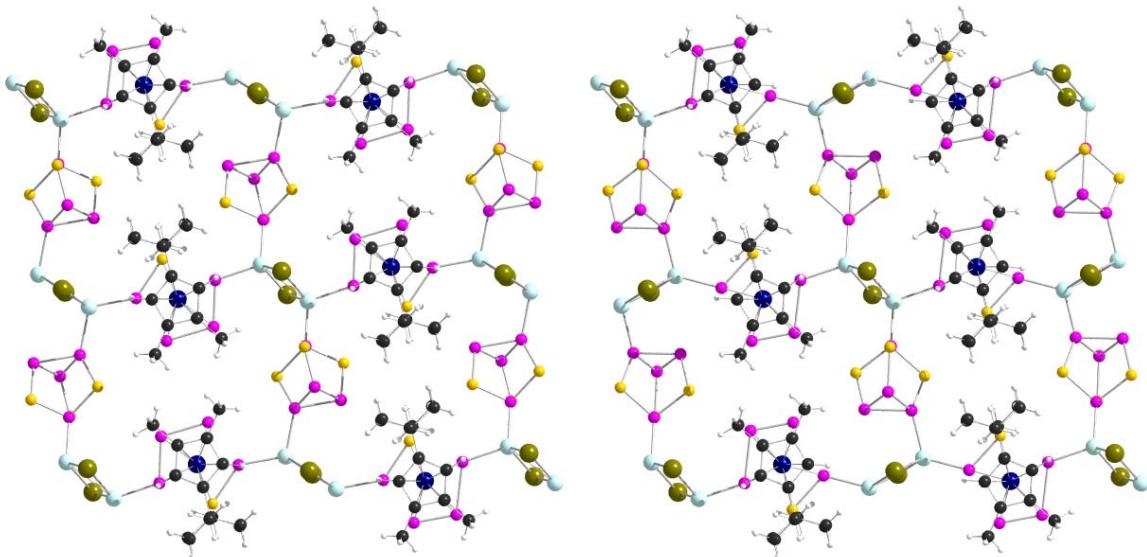


Abb. 58. Ausschnitt aus der triklinen Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]_n$ (**36**). Blickrichtung entlang der Mo-Mo-Achse. Gezeigt sind die beiden möglichen Orientierungen des P_4S_3 -Käfigs. Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Einlagerung von CH_2Cl_2 zwischen den Ebenen von **36** führt zu einer Aufweitung des Ebenenabstandes um ca. 8 Å. Somit ergibt sich für die Cp° -Liganden die Möglichkeit, teilweise in diesen nun größeren Zwischenraum auszuweichen, wodurch es zu einer dichten Packung innerhalb der Ebene kommt. Hieraus resultieren die um 11° zur Ebene geneigte Mo-Mo-Achse sowie eine alternierende Anordnung der Cp° -Liganden. Gleichzeitig gewinnen die P_4S_3 -Käfige dadurch aber zusätzlichen Spielraum. Dies äußert sich in zwei verschiedenen orientierten Basisverknüpfungen, worauf das Polymersystem mit verschiedenen Neigungsrichtungen der entsprechenden Cu_2I_2 -Vierringe reagiert (Abb. 58). Auf das Hauptgruppenelementmitteldeck wirken sich die entsprechend veränderten Cu-P-Bindungsabstände nur geringfügig aus (Tabelle 20).

Tabelle 20. Ausgewählte Abstände (\AA) in $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**36**).

S1-P4	2.183(6)	S1A-P4A	2.213(14)
S2-P5	2.083(3)	S2A-P5A	2.092(5)
S2-P8	2.146(2)	S2A-P8A	2.039(4)
S3-P6	2.113(5)	S3A-P6A	2.060(10)
S3-P8	2.120(6)	S3A-P8A	2.028(14)
S4-P7	2.161(3)	S4A-P7A	1.972(6)
S4-P8	2.093(2)	S4A-P8A	2.093(2)
P2-P3	2.051(6)	P2A-P3A	2.322(14)
P5-P6	2.223(3)	P5A-P6A	2.219(6)
P5-P7	2.240(3)	P5A-P7A	2.255(7)
P6-P7	2.270(3)	P6A-P7A	2.233(7)
Cu1-P1	2.272(1)	Cu1-P1A	2.272(1)
Cu2-P4	2.236(2)	Cu2A-P4A	2.258(5)
Cu2-P5	2.305(2)	Cu2A-P6A#	2.312(5)
I1-Cu1	2.651(1)	I2-Cu2A	2.621(2)
I1-Cu1#	2.607(1)	I2-Cu2#	2.659(1)
I2-Cu2	2.621(1)	I2-Cu2A#	2.627(2)

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff oder Argon als **Schutzgas** nach der Schlenk-[⁶¹] und Gloveboxtechnik durchgeführt. Die Absolutierung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde in Umlaufapparaturen nach gängigen Methoden bewerkstelligt. Substanzen für die Elementaranalysen wurden nach der Kristallisation jeweils noch einige Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Bei der **Säulenchromatographie** fand Kieselgel Geduran® 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm) der Firma VWR International als feste Phase Anwendung. Das Kieselgel wurde vor Verwendung 8 h im Ölpumpenvakuum von anhaftenden Gasen und oberflächengebundenem Wasser befreit und mit Stickstoff beschickt. Die jeweiligen Säulendimensionen sind an den entsprechenden Stellen angegeben. Für die Niederdruckchromatographie wurden Lobar® Fertigsäulen der Größen B (310-25) und C (440-37) mit Trägermaterial LiChroprep® Si 60 (40-63 µm) der Firma VWR verwendet.

Die **Photolysen** wurden in einer wassergekühlten 200 mL-Apparatur mit innenliegender wassergekühlter Bestrahlungsquelle durchgeführt (interne Bestrahlung). Eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus diente als Bestrahlungsquelle.

6.1.2 Analytik

Die **Elementaranalysen** (C, H, S) wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

Die **Kristallstrukturanalysen** wurden durch Dr. G. Balázs, A. Biegerl, M. Bodensteiner, S. Stempfhuber und Dr. M. Zabel an einem STOE-IPDS- Diffraktometer bzw. einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra-Diffraktometer durchgeführt. Eine modulierte Kristallstruktur wurde am Department of Structure Analysis, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, von Dr. M. Dusek bestimmt.

Zur Aufnahme der **IR-Spektren** wurde ein Varian-Digilab Scimitar FTS800 Spektrometer verwendet. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, br = breit, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter.

Für die **¹H-, ³¹P- und ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie** wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero verwendet. Für die Messungen kamen ein Avance 300 bzw. Avance 400 Gerät der Firma Bruker zum Einsatz. Die Kopplungskonstanten J werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett.

Die Aufnahme der **³¹P-MAS-NMR-Spektren** wurde am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. Hans Robert Kalbitzer am Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg an einem Bruker Avance 300 Festkörper-NMR-Spektrometer von Dr. Christian Gröger durchgeführt.

Die Aufnahme der **Massenspektren** erfolgte an folgenden Geräten: Finnigan MAT 95 Spektrometer (FD-MS) und ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS). Die dafür verwendeten stickstoffgesättigten Lösungsmittel sind an den entsprechenden Stellen angegeben. Da bei der Felddesorptionsmassenspektrometrie (FD-MS) nur Kationen detektiert werden, ist diese Methode am geeignetsten für neutra-

le Verbindungen bzw. für die Kationen von Salzen. Als weitere Messmethode für letztgenannte Substanzen wurde auch die ESI-MS-Methode (electron spray ion mass spectroscopy) verwendet. Mit dieser können auch Anionen detektiert werden. In Klammern werden die Intensitäten, bezogen auf das stärkste Signal, angegeben. Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der Atommassen der enthaltenen Elemente. Alle Massen wurden zur zweifelsfreien Bestimmung der Isotopenzusammensetzung zusätzlich noch simuliert. Die dazu notwendige Software ist im Internet z. B. unter folgender Adresse zugänglich:

„<http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>“.

6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

[Cp* ₂ Mo(CO) ₂] ₂	[62]
Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃	[15]
Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ S	[15]

6.2.1 Darstellung von P₄X₃ (X = S, Se)

In Abwandlung der Originalsynthese^[63] wird wie folgt verfahren: Eine Mischung aus 3.08 g (100 mmol) rotem Phosphor und 1.92 g (60 mmol) Schwefel bzw. 1.98 g (64 mmol) Phosphor und 3.02 g (40 mmol) grauem Selen wird in einem offenen Schlenkrohr im Stickstoffstrom zunächst vorsichtig mit einem Heißluftgebläse erwärmt und anschließend mit einem Gasbrenner gleichmäßig über mehrere Minuten aufgeschmolzen. Nach dem Erkalten extrahiert man die Schmelze in einer Soxhlet-Apparatur mit CH₂Cl₂. Das erhaltene P₄X₃ wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert und ist für die weitere Umsetzung hinreichend sauber.

6.2.2 Darstellung von W(CO)₅THF

Wie in Literatur^[64] beschrieben, werden 2.00 g (5.68 mmol) W(CO)₆ in 200 mL THF suspendiert und unter Rühren 3 h bestrahlt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung von [W(CO)₅THF] in THF der Konzentration 0.028 mol L⁻¹.

6.2.3 Darstellung von 1-*t*-Butyl-3,4-dimethylcyclopentadien (Cp°H)

Die Darstellung von Cp°H erfolgt durch eine mehrstufige organische Synthese in Anlehnung an die Literaturstellen [65] und [44].

Zunächst werden 141.9 g (1.65 mol) Crotonsäure, 97.5 mL (1.5 mol) Isopropanol und 7.5g Toluolsulfonsäure in 500 mL Benzol gelöst. Durch 4 d Refluxieren an einem Wasserabscheider werden 25 mL Wasser entfernt. Die erkaltete Lösung wird anschließend mit 400 mL Diethylether verdünnt. Nachdem mit 600 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und 2×300 mL Wasser gewaschen wurde, wird die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Fraktionierende Destillation bei 15 mbar liefert bei einer Siedetemperatur von 40 °C 106 g (55 %) Crotonsäureisopropylester als gelbliches Öl.

Um besser handhabbare Volumina zu erhalten, teilt man die erhaltene Menge Crotonsäureisopropylester in drei Portionen. Somit werden 35.3 g (0.3 mol) des Esters und 286.5 g Polyphosphorsäure unter N₂-Atmosphäre bei 100 °C 2 h mit einem KPG-Rührer gerührt. Zur noch heißen, dunkelbraunen Lösung werden 750 g zerstoßenes Eis gegeben. Die entstandene wässrige Phase wird anschließend portionsweise mit insgesamt 230 g NH₄Cl gesättigt und mit 4×200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird zunächst mit 200 mL 10%iger NaHCO₃, schließlich mit 200 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Es wird über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man führt die Synthese für die beiden übrigen Teile des Esters aus und vereinigt die Rohprodukte. Durch fraktionierende Destillation bei 10 mbar erhält man bei einer Siedetemperatur von 70 °C 35.2 g (39 %) 3,4-Dimethylcyclopentenon.

