

Komplexe einwertiger Erd- und Münzmetallkationen mit phosphorhaltigen Liganden

Zur Erlangung eines
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Stefan Welsch
aus Hauzenberg

Regensburg 2010

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 11.11.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 7.12.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. B. Dick



Universität Regensburg

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.

Stefan Welsch

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis Oktober 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer: Unusual Coordination Behavior of P_n Ligand Complexes with Tl^+ ; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326.
- S. Welsch, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau: Ag^I Bimetallic Molecular Clips with Adaptive Coordination Behavior for Supramolecular Chemistry; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8592–8594.
- S. Welsch, C. Lescop, R. Réau, M. Scheer: Mono-, Di- and Polymetallic Tl^I Complexes Stabilized by a 2,5-Bis(2-pyridyl)-1-phenyl-phosphole Ligand; *Dalton Trans.* **2009**, 2683–2686.
- S. Welsch, B. Nohra, E. V. Peresypkina, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau: Chemistry of Bridging Phosphanes: A Comparative Study within Cu^I - Ag^I - Au^I Triad-Based Homonuclear Dimers; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4685–4703.
- S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer: A Novel Soluble In^I Precursor for P_n Ligand Coordination Chemistry; *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.200802115.
- S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer: Organometallic Nanosized Capsule Consisting of *cyclo-P₅* Units and Cu^I Ions; angenommen zur Publikation bei *Angew. Chem.*

für Regina

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Komplexe mit nackten Phosphorliganden.....	1
1.2	Salze fluorierter Alkoxyaluminate – eine faszinierende Substanzklasse	7
1.3	Verbrückende Phosphanliganden	11
2	Aufgabenstellung	14
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Koordinationsverbindungen einwertiger Erdmetallkationen mit P _n -Ligandkomplexen	15
3.1.1	Verbindungen des Thalliums	15
3.1.2	Verbindungen des Indiums	25
3.1.3	[Ga{Cp*FeP ₅ } ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n : Eine erste Galliumverbindung mit einem P _n -Ligandkomplex	38
3.2	Exkurs: Ein substituentenfreies <i>catena</i> -Phosphor-Dikation.....	41
3.3	Koordinationsverbindungen einwertiger Münzmetallkationen mit P _n -Ligandkomplexen	45
3.3.1	Verbindungen des Silbers	45
3.3.2	Verbindungen des Kupfers mit schwach koordinierendem Gegenion	50
3.3.3	Verbindungen des Kupfers mit koordinierendem Gegenion	72
3.3.4	P _n -Ligandkomplexe als Präkursoren für kupferhaltige metallorganisch-organische Hybridpolymere.....	80
3.4	Mehrkernige Metall(I)-komplexe mit Phosphanliganden	89
3.4.1	Silberkomplexe mit Phospholiganden	89
3.4.2	Goldkomplexe mit Phospholiganden	102
3.4.3	Thalliumkomplexe mit Phospholiganden	104
3.4.4	Kupferkomplexe mit Phosphanliganden und P _n -Ligandkomplexen	110
3.4.5	Metallaparacyclophane auf Basis zweikerniger Klammerkomplexe	122
3.5	Neue Kristallstrukturen von P _n -Ligandkomplexen.....	130
4	Experimenteller Teil	136
4.1	Allgemeiner Teil	136
4.1.1	Arbeitsmethoden	136
4.1.2	Ausgangsmaterialien	136

4.1.3	Charakterisierungsmethoden	137
4.1.4	Quantenchemische Rechnungen	139
4.2	Darstellung der Erdmetallverbindungen mit P _n -Ligandkomplexen	141
4.2.1	Darstellung von [Tl ₂ {Cp* ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ , η ² :η ² :η ² -P ₂)} ₂ -{Cp* ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂)} ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (74)	141
4.2.2	Darstellung von [Tl{CpMo(CO) ₂ (μ ₃ , η ³ :η ² :η ¹ -P ₃)} ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (75)	142
4.2.3	Darstellung von [Tl{Cp* ₂ Mo ₂ (μ ₄ , η ³ :η ³ :η ¹ :η ¹ -P ₃)(μ, η ² :η ² -PS)} ₂] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (77)	143
4.2.4	Darstellung von In[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (78)	145
4.2.5	Darstellung von [In ₄ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂)} ₆ -{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ , η ² :η ² :η ¹ -P ₂)} ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₄ (85)	146
4.2.6	Darstellung von [In{CpCr(CO) ₂ (μ ₃ , η ³ :η ² :η ¹ -P ₃)} ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (89)	147
4.2.7	Darstellung von [In{CpMo(CO) ₂ (μ ₃ , η ³ :η ² :η ¹ -P ₃)} ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (90)	148
4.2.8	Darstellung von [In{Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ⁵ :η ¹ -P ₅)} ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (91)	149
4.2.9	Darstellung von [Ga{Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ⁵ :η ¹ -P ₅)} ₃] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (92)	150
4.3	Darstellung des <i>catena</i> -Phosphor-Dikations [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ } ₂ - (μ ₄ , η ² :η ² :η ² :η ² -P ₄)][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (93)	151
4.4	Darstellung der Münzmetallverbindungen mit P _n -Ligandkomplexen	152
4.4.1	Darstellung von [Ag{Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ⁵ :η ¹ -P ₅)Mo(CO) ₃ } ₂][BF ₄] (95)	152
4.4.2	Darstellung von [Ag{Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ⁵ :η ¹ -P ₅)Mo(CO) ₃ } ₂ -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄]] (96)	153
4.4.3	Darstellung von [Cu{Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ⁵ :η ¹ -P ₅)Mo(CO) ₃ } ₂ -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄]] (97)	154
4.4.4	Darstellung von [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ , η ² :η ² :η ² -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ - (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂)} ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (98)	155
4.4.5	Darstellung von [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ , η ² :η ² :η ² -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ - (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂)} ₂][BF ₄] ₂ (99)	157

Inhalt

4.4.6	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2\{\text{CpCr}(\text{CO})_2-(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (100)	158
4.4.7	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^2-\text{P}_3)\}_2\{\text{CpMo}(\text{CO})_2-(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (101)	159
4.4.8	Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (102)	160
4.4.9	Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2]_{\text{n}}\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{\text{n}}$ (103).....	161
4.4.10	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (104)	162
4.4.11	Darstellung von $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\mu_4,\eta^3:\eta^3:\eta^1:\eta^1-\text{P}_3)(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{PS})\}_3\text{-}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_2]_{\text{n}}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{3\text{n}}$ (105)	163
4.4.12	Darstellung von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_{\text{n}}$ (106).....	164
4.4.13	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2@[(\text{CuCl})_{10}\{\text{Cp}^*\text{Fe-}(\mu_6,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3\text{-}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3]_2$ (107)	165
4.4.14	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_{\text{n}}[\text{BF}_4]_{2\text{n}}$ (110)	167
4.4.15	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]_{\text{n}}[\text{BF}_4]_{2\text{n}}$ (111)	168
4.4.16	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2\text{-}(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4)]_{\text{n}}[\text{BF}_4]_{2\text{n}}$ (113)	169
4.4.17	Darstellung von $[\text{Cu}_4\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})_4]_{\text{n}}[\text{BF}_4]_{4\text{n}}$ (114)	170
4.5	Darstellung der mehrkernigen Metall(I)-komplexe mit Phosphan-liganden	171
4.5.1	Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})][\text{PF}_6]_2$ (116a).....	171
4.5.2	Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$ (117a) und $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$ (117b)	173

Inhalt

4.5.3	Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (118).....	174
4.5.4	Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)][\text{PF}_6]_2$ (120)	175
4.5.5	Darstellung von $[\text{Au}_2(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (122a)	176
4.5.6	Darstellung von $[\text{Au}_2(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$ (122b)	178
4.5.7	Darstellung von $[\text{Tl}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (123)	179
4.5.8	Darstellung von $[\text{Tl}_2(\mu, \eta^6:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (124)	180
4.5.9	Darstellung von $[\text{Tl}_2(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-PF}_6)(\mu, \eta^2:\eta^1\text{-PF}_6)]_n$ (125)	181
4.5.10	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-P}_2)\}\text{-}(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_2$ (126)	182
4.5.11	Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-P}_2)\}\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$ (127)	184
4.5.12	Darstellung von $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_5, \eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}\text{-}(\mu_3, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{BF}_4]_3$ (129a) und $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_5, \eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}\{\mu_3, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}_3\}\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\eta^1\text{-BF}_4)][\text{BF}_4]_2$ (129b).....	185
4.6	Darstellung der Metallaparacyclophane	188
4.6.1	Darstellung von $[\text{Ag}_4(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{BF}_4]_4$ (132)	188
4.6.2	Darstellung von $[\text{Ag}_4(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{PF}_6]_4$ (133).....	189
4.6.3	Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{-}(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2][\text{BF}_4]_4$ (134)	189
4.6.4	Darstellung von $[\text{Cu}_4\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-P}_2)\}_2\text{-}(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2][\text{BF}_4]_4$ (136).....	190
4.7	Darstellung der P _n -Ligandkomplexe	191
4.7.1	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (15)	191
4.7.2	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu, \eta^5:\eta^5\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (94').....	192

5	Kristallographischer Teil.....	193
5.1	Instrumente und Methoden.....	193
5.2	Besondere Aspekte der Röntgenstrukturanalyse von Verbindungen mit dem $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anion	195
5.3	Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen	196
5.3.1	$[Tl_2\{Cp^*{}_2Mo_2(CO)_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_2)\}_2\{Cp^*{}_2Mo_2(CO)_4-(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (74).....	196
5.3.2	$[Tl\{CpMo(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_3]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (75).....	199
5.3.3	$[Tl\{Cp^*{}_2Mo_2(\mu_4,\eta^3:\eta^3:\eta^1:\eta^1-P_3)(\mu,\eta^2:\eta^2-PS)\}_2]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (77)	201
5.3.4	$[In(1,2-F_2C_6H_4)_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (78')	202
5.3.5	$[In_4\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}_6\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4-(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_4$ (85)	203
5.3.6	$[In\{CpCr(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_3]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (89)	207
5.3.7	$[In\{CpMo(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_3]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (90)	208
5.3.8	$[In\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)\}_3]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (91).....	210
5.3.9	$[Ga\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)\}_3]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (92)	211
5.3.10	$[\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4\}_2(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_4)][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (93)	212
5.3.11	$[Ag\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)Mo(CO)_3\}_2][BF_4]$ (95)	213
5.3.12	$[Ag\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)Mo(CO)_3\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (96)	214
5.3.13	$[Cu\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)Mo(CO)_3\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (97)	215
5.3.14	$[Cu_2\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_2)\}_2\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4-(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (98).....	217
5.3.15	$[Cu_2\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_2)\}_2\{Cp{}_2Mo_2(CO)_4-(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}_2][BF_4]_2$ (99).....	218
5.3.16	$[Cu_2\{CpCr(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_2\{CpCr(CO)_2(\mu,\eta^3:\eta^2-P_3)\}_2]-[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (100).....	219
5.3.17	$[Cu_2\{CpMo(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^2-P_3)\}_2\{CpMo(CO)_2(\mu,\eta^3:\eta^2-P_3)\}_2]-[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (101).....	220
5.3.18	$[Cu\{CpMo(CO)_2(\mu,\eta^3:\eta^2-P_3)\}_3][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (102)	221
5.3.19	$[Cu\{Cp^*Mo(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_2]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (103).....	223

5.3.20 [Cu ₂ {Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ -P ₅) ₄ }[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (104)	225
5.3.21 [Cu ₃ {Cp* ₂ Mo ₂ (μ ₄ , η ³ :η ³ :η ¹ :η ¹ -P ₃)(μ, η ² :η ² -PS) ₃ (η ² -C ₇ H ₈) ₂] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _{3n} (105).....	227
5.3.22 [CuCl{Cp*Fe(μ ₄ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ :η ¹ -P ₅)}] _n (106).....	229
5.3.23 [Cp*Fe(η ⁵ -P ₅) ₂ @[(CuCl) ₁₀ {Cp*Fe(μ ₆ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ :η ¹ :η ¹ -P ₅) ₃ -{Cp*Fe(μ ₄ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ :η ¹ -P ₅) ₃ } {Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ -P ₅) ₃ } ₂ (107).....	230
5.3.24 [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂) ₂ (μ, η ¹ :η ¹ -C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂] _n [BF ₄] _{2n} (110).....	232
5.3.25 [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂) ₂ (μ, η ¹ :η ¹ -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₂] _n [BF ₄] _{2n} (111).....	234
5.3.26 [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂) ₂ (μ, η ² :η ² -C ₁₆ H ₈ N ₄)] _n [BF ₄] _{2n} (113).....	235
5.3.27 [Cu ₄ {Cp*Fe(μ ₃ , η ⁵ :η ¹ :η ¹ -P ₂) ₂ (μ, η ¹ :η ¹ -C ₁₀ H ₈ N ₂) ₄ (CH ₃ CN) ₄] _n [BF ₄] _{4n} (114).....	236
5.3.28 [Ag ₂ (μ, η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)][PF ₆] ₂ (116a)	238
5.3.29 [Ag ₂ (μ, η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂][PF ₆] ₂ (117a)	239
5.3.30 [Ag ₂ (μ, η ² :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂][PF ₆] ₂ (117b)	240
5.3.31 [Ag ₂ (μ, η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ² :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)]-[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₂ (118)	241
5.3.32 [Ag ₂ (μ, η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₅ H ₂₂ P ₂)]-[PF ₆] ₂ (120).....	243
5.3.33 [Au ₂ (μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (122a).....	245
5.3.34 [Tl(η ⁶ -C ₇ H ₈)(η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] (123).....	246
5.3.35 [Tl ₂ (μ, η ⁶ :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (124).....	248
5.3.36 [Tl ₂ (μ, η ² :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (μ, η ² :η ² -PF ₆)(μ, η ² :η ¹ -PF ₆)] _n (125).....	249
5.3.37 [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ² :η ¹ -P ₂) ₂ }(μ, η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)- (CH ₃ CN) ₂][BF ₄] ₂ (126)	250
5.3.38 [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ , η ² :η ² :η ² :η ¹ -P ₂) ₂ } (μ, η ¹ :η ¹ -C ₂₅ H ₂₂ P ₂)(CH ₃ CN) ₃]-[BF ₄] ₂ (127)	252
5.3.39 [Cu ₃ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₅ , η ² :η ² :η ² :η ¹ :η ¹ -P ₂) ₂ } (μ ₃ , η ¹ :η ¹ :η ¹ -C ₃₂ H ₂₉ P ₃)- (CH ₃ CN) ₅][BF ₄] ₃ (129a)	253

Inhalt

5.3.40 [Cu ₃ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₅ ,η ² :η ² :η ² :η ¹ -P ₂)}(μ ₃ ,η ¹ :η ¹ -C ₃₂ H ₂₉ P ₃)- (CH ₃ CN) ₄ (η ¹ -BF ₄)][BF ₄] ₂ (129b)	255
5.3.41 [Ag ₄ (μ,η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (μ,η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (μ,η ¹ :η ¹ -C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂]- [BF ₄] ₄ (132).....	256
5.3.42 [Ag ₄ (μ,η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (μ,η ¹ :η ¹ -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (μ,η ¹ :η ¹ -C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂]- [PF ₆] ₄ (133).....	258
5.3.43 [Cu ₄ (μ,η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (CH ₃ CN) ₄ (μ,η ¹ :η ¹ -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₂][BF ₄] ₄ (134)	259
5.3.44 [Cu ₄ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ² :η ² :η ² :η ¹ -P ₂)} ₂ (μ,η ² :η ² -C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ - (μ,η ¹ :η ¹ -C ₁₆ H ₁₀ N ₂) ₂][BF ₄] ₄ (136)	262
5.3.45 [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ² :η ² -P ₂)], neues Polymorph (10'')	263
5.3.46 [Cp ^o ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ² :η ² -P ₂)] (137)	264
5.3.47 [Cp*Cr(CO) ₂ (η ³ -P ₃)] (15)	265
5.3.48 [Cp*Fe(μ,η ⁵ :η ⁵ -P ₅)Mo(CO) ₃], neues Polymorph (94')	266
6 Zusammenfassung	268
6.1 Verbindungen von Kationen der Gruppe 13 mit P _n -Ligandkomplexen.....	268
6.2 Verbindungen von Kationen der Gruppe 11 mit P _n -Ligandkomplexen.....	271
6.3 Mehrkernige Metall(I)-komplexe mit Phosphanliganden	275
7 Anhang	281
7.1 DOSY-NMR-Diffusionsmessungen	281
7.2 Dampfdruckosmometrie.....	283
7.3 Ausgewählte 2D-NMR-Spektren.....	288
7.4 Liste der verwendeten Abkürzungen	292
7.5 Liste der nummerierten Verbindungen	294
8 Literaturverzeichnis	301
9 Dank	317

1 Einleitung

1.1 Komplexe mit nackten Phosphorliganden

Das Element Phosphor ist nicht nur allgegenwärtiger Baustein belebter Materie, sondern auch Bestandteil vieler wichtiger Industrieprodukte. Phosphor hat einen Massenanteil von 0.1 % in der Litho- und Biosphäre und steht damit auf Platz 13 der häufigsten chemischen Elemente.^[1] Mit einer Weltjahresproduktion von über 500 000 t stellt der aus Phosphaten gewonnene weiße Phosphor das wichtigste Ausgangsmaterial für die Synthese von Organophosphorverbindungen dar.^[2a] Noch immer muss bei diesem Prozess der Umweg über Phosphorhalogenide beschritten werden. Für deren Herstellung und Weiterverarbeitung sind jedoch große Mengen an Gefahrstoffen nötig, wie z. B. Chlorgas, Grignardreagenzien oder flüssige Alkalimetalle. Die Untersuchung alternativer Aktivierungswege für weißen Phosphor ist daher von breitem Interesse.

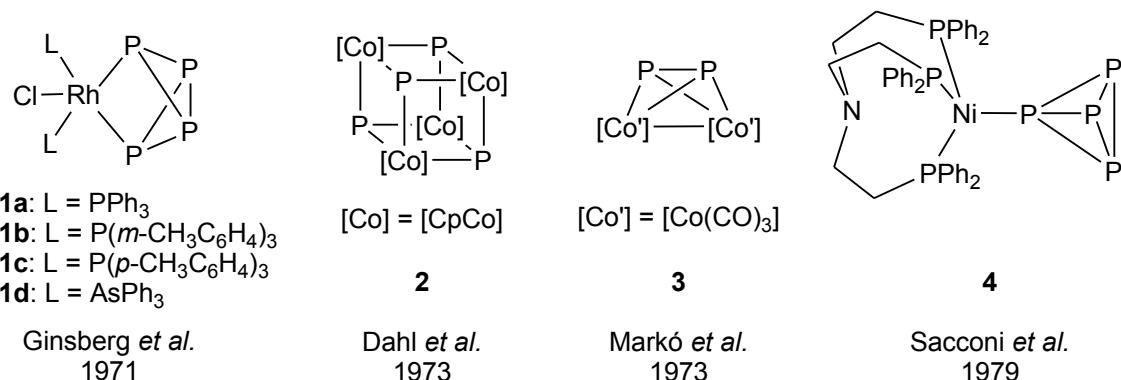


Abbildung 1: Historisch bedeutende Beispiele für P_n -Ligandkomplexe.

Die Übergangsmetallvermittelte P_4 -Aktivierung hat in diesem Zusammenhang in den vergangenen 39 Jahren eine erstaunliche Vielfalt an Phosphorligandkomplexen hervorgebracht.^[2] Die ersten Erfolge wurden dabei 1971 von Ginsberg und Lindsell mit der Synthese der Rhodiumkomplexe **1a–d** erzielt (Abbildung 1).^[3] Laut neuerer theoretischer Studien von Krossing *et al.*^[4] liegen in den Komplexen **1a–d** schmetterlingsartige Tetraphosphabicyclobutandiid-Einheiten (P_4^{2-}) vor, nicht wie ursprünglich angenommen *side-on* koordinierende P_4 -Tetraeder. Als weitere Pionierarbeiten in der Chemie nackter Phos-

Einleitung

phorliganden sind der Cubancluster $[(\text{CpCo})_4\text{P}_4]$ **2** von Dahl *et al.*,^[5] der Diphosphadimetallatetrahedrankomplex **3** von Markó *et al.*^[6] sowie der NiP_4 -Komplex **4** von Sacconi *et al.*^[7] zu nennen. Letzterer verkörpert das erste Beispiel einer vollständig charakterisierten Verbindung mit einem *tetrahedro-P₄*-Liganden.

Intensive Forschungsaktivität verschiedener Arbeitsgruppen – besonders hervorzuheben die Gruppe um Scherer in Kaiserslautern – ermöglichte in der Folgezeit die Darstellung nackter Phosphorkomplexe mit mannigfältigen Gerüstmotiven. Der Begriff „ P_n -Ligandkomplexe“ wurde geprägt. Man versteht darunter Verbindungen mit Phosphoratomen, die nur an andere Phosphoratome oder an Übergangsmetallfragmente gebunden sind. Sie tragen keine organischen Reste oder Gruppen wie NR_2 und SiR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl-}/\text{Arylrest}$). Bisher konnten P_n -Ligandkomplexe mit bis zu 24 Phosphoratomen röntgenographisch charakterisiert werden.^[8] In Tabelle 1 sind Beispiele für neutrale P_n -Ligandkomplexe (bis $n = 5$) zusammengestellt. Bei den gezeigten P_2 - und P_3 -Komplexen wird die formale Ableitung durch Ersetzen einer bzw. zweier P_4 -Tetraederecken durch 15-Valenzelektronen-Übergangsmetallkomplexfragmente deutlich. In den Beispielen mit *cyclo-P₅*-Einheiten zeigt sich anschaulich die $\text{C} \searrow \text{P}$ Schrägbeziehung im Periodensystem. Dieses Phosphor-Ringsystem stellt das Isolobalanalogon des Cyclopentadienidanions dar. Ebenfalls *cyclo-P₅*-Liganden trägt das Dianion in der 2002 von Ellis und Mitarbeitern vorgestellten Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{-Krone-6})_2\text{[Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2\text{]}}$ **5**.^[9] Bei diesem 16-Valenzelektronenkomplex handelt es sich um das erste vollständig anorganische Metallocen und dem bis heute einzigen Beispiel eines homoleptischen all-Phosphametallocens.

Obwohl die Möglichkeit, weißen Phosphor mit Übergangsmetallkomplexen zu aktivieren, anhand zahlreicher Beispiele demonstriert werden konnte, bleibt die anschließende Übertragung der P_n -Einheiten auf ein organisches Substrat weiterhin eine Herausforderung. Von den Gruppen um Stoppioni^[10] und Cummins^[11] sowie unserer Gruppe^[12] wurde gezeigt, dass sich P_n -Ligandkomplexe als Ausgangsverbindungen für eine Hydrolyse bzw. Folgereaktionen mit ECl_3 ($\text{E} = \text{P, As}$) eignen können. Interessante Beispiele für P_2 -Transferreaktionen ausgehend vom Niobkomplex $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{N}=\text{P}=\text{P})\text{Nb}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{'Bu})\text{Ar}\}_3]$ **6** ($\text{Mes}^* = 1,3,5\text{-}'\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) wurden von Cummins *et al.*

Einleitung

Tabelle 1: Ausgewählte Beispiele neutraler P_n-Ligandkomplexe (n = 1–5).

Strukturmotiv	Verbindung	M	Cp ^R
	7 ^[13a,c] 8 ^[13]	Mo W	— —
	9 ^[14] 10 ^[15] 11 ^[16] 12 ^[17] 13 ^[18]	Cr Mo Mo W W	Cp Cp Cp* Cp Cp*
	14 ^[14] 15 ^[16a,19] 16 ^[15,20] 17 ^[16] 18 ^[21] 19 ^[21] 20 ^[16a]	Cr Cr Mo Mo Mo Mo W	Cp Cp* Cp Cp* Cp' Cp" Cp*
	21 ^[22] 22 ^[23] 23 ^[24]	V Nb Ta	Cp* Cp* Cp"
	24 ^[25] 25 ^[26] 26 ^[21,25a] 27 ^[27] 28 ^[26,28] 29 ^[26] 30 ^[28] 31 ^[28]	Fe Fe Fe Fe Ru Ru Os Os	Cp* Cp ^{Et} Cp" Cp"" Cp* Cp ^{Et} Cp* Cp ^{Et}

veröffentlicht.^[29] **6** setzt thermisch induziert [P₂] frei. Dieses reaktive Intermediat lässt sich zum Aufbau von *cyclo*-P₃-Verbindungen auf terminale Phosphidokomplexe übertragen. [2+4]-Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten organischen Verbindungen sind ebenfalls möglich.

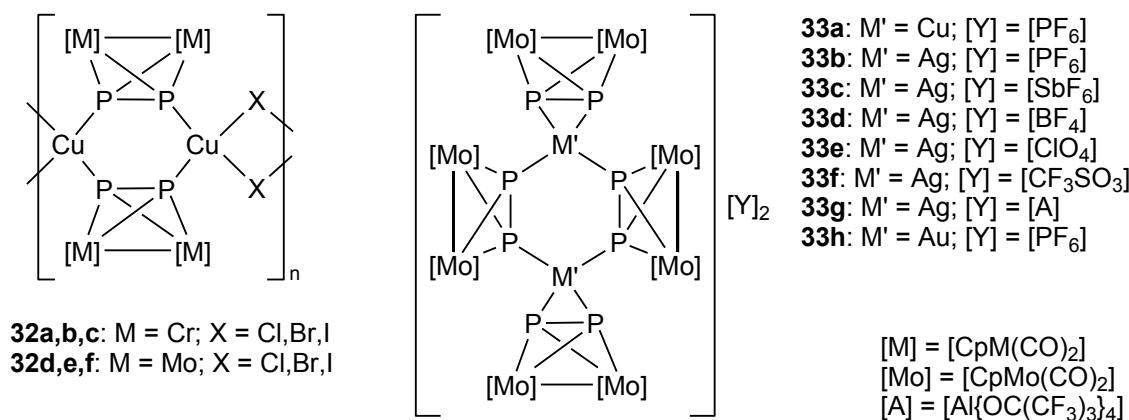


Abbildung 2: Ausgewählte frühere Arbeiten zur Koordinationschemie von **9** und **10**.

Da P_n-Ligandkomplexe sterisch zugängliche einsame Elektronenpaare an den Phosphoratomen besitzen, sind sie in der Lage, als Elektronendonatorliganden gegenüber Lewis-Säuren zu fungieren. Viele Forschungsbeiträge zu diesem Thema stammen von unserer Gruppe.^[30] Einer unserer Schwerpunkte ist die Koordinationschemie von P_n-Ligandkomplexen mit Halogeniden einwertiger Münzmetalle und M⁺-Kationen der Gruppe 11. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die M₂P₂-Tetrahedrankomplexe **9** und **10** mit Kupfer(I)-halogeniden die 1D-Polymeren **32a-f** mit verknüpften Cu₂P₄-Sechsringen und Cu₂X₂-Vierringen (X = Cl, Br, I) ausbilden (Abbildung 2).^[31] Bei der Reaktion von **10** mit Ag^I- und Au^I-Salzen schwach koordinierender Anionen wird die Bildung der dimeren Verbindungen **33a-h** mit zentralem M₂P₄-Sechsring und zwei *side-on* koordinierenden Liganden beobachtet.^[31c,32] Mit Ag[NO₂] entsteht die neutrale dimere Verbindung [Ag{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)} {η²-(NO₂)}]₂ **34**.^[32] Diese weist ebenfalls einen zentralen M₂P₄-Sechsring auf. An Stelle der *side-on* koordinierenden P₂-Komplexe finden sich hier jedoch die [NO₂]⁻-Ionen. Wird das Ag^I-Salz des Nitrats eingesetzt, bildet sich das kationische Polymer [Ag₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)} ₃-{μ,η¹:η¹-(NO₃)}]_n[NO₃]_n **35**, bei dem die Hälfte der [NO₃]⁻-Ionen als Brückenliganden

Einleitung

an die Silberionen gebunden sind.^[31b] Die Umsetzung von **10** mit $[\text{LAuCl}]$ ($\text{L} = \text{THT}$, CO) liefert den Komplex $[\text{AuCl}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}]$ **36**, in dem der Mo_2P_2 -Ligand über ein Phosphoratom *end-on* koordiniert.^[32]