Die erhaltene Menge von 35.2 g (0.3 mol) 3,4-Dimethylcyclopentenon wird im nächsten Syntheseschritt zu 266.8 mL *t*-BuLi (15%ige Lösung in Pentan, 0.4 mol) unter N₂-Atmosphäre bei -78 °C getropft. Man erwärmt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und röhrt weitere 19 h. Der gelblichen Lösung werden anschlie-

þend 17 mL Methanol und 130 mL Wasser jeweils tropfenweise zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 4×100 mL Diethylether extrahiert. Man wäscht die vereinigte organische Phase nacheinander mit 6 g NH₄Cl in 50 mL Wasser, 5 mL halbkonzentrierter HCl und schließlich 250 mL Wasser. Die zuletzt abgetrennte wässrige Phase muss dabei einen sauren pH-Wert aufweisen. Die organische Phase wird im Ölpumpenvakuum vorsichtig auf ca. 200 mL eingeengt, mit 8 mL HCl (6 mol L⁻¹) versetzt und heftig 2 h gerührt. Anschließend wird mehrmals mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, bis die Waschlösung neutral reagiert. Man trocknet die Produktphase über Na₂SO₄ und destilliert das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum ab. Man erhält 38.1 g (64 %) Cp°H als leicht oranges Öl.

6.2.4 Darstellung von 1-*t*-Butyl-3,4-dimethylcyclopentadienyl-lithium (Cp°Li)

Zu 12.7 g (84 mmol) Cp°H in 200 mL Hexan werden langsam 72 mL *n*-BuLi (15%ig in Hexan, 190 mmol) getropft, wobei sich das Gemisch erwärmt und Gasentwicklung auftritt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 7 h gerührt. Sollte die Reaktionslösung dabei zu zähflüssig werden, gibt man weiteres Hexan hinzu. Es fällt ein gelblich-weißes Pulver aus, das abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 10.8 g (82 %) Cp°Li.

6.2.5 Darstellung von [Cp°Mo(CO)₃]₂ / [Cp°Mo(CO)₂]₂

3.01 g (19.27 mmol) Cp°Li und 4.55 g (17.23 mmol) Mo(CO)₆ werden 19 h in siedendem THF gerührt. Zu der abgekühlten dunkelroten Lösung wird eine Mischung aus 10 g Fe₂(SO₄)₃ und 5 mL Eisessig in 100 mL H₂O gegeben, worauf [Cp°Mo(CO)₃]₂ ausfällt. Der hellrote Niederschlag wird mit Wasser, Aceton und abschließend mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die erhaltenen 4.00 g (6.07 mmol, 71 %) Produkt werden in 150 mL Toluol suspendiert und 48 h am Rückfluss erhitzt, wobei einige Male Stickstoff durch das Reaktionsgefäß geleitet wird. Die dunkle Reaktionslösung wird eingeengt und über SiO₂ (10×4 cm, Toluol) filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 3.63 g (6.03 mmol, 99 %) [Cp°Mo(CO)₂]₂.

[Cp°Mo(CO)₃]₂

C₂₈H₃₄O₆Mo₂ (658.45)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.14 (s, 9 H), 1.76 (s, 6 H), 4.87 (s, 2 H)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{CO}$):

1939 (vs), 1910 (vs), 1874 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 51.08 % H: 5.20 %

gefunden: C: 51.20 % H: 5.25 %

[Cp°Mo(CO)₂]₂

C₂₆H₃₄O₄Mo₂ (602.43)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.17 (s, 9 H), 1.83 (s, 6 H), 4.68 (s, 2 H)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{CO}$):

1938 (vs), 1875 (vs), 1838 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 51.84 % H: 5.69 %

gefunden: C: 51.54 % H: 5.72 %

6.2.6 Darstellung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ und $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$

1.15 g (1.92 mmol) $[\text{Cp}^\circ\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ und 0.42 g (1.92 mmol) P_4S_3 werden in ca. 100 mL Toluol suspendiert und 17 h refluxiert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der bräunlich-schwarze Rückstand in Toluol aufgenommen und über SiO_2 (20 × 4 cm) chromatographiert. Man erhält zwei Zonen, die jeweils durch Niederdruckchromatographie mit Toluol:Pantan 1:1 weiter aufgetrennt werden können. Aus der ersten Zone lassen sich 84.4 mg (7 %) dunkelrotes $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**), 64.8 mg (4 %) gelbes $\text{Cp}^\circ(\text{CO})_2\text{MoP}_3$ (**14**) und 98.1 mg (8 %) hellrotes $\text{Cp}^\circ_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\text{P}_2$ (**15**) gewinnen. Die zweite Zone lässt sich in 78.5 mg (6 %) hellrotes $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7c**) und 39.2 mg (3 %) dunkelrot-graues $\text{Cp}^\circ_3\text{Mo}_3\text{P}_3\text{S}_4$ (**16**) auftrennen.

$\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**)

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (646.35)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ; 300 MHz, C_6D_6):

1.19 (s, 18 H), 1.75 (s, 6 H), 1.89 (s, 6 H), 4.67 (s, 4 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (δ ; 121 MHz, C_6D_6):

344.1 (ddd; A), 323.3 (ddd; B), -150.9 (ddd; M); -386.6 (ddd, X)

$J_{\text{P,P}}(\text{AB}) = 17$ Hz, $J_{\text{P,P}}(\text{AM}) = 60$ Hz, $J_{\text{P,P}}(\text{AX}) = 378$ Hz,

$J_{\text{P,P}}(\text{BM}) = 4$ Hz, $J_{\text{P,P}}(\text{BX}) = 394$ Hz, $J_{\text{P,P}}(\text{MX}) = 20$ Hz

FD-MS (Toluol):

m/z 646.1 (M^+)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 40.88 % H: 5.30 % S: 4.96 %

gefunden: C: 41.20 % H: 5.34 % S: 4.83 %

Cp°Mo(CO)₂P₃ (14)

C₁₃H₁₇O₂MoP₃ (394.14)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

0.98 (s, 9 H), 1.55 (s, 6 H), 4.50 (s, 2 H)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

-333.8 (s)

FD-MS (Toluol):

m/z 396.1 (M⁺)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{CO}$):

1986 (vs), 1947 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 39.62 % H: 4.35 %

gefunden: C: 38.36 % H: 4.77 %

Cp°₂Mo₂(CO)₄P₂ (15)

C₂₆H₃₄O₄Mo₂P₂ (664.38)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.16 (s, 18 H), 1.82 (s, 12 H), 4.68 (s, 4 H)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

-48.9 (s)

FD-MS (Toluol):

m/z 664.2 (M⁺)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{CO}$):

1980 (vw), 1940 (sh), 1877 (s), 1837 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 47.00 % H: 5.16 %

gefunden: C: 50.31 % H: 5.64 %

Cp°₂Mo₂P₂S₃ (7c)

C₂₂H₃₄Mo₂P₂S₃ (648.54)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.27 (s, 18 H), 1.99 (s, 12 H), 5.37 (s, 4 H)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

-58.4 (s)

³¹P-MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

-62.1 (siehe Abschnitt 3.1.2.1)

FD-MS (Toluol):

m/z 324.0 (20 %, M²⁺), 647.1 (100 %, M⁺)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 40.74 % H: 5.28 % S: 14.83 %

gefunden: C: 40.96 % H: 5.24 % S: 14.58 %

Cp°₃Mo₃(CO)₂P₃S₄ (16)

C₃₄H₅₁O₂Mo₃P₃S₄ (1012.79)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.12 (s, 9 H), 1.17 (s, 9 H), 1.21 (s, 9 H), 1.86 (s, 6 H), 2.04 (s, 6 H),
2.17 (s, 6 H), 4.90 (m, 2H), 4.91 (m, 1H), 4.92 (m, 1H), 5.26 (m, 1H),
5.27 (m, 1H)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

253.3 (t), -120.8 (d), J_{P,P} = 19 Hz

FD-MS (Toluol):

m/z 1012.3 (M⁺)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{CO}$):

1918 (s), 1830 (s)

6.2.7 Darstellung von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$

Ein Gemisch aus 1.59 g (2.77 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ und 0.91 g (2.52 mmol) P_4Se_3 in ca. 100 mL Toluol wird 17 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelbraune Feststoff zunächst über SiO_2 (10×3 cm; Toluol:Pantan 1:2) filtriert und anschließend über SiO_2 (20×4 cm; Toluol:Pantan 1:2) chromatographiert. Dabei werden eine dunkelrote Mischzone sowie eine hellrote Zone aus $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (493 mg, 26 %) erhalten. Die Mischzone kann durch Chromatographie über SiO_2 (10×4 cm; Pentan) in 145 mg (7 %) $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3$, 160 mg (9 %) $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{Se}$ und Spuren von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2$ aufgetrennt werden.

$\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (7e)



$^1\text{H-NMR}$ (δ ; 300 MHz, C_6D_6):

2.10 (s)

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (δ ; 121 MHz, C_6D_6):

83.8 (m; $J_{\text{P},\text{P}} = 56$ Hz, $J_{\text{P},\text{Se(A)}} = 100$ Hz, $J_{\text{P},\text{Se(B)}} = 50$ Hz, $J_{\text{P},\text{Se(B')}} = 225$ Hz)

$^{31}\text{P-MAS-NMR}$ (δ ; 121 MHz):

91.5 (s)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (δ ; 76 MHz, C_6D_6): 68.7 (t; A), -259.0 (dd; B, B'),

FD-MS (Toluol):

m/z 761 (M^+)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 31.56 % H: 3.97 %

gefunden: C: 31.85 % H: 3.96 %

Cp^{*}₂Mo₂P₄Se (8e)

C₂₀H₃₀Mo₂P₄Se (665.19)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.73 (s)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

337.3, 331.6, -29.2, 357.4

6.2.8 Darstellung von Cp[°]₂Mo₂P₂S₃·{W(CO)₅}₂

Zu einer Lösung aus 100 mg (0.15 mmol) Cp[°]₂Mo₂P₂S₃ in 5 mL THF werden 16 mL (0.45 mmol) der in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen W(CO)₅THF-Lösung gegeben und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt über SiO₂ (10×3 cm, Toluol) gereinigt. Man erhält 110 mg (56 %) Cp[°]₂Mo₂P₂S₃·{W(CO)₅}₂.