Die Reaktivität von *cyclo-P₃*-Ligandsystemen gegenüber Münzmetall-Lewis-Säuren wurde in den 80er und 90er Jahren von Ghilardi *et al.* und Stoppioni *et al.* untersucht. Dabei wurden *cyclo-P₃*-Ligandkomplexe von Metallen der Gruppe 9 mit dem tripodalen Hilfsliganden $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (triphos) verwendet. In der Reaktion des Cobaltkomplexes mit CuBr entsteht der „Supersandwich“-Komplex **37**, der in seinem Zentrum ein Cu_6P_6 -Kuboktaedergerüst besitzt (Abbildung 3).^[33] Wird die Reaktion hingegen mit dem entsprechenden IrP_3 -Komplex durchgeführt, bildet sich die kompliziert aufgebaute Verbindung **38**.^[34] Das Clusterkation in **38** weist einen $\text{Cu}_5\text{Br}_4\text{L}_3$ -Käfig pseudo-dreizähliger Symmetrie auf. Innerhalb von **38** findet man Cu^{I} -Ionen mit drei verschiedenen Koordinationsgeometrien: trigonal planar und tetraedrisch bzw. verzerrt tetraedrisch im Kation und annähernd linear im $[\text{CuBr}_2]^-$ -Anion. Setzt man die Komplexe $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3-\text{P}_3)]$ ($\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$) statt mit Kupfer(I)-halogeniden mit Cu^{I} -, Ag^{I} - oder Au^{I} -Salzen schwach koordinierender Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ oder $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ um, so wird eine η^2 -*side-on*-Koordination zweier P_3 -Ligandkomplexe an die Münzmetallkationen beobachtet.^[35]

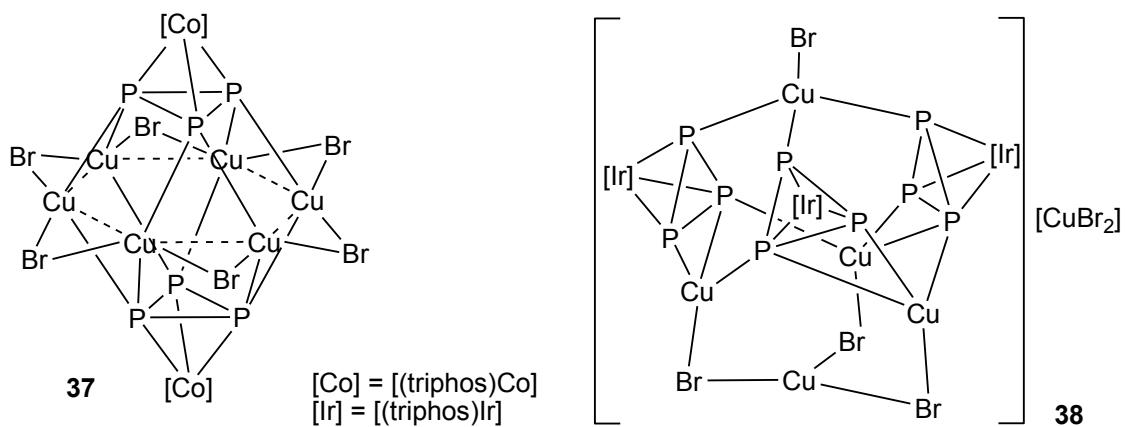


Abbildung 3: Produkte der Umsetzungen von $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3-\text{P}_3)]$ ($\text{M} = \text{Co, Ir}$) mit CuBr .

Reaktionen des Pentaphosphaferrocens **24** mit Kupfer(I)-halogeniden wurden in unserer Gruppe extensiv erforscht. Dabei stellte sich heraus, dass die Produktverteilung stark abhängig von den Reaktionsbedingungen wie der Konzentration, der Reaktionszeit und der verwendeten Stöchiometrie der Reaktanden ist. Zunächst wurden nur die unlöslichen ein- bzw. zweidimensionalen Koordinationspolymere **39** und **40a,b** isoliert (Abbildung 4).^[36] Die geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen jedoch eröffnete einen Zugang zu löslichen sphärischen Aggregaten $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]@[(\text{CuX})_{10}(\text{Cu}_2\text{X}_3)_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}]$ **41a** ($\text{X} = \text{Cl}$) und **41b** ($\text{X} = \text{Br}$).^[37] Das Gerüst dieser erstaunlichen sphärischen Supramoleküle besteht aus zwei Halbschalen mit einem fullerenartigen Aufbau aus *cyclo-P*₅- und gewinkelten Cu₂P₄-Ringen. Die Halbschalen sind über einen Gürtel aus [Cu(CH₃CN)₂]⁺- und [Cu₂X₃]⁻-Einheiten miteinander verknüpft, was insgesamt eine Anzahl von 90 anorganischen Gerüstatomen ergibt.

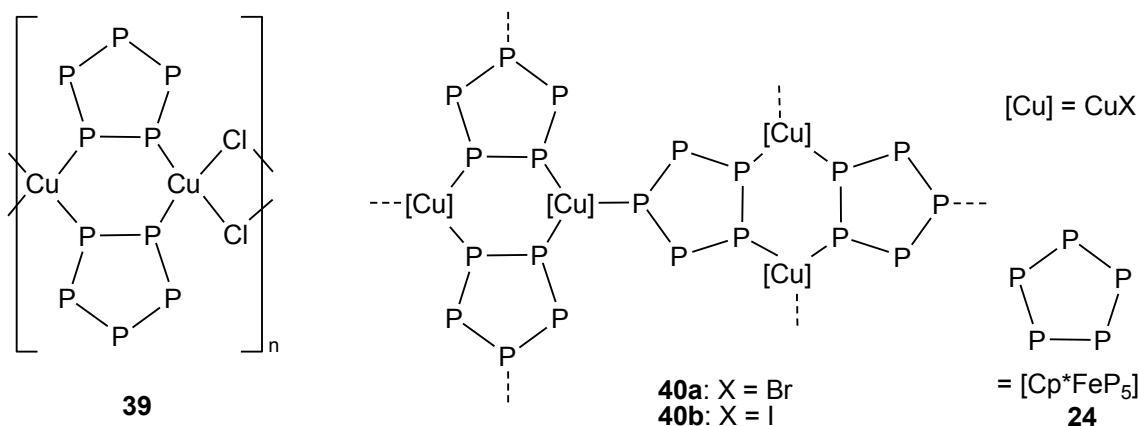


Abbildung 4: 1D- und 2D-Koordinationspolymere aus CuX (X = Cl, Br, I) und **24**.

Im inneren Hohlraum der sphärischen Aggregate werden meist Komplexe **24** (in Voll- oder Unterbesetzung) gefunden. Die Vermutung, dass diese einen gewissen Templateffekt ausüben, konnte durch die Verwendung von Templayen anderer Größe und Symmetrie gezeigt werden. Bei Zugabe von Fullerenen C₆₀ wird – richtige Reaktionsbedingungen vorausgesetzt – die Bildung eines anderen annähernd sphärischen Supramoleküls beobachtet: C₆₀@[Cu₂₆Cl₂₆(Cp*FeP₅)₁₃(H₂O)₂(CH₃CN)₉] **42**.^[38] Dieses enthält tatsächlich C₆₀ in seinem Inneren und zeigt einen dreiteiligen Aufbau, der sich als oben offene Schale mit 99 anorganischen Gerüstatomen beschreiben lässt. Das kleinere *ortho*-Carboran C₂B₁₀H₁₂ als

Templat ermöglicht schließlich die Synthese des vollständig geschlossenen sphärischen Aggregats $C_2B_{10}H_{12}@[CuCl]_{20}(Cp^*FeP_5)_{12}]$ **43**.^[39] **43** weist ein Gefüge aus 80 anorganischen Gerüstatomen auf, das dem des ikosaedrischen C_{80} -Isomers entspricht. Eine sphärische Organometallverbindung, deren Gerüst keine Entsprechung in der Kohlenstoffchemie kennt, konnte unter Verwendung eines anderen Phosphorligandkomplexes dargestellt werden: Die Diffusionsreaktion des *cyclo*- P_4 -Komplexes **23** mit CuCl führt zur Bildung des Komplexes $[(CuCl)_8\{Cp^*Ta(CO)_2P_4\}_6]$ **44**.^[40] Diese Verbindung zeigt eine pseudooktaedrische Symmetrie und besitzt im Gegensatz zu den Komplexen **41** bis **43** nur 32 anorganische Gerüstatome.

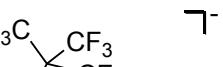
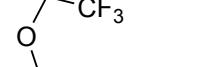
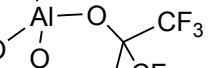
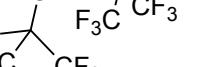
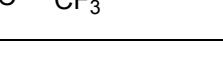
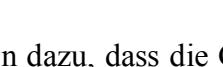
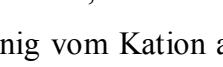
1.2 Salze fluorierter Alkoxyaluminate – eine faszinierende Substanzklasse

Viele klassische schwach koordinierende Anionen (*weakly coordinating anions*, WCAs) zeigen ein weit weniger unschuldiges Verhalten als es die Bezeichnung vermuten ließe. So ist bereits seit langem bekannt, dass binäre Fluorometallate wie $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[AsF_6]^-$ oder $[SbF_6]^-$ als Liganden in koordinativ ungesättigten Komplexen auftreten und deren Struktur maßgeblich beeinflussen können.^[41] Auch mehrere Beispiele in der vorliegenden Arbeit (*vide infra*) verdeutlichen dies. Von stark elektrophilen Spezies können diese Anionen durch Fluoridabstraktion zersetzt werden.^[42] In vielen Bereichen der Chemie ist es daher wünschenswert, widerstandsfähigere und schwächer koordinierende Anionen zur Verfügung zu haben. Fluorierte Alkoxyaluminate und insbesondere das Tetra(perfluorotert-butoxy)aluminat $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ erfüllen diese Anforderungen in hervorragender Weise.^[43] Das $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anion ist eines der am schwächsten koordinierenden Anionen, die derzeit bekannt sind. Begründet liegt dies zum einen im großen Durchmesser des Anions (1.25 nm), denn die Coulombwechselwirkung E_C mit dem Kation ist bei großem Abstand r gering ($E_C \sim r^{-1}$ für Punktladungen). Zum anderen weist das hochsymmetrische $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Ion eine optimale Verteilung der negativen Ladung und eine sehr geringe Oberflächenladungsdichte auf. Dispersive Wechselwirkungen werden durch die perfluorierte Oberfläche abgeschwächt, da Fluoratome und Element-Fluor-Bindungen nur schwer polarisierbar sind. Ferner besitzt das Anion eine enorme chemische Robustheit: Die hohe Polarität der Al–O-Bindungen sorgt für thermodynamische Stabilität, der abschirmende Effekt der sterisch anspruchsvollen $(CF_3)_3C$ -Gruppen für

Einleitung

kinetische Inertheit. Die Synthesen von Metall(I)-Salzen des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ions sind überwiegend in großem Maßstab und mit guter Ausbeute möglich, erfordern jedoch strikt sauerstoff- und wasserfreie Bedingungen. Die literaturbekannten Salze einwertiger Metallkationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Bekannte Salze einwertiger Kationen mit dem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion.

Kation	Hilfsligand	Verbindung	Anion
Li^+	—	45 ^[44]	
K^+	—	46 ^[45]	
Cs^+	—	47 ^[46]	
Cu^+	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	48 ^[47]	
Ag^+	—	49 ^[44a]	
Tl^+	—	50 ^[48]	
Ga^+	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	51 ^[49]	

Die genannten Eigenschaften des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anions führen dazu, dass die Gitterenergien seiner Salze im Festkörper sehr gering sind und nur wenig vom Kation abhängen. Dies hat zur Folge, dass die meisten derartigen Verbindungen selbst in schwach polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Toluol gut löslich sind. Da, wie oben ausgeführt, neben den Coulombwechselwirkungen auch die dispersiven Wechselwirkungen mit dem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion nur schwach und in der Regel nicht strukturbestimmend sind, kann man für die Kationen mit diesem Gegenion im Festkörper „Pseudo-Gasphasen-Bedingungen“ postulieren.^[43a,b] Dass diese gewagte These durchaus haltbar ist, konnte von Krossing *et al.* eindrucksvoll demonstriert werden. Mit Hilfe des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anions (im Folgenden $[\text{A}]^-$) gelang in kondensierter Phase die Stabilisierung einer Reihe von Kationen, die zuvor lediglich aus massenspektrometrischen Experimenten bekannt waren. Die Charakterisierung der schwach gebundenen Komplexkationen in $[\text{Ag}(\eta^2\text{-S}_8)_2][\text{A}]$ (**52**),^[50] $[\text{Cu}(\eta^3\text{-S}_{12})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{A}]$ (**53**)^[47,51] und $[\text{M}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{A}]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, **54**^[52,53]; Ag , **55**^[53,54]) erbrachte neue Erkenntnisse über Struktur und Bindungsmodi der beteiligten Liganden. Die Darstellung des Alkenkomplexes $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3][\text{A}]$ **56**^[53,55] glückte im Festkörper noch vor der Detektierung des Kations im Massenspektrometer. Die Kationen in den Alkinkomplexen $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_n][\text{A}]$ ($n = 3$, **57**; $n = 4$, **58**) sind sogar nur in kondensierter Phase bekannt.^[56]

Neben schwach gebundenen Komplexspezies können mit dem Aluminatanion auch elektrophile Kationen stabilisiert werden, wie z. B. Phosphor-Halogen-Kationen $[P_aX_b]^+$ ($a = 1, 2, 3, 5$; $b = 4, 5, 6, 2$).^[57] Anwendungen in der Katalyse,^[58] der Polymerisation^[59] und der Elektrochemie^[60] sind ebenfalls möglich. Für die koordinationschemischen Untersuchungen mit P_n -Ligandkomplexen in unserer Gruppe bieten sich Münzmetallsalze des Anions $[A]^-$ vor allem deshalb an, weil sie die Charakterisierung ansonsten unlöslicher Verbindungen erlauben. In der Reihe der Verbindungen mit dem Mo_2P_2 -Komplex **10** (Abbildung 2, S. 4) erwies sich allein das Aluminatsalz **33g** als löslich genug für detaillierte Untersuchung dynamischer Prozesse in Lösung. In Reaktionen des Silbersalzes **49** mit *cyclo*- P_3 - und *cyclo*- P_5 -Ligandkomplexen konnten die neuartigen polymeren Koordinationsverbindungen **59a,b**, **60**, **61**^[61] und **62**^[62] dargestellt werden. Diese zeigen alle eine hervorragende Löslichkeit in CH_2Cl_2 , was eine extensive Charakterisierung durch Multikern-NMR-Spektroskopie bei RT und Tieftemperatur und durch ESI-Massenspektrometrie ermöglichte.