Cp[°]₂Mo₂P₂S₃·{W(CO)₅}₂ (12c)

C₃₂H₃₄O₁₀Mo₂W₂P₂S₃ (1296.34)

¹H-NMR (δ ; 300 MHz, C₆D₆):

1.15 (s, 18 H), 1.81 (s, 12 H), 5.94 (s, 4 H)

³¹P{¹H}-NMR (δ ; 121 MHz, C₆D₆):

-50.1 (s; J_{P,W} = 253 Hz)

³¹P-MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

-63.8 (s)

IR (KBr, cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ _{CO}):

2067 (s), 1942 (sh), 1913 (vs)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 29.65 % H: 2.64 % S: 7.42 %

gefunden: C: 29.80 % H: 2.69 % S: 7.33 %

6.3 Metallorganische Koordinationspolymere

6.3.1 Umsetzung von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ mit Kupfer(I)-Halogeniden

Die Umsetzung von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ mit CuCl, CuBr und CuI wurde bereits in der Diplomarbeit^[50] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen vervollständigt.

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (17)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{Cu}_4\text{P}_2\text{S}_3\text{Cl}_4)_n$ (1016.48)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 23.63 % H: 2.97 % S: 9.46 %

gefunden: C: 23.80 % H: 3.05 % S: 9.16 %

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (18)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{Br}_3)_n$ (1050.83)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 22.86 % H: 2.88 % S: 9.15 %

gefunden: C: 22.25 % H: 2.86 % S: 8.58 %

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (19/20)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{Cu}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{I}_3)_n$ (1191.82)

Elementaranalyse:

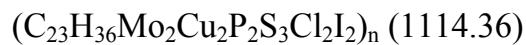
berechnet: C: 20.16 % H: 2.54 % S: 8.07 %

gefunden: C: 20.51 % H: 2.53 % S: 7.64 %

6.3.2 Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ mit CuI

Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ in 10 mL CH_2Cl_2 wird mit 59 mg (0.31 mmol) CuI in CH_3CN überschichtet. Es bilden sich 60 mg (36 %) $[\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ als orange-braune flache Stäbchen. Diese sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

$[\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (21)



Elementaranalyse:

berechnet: C: 24.79 % H: 3.26 % S: 8.63 %

gefunden: C: 25.85 % H: 3.25 % S: 8.49 %

^{31}P -MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

-29.8 (m)

6.3.3 Umsetzung von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ mit Kupfer(I)-Halogeniden

Es werden Lösungen von 100 mg (0.13 mmol) $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ in 10 mL CH_2Cl_2 hergestellt. Diese werden mit 26 mg (0.26 mmol) CuCl , 38 mg (0.26 mmol) CuBr bzw. 100 mg (0.26 mmol) CuI in jeweils 10 mL CH_3CN überschichtet. Es bilden sich wenige Kristalle $[(\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2]$ bzw. 86 mg (73 %) $[(\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2]$ jeweils als rote Prismen. Bei der Überschichtung mit CuI bilden sich 65 mg (36 %) $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ als rote Plättchen bzw. dunkle Blöcke. Alle Produkte sind in gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

$[(\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2]$ (22)



$[(\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2]$ (23)



^{31}P -MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

78.8 (s), 31.3 (m, $J_{\text{P,Cu}} = 1830$ Hz)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 26.55 % H: 3.34 %

gefunden: C: 26.66 % H: 3.33 %

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (24/25)



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

20 (m, br)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 19.24 % H: 2.42 % N: 1.0 %

gefunden: C: 18.81 % H: 2.41 % N: 0.6 %

6.3.4 Umsetzung von Cp[°]₂Mo₂P₄S mit CuI

100 mg (0.15 mmol) Cp[°]₂Mo₂P₄S werden in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 59 mg (0.31 mmol) CuI in CH₃CN überschichtet. Man erhält 55 mg [(Cp[°]₂Mo₂P₄S)₃(CuI)₄]_n (41 %) als graue, in den gängigen Lösungsmitteln unlösliche Stäbchen. Diese werden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert.

[(Cp[°]₂Mo₂P₄S)₃(CuI)₄]_n (27)



Elementaranalyse:

berechnet: C: 29.35 % H: 3.81 % S: 3.56 %

gefunden: C: 27.27 % H: 3.34 % S: 5.27 %

6.4 Anorganisch-metallorganische Hybridkoordinationspolymere aus E15/E16-Tripeldeckerkomplexen, P₄X₃-Käfigen und Kupfer(I)-Halogeniden (X = S, Se)

6.4.1 Umsetzung von Cp*₂Mo₂P₂S₃ mit P₄S₃ und Kupfer(I)-Halogeniden

Aus 74 mg Cp*₂Mo₂P₂S₃ (0.12 mmol), 26 mg P₄S₃ (0.12 mmol) und 10 mL CH₂Cl₂ wird eine Lösung hergestellt. Diese wird mit einer Lösung von 24 mg CuCl (0.24 mmol) bzw. 45 mg CuI (0.24 mmol) in CH₃CN überschichtet. Man erhält 45 mg (36 %) [Cp*₂Mo₂P₂S₃(P₄S₃)(CuCl)₂]_n und 50 mg (34 %) [Cp*₂Mo₂P₂S₃(P₄S₃)(CuI)₂]_n.

[Cp*₂Mo₂P₂S₃(P₄S₃)(CuCl)₂]_n (28)

(C₂₀H₃₀Mo₂P₆S₆Cu₂Cl₂)_n (1038.57)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 23.13 % H: 2.91 % S: 18.53 %

gefunden: C: 17.04 % H: 2.35 % S: 19.72 %

[Cp*₂Mo₂P₂S₃(P₄S₃)(CuI)₂]_n (29)

(C₂₀H₃₀Mo₂P₆S₆Cu₂I₂)_n (1221.47)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 19.67 % H: 2.48 % S: 15.75 %

gefunden: C: 12.97 % H: 1.51 % S: 14.60 %

6.4.2 Umsetzung von $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ mit P_4Se_3 und Kupfer(I)-Halogeniden

Eine Lösung aus 68 mg $\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (0.09 mmol) und 32 mg P_4Se_3 (0.09 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 wird mit 18 mg CuCl (0.18 mmol), bzw. 26 mg CuBr (0.18 mmol), bzw. 34 mg CuI (0.18 mmol) in 10 mL CH_3CN überschichtetet. Es bilden sich jeweils hellrote Nadeln von 64 mg (53 %) $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3 \cdot (\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$, 60 mg (47%) $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ und 66 mg (49 %) $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$.

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (30)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{P}_6\text{Se}_6\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_n$ (1319.94)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 18.20 % H: 2.29 %

gefunden: C: 12.14 % H: 1.67 %

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (31)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{P}_6\text{Se}_6\text{Cu}_2\text{Br}_2)_n$ (1408.84)

$[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (32)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{P}_6\text{Se}_6\text{Cu}_2\text{I}_2)_n$ (1502.83)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 15.98 % H: 2.01 %

gefunden: C: 16.98 % H: 2.19 %

6.4.3 Umsetzung von Cp^{*}₂Mo₂P₄S mit P₄S₃ und Kupfer(I)-Halogeniden

Eine Mischung aus 74 mg Cp^{*}₂Mo₂P₄S (0.12 mmol) und 26 mg P₄S₃ (0.12 mmol) wird in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 23 mg CuCl (0.24 mmol) bzw. 45 mg CuI (0.24 mmol) in CH₃CN überschichtet. Man erhält 43 mg (35 %) [Cp^{*}₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuCl)₂]_n und 46 mg (31 %) [Cp^{*}₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuI)₂]_n als hellrote Nadeln.

[Cp^{*}₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuCl)₂]_n (33)



Elementaranalyse:

berechnet: C: 23.18 % H: 2.92 % S: 12.38 %

gefunden: C: 21.42 % H: 2.67 % S: 13.81 %

[Cp^{*}₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuI)₂]_n (34)



³¹P{¹H}-MAS-NMR (δ ; 121 MHz):

-350 (m), -300 (s), 80 (s), -100 (m), 330 (s)

Elementaranalyse:

berechnet: C: 19.70 % H: 2.48 % S: 10.52 %

gefunden: C: 19.56% H: 2.52 % S: 10.26 %

6.4.4 Umsetzung von Cp°₂Mo₂P₄S mit P₄S₃ und CuI

Eine Mischung aus 75 mg Cp°₂Mo₂P₄S (0.12 mmol) und 25 mg P₄S₃ (0.12 mmol) wird in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 44 mg CuI (0.24 mmol) in CH₃CN überschichtet. Es werden 40 mg (27 %) [Cp*₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuI)₂]_n als rotbraune Plättchen erhalten.

[Cp°₂Mo₂P₄S(P₄S₃)(CuI)₂]_n (35/36)



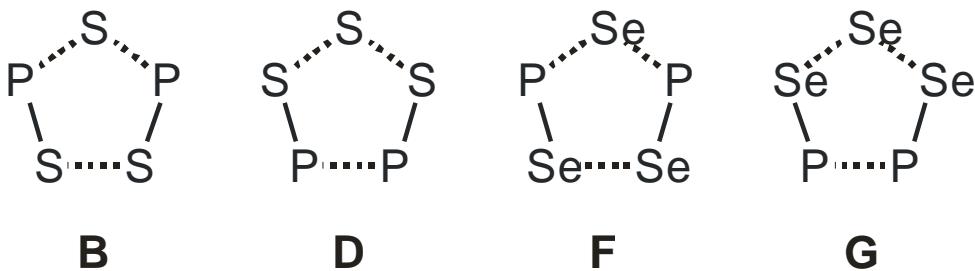
Elementaranalyse:

berechnet: C: 21.18 % H: 2.75 % S: 10.28 %

gefunden: C: 20.85 % H: 2.34 % S: 10.33 %

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung von neuen Verbindungen mit polymeren Strukturen durch Umsetzung von gemischten P/S(Se)-Tripeldeckerkomplexen mit Kupfer(I)-Halogeniden im Überschichtungsverfahren. Als Edukte wurden die bereits bekannten Komplexe $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7a**), $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8a**) ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) sowie die erstmals synthetisierten und charakterisierten Verbindungen $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7c**), $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**) ($\text{Cp}^\circ = t\text{-Bu-3,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_2$) und $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (**7e**) verwendet. Die Darstellung erfolgte jeweils durch Cothermolyse von $[\text{Cp}^\times\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^\times = \text{Cp}^*, \text{Cp}^\circ$) mit P_4X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in siedendem Toluol und anschließender chromatographischer Trennung.



Schema 6. Energetisch begünstigte Anordnungen in den Mitteldecks von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7a**; **B** und **D**) und $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (**7e**; **F** und **G**).