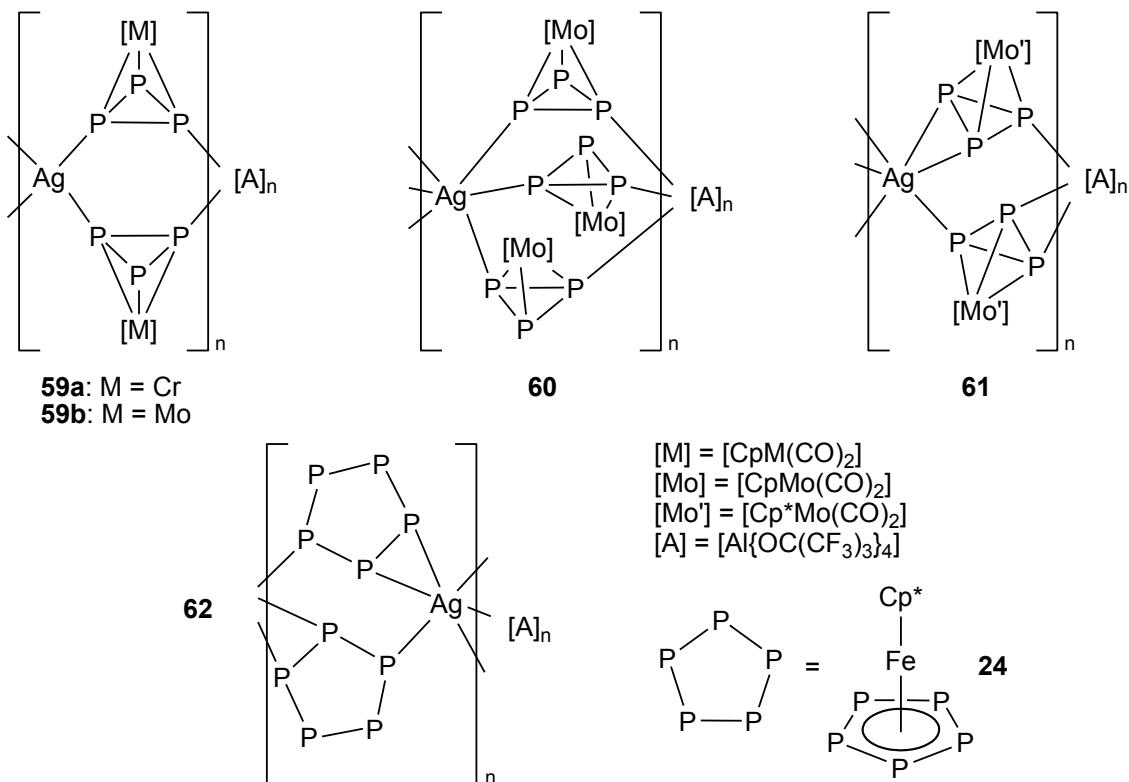


Abbildung 5: In der Scheer-Gruppe ausgehend von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**49**) hergestellte kationische Koordinationspolymere.

Völlig neue Perspektiven für die Koordinationschemie eröffnete die Verfügbarkeit einwertiger Kationen von Metallen der Gruppe 13 mit dem Aluminatanion $[A]^-$. Die Chemie der Hauptgruppenelemente erlebte im vergangenen Jahrzehnt geradezu eine Renaissance. Besondere Aufmerksamkeit erregte dabei das sich rasch entwickelnde Gebiet niedervalenter Verbindungen der Elemente der Gruppe 13.^[63] Eine Fülle von Al-, In- und Ga-Clustern mit den Erdmetallen in Oxidationsstufen +I oder niedriger wurde berichtet.^[63b,d,e,64] Im etablierten Feld der Koordinationschemie von Elementen der Gruppe 13 gegenüber Übergangsmetallen^[65] kamen neue Impulse von der Untersuchung nackter E⁺-Liganden^[66] und der Darstellung eines Komplexes mit GaI.^[67] Letzteres ist isovalenzelektronisch zu CO und N₂ und kann als terminaler Ligand fungieren. Weitere interessante Fortschritte wurden im Bereich der E^I-Heterocyclen (E = Metall der Gruppe 13) gemacht.^[68] Unter Verwendung des Thallium(I)-Salzes mit dem schwach koordinierenden Gegenion $[A]^-$ (**50**) konnten in der Diplomarbeit des Autors die ersten Verbindungen hergestellt werden, bei denen P_n-Ligandkomplexe an ein Hauptgruppenkation koordinieren (Abbildung 6).^[69]

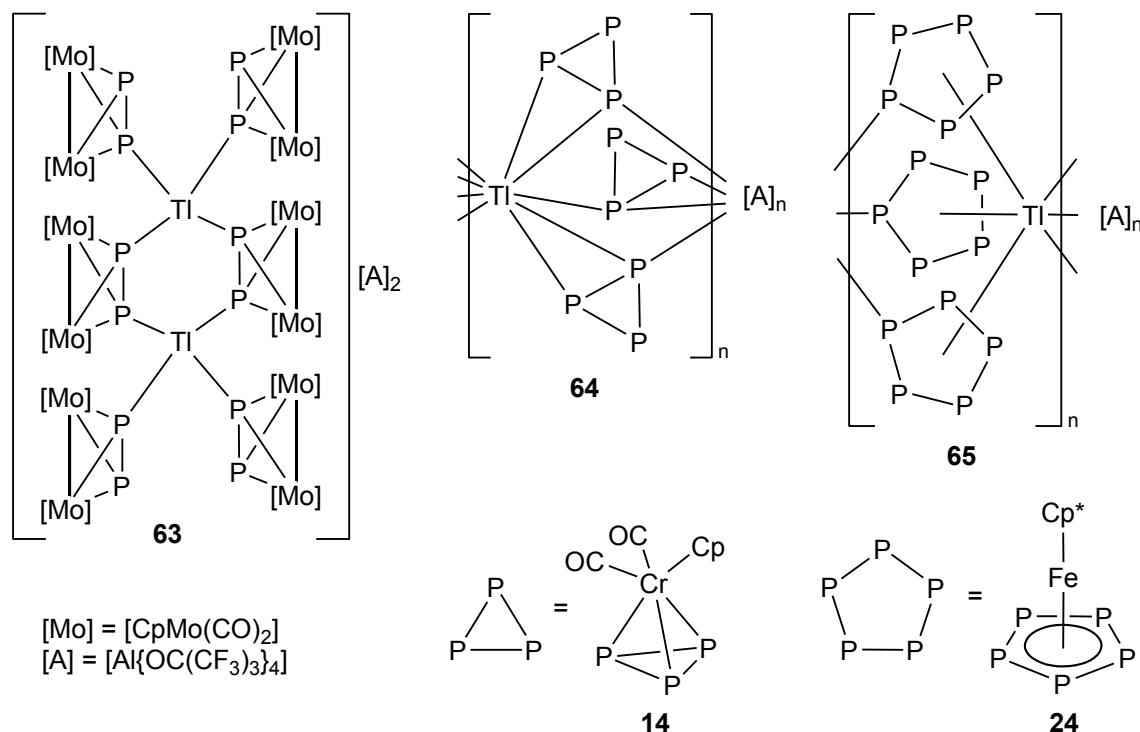


Abbildung 6: Erste Beispiele für die Koordination von P_n-Ligandkomplexen an ein Hauptgruppenkation.

Verbindung **63** weist ein für P₂-Ligandkomplexe zuvor unbekanntes [M₂L₆]²⁺-Motiv auf. In den Verbindungen **64** und **65** konnten durch das große, leicht polarisierbare Tl⁺-Ion neue Koordinationsmodi der P_n-Ligandkomplexe realisiert werden. Aufgrund der sehr schwachen koordinativen Bindungen zeigen die Verbindungen **63** bis **65** ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Mit stärker koordinierenden Gegenionen als [A]⁻ wird die Bildung dieser Komplexe nicht beobachtet.

Im Kontext der Koordinationschemie mit Tl^I ist die erst kürzlich von Krossing und Mitarbeitern beschriebene Synthese des Salzes [Ga(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] **51**^[49] von besonderem Interesse. Durch ein Zusammenspiel des sehr schwach koordinierenden und robusten Alkoxyaluminatanions und der leicht substituierbaren Hilfsliganden gelang mit **51** die Stabilisierung des stark Lewis-aciden und fluorophilen Ga⁺-Kations. Die Verbindung stellt eine relativ leicht zugängliche, gut lösliche und klar definierte Quelle für monovalentes Gallium dar. Anders als beim Thallium sind die Halogenide GaX thermodynamisch nicht stabil und neigen, wie auch andere Gallium(I)-verbindungen, zur Disproportionierung unter Bildung von Ga^{III} und metallischem Gallium. Vor dem Hintergrund der aufwändigen Herstellung metastabiler, donorstabilisierter Gallium(I)-halogenide in Schnöckels Clustersynthesen^[63b] wird die Bedeutung des neuen Ga^I-Präursors umso deutlicher. Die Synthese erster Ga^I-Phosphan-Komplexe demonstriert das Potenzial von **51** als Edukt für die Koordinationschemie mit phosphorhaltigen Liganden.^[49]

1.3 Verbrückende Phosphanliganden

Tertiäre Phosphane galten lange Zeit als klassische terminale 2e⁻- σ -Donator-Liganden. Zu Beginn der 1990er Jahre stellten Balch *et al.* zwei Beispiele für Komplexe mit μ_3 -verbrückenden PF₃-Liganden vor (**66a,b**; Abbildung 7).^[70] Aufgrund der elektronegativen Fluorsubstituenten am Phosphor kann die starke π -Säure PF₃ allerdings nicht als typisches Phosphan betrachtet werden. So dauerte es bis zur Jahrtausendwende bis von der Gruppe um Werner die ersten Verbindungen mit symmetrisch verbrückenden σ^3,λ^3 -Phosphanen berichtet wurden (**67a–i**; Abbildung 7).^[71] Nur wenig später veröffentlichten Réau *et al.* die Synthese zweikerniger Pd- und Pt-Komplexe, die Phospholliganden in ebenfalls symmetrisch verbrückender Koordination zeigen (**68a–d**; Abbildung 7).^[72] Schon länger bekannt waren zu diesem Zeitpunkt Koordinationsverbindungen mit halbverbrückenden

Phosphanliganden, die jedoch durch eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Metallen und *ipso*-C-Atomen der Substituenten am Phosphan stabilisiert wurden – ähnlich einer α -agostischen Wechselwirkung.^[73] Um die Bindungssituation in Komplexen mit verbrückenden Phosphanliganden wie **68** besser zu verstehen, wurden theoretische Rechnungen am Modellsystem $[\text{Pd}_2(\text{NH}_2)_4(\mu_2\text{-PH}_3)]^{2-}$ durchgeführt.^[72c] Diese ergaben stark delokalisierte Pd–Pd- und Pd–P-Bindungen, die überwiegend auf einer σ -Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Phosphor mit Metallorbitalen gleicher Symmetrie beruhen.

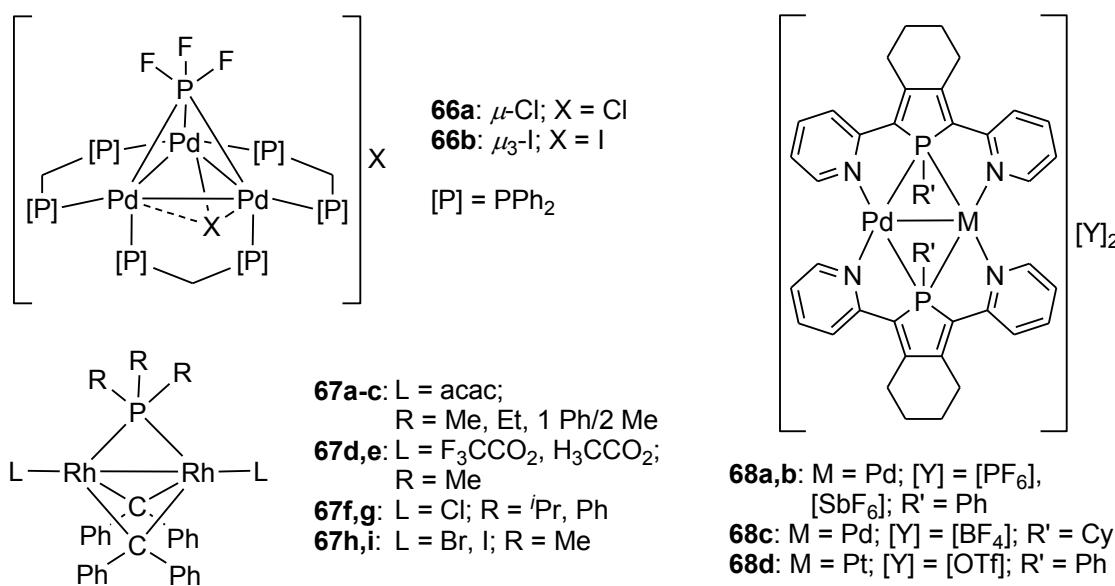
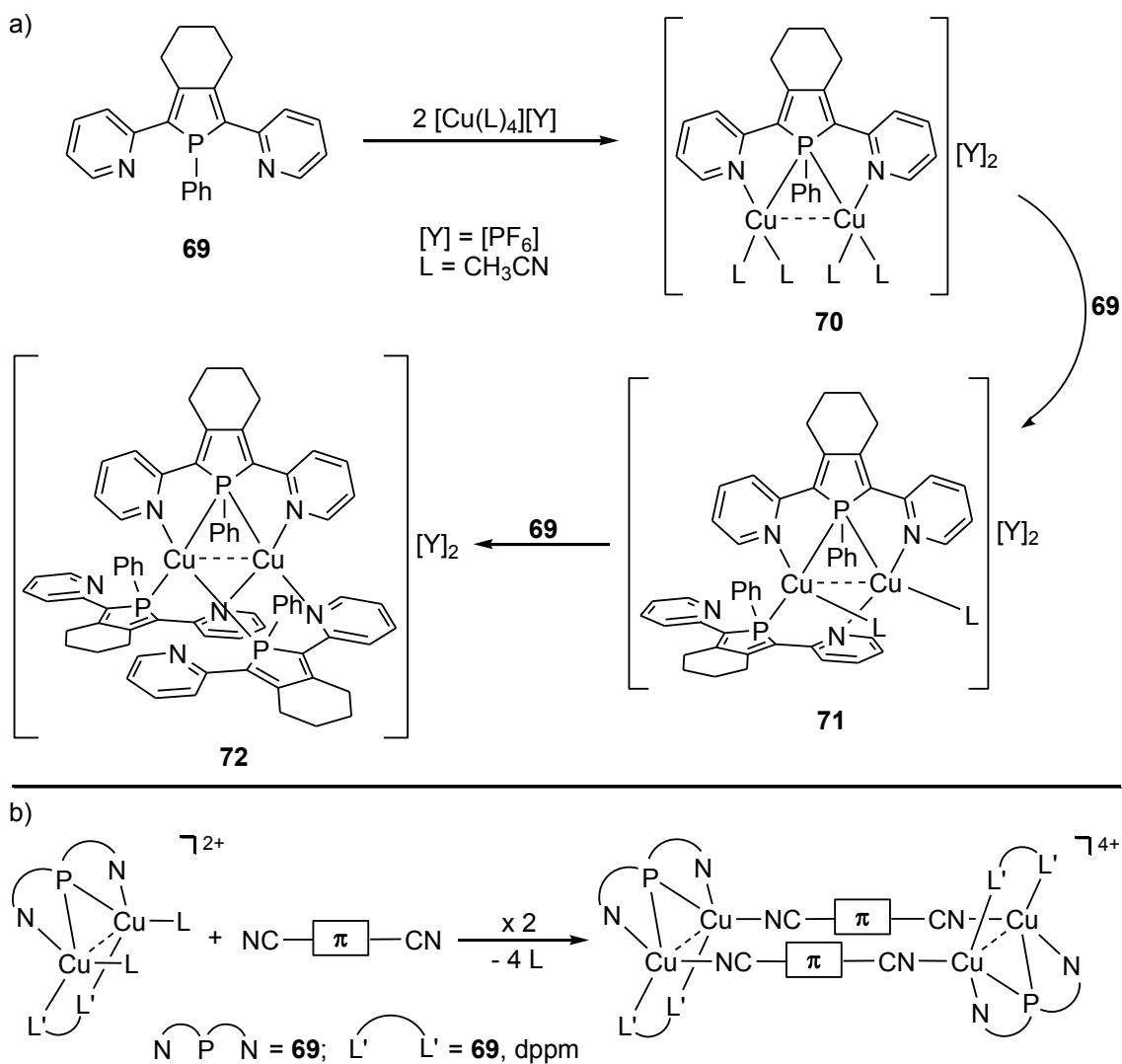


Abbildung 7: Erste Komplexe mit verbrückenden Phosphanliganden.

Der für die Synthese der Komplexe **68** verwendete 1-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol-Ligand **69**^[74] (Schema 1a) erwies sich in Folgeuntersuchungen als vielseitiger Baustein für die Synthese zweikerniger Cu^I-Komplexe.^[72a,75] Anhand der Serie der Kupferkomplexe **70**, **71** und **72** wurde demonstriert, dass zwischen symmetrisch verbrückendem und halbverbrückendem Phosphan-Koordinationsmodus ein Kontinuum existiert. Ferner wurden **71** und ein verwandter Komplex **73**, in dem der chelatisierende Phospholligand durch ein gewöhnliches Phosphan ersetzt ist, als „molekulare Klammern“ zur Darstellung von Metallaparacyclophanen eingesetzt (Schema 1b).^[76] Entsprechend den Prinzipien des *directional bonding approach*^[77] wurde dabei die kinetische Labilität der Acetonitril-

Einleitung

Liganden genutzt, um starre ditopische Cyano-Brückenliganden in ein System mit vorgebildeter Geometrie einzubringen. Die in dem Prozess der supramolekularen Selbstanordnung gebildeten rechtecksartigen Aggregate besitzen mehrere interessante Eigenschaften. Hervorzuheben sind der erhaltene verbrückende Phosphol-Koordinationsmodus und die durch den kurzen Cu···Cu-Abstand erzwungene intramolekulare π - π -Stapelung. Werden Brückenliganden mit ausgedehnten π -Systemen verwendet, wird überdies sogar eine intermolekulare π - π -Stapelung beobachtet.



Schema 1: a) Darstellung zweikerniger Cu^I-Komplexe mit dem Phospholliganden **69**; b) Synthesestrategie für Metallaparacyclophane ausgehend von Cu-Klammerkomplexen.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfasst verschiedene Bereiche der Koordinationschemie. Im ersten Themenkomplex sollten aufbauend auf früheren Ergebnissen des Arbeitskreises Scheer zur Chemie von P_n-Ligandkomplexen und anknüpfend an die Diplomarbeit des Autors folgende Ziele verfolgt werden:

- Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Tl[A] (**50**; A = Al{OC(CF₃)₃}₄) gegenüber weiteren P_n-Ligandkomplexen
- Ausweiten der Koordinationschemie von P_n-Ligandkomplexen auf die leichteren Homologen der Gruppe 13, In^I und Ga^I, sowie die Erschließung neuer Ausgangsverbindungen hierzu
- Einsatz des neu verfügbaren Cu^I-Präkursors mit dem [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anion (**48**) in Umsetzungen mit P_n-Ligandkomplexen und Vergleich der entstehenden Verbindungen mit den mit Ag[A] (**49**) erzielten Ergebnissen
- Variation der Reaktionsbedingungen im System CuCl/Pentaphosphafrocen und Untersuchung der Auswirkungen auf die supramolekulare Selbstanordnung
- Untersuchung der Eignung von P_n-Ligandkomplexen als Präkursoren für kupferhaltige metallorganisch-organische Hybridpolymere

Im zweiten Gebiet sollten mehrkernige Komplexe mit Phosphanliganden im Mittelpunkt stehen. Im Rahmen eines gemeinsamen PROCOPE-Projektes mit der französischen Arbeitsgruppe von Prof. Régis Réau galt es, folgende Themen zu bearbeiten:

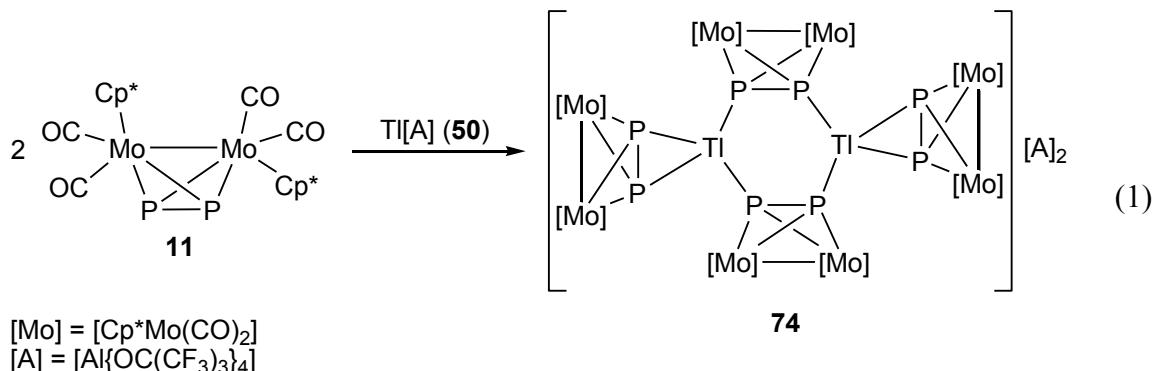
- Erstellen einer vergleichenden Studie zu Komplexen mit dem verbrückenden Phospholliganden **69** innerhalb der Triade der Gruppe 11 Cu^I-Ag^I-Au^I
- Untersuchung des Einflusses von Gegenion und Lösungsmittel in Reaktionen von **69** mit Tl^I-Salzen
- Erforschen möglicher synergetischer Effekte beim kombinierten Einsatz von P_n-Ligandkomplexen und verbrückenden Phospholliganden
- Verwendung zweikerniger Ag^I- und Cu^I-Klammerkomplexe für die Synthese supramolekularer Metallaparacyclophane

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Koordinationsverbindungen einwertiger Erdmetallkationen mit P_n -Ligandkomplexen

3.1.1 Verbindungen des Thalliums

Durch den Einsatz des Salzes $\text{Ti}^{\text{I}}[\text{A}]$ (**50**; hier und im Folgenden $\text{A} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$) konnten – wie in der Einleitung ausgeführt – erstmals Koordinationsverbindungen von P_n -Ligandkomplexen mit einer Hauptgruppen-Lewis-Säure dargestellt werden.^[69] Die interessanten neuen Strukturmuster und Eigenschaften dieser Verbindungen legen nahe, das Koordinationsverhalten weiterer P_n -Ligandkomplexe gegenüber Ti^+ zu untersuchen. Um strukturelle Vergleiche ziehen zu können, bietet es sich an, zunächst Liganden mit gleichem Phosphorgerüst zu verwenden, aber die Metallzentren (elektronischer Einfluss) und die Substituenten am Cp^{R} -Liganden (elektronischer und sterischer Einfluss) zu variieren. Wird der Komplex $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ **11**,^[16] der zwar wie **10** ein Mo_2P_2 -Gerüst besitzt, jedoch anstatt des Cp -Liganden einen Cp^* -Liganden trägt, mit $\text{Ti}[\text{A}]$ umgesetzt, so entsteht die homodimettallische Koordinationsverbindung **74** (Gleichung 1).



Durch Überschichten der filtrierten roten Reaktionslösung in CH_2Cl_2 mit *n*-Pentan lassen sich Kristalle von **74** züchten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. **74** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die asymmetrische Einheit enthält ein Tl^+ -Kation, zwei Liganden **11** und ein Aluminatanion $[\text{A}]^-$. Die zweite Hälfte der Koordinationsverbindung wird kristallographisch durch ein Inversionszentrum

Ergebnisse und Diskussion

erzeugt (Abbildung 8). Im Gegensatz zu Verbindung **63** (vgl. S. 10),^[69] die eine M₂L₆-Zusammensetzung besitzt, koordinieren in **74** nur vier P₂-Komplexe an zwei Tl⁺-Kationen. Zwei Einheiten **11** koordinieren als Brückenliganden in einem $\mu,\eta^1:\eta^1$ -Modus, die beiden anderen P₂-Komplexe zeigen eine η^2 -side-on-Koordination. Letztere sind im Kristall über drei Positionen fehlgeordnet (vgl. S. 197). Alle hier diskutierten Abstände und Winkel beziehen sich auf die Hauptorientierung mit 71 % Besetzung.

Die P–P-Bindungslängen (2.086(5) Å, 2.089(4) Å) sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch und nur unwesentlich länger als im freien Komplex **10** (2.079(2) Å),^[15] was auf eine lediglich schwache π -Wechselwirkung der side-on-koordinierenden Liganden hinweist. Bei starker Wechselwirkung wäre eine gewisse Aufweitung des P–P-Abstandes zu erwarten. Ferner ist die Koordination über die P–P-Kante stark asymmetrisch. Der Unterschied in den Tl–P-Bindungslängen beträgt etwa 0.6 Å. Der zentrale Tl₂P₄-Sechsring weist eine Sesselkonformation auf. Der Faltungswinkel ist mit 43.96(1) $^\circ$ deutlich größer als in den verwandten Komplexen **33a–h** (vgl. S. 4; Maximum 20.69(2) $^\circ$). Die Geometrie am Tl⁺ kann als trigonal pyramidal beschrieben werden. Die Bindungslängen zwischen den Phosphoratomen der Brückenliganden und den Tl⁺-Kationen betragen 2.989(3) Å und 3.092(3) Å. Damit liegen sie in einem Bereich, wie er auch für die Cp-substituierte Verbindung **63** gefunden wurde (3.044(6) Å bis 3.380(6) Å). Die π -Bindung ist 3.109(1) Å lang, wobei hier und im Folgenden mit einer π -Bindungslänge stets der Abstand zwischen dem Kation und dem Schwerpunkt (Ctr) des koordinierenden π -Fragments gemeint ist.

74 ist gut löslich in CH₂Cl₂ und mäßig in Toluol. In den ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei RT werden charakteristische Signale für die Cp*- und CO-Liganden sowie für die Aluminatanionen beobachtet. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei selben Bedingungen wird ein schmales Singulett bei –33.9 ppm detektiert. Ähnlich wie bei **63** (–37.3 ppm)^[69] ist es im Vergleich mit dem freien Liganden (–47.1 ppm in CD₂Cl₂), deutlich zu tiefem Feld verschoben. Im ESI-Massenspektrum einer CH₂Cl₂-Lösung von **74** wird neben Tl⁺ und [(**11**)H]⁺ das Fragment [Tl(**11**)]⁺ gefunden. Das intakte Dikation kann hingegen nicht nachgewiesen werden. Dies deutet zusammen mit dem schmalen Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auf ein dynamisches Verhalten in Lösung hin, wie es auch für **63** beobachtet wurde. In den IR-Spektren von **74** lassen sich mehrere Banden im CO-Bereich (KBr: 1829 cm^{–1} bis 2030 cm^{–1}; CH₂Cl₂: 1853 cm^{–1} bis

Ergebnisse und Diskussion

2024 cm^{-1}) sowie typische^[60] Schwingungen des Aluminatanions (KBr : $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1301, 1278, 1242, 1220, 975, 728$; CH_2Cl_2 : $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1300, 1274, 1242, 1224, 976$) zuordnen.

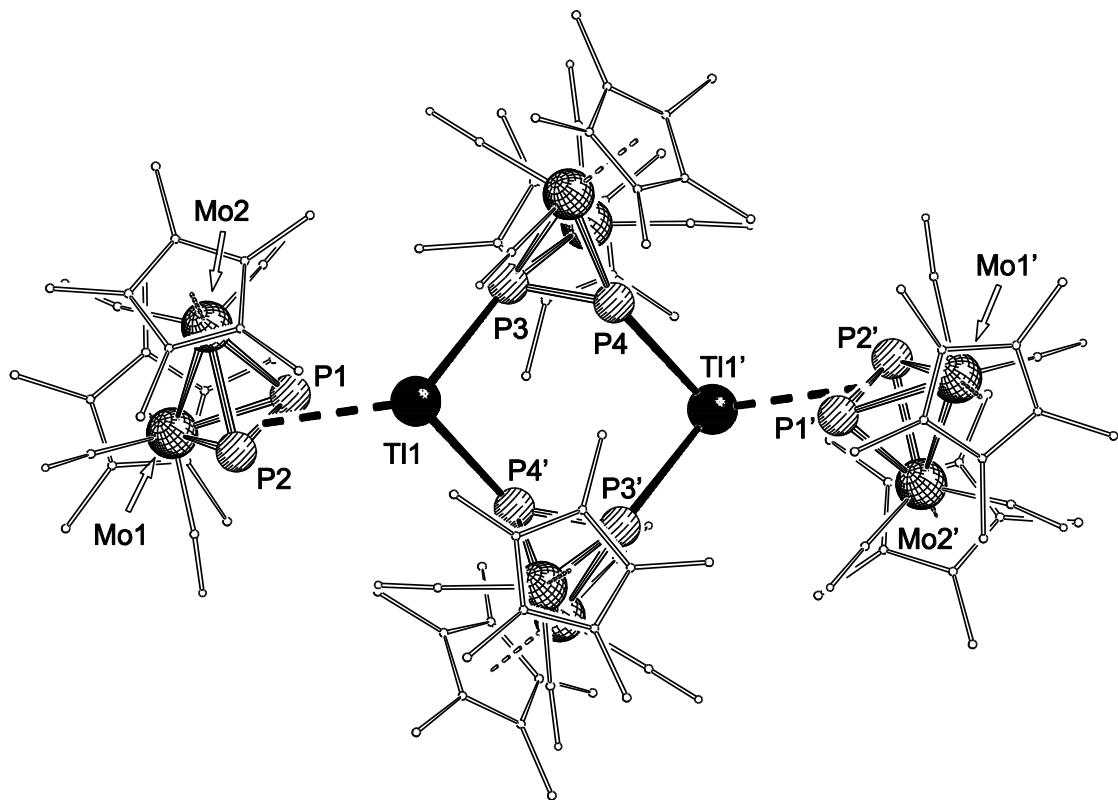
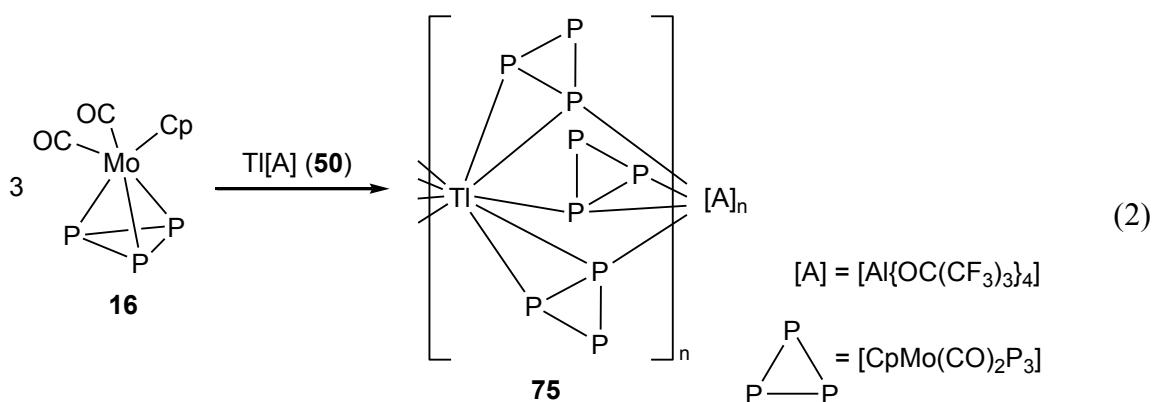