Aufgrund des geringen Unterschieds von einem Elektron zwischen Phosphor und Schwefel konnte bisher nicht geklärt werden, in welcher Anordnung und Verknüpfung die Elemente im *cyclo-P₂S₃*-Mitteldeck von **7a** vorliegen. DFT-Rechnungen, die von Prof. M. M. Kubicki, Dijon, mit dem Programm paket Gaussian03 an der Modellverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7d**) und **7a** durchgeführt wurden, legen die Existenz zweier energetisch ähnlich günstiger Isomere **B** und **D** nahe. Diese liegen beide in Form zweier PS-Hanteln und einer Monoschwefelbrücke vor (Schema 6). In beiden Fällen ist jeweils Isomer **B** gegenüber **D** um 10-11 kcal mol⁻¹ bevorzugt. Für die selenhaltige Verbindung **7e** wurde mit 9.7 kcal mol⁻¹ ein ähnliches Ergebnis für die Isomere **F** und **G** (Schema 6) erhalten.

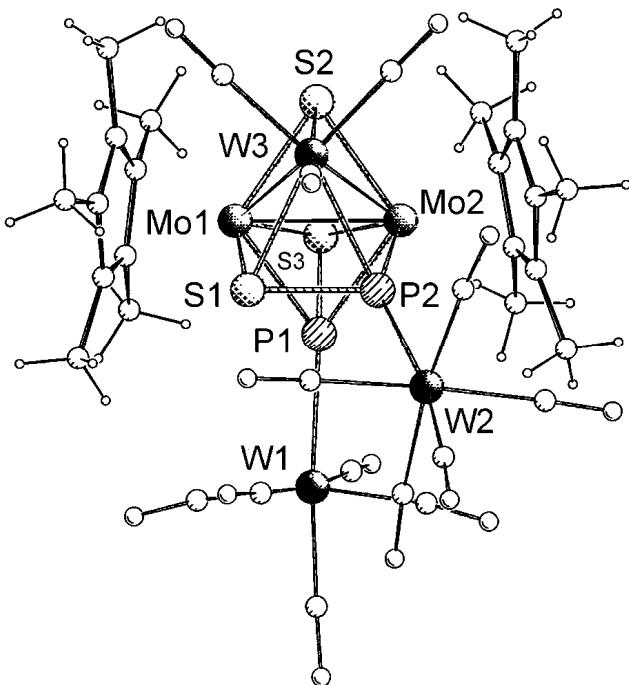


Abb. 59. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{W}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**13**).

Zur experimentellen Bestätigung der Rechnungen wurde **7a** mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ umgesetzt, um anhand einer Korrelation von Röntgenstrukturanalyse und ^{31}P -NMR-Spektren die Positionen der P-Atome in den erhaltenen Addukten zu bestimmen. Bei Verwendung von mehr als einem Äquivalent des Metallcarbonylfragments erhält man jedoch die Clusterverbindung $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{W}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**13**). Diese besitzt kein *cyclo-P₂S₃*-Mitteldeck (Abb. 59) mehr, dient aber als Modell für einen möglichen metallinduzierten Umlagerungsmechanismus zwischen den Isomeren **B** und **D**.

Bei der analogen Umsetzung von $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (**7c**) mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ erhält man das Diaddukt $\text{Cp}^\circ_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12c**), das in der Form von Isomer **B** vorliegt. Das Vorliegen ausschließlich dieses Isomers auch im Festkörper kann anhand des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums nachgewiesen werden.

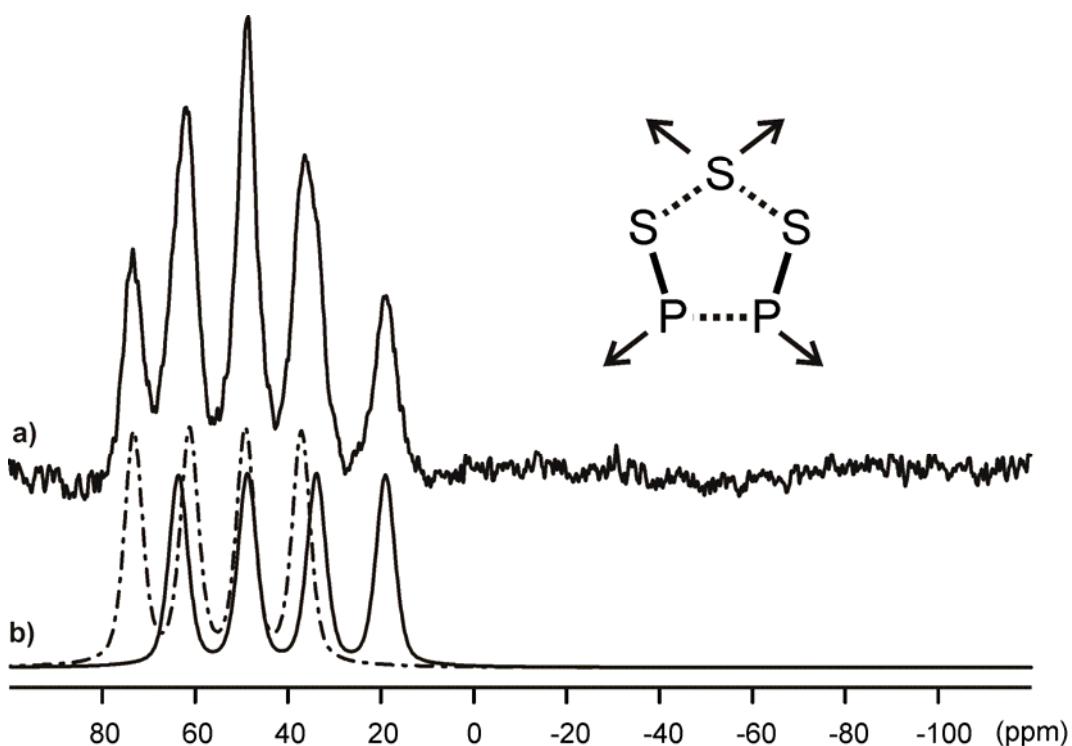
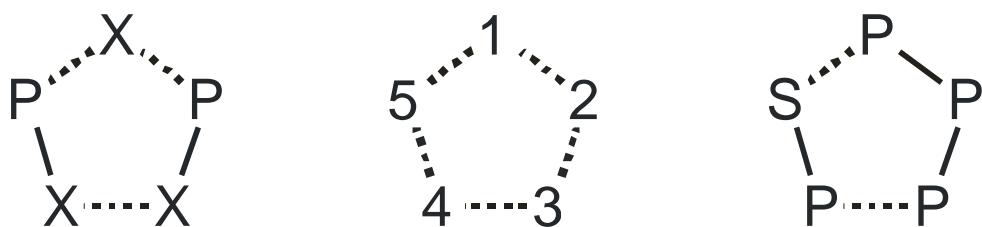


Abb. 60. ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**) und schematische Darstellung der Verknüpfung des Mitteldecks. Dargestellt ist das experimentelle Spektrum der kristallinen Verbindung (a) sowie die Simulation der Einzelspektren (b). Rotationsfrequenz 25 kHz, Rotorgröße 2.5 mm.

Die ³¹P-MAS-NMR-Spektren der in der Diplomarbeit synthetisierten polymeren Verbindungen $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$ (**17**), $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$ (**18**) und $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$ (**19** und **20**) beweisen das Vorliegen des Strukturisomers **D** im Hauptgruppenelementmitteldeck (Abb. 60). Eine Untersuchung der zugehörigen Mutterlaugen mit ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie deutet auf das Vorhandensein weiterer polymerer Verbindungen, die bisher allerdings noch nicht kristallisiert werden konnten. Die Polymeren **17** bis **20** nehmen eine Sonderstellung ein, da alle im Weiteren beschriebenen polymeren Verbindungen auf der Basis eines Tripleckers mit *cyclo*- P_2X_3 -Mitteldeck ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in der durch die Isomeren **B** bzw. **F** beschriebenen Anordnung vorliegen.



Schema 7. Zuordnung der Positionen im *cyclo*- P_2X_3 - ($X = S, Se$) und P_4S -Mitteldeck.

Bei der Umsetzung von $Cp^\circ_2Mo_2P_2S_3$ (**7c**) mit CuI wurde ein eindimensionales Polymer erhalten, das anders als die Cp^* -Verbindungen **17-20** einen kontinuierlichen Strang kantenverknüpfter Cu_2I_2 -Vierringe ausbildet (Abb. 61). An diesen sind an zwei Seiten alternierend Tripeldeckereinheiten gebunden, wobei die Koordination durch die Monoschwefelbrücke in Position 1 und die benachbarte Phosphorposition 2 (Schema 7) side-on an einen Cu_2I_2 -Vierring erfolgt (Abb. 61).

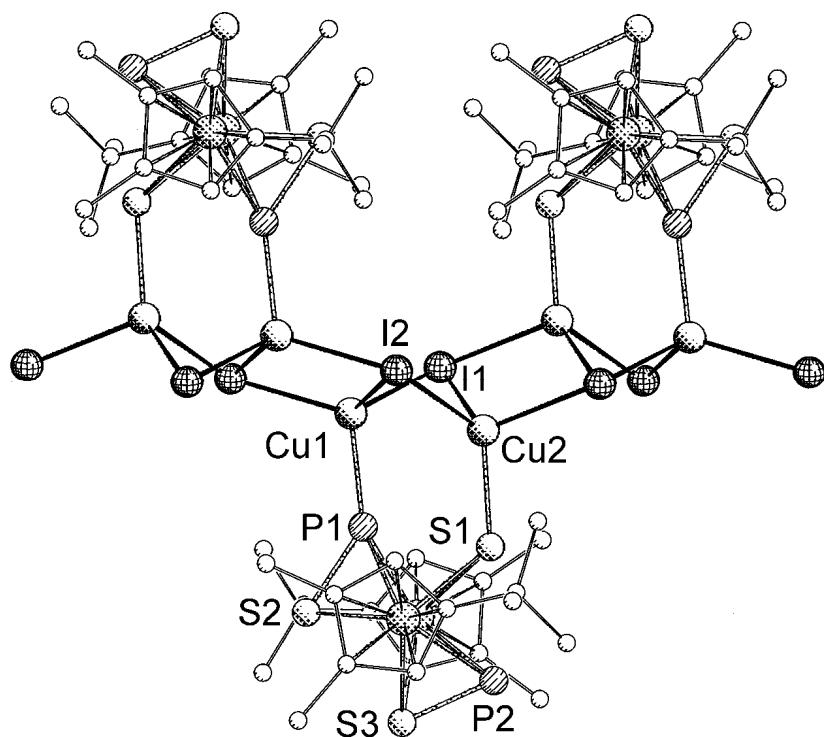


Abb. 61. Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $[Cp^\circ_2Mo_2P_2S_3(CuI)_2 \cdot (CH_2Cl_2)]_n$ (**21**). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3$ (**7e**) mit CuCl bzw. CuBr liefert die dimeren Verbindungen **22** und **23** ($(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuHal})_2$ (Hal = Cl, Br)), in denen die Tripeldeckereinheiten nur an einer Phosphorposition mit dem Cu_2Hal_2 -Vierring verknüpft sind. Die Cu-Atome liegen in trigonal-planarer Form vor. Zusätzlich kommen bei den selenhaltigen Polymerverbindungen mehr und mehr schwache Se-Se-Wechselwirkungen zum Tragen. Durch diese bilden sich in den Kristallstrukturen von **22** und **23** zweidimensionale Aggregate aus, was zur Unlöslichkeit der Verbindungen in gängigen Lösungsmitteln beitragen könnte (Abb. 62).