Abbildung 8: Struktur des Dikations von **74** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Cp^* - und CO-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (Hauptorientierung): $\text{Tl1}-\text{P1}$ 2.963(3), $\text{Tl1}-\text{P2}$ 3.557(4), $\text{Tl1}-\text{P3}$ 3.092(3), $\text{Tl1}-\text{P4}'$ 2.989(3), $\text{P1}-\text{P2}$ 2.086(5), $\text{P3}-\text{P4}$ 2.089(4), $\text{P1}-\text{Tl1}-\text{P2}$ 35.77(1), $\text{P1}-\text{Tl1}-\text{P3}$ 101.64(1), $\text{P1}-\text{Tl1}-\text{P4}'$ 108.32(1), $\text{P2}-\text{Tl1}-\text{P3}$ 135.30(1), $\text{P2}-\text{Tl1}-\text{P4}'$ 112.78(1), $\text{Tl1}-\text{P1}-\text{P2}$ 88.10(14), $\text{Tl1}-\text{P2}-\text{P1}$ 56.13(12), $\text{P3}-\text{Tl1}-\text{P4}'$ 89.49(1), $\text{Tl1}-\text{P3}-\text{P4}$ 110.34(12), $\text{P3}-\text{P4}-\text{Tl1}'$ 130.46(13).

Eine Variation des Metalls lässt sich erreichen, wenn die Reaktion von $\text{Tl}[\text{A}]$ mit **14**, die zu Verbindung **64** führt (vgl. S. 10), an Stelle des Chromkomplexes mit dem analogen Molybdänkomplex $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ **16**^[15,20] durchgeführt wird (Gleichung 2). Gelbe stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **75**, die für die Einkristallröntgenbeugung geeignet sind, erhält man bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung. **75** kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ des hexagonalen Kristallsystems und weist ähnliche

Zellparameter auf wie **64**.^[69b] Die Elementarzelllänge in der kristallographischen *c*-Richtung ist jedoch nur *ca.* 1/3 der entsprechenden Länge in **64**. Dieser Befund steht in Zusammenhang mit einer Fehlordnung der Liganden, die zu einer höheren metrischen Symmetrie führt (vgl. S. 200). In der Festkörperstruktur von **75** sind Wiederholeinheiten $[\text{Ti}(\mathbf{16})_3]^+$ (Abbildung 9) zu polykationischen 1D-Strängen verknüpft (Abbildung 10), welche durch die voluminösen $[\text{A}]^-$ -Anionen vollständig voneinander separiert sind. Die P_3 -Ligandkomplexe **16** zeigen einen seltenen verbrückenden $\mu\text{-}1\kappa\text{P}_\text{A}\text{:}1\kappa\text{P}_\text{B}\text{:}2\kappa\text{P}_\text{B}$ -Koordinationsmodus mit einer *side-on*-Koordination zu einem Ti^+ -Ion und einer σ -Koordination zum jeweils anderen. Die Ti^+ -Ionen weisen eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit insgesamt drei σ - und drei π -Bindungen auf. Das Verknüpfungsmuster in **75** ist identisch zu dem der Chromverbindung **64**, in der Geometrie finden sich jedoch Abweichungen.



Die Unterschiede in den P–P-Bindungslängen sind in **75** (2.015(5) Å bis 2.184(6) Å) etwas größer als in **64** (2.122(3) Å bis 2.135(3) Å).^[69b] Im Gegensatz zu **64** werden bei der Molybdänverbindung die kürzesten Abstände überraschenderweise für die *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten gefunden. Dieser Befund könnte aber auch mit Korrelationseffekten bei der Röntgenstrukturanalyse in Zusammenhang stehen, die bei der vorhandenen Fehlordnung um ein Symmetrieelement (vgl. S. 209) die Geometrie geringfügig verfälschen können. Die π -Bindungen zu den Thalliumionen in **75** sind 3.197(1) Å lang und damit deutlich kürzer als im Chromanalagon (3.234(1) Å bis 3.311(1) Å).^[69b] Die Abstände der σ -gebundenen Phosphoratome zu den Ti^+ -Kationen sind mit 3.430(3) Å hingegen länger als in **64** (3.271(2) Å bis 3.355(3) Å).^[69b] Für einen Vergleich der metrischen Daten von **75** mit denen verwandter Verbindungen siehe auch S. 32f.!

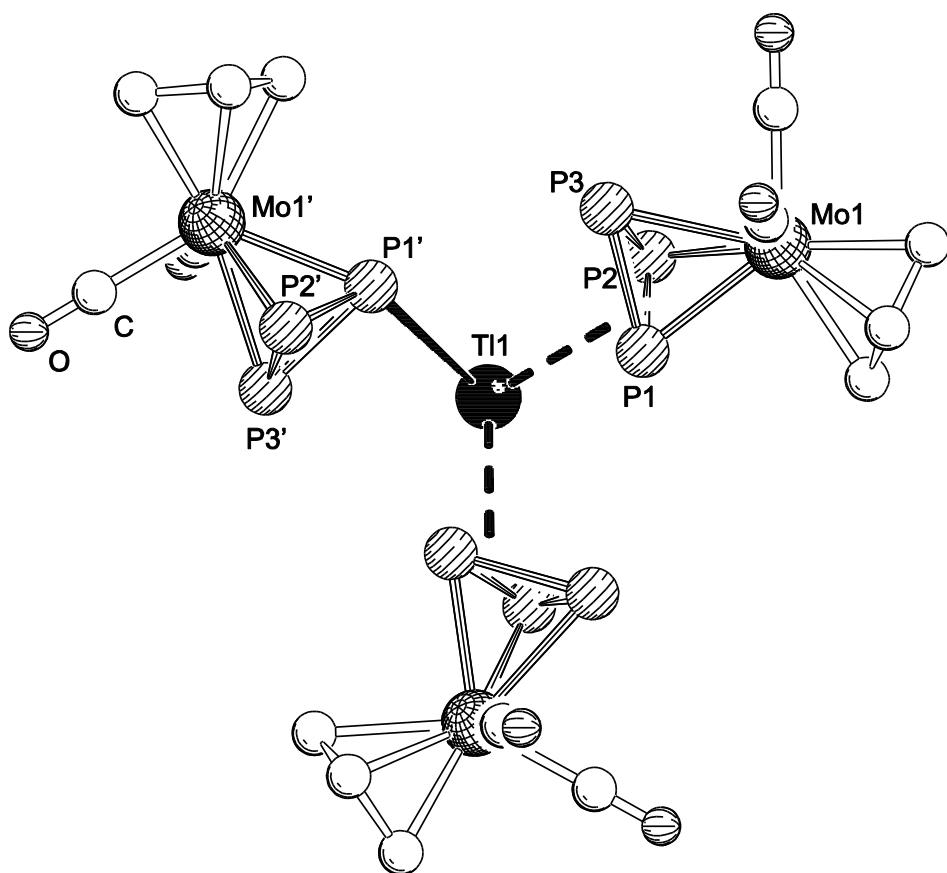


Abbildung 9: Kationische Wiederholeinheit von **75** im Festkörper (Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Tl1–P1 3.430(3), Tl1–P2 3.271(5), Tl1–P1' 3.430(3), P1–P2 2.015(5), P2–P3 2.143(6), P1–P3 2.184(6).

75 löst sich gut in CH_2Cl_2 und mäßig in Toluol, ist in gesättigten Kohlenwasserstoffen aber unlöslich. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT zeigen charakteristische Signale für die Cp- und CO-Liganden und für die Aluminatanionen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT wird ein Singulett bei -348.2 ppm detektiert, einer chemischen Verschiebung, die der des Edukts **16** ähnelt (-351.9 ppm). Eine nur geringe Veränderung der chemischen Verschiebung in Folge von Koordination ist für *cyclo-P₃*-Komplexe nicht ungewöhnlich^[2d] und wurde in gleicher Weise auch bei Verbindung **64** beobachtet.^[69b] In einer ESI-MS-Untersuchung einer CH_2Cl_2 -Lösung von **75** erscheint im Kationenmodus neben dem intensivsten Peak für Tl^+ ein weiterer, der sich dem Fragment $[\text{Tl}(\mathbf{16})]^+$ zuordnen lässt. Im Anionenmodus wird das intakte

Ergebnisse und Diskussion

[Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Ion als einziges Fragment beobachtet. Wie schon bei **74** deuten die experimentellen Daten aus NMR-Spektroskopie und ESI-MS bei **75** auf eine Dynamik in CH₂Cl₂-Lösung hin. Eine Depolymerisation in Verbindung mit Gleichgewichten zwischen monomeren Spezies, wie auf S. 34f. beschrieben, ist wahrscheinlich. Das Festkörper-³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von **75** bei RT zeigt ein breites Pseudotriplett bei einer chemischen Verschiebung von -344.3 ppm. Es ist anzunehmen, dass dieses Signalmuster durch eine ähnliche Kopplung schnell rotierender *cyclo*-P₃-Ringe zu beiden benachbarten Tl-Kernen entsteht (beide stabilen Thalliumisotope sind NMR-aktiv; natürliche Häufigkeit: ²⁰³Tl 29.5 %, ²⁰⁵Tl 70.5 %; Spinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$).^[78] Auch im festen Zustand findet demnach ein dynamischer Prozess statt! Die beobachtete Kopplungskonstante von 984 Hz ist zwar mehr als dreimal größer als bei der Tl^I-Verbindung **65** mit dem Pentaphosphaferrocenliganden **24** (305 Hz),^[69] verglichen mit den Kopplungskonstanten in Phosphanaddukten von Tl^I (z. B. 5214 Hz und 5168 Hz in [Tl{PhB(CH₂PPH₂)}])^[79] ist sie jedoch immer noch sehr klein. Dies kann als Hinweis auf eine schwache Tl-P-Wechselwirkung gewertet werden.

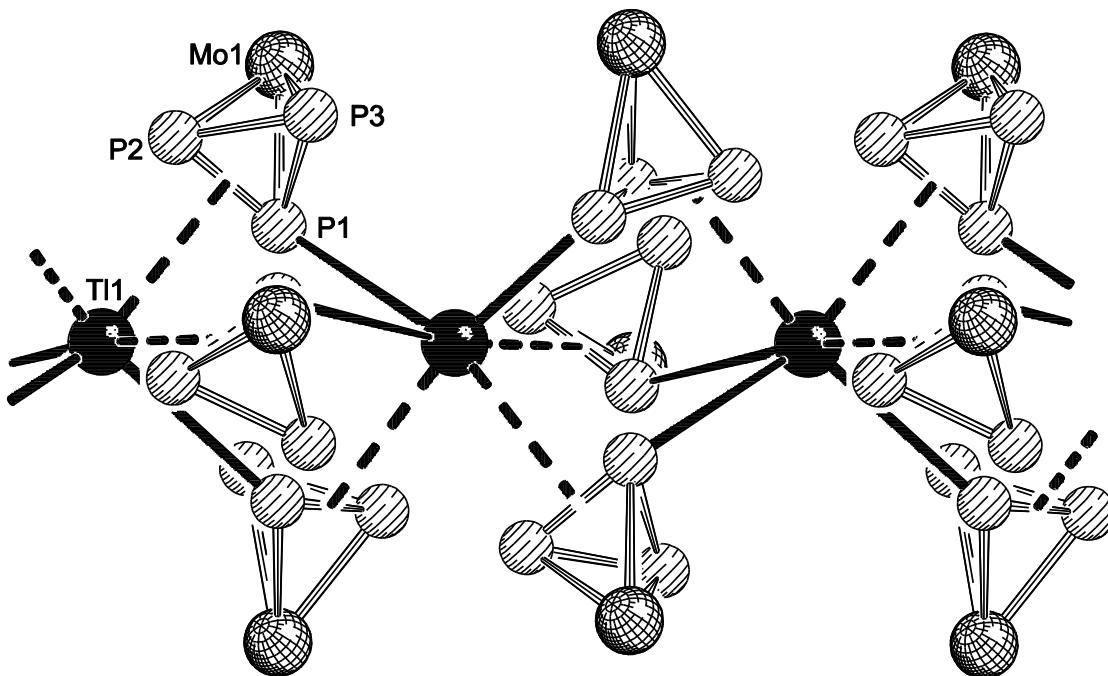
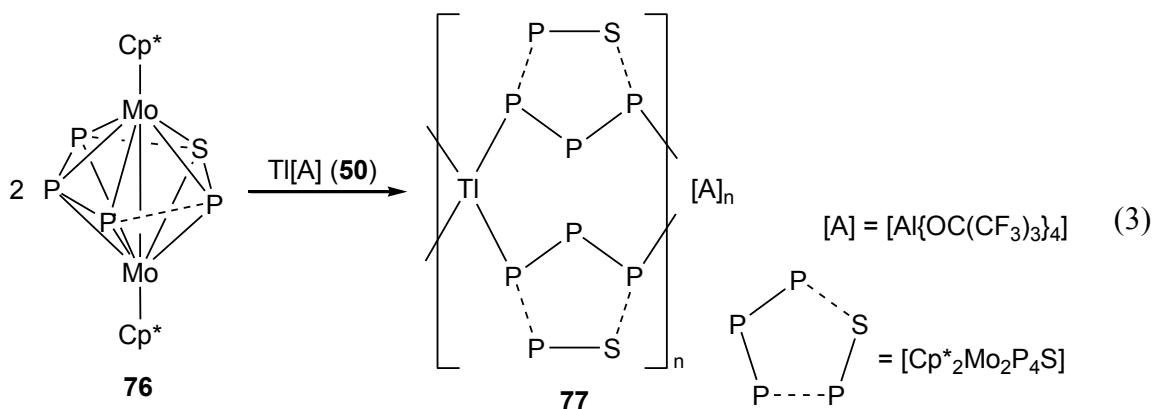


Abbildung 10: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **75** im Festkörper (Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse). Zur besseren Übersicht sind die Cp- und CO-Liganden nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

Das IR-Spektrum von **75** in KBr weist vier Banden für CO-Valenzschwingungen bei 2025 cm^{-1} , 1989 cm^{-1} , 1977 cm^{-1} und 1951 cm^{-1} auf. Das IR-Spektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung zeigt nur zwei dieser Banden bei 2004 cm^{-1} und 1945 cm^{-1} . Für den freien Liganden **16** werden in Lösung ebenfalls zwei Banden bei ähnlichen Wellenzahlen gefunden. Ferner werden in den IR-Spektren von **75** charakteristische Aluminatschwingungen^[60] detektiert (KBr: 1303 cm^{-1} , 1278 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1221 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 728 cm^{-1} ; CH_2Cl_2 : 1301 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} , 976 cm^{-1}).

Auf dem Feld der Münzmetallchemie wurden neben reinen P_n-Ligandkomplexen auch gemischte P_mS_n-Ligandkomplexe erfolgreich als Bausteine für die supramolekulare Selbstanordnung eingesetzt. Der Komplex [Cp*₂Mo₂(μ,η³:η³-P₃)(μ,η²:η²-PS)] **76**,^[16b] der eine gewinkelte P₃-Kette und eine PS-Hantel enthält, lieferte in Reaktionen mit CuI und Ag[A] interessante Ergebnisse.^[80] Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **76** mit dem Tl^I-Salz **50** führt zur Bildung der 1D-polymeren Verbindung **77** (Gleichung 3).



Violette Kristalle von **77**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, können bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung gezüchtet werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* des monoklinen Kristallsystems. Die Komplexe **76** zeigen einen verbrückenden $\mu,\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus, wobei die Koordination von den 1,3-Positionen der P_3 -Kette aus erfolgt (Abbildung 11). Die polykationischen 1D-Stränge in **77** bestehen aus annähernd planaren (maximale Abweichungen: P2 0.321(2) Å, P6 0.346(2) Å) eckenverknüpften Tl_2P_6 -Ringen, die gegeneinander um $43.99(2)^{\circ}$ verkippt sind. Innerhalb der koordinierenden P_3 -Ketten werden $\text{P}-\text{P}$ -

Ergebnisse und Diskussion

Abstände zwischen 2.152(3) Å und 2.165(3) Å gefunden. In allen bislang bekannten Koordinationsverbindungen von **76** erfolgt die Koordination der P₃-Kette nur von der 1-Position^[16b,80] oder von 1,2,^[81] nicht jedoch von 1,3 wie in **77**. In Folge weisen diese Verbindungen immer einen längeren (Mittelwert: 2.196 Å) und einen kürzeren (Mittelwert: 2.147 Å) P–P-Abstand auf. Die PS-Hanteln sind in **77** nicht an der Koordination beteiligt. Die Positionen der Phosphor- und Schwefelatome darin lassen sich röntgenographisch nicht eindeutig bestimmen und sind vermutlich statistisch verteilt (vgl. S 202). Die Orientierungen der PS-Hanteln in Gleichung 3 und Abbildung 11 sind willkürlich gewählt.

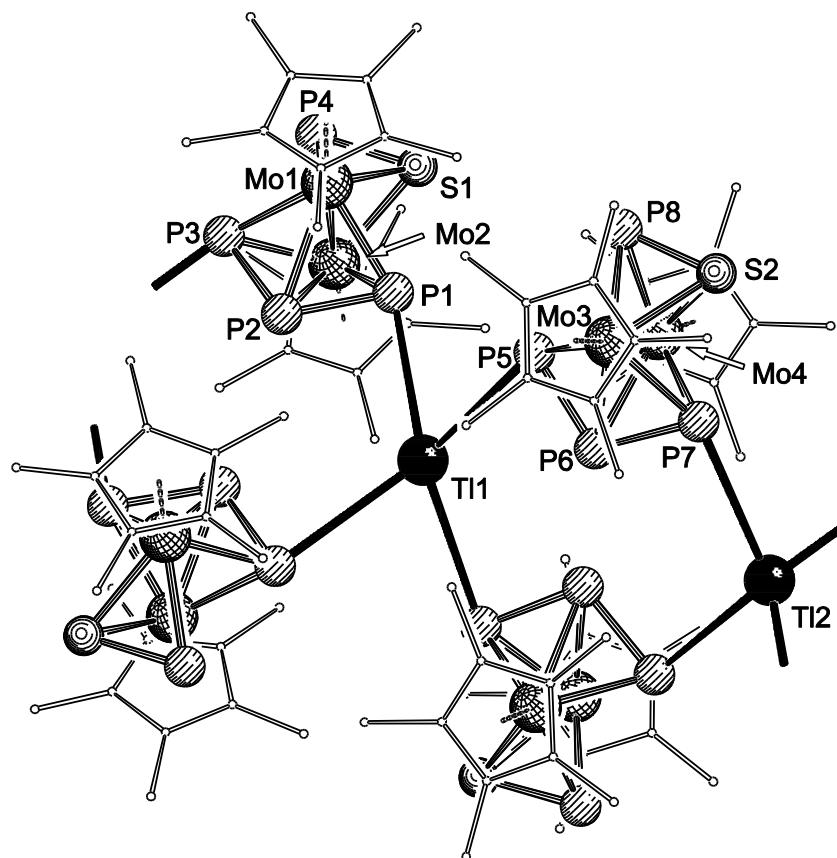


Abbildung 11: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **77** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Cp*-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti1–P1 3.442(2), Ti1–P5 3.433(2), Ti2–P3 3.389(2), Ti2–P7 3.391(2), P1–P2 2.155(3), P2–P3 2.152(3), P5–P6 2.165(3), P6–P7 2.158(3), P1–Ti1–P5 74.91(5), P3–Ti2–P7 79.37(5), P1–P2–P3 108.99(12), P5–P6–P7 109.24(14).

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **77** ist gut löslich in CH_2Cl_2 , Et_2O und CH_3CN , mäßig löslich in Toluol und unlöslich in *n*-Pantan. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **77** in CD_2Cl_2 bei RT weisen charakteristische Signale für die Cp^* -Liganden und für die Aluminatanionen auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT werden Signale eines ABMX-Spinsystems detektiert (Abbildung 12). Die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich dabei deutlich von denen des freien Liganden (343.3 ppm, 320.6 ppm, -132 ppm, -367.1 ppm; CD_2Cl_2 , RT). Die Daten verdeutlichen, dass in Lösung alle Komplexe **76** auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **77** im Festkörper zeigt sehr breite sich z. T. überlagernde Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebung wie im Lösungsspektrum.

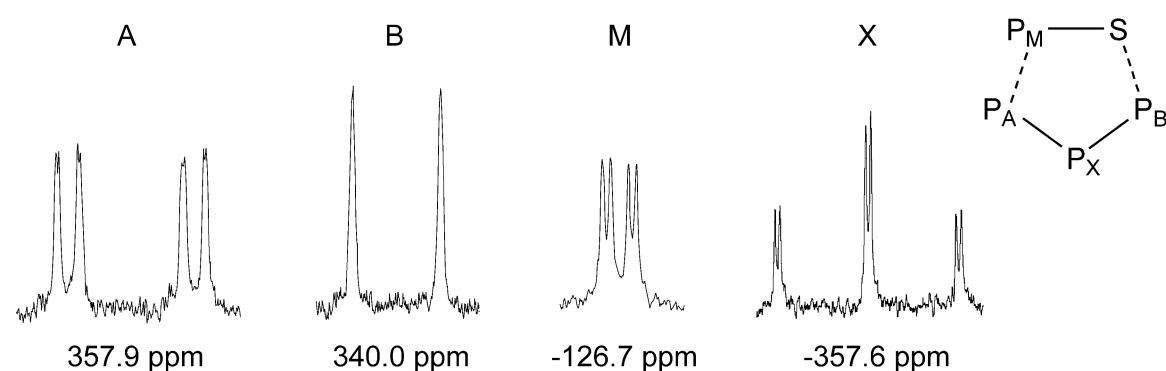


Abbildung 12: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **77** in CD_2Cl_2 bei RT.

Im ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **77** treten im Kationenmodus u. a. Peaks für die Spezies $[\text{Tl}(76)]^+$ und $[\text{Tl}(76)_2]^+$ auf. Im Anionenmodus wird das intakte Aluminatanion detektiert. Die Dampfdruckosmometrie liefert für eine CH_2Cl_2 -Lösung von **77** bei 27°C eine mittlere molare Masse von $1350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die molare Masse des Ionenpaares $[\text{Tl}(76)_2][\text{A}]$ liegt zum Vergleich bei $2408 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Erneut geben die experimentellen Daten also Hinweise auf eine Depolymerisation in Lösung und schnelle Gleichgewichte zwischen monomeren Spezies. Um diese dynamischen Prozesse besser zu verstehen, wurden von Dr. Laurence Gregoriades (HU Berlin) DFT-Rechnungen für das $\text{Tl}[\text{A}]/76/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -System durchgeführt. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen; Einzelheiten zu den Rechnungen können dem experimentellen Teil entnommen werden (Kapitel 4.1.4). Generell lässt sich festhalten, dass in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen die Tl-P -Wechselwirkungen schwach sind. Bei 0 K ist so-

wohl in Lösung als auch in der Gasphase die monomere Tl-Spezies mit zwei Liganden **76** am stabilsten. Bei 300 K erweisen sich die energetischen Barrieren für Ligandenaustauschreaktionen in einer CH₂Cl₂-Lösung von **77** als sehr gering. Für die berechneten Minimumstrukturen der Spezies [Tl(**76**)(CH₂Cl₂)]⁺ und [Tl(**76**)₂]⁺ in der Gasphase ergibt sich eine 1,2- η^2 -Koordination der P₃-Ketten der Komplexe **76** an die Thalliumkationen (Abbildung 13).

Tabelle 3: Berechnete Gibbssche Energien für Ligand-Assoziations/Dissoziationsreaktionen im System Tl[A]/**76**/CH₂Cl₂.

Reaktion	$\Delta G_0/(kJ \cdot mol^{-1})$ Gasphase	$\Delta G_{300}/(kJ \cdot mol^{-1})$ Gasphase	$\Delta G_0/(kJ \cdot mol^{-1})$ Lösung	$\Delta G_{300}/(kJ \cdot mol^{-1})$ Lösung
(I)	-80	17	-19	-3
(II)	-47	21	-17	4
(I): [Tl(CH ₂ Cl ₂) ₂] ⁺ + 76 → [Tl(76)(CH ₂ Cl ₂)] ⁺ + CH ₂ Cl ₂				
(II): [Tl(76)(CH ₂ Cl ₂)] ⁺ + 76 → [Tl(76) ₂] ⁺ + CH ₂ Cl ₂				

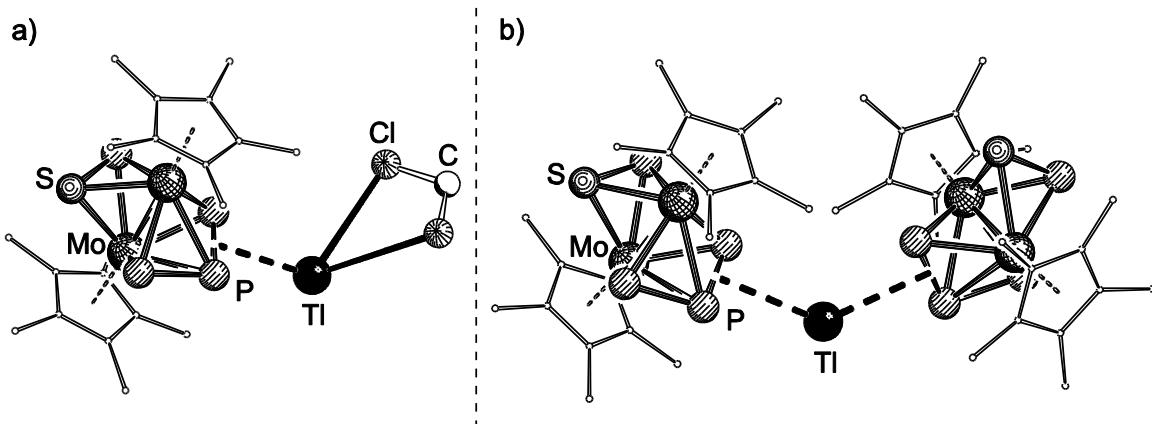
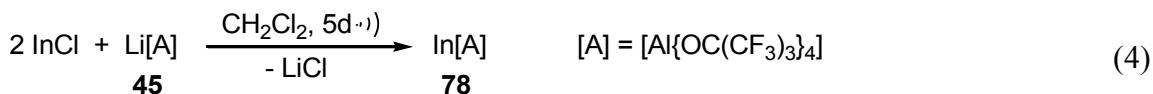


Abbildung 13: Berechnete Minimumstrukturen für die Spezies a) [Tl(**76**)(CH₂Cl₂)]⁺ und b) [Tl(**76**)₂]⁺ in der Gasphase. Zur besseren Übersicht sind die Cp*-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet.

In den IR-Spektren der Verbindung **77** findet man erwartungsgemäß charakteristische Aluminatschwingungen^[60] bei: 1302 cm⁻¹, 1277 cm⁻¹, 1242 cm⁻¹, 1221 cm⁻¹, 975 cm⁻¹ und 728 cm⁻¹ (KBr) bzw. 1300 cm⁻¹, 1275 cm⁻¹, 1242 cm⁻¹, 1224 cm⁻¹ und 976 cm⁻¹ (CH₂Cl₂).