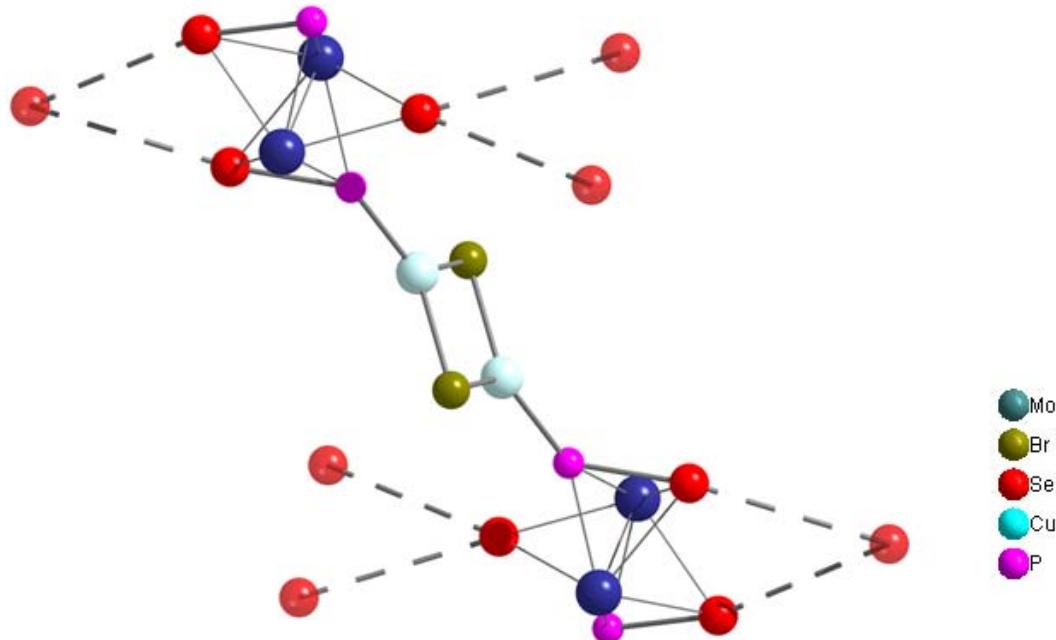


Abb. 62. Dimere Einheit in der Kristallstruktur von $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**). Schwache Se-Se-Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Cp^* -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Umsetzung von **7e** mit CuI führt zu einem Gemisch aus zwei Verbindungen der Summenformel $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24/25**). Diese sind jeweils bandartig aufgebaut. Dabei enthält **24** drei über die Ecken verbundene Cu_2I_2 -Vierringe, die sich im Band mit jeweils zwei Tripeldeckerkomplexen abwechseln (Abb. 63). Die Koordination des Mitteldecks erfolgt dabei über die drei benachbar-

ten Positionen 1, 2 und 5 (Tabelle 21). Die Se-Atome an den Positionen 3 und 4 bilden dabei schwache Se-Se-Wechselwirkungen zu den benachbarten Bändern aus, wodurch die Kristallstruktur als Stapel von Ebenen aufgefasst werden kann.

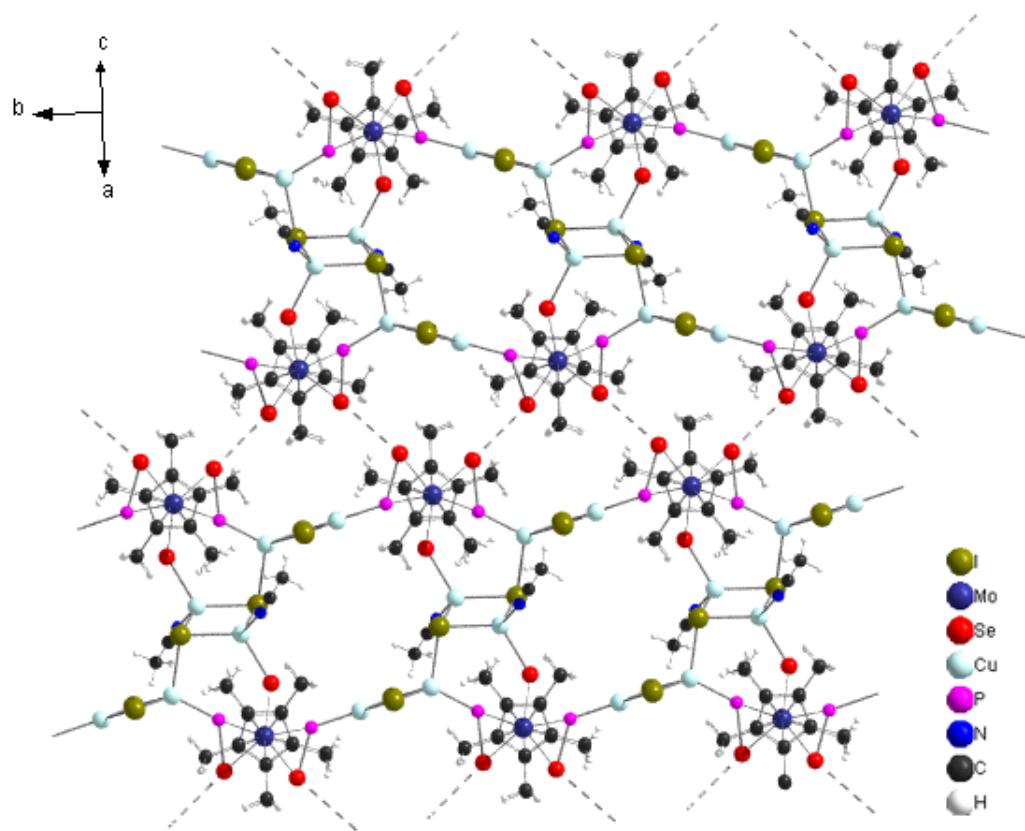


Abb. 63. Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**24**). Se-Se-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bändern sind als unterbrochene Linien dargestellt.

Die Messung der inkommensurablen Kristallstruktur von **25** wurde von Dr. M. Dusek, Prag, durchgeführt. Es zeigt sich ebenfalls ein bandartiger Aufbau, in dem sich ein CuI-Cluster mit zwei Tripeldeckereinheiten abwechselt. **25** stellt eine der ersten modulierten Strukturen in metallorganischen Verbindungen dar.

Tabelle 21. Übersicht über die Koordinationsmodi der metallorganischen Koordinationspolymere **17-27**. Se-Se-Wechselwirkungen sind mit (') gekennzeichnet.

	Summenformel	Koordinationsmodi
17	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuCl})_4]_n$	$1_{\text{2}}/3/4$
18	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuBr})_3]_n$	$1_{\text{2}}/3$
19	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$	$1_{\text{2}}/3$
20	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_3]_n$	$1_{\text{2}}/3$
21	$[\text{Cp}^{\circ}{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3(\text{CuI})_2]_n$	$1/2$
22	$(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2$	$1'_{\text{2}}/2/3'/4'$
23	$(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$	$1'_{\text{2}}/2/3'/4'$
24	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$	$1/2/3'/4'/5$
25	$[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$	$1'_{\text{2}}/2/3'/4'/5$
26	$[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_2(\text{CuI})_3]_n$	$1/4 \& 1$
27	$[(\text{Cp}^{\circ}{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_4]_n$	$1/2/4 \& 1/4$

Die Umsetzung der phosphorreichen Verbindung $\text{Cp}^{\circ}{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}$ (**8c**) mit CuI ergab ein aus Helices aufgebautes Polymer $[(\text{Cp}^{\circ}{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_3(\text{CuI})_2]_n$ (**27**). Die Ausbildung der Helix kommt durch die side-on-Verknüpfung eines Cu_2I_2 -Vierlings durch die Positionen 1 und 2 des Mitteldecks bei gleichzeitiger Koordination des P-Atoms in Position 4 (Schema 7) an ein Cu-Atom der nächsten asymmetrischen Einheit (Abb. 64). Da das Polymer in einer achiralen Raumgruppe vorliegt, sind sowohl rechts- als auch linksgängige Helices im Kristallgitter anzutreffen, wobei Helices gleicher Gangrichtung über einen weiteren Tripeldeckerbaustein mit 1,4-Koordination verknüpft sind (Abb. 65). **27** ist unseres Wissens der bislang einzige Vertreter helical aufgebauter metallorganischer Koordinationspolymere. Der Einfluss des Cp° -Liganden wird bei einem Vergleich mit der bereits bekannten eindimensionalen Struktur von $[(\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})_2(\text{CuI})_3]_n$ offensichtlich.

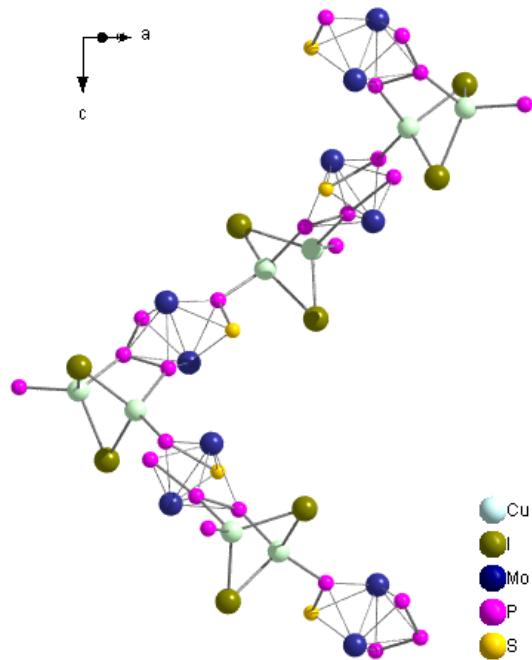


Abb. 64. Ausschnitt aus der Helixstruktur von $[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]_3(\text{CuI})_4]$ (27). Gezeigt ist eine Ganghöhe von 19.9 Å, Cp° -Ringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

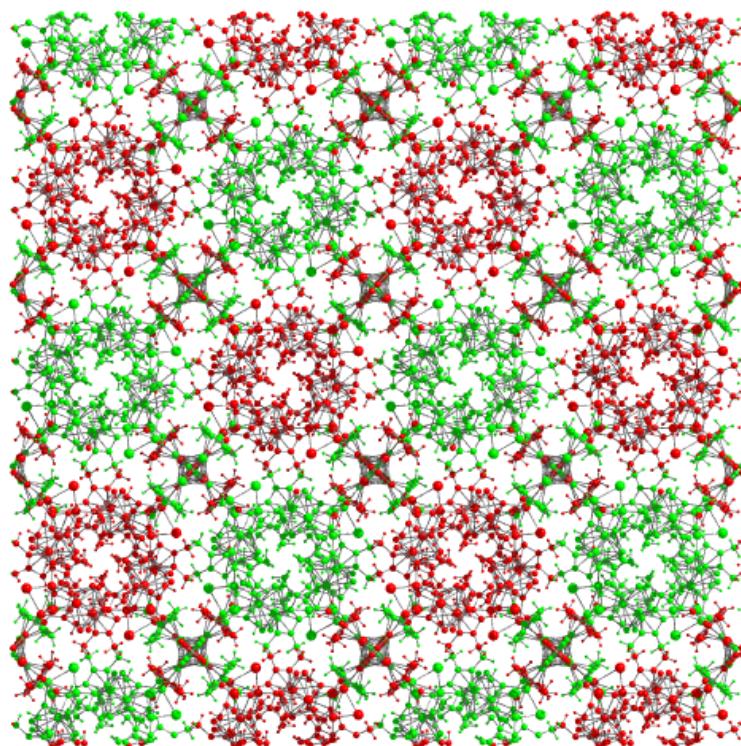


Abb. 65. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]_3(\text{CuI})_4]$ (27). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Linksgängige Helices sind rot, rechtsgängige grün dargestellt.

Durch Reaktion des *cyclo-P₂X₃*- bzw. *cyclo-P₄S*-Tripeldeckers mit Kupfer(I)-Halogeniden in Anwesenheit des entsprechenden P₄X₃-Käfigmoleküls lässt sich die neue Verbindungsklasse der anorganisch-metallorganischen Hybridpolymere darstellen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen lässt sich jeweils als [(Cp^x₂Mo₂P_{5-m}X_m)(P₄X₃)(CuHal)₂]_n (Cp^x = Cp*, Cp°; X = S, Se; Hal = Cl, Br, I, m = 1, 3) beschreiben. Dabei treten als verknüpfendes Element ausschließlich Cu₂Hal₂-Vierringe auf, über die sowohl Käfig- als auch Tripeldeckerbausteine jeweils transständig verknüpft sind.

Tabelle 22. Übersicht über die Koordinationsmodi der anorganisch-metallorganischen Hybridpolymere der Summenformel [(Cp^x₂Mo₂P_{5-m}X_m)(P₄X₃)(CuHal)₂]_n. Se-Se-Wechselwirkungen sind mit ('') gekennzeichnet.

	Cp ^x	m	X	Hal	Koordinationsmodi
28	Cp*	3	S	Cl	1/2
29	Cp*	3	S	I	1/2
30	Cp*	3	Se	Cl	1/1'/2/4'
31	Cp*	3	Se	Br	1/1'/2/4'
32	Cp*	3	Se	I	1/1'/2/4'
33	Cp*	1	S	Cl	3/4
34	Cp*	1	S	I	3/4
35/36	Cp°	1	S	I	1/4

Dabei bilden Hybridpolymere, deren Tripeldeckerbausteine einen Cp*-Liganden tragen, Bänder aus, die sich als Verknüpfung eines rein anorganischen und eines metallorganischen, jeweils eindimensionalen sinusförmigen Polymerstrangs beschreiben lassen (Abb. 66). Dabei tritt in den Hauptgruppenatommitteldecks jeweils Koordination an benachbarten Atomen auf (Tabelle 22).

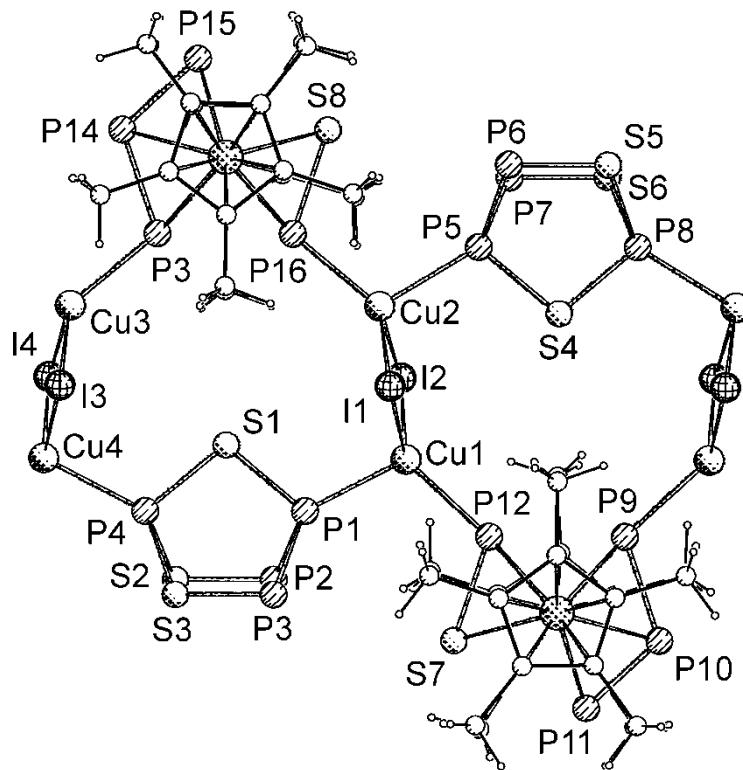


Abb. 66. Ausschnitt aus der Polymerstruktur von $[(\text{Cp}^*)_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**34**). Gezeigt ist nur eine der beiden Anordnungen der Hauptgruppenelemente.

Durch eine stapelförmige Anordnung dieser in Richtung der *a*-Achse verlaufenden Bänder werden in **29** und **34** stiefelförmige Lücken gebildet. In beiden Kristallstrukturen deuten Volumen der Lücken und die Restelektronendichte auf eine Besetzung mit P_4S_3 - und Lösungsmittelmolekülen hin, die allerdings nur für **29** verfeinert werden konnten.

In den restlichen Cp^* -haltigen Hybridpolymeren ergibt sich eine Anordnung der Bänder in Richtung der *c*-Achse, wobei sich Kanäle mit einem Durchmesser von 7-10 Å ausbilden. Dabei treten in den selenhaltigen Verbindungen schwache Se-Se-Wechselwirkungen auf, die zur Stabilisierung der Kristallstruktur beitragen. Aufgrund der Geometrie der Restelektronendichte innerhalb der Kanäle ist auch hier von einer Besetzung mit Lösungsmittel- und freien P_4S_3 -Käfigmolekülen auszugehen. Der hohe Durchmesser dieser Kanäle macht diese Verbindungen interessant in Bezug auf die Einlagerung von größeren Gastmolekülen wie z.B. C_{60} . Da-

bei ist die Zugänglichkeit der eingelagerten Moleküle durch die Kanäle ein nicht zu vernachlässigender Aspekt, der es erlauben könnte, chemische Reaktionen im Polymerinneren auszuführen.

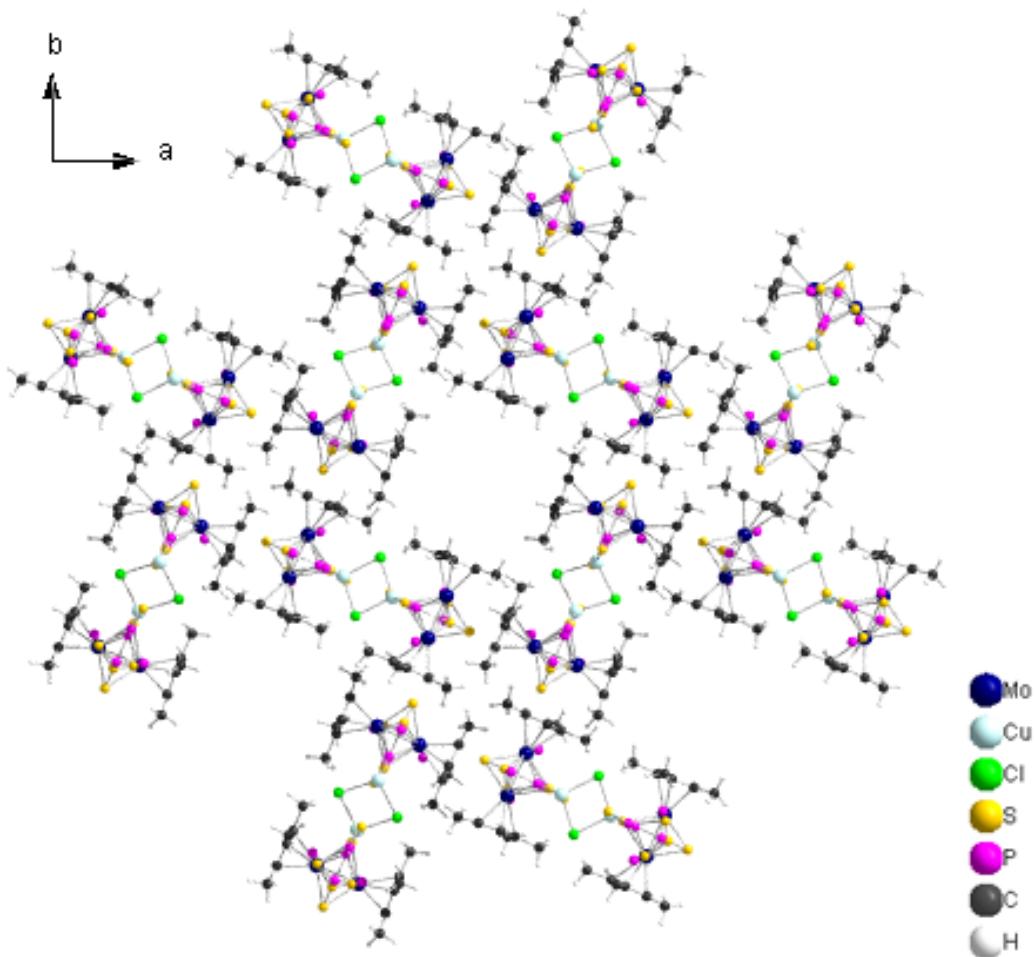


Abb. 67. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**28**). Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Fehlgeordnete P_4S_3 -Käfige und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Gegensatz dazu stellen **35** und seine durch Lösungsmitteleinlagerung geweitete Modifikation **36** auch eine Verknüpfung eines rein anorganischen und eines metallorganischen, jeweils eindimensionalen Polymerstrangs dar, bilden jedoch durch die unterschiedliche Verknüpfung des Tripeldeckermitteldecks in den Positionen 1 und 4 keine Bänder aus, sondern Ebenen.

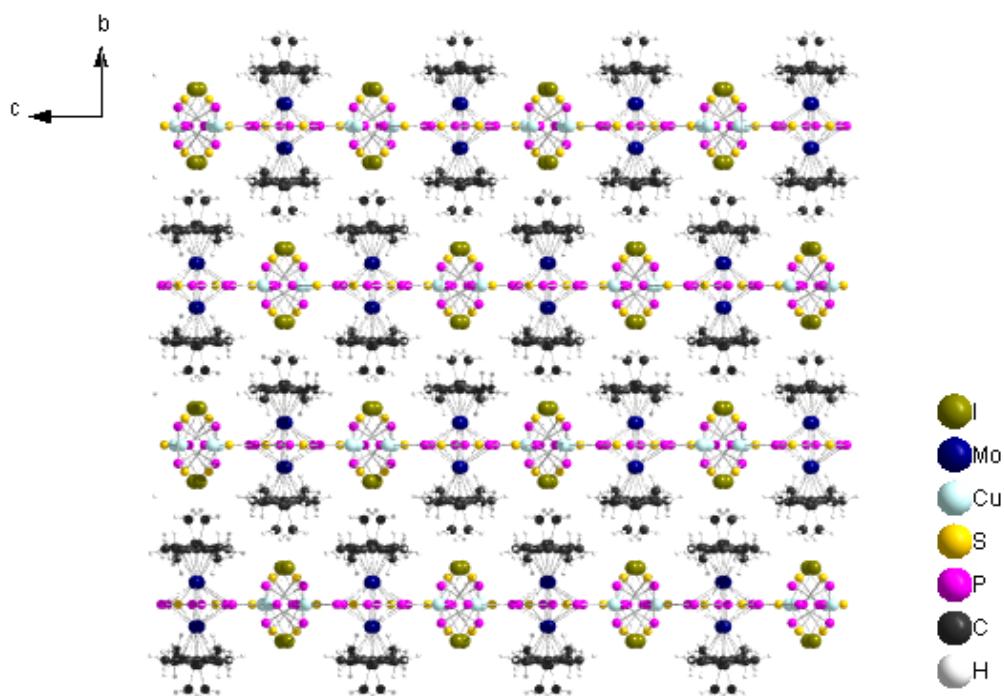


Abb. 68. Kristallstruktur von $[(\text{Cp}^\circ)_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (35). Blickrichtung entlang der a -Achse.

Zusammenfassend stellen die vorgestellten Verbindungen neuartige Beispiele in der Koordinationschemie von Kupfer(I)-Halogeniden dar. Da die Reaktivität von Tripeldeckerkomplexen mit reinen P_n -Liganden aufgrund ihrer schlechten Zugänglichkeit bisher noch nicht untersucht werden konnte, bieten die Komplexe mit P/S - bzw. P/Se -Liganden ein vielfältiges Einsatzgebiet. Diese Vielfalt wird durch die Verwendung des Cp° -Liganden noch unterstützt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Kofler, R. Saive, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 177.
- [2] E. Schumacher, R. Traubeneck, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 1525.
- [3] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, 2, 239.
- [4] D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3046.
- [5] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4727.
- [6] L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 977.
- [7] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 349.
- [8] H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4320.
- [9] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3219.
- [10] W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2030.
- [11] B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1011.
- [12] C. Hofmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 219.
- [13] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358.
- [14] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 782.
- [15] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 339.
- [16] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 428.
- [17] H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 117.
- [18] A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 798.
- [19] M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 4372.
- [20] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59.
- [21] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781.

- [22] M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023.
- [23] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5148.
- [24] M. Pronold, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1396.
- [25] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388.
- [26] P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 971.
- [27] L. Chen, L. K. Thompson, S. S. Tandon, J. N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4063.
- [28] T. S. Lobana, G. Hundal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2203.
- [29] T. S. Lobana, Rimple, A. Castineiras, P. Turner, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4731.
- [30] J. Zhou, G.-Q. Bian, J. Dai, Y. Zhang, Q.-Y. Zhu, W. Lu, *Inorg. Chem.* **2006**, 46, 8486.
- [31] J. J. Amoore, L. R. Hanton, M. D. Spicer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1056.
- [32] S.-Q. Bai, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8486.
- [33] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5121.
- [34] A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2196.
- [35] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2451.
- [36] S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hong, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4228.
- [37] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9270.
- [38] P. Schwarz, J. Wachter, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5460.
- [39] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6506.
- [40] O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1360.
- [41] M. Scheer, S. B. Umbarkar, S. Chatterjee, R. Trivedi, P. Mathur, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 399.
- [42] G. Boni, O. Blacque, P. Sauvageot, N. Poujaud, C. Moïse, M. M. Kubicki, *Polyhedron* **2002**, 21, 371.

- [43] A. Sadorge, P. Sauvageot, O. Blacque, M. M. Kubicki, C. Moïse, L.-C. Leblanc, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 278.
- [44] P. Sauvageot, C. Moïse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 177.
- [45] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9.
- [46] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 1761.
- [47] M. Scheer, G. Friedrich, K. Schuster, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 641.
- [48] M. Scheer, K. Schuster, A. Krug, H. Hartung, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1299.
- [49] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1399.
- [50] M. Pronold, Diplomarbeit, Universität Regensburg **2006**.
- [51] R. P. Davies, M. A. Gimenez, L. Patel, A. J. P. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 5705.
- [52] M. Shafaei-Fallah, W. Shi, D. Fenske, A. Rothenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1091.
- [53] O. Bumbu, C. Silvestru, M. C. Gimeno, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1172.
- [54] M. DiVaira, M. P. Ehses, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2199.
- [55] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J.A., 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, J. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hrat-chian, 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, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [56] C. Gröger, M. M. Kubicki, W. Meier, M. Pronold, J. Wachter, M. Zabel, *Organometallics* **2009**, 28, 5633.
- [57] H. Kauermann, Dissertation, Universität Regensburg **1985**.
- [58] M. M. Kubicki, *persönliche Mitteilung*.

- [59] H. V. Ly, M. Parvez, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 345.
- [60] L. J. Gregoriades, G. Balázs, E. Brunner, C. Gröger, J. Wachter, M. Zabel, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6070.
- [61] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Brauer), Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, p. 1799.
- [62] R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King Jr., *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 53.
- [63] A. Stock, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 150.
- [64] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.
- [65] J.-M. Conia, M.-L. Leriverend, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *3*, 1981.

9 Anhang I: Verbindungsverzeichnis

Tabelle 23. Übersicht über die nummerierten Verbindungen.

	Summenformel	Datensatz ^{a)}
1	(C ₅ H ₅) ₃ Ni ₂ ⁺	
2	(C ₅ H ₅) ₂ Co ₂ B ₃ C ₂ HCH ₃	
3	(C ₅ H ₅) ₂ Mo ₂ As ₅	
4	(C ₅ H ₅) ₂ Cr ₂ P ₅	
5	Cp* ₂ Mo ₂ P ₆	
6	Cp* ₂ MoFeP ₆	
7a	Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃	
7b	Cp* ₂ Mo ₂ As ₂ S ₃	
7c	Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃	
7d	(C ₅ H ₅) ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃	
7e	Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃	
8a	Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ S	
8b	Cp* ₂ Mo ₂ As ₄ S	
8c	Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃	
8e	Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ Se	
9a	Cp* ₂ Fe ₂ As ₂ S ₂	
9b	Cp* ₂ Fe ₂ As ₂ Se ₂	
10	Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ ·W(CO) ₅	PM2.17.1
11	Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ ·Cr(CO) ₅	
12a	Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ ·{W(CO) ₅ } ₂	
12c	Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ ·{W(CO) ₅ } ₂	PME110
13	Cp* ₂ Mo ₂ W(CO) ₃ P ₂ S ₃ ·{W(CO) ₅ } ₂	PM2.37.1
14	Cp ^o Mo(CO) ₂ (η ³ -P ₃)	
15	Cp ^o ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ² -P ₂)	
16	Cp ^o ₃ Mo ₃ (CO) ₂ P ₃ S ₄	PM_E0_2II

17	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ (CuCl) ₄] _n	PM2.10.1a
18	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ (CuBr) ₃] _n	PM2.10.2
19	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ (CuI) ₃] _n	PM2.10.3
20	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ (CuI) ₃ (CH ₃ CN)] _n	PM2.23.0
21	[Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃ (CuI) ₂] _n	PM_R_1
22	(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃) ₂ (CuCl) ₂	PMMV11
23	(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃) ₂ (CuBr) ₂	PMMV12
24	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃ (CuI) ₃ (CH ₃ CN)] _n	PMMV13RR
25	[Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃ (CuI) ₃ (CH ₃ CN)] _n	
26	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ S) ₂ (CuI) ₃] _n	E025
27	[(Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₄ S) ₃ (CuI) ₄] _n	PME503
28	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃)(P ₄ S ₃)(CuCl) ₂] _n	PM901
29	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ S ₃)(P ₄ S ₃)(CuI) ₂] _n	PM903W
30	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃)(P ₄ Se ₃)(CuCl) ₂] _n	PMMV34CU
31	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃)(P ₄ Se ₃)(CuBr) ₂] _n	PMMV12N
32	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₂ Se ₃)(P ₄ Se ₃)(CuI) ₂] _n	PMMV33N
33	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ S)(P ₄ S ₃)(CuCl) ₂] _n	PMA331
34	[(Cp* ₂ Mo ₂ P ₄ S)(P ₄ S ₃)(CuI) ₂] _n	PMA333
35	[(Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₄ S)(P ₄ S ₃)(CuI) ₂] _n	PME403R2
36	[(Cp ^o ₂ Mo ₂ P ₄ S)(P ₄ S ₃)(CuI) ₂] _n	PME403

a) Bezeichnung des Datensatzes im Archiv der Zentralen Analytik der Universität Regensburg.

10 Anhang II: Kristallographische Daten

Tabelle 24. Kristallographische Daten für $\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3 \cdot \{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (**12c**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{S}_3\text{W}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1452.5
Kristallgröße[mm]	0.12×0.08×0.05
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}\bar{1}$
a [Å]	12.288(1)
b [Å]	12.455(1)
c [Å]	16.113(1)
α [°]	91.5(1)
β [°]	96.9(1)
γ [°]	91.9(1)
V [Å ³]	2450.0(2)
Z	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.969
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	14.816
λ [Cu _{Kα} , Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	2.76 < Θ < 51.72
Gemessene Reflexe	13342
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3808
Parameter	308
Absorptionskorrektur	multi-scan
Durchlässigkeit	1,00000/0.51243
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.988/-0.578
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.037/0.080
R_1 , wR ₂ (all data)	0.055/0.083

Tabelle 25. Kristallographische Daten für Cp°₃Mo₃(CO)₂P₃S₄ (**16**).

Summenformel	C ₃₅ H ₅₁ Mo ₃ O ₂ P ₃ S ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	1012.8
Kristallgröße[mm]	0.16×0.05×0.03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a [Å]	20.363(5)
b [Å]	24.524(5)
c [Å]	15.950(5)
β [°]	93.6(1)
V [Å ³]	7949(4)
Z	8
ρ _{ber} [g cm ⁻³]	1.692
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.981
λ [Cu _{Kα} , Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	2.82 < Θ < 62.23
Gemessene Reflexe	23431
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5244
Parameter	439
Absorptionskorrektur	multi-scan
Durchlässigkeit	0.734/0.273
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.083/-0.590
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ)	0.024/0.059
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.032/0.062

Tabelle 26. Kristallographische Daten für $[Cp^{\circ}2Mo_2P_2S_3(CuI)_2]_n$ (**21**).

Summenformel	$C_{22}H_{34}Cu_2I_2Mo_2P_2S_3 \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1114.4
Kristallgröße[mm]	0.15×0.02×0.01
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.643(1)
b [Å]	12.970(1)
c [Å]	16.078(1)
α [°]	67.3(1)
β [°]	85.0(1)
γ [°]	79.9(1)
V [Å ³]	1636.0(3)
Z	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.262
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	26.746
λ [CuK α , Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	$2.98 < \Theta < 52.25$
Gemessene Reflexe	8815
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3641
Parameter	308
Absorptionskorrektur	multi-scan
Durchlässigkeit	1.00000/0.39283
Restelektronendichte [e/Å ³]	4.066/-1.418
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.071/0.186
R_1 , wR ₂ (all data)	0.094/0.201

Tabelle 27. Kristallographische Daten für $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_2$ (**22**) und $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**23**) und.

	22	23
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{P}_4\text{Se}_6$	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_4\text{P}_4\text{Se}_6$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1720.3	1809.2
Kristallgröße[mm]	0.30×0.30×0.19	0.23×0.18×0.17
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	11.862(1)	11.962(1)
b [Å]	15.363(1)	15.561(1)
c [Å]	14.675(1)	14.672(1)
β [°]	104.0(1)	105.2(1)
V [Å ³]	2595.2(1)	2635.5(1)
Z	2	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.201	2.280
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.205	7.525
λ [Mo _{Kα} , Å]	0.71073	0.71073
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$2.98 < \Theta < 32.72$	$2.95 < \Theta < 32.74$
Gemessene Reflexe	18782	21272
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6093	6542
Parameter	262	262
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan
Durchlässigkeit	1.00000/0.54430	1.00000/0.74574
Restelektronendichte [e/Å ³]	5.514/-2.061	4.567/-1.629
R ₁ , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.051/0.142	0.039/0.111
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.072/0.148	0.054/0.114

Tabelle 28. Kristallographische Daten für $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3(\text{CuI})_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (**24**).

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Mo}_2\text{NP}_2\text{Se}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1414.6
Kristallgröße[mm]	0.08×0.05×0.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	18.056(1)
b [Å]	11.116(1)
c [Å]	19.885(1)
β [°]	115.0 (1)
V [Å ³]	3617.0(4)
Z	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.598
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	32.015
λ [CuK _α , Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	4.35 < Θ < 66.91
Gemessene Reflexe	16198
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5444
Parameter	354
Absorptionskorrektur	multi-scan
Durchlässigkeit	1.00000/0.37992
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.568/-1.213
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.035/0.085
R_1 , wR ₂ (all data)	0.041/0.088

Tabelle 29. Kristallographische Daten für $[(\text{Cp}^{\circ} \text{O}_2 \text{Mo}_2 \text{P}_4 \text{S})_3 (\text{CuI})_4]_n$ (**27**).

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{102}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Mo}_6\text{P}_{12}\text{S}_3$
Molmasse [g mol ⁻¹]	2700.7
Kristallgröße[mm]	0.40×0.35×0.14
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
a [Å]	31.316(1)
b [Å]	31.316(1)
c [Å]	19.907(1)
V [Å ³]	19522.8(5)
Z	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.839
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	19.665
λ [Cu _{Kα} , Å]	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	$3.86 < \Theta < 66.56$
Gemessene Reflexe	18502
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	7260
Parameter	452
Absorptionskorrektur	analytisch
Durchlässigkeit	0.251/0.028
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.659/-1.700
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.057/0.151
R_1 , wR ₂ (all data)	0.064/0.156

Tabelle 30. Kristallographische Daten für $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**28**) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3)(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**29**).

	28	29
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{P}_6\text{S}_6$ · Solvent	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Mo}_4\text{P}_{12}\text{S}_{12}$ · 0.39(P_4S_3) · CH_3CN
Molmasse [g mol ⁻¹]	1165.2	2570.9
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.06 × 0.04	0.63 × 0.13 × 0.02
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>Pbc</i> 2 ₁
a [Å]	24.534(1)	13.370(1)
b [Å]	24.534(1)	26.947(1)
c [Å]	13.428(1)	23.089(1)
V [Å ³]	2595.2(1)	8318.4(2)
Z	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.915	2.053
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.841	23.336
λ [CuK_α , Å]	1.54178	1.54178
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$3.60 < \Theta < 66.78$	$3.28 < \Theta < 67.12$
Gemessene Reflexe	49105	28756
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3478	11690
Parameter	259	842
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.631/0.063	0.719/0.056
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.142/-1.834	2.230/-1.010
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.042/0.114	0.042/0.116
R_1 , wR ₂ (all data)	0.044/0.116	0.044/0.118

Tabelle 31. Kristallographische Daten für $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**30**) und $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuBr})_2]_n$ (**31**) und $[(\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_2\text{Se}_3)(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**32**).

	30	31	32
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClCuMoP}_3\text{Se}_3$ · Solvent	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{P}_6\text{Se}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CuIMoP}_3\text{Se}_3$
Molmasse [g mol ⁻¹]	719.1	1408.1	751.4
Kristallgröße [mm]	$0.48 \times 0.05 \times 0.03$	$0.32 \times 0.04 \times 0.03$	$0.48 \times 0.03 \times 0.02$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>I</i> 4	<i>I</i> 4/ <i>m</i>
a [Å]	24.767(1)	24.863(1)	25.281(1)
b [Å]	24.767(1)	24.863(1)	25.281(1)
c [Å]	13.686(1)	13.723(1)	13.741(1)
V [Å ³]	8395.2(2)	8483.3(3)	8782.4(7)
Z	2	8	16
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.282	2.205	2.273
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	15.624	16.196	24.562
λ [CuK α , Å]	1.54178	1.54178	1.54178
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra		
T [K]	123	123	123
Messbereich	$3.57 < \Theta < 66.67$	$2.51 < \Theta < 66.64$	$3.50 < \Theta < 66.72$
Gemessene Reflexe	45652	12105	10245
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3425	4077	3409
Parameter	265	301	224
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch	multi-scan
Durchlässigkeit	0.470/0.028	0.587/0.123	1.00000/0.18437
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.384/-1.754	2.138/-1.451	0.953/-0.0938
R ₁ , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.039/0.107	0.051/0.120	0.035/0.091
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.044/0.110	0.061/0.126	0.041/0.094

Tabelle 32. Kristallographische Daten für $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})_2]_n$ (**33**) und $[(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**34**).

	33	34
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClCuMoP}_3\text{S}_3$ · Solvent	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Mo}_4\text{P}_{16}\text{S}_8$
Molmasse [g mol ⁻¹]	571.85	2438.5
Kristallgröße [mm]	$0.29 \times 0.04 \times 0.04$	$0.36 \times 0.11 \times 0.02$
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	<i>C</i> c
a [Å]	24.643(1)	13.370(1)
b [Å]	24.643(1)	26.947(1)
c [Å]	13.509(1)	23.089(1)
β [°]		90
V [Å ³]	8203.3(2)	8391.1(3)
Z	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.855	1.93
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	12.951	22.336
λ [Cu _{Kα} , Å]	1.54178	1.54178
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$3.59 < \Theta < 66.65$	$3.26 < \Theta < 66.60$
Gemessene Reflexe	8488	11185
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3204	6447
Parameter	225	694
Absorptionskorrektur	analytisch	multi-scan
Durchlässigkeit	0.657/0.237	1.00000/0.03035
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.329/-1.192	1.221/-1.025
R ₁ , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.051/0.136	0.055/0.144
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.058/0.140	0.065/0.151

Tabelle 33. Kristallographische Daten für $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2]_n$ (**35**) und $[(\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S})(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_n$ (**36**).

	35	36
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CuIMoP}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{Mo}_2\text{P}_8\text{S}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	623.7	1417.1
Kristallgröße[mm]	$0.19 \times 0.04 \times 0.02$	$0.25 \times 0.20 \times 0.03$
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	19.124(1)	13.141(1)
b [Å]	19.255(1)	13.512(1)
c [Å]	10.409(1)	14.645(1)
α [°]		110.5(1)
β [°]		97.3(1)
γ [°]		107.5(1)
V [Å ³]	3833.0(3)	2242.5(3)
Z	8	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.161	2.099
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	24.468	3.589
λ [Cu _{Kα} , Mo _{Kα} , Å]	1.54178	0.71073
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$4.62 < \Theta < 66.41$	$3.08 < \Theta < 32.81$
Gemessene Reflexe	6342	30887
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2408	10839
Parameter	201	426
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.657/0.172	0.701/0.421
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.847/-0.712	3.026/-1.891
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma$)	0.040/0.100	0.043/0.103
R_1 , wR ₂ (all data)	0.050/0.105	0.064/0.107

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Andreas Biegerl, Walter Meier und Patrick Schwarz für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Laborklima.

Herrn Dr. M. Zabel, Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und die Geduld bei der wiederholten Korrektur der Fehlordnungen.

Dr. G. Balázs, A. Biegerl für das „Aufkleben“ von Kristallen zu jeder Tageszeit.

Herrn Dr. M. Dusek und M. Bodensteiner für die zeitintensive Untersuchung der inkommensurablen Struktur.

Herrn Prof. M. M. Kubicki für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung.

Herrn Dr. C. Gröger für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren.

Herrn H. Schüller, Frau B. Baumann und Frau W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Schließlich möchte ich noch meiner Familie danken, für ihre Unterstützung und ihre Geduld.