3.1.2 Verbindungen des Indiums

In Anbetracht der Ergebnisse aus Umsetzungen von P_n -Ligandkomplexen mit Tl^+ erschien es lohnend, die Versuche auch auf die leichteren Homologen der Gruppe 13, In^+ und Ga^+ , auszuweiten. Aufgrund relativistischer Effekte ist einwertiges Indium weniger stabil als einwertiges Thallium. Die meisten verfügbaren In^I -Quellen sind zudem unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, während sie in Gegenwart koordinierender Lösungsmittel und starker Lewis-Basen zur Disproportionierung in In^{III} bzw. In^{II} und Indiummetall neigen.^[63c] Die Entwicklungen der letzten Jahre brachten jedoch einige lösliche Indium(I)-präkursoren hervor, wie z. B. $In[OTf]$,^[82] $In[BAr^F]$ ($BAr^F = B\{C_6H_3(CF_3)_2\}_4$)^[83] oder den inversen Sandwichkomplex $[Cp^*In_2][B(C_6F_5)_4]$.^[84] Die Umsetzung des Mo_2P_2 -Komplexes **10** mit $In[OTf]$, dem vielversprechendsten dieser In^I -Edukte, führte allerdings zu keiner Reaktion. Vermutlich ist die Kation-Anion-Wechselwirkung in $In[OTf]$ zu stark, als dass schwach nucleophile P_n -Ligandkomplexe das Anion aus der Koordinationssphäre des In^+ verdrängen könnten. Daher war die Entwicklung einer neuen Indium(I)-quelle mit einem schwächer koordinierenden Anion erforderlich. Die Wahl des Anions fiel auf das $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Ion. Zum einen ist es eines der am schwächsten koordinierenden Anionen, die derzeit bekannt sind, zum anderen lagen bereits positive Erfahrungen mit diesem Gegenion aus der Thalliumchemie vor. Die Syntheseroute folgt in weiten Teilen den von Krossing *et al.* beschriebenen Darstellungen von Salzen $M^I[A]$.^[44,46–49] Unter strikt inertnen Bedingungen kann über eine Metathesereaktion von zwei Äquivalenten $InCl$ mit $Li[A]$ **45** die neue In^I -Quelle **78** generiert werden (Gleichung 4).



Die Reaktion muss schlifffettfrei erfolgen, da **45** mit den darin enthaltenen Siloxanen reagieren kann.^[85] Der Überschuss an $InCl$ ist für eine vollständige Umsetzung nötig. InF wäre wegen der höheren Gitterenergie des eliminierten LiF noch günstiger, es ist aber nur in der Gasphase bei sehr hohen Temperaturen zugänglich.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **78'** ($= \mathbf{78} \times 2 (1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)$) lassen sich bei -28°C aus einer *o*-Difluorbenzol-Lösung von **78** erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* des orthorhombischen Kristallsystems. Die asymmetrische Einheit enthält einen gewinkelten Sandwichkomplex bestehend aus einem In^+ -Kation und zwei schwach nucleophilen $1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -Liganden sowie das Aluminatanion $[\text{A}]^-$ (Abbildung 14).

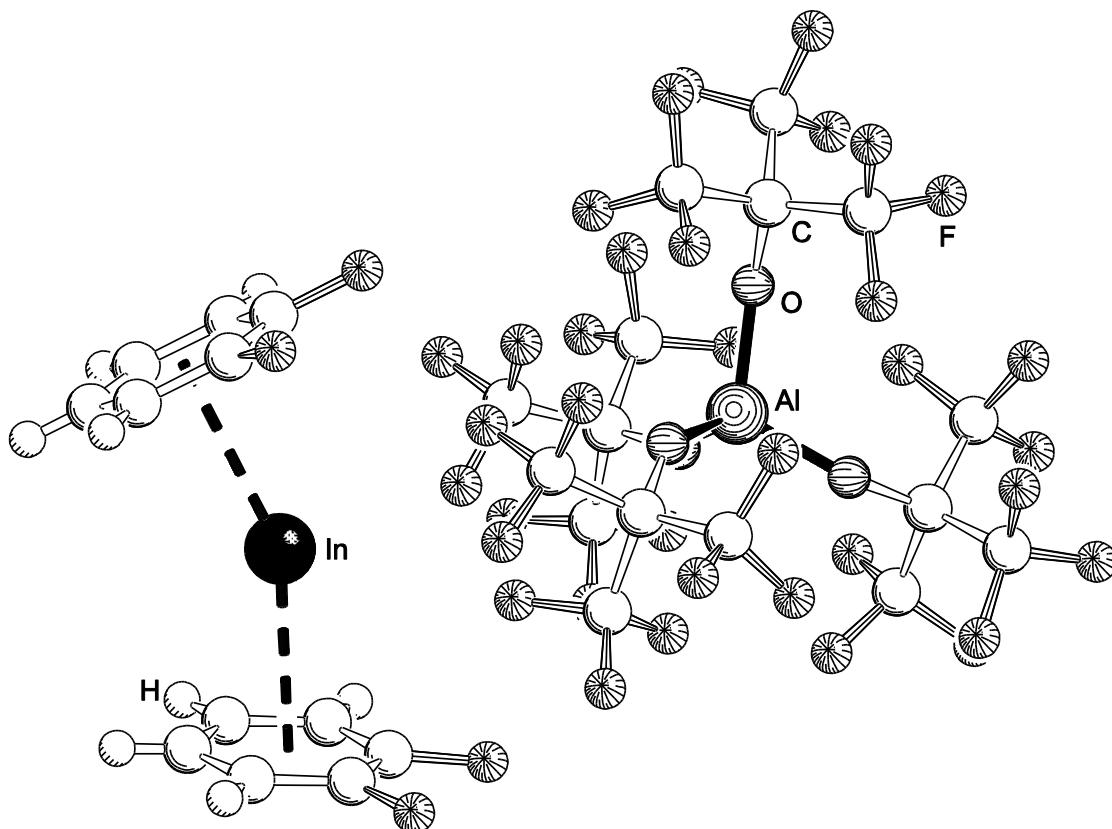


Abbildung 14: Struktur von **78'** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{In}-\text{Ctr}$ 2.878(1), $\text{In}-\text{Ctr}'$ 2.894(1), $\text{Ctr}-\text{In}-\text{Ctr}'$ 154.857(8).

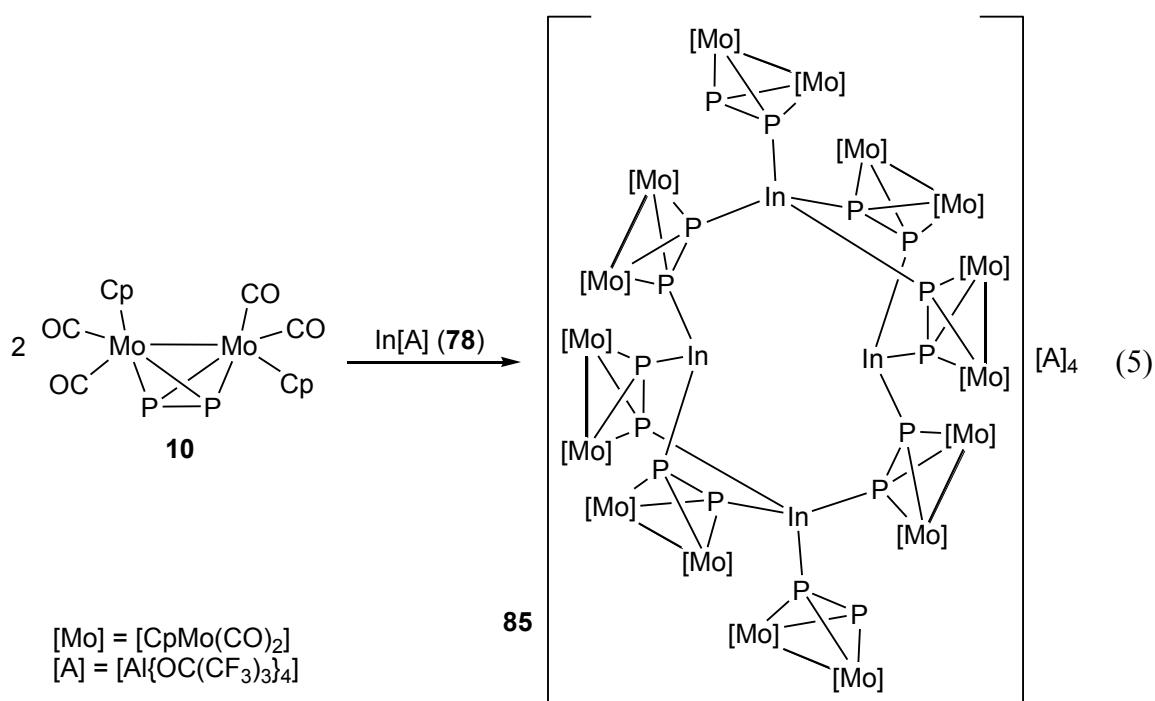
Bislang wurden nur wenige strukturell charakterisierte In^1 Komplexe neutraler Arene berichtet.^[63] Zu ihnen zählen der Komplex $[\text{In}(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2][\text{InBr}_4]$ **79**^[86] und das 1D-Polymer aus $\text{In}[\text{InBr}_4]$ und [2,2]-Paracyclophan **80**^[87] von Schmidbaur *et al.* Anders als **78'** weisen beide Verbindungen ausgeprägte Kation-Anion-Wechselwirkungen auf. Von Cowley und Mitarbeitern wurde der Komplex $[(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{In}_2(\text{Cp}^*)][\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2\text{OH}]$ **81** mit In-Toluol -Wechselwirkung beschrieben.^[88] Ferner wurde die Verbindung $[\text{In}(\text{C}_6\text{D}_6)]$ -

Ergebnisse und Diskussion

[$\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_3\text{ClInI}_3$] **82** röntgenographisch charakterisiert.^[89] Die Abstände zwischen den In⁺-Kationen und den Zentren der π -koordinierenden Sechsringe (Ctr, Ctr') in **78'** betragen 2.878(1) Å und 2.894(1) Å, wobei die In–C-Abstände zwischen 3.051(3) Å und 3.329(3) Å liegen. Ähnliche In–Ring-Abstände finden sich in **79** (2.83 Å, 2.89 Å) und **80** (2.95 Å). In **81** und **82** sind jene hingegen deutlich länger (3.490(4) Å, 3.325(4) Å und 3.255(3) Å). Im Hinblick auf die Tl–Ring-Abstände in [Tl(C₆Me₆)₂][{B(C₆F₅)₃}₂NH₂] **83** (2.789 Å, 2.855 Å) und [Tl(C₆Me₆)][{B(C₆F₅)₃}₂NH₂] **84** (2.723 Å)^[90] scheinen die Abstände in **78'** recht lang zu sein. Die ähnlichen Ionenradien von In⁺ und Tl⁺ in Folge der relativistischen Kontraktion von letzterem und die tendenziell stärkeren Wechselwirkungen des Thalliums mit Arenen machen diesen Sachverhalt indes verständlich. Im isotopen Ga^I-Analogon **51** sind die M–Ctr-Abstände (Mittelwert: 2.684 Å)^[49] erwartungsgemäß etwas kürzer als in **78'**. Der Winkel zwischen den Ringebenen der beiden Liganden in **78'** beträgt 32.2(1) °; damit ist er signifikant spitzer als in den Komplexen **79** (47.3 °)^[86] und **80** (61.2 °)^[87]. An der offenen Seite des gewinkelten Sandwichkomplexes werden zwei relativ kurze In–F Abstände gefunden (3.156(2) Å, 3.262(2) Å), die vermutlich aus der Packung im Festkörper resultieren. Die Abwicklung selbst ist wohl eher dem sterischen Anspruch des einsamen Elektronenpaares am In⁺ zuzuschreiben.

Die herausragende Eigenschaft des Salzes **78** ist seine ausgezeichnete Löslichkeit selbst in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Toluol und *o*-Difluorbenzol. Die hohe Luft- und Wasserempfindlichkeit machen ein sauberes Arbeiten allerdings unumgänglich. In den ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}- und ²⁷Al-NMR-Spektren von **78** in CD₂Cl₂ bei RT werden Signale detektiert, die zweifelsfrei dem Alumination zugeordnet werden können. Das ESI-Massenspektrum einer CH₃CN-Lösung von **78** zeigt im Kationenmodus Peaks der Spezies [In(CH₃CN)_x]⁺ (x = 0–3) und im Anionmodus ausschließlich den Peak des intakten Anions [A][−]. Im IR-Spektrum (KBr) lassen sich breite, aber charakteristische Schwingungen des Aluminatanions^[60] beobachten (C–C/C–O: 727 cm^{−1}; C–C/C–F: 1314 cm^{−1}, 1291 cm^{−1}, 1207 cm^{−1}, 972 cm^{−1}).

Setzt man den neuen In^I-Präcursor **78** in CH₂Cl₂ mit dem Mo₂P₂-Komplex **10** um (Gleichung 5), so kann man im ³¹P-NMR-Spektrum schon nach kurzer Zeit ein Signal erkennen, dass sich deutlich von dem des freien Liganden unterscheidet. Anders als mit In[OTf] wird unter den sehr schwach Lewis-basischen Bedingungen in dieser Mischung eine Koordination des P₂-Ligandkomplexes an In⁺ möglich!



Schichtet man die filtrierte Reaktionslösung unter *n*-Pantan, dann bilden sich nach fünf Tagen Diffusionszeit bei 2 °C rote Kristalle der Verbindung **85**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. **85** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* des orthorhombischen Kristallsystems. Im Festkörper werden vier In^+ -Kationen von sechs $\mu,\eta^1:\eta^1$ -koordinierenden Komplexen **10** verbrückt (Abbildung 15). Zwei weitere Einheiten **10** zeigen eine *end-on*-Koordination, so dass sich insgesamt eine $[In_4(10)_8]^{4+}$ -Zusammensetzung ergibt. Kontakte der Indiumionen mit den vier zugehörigen Aluminat-anionen treten nicht auf. Das M_4L_8 -Motiv in **85** ist ohne Beispiel bei Koordinationsverbindungen von P_2 -Ligandkomplexen und hebt sich deutlich ab von den bisher beobachteten M_2L_4 - und M_2L_6 -Anordnungen (vgl. S. 4, 10). Die P–P-Bindungslängen liegen zwischen 2.085(5) Å und 2.130(19) Å, wobei der kürzeste Abstand für die *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Komplexe **10** gefunden wird. Die P–P-Bindungen in **85** sind damit etwas länger als im verwandten Thallium(I)-komplex **63** (2.072(15) Å bis 2.104(11) Å)^[69] und im freien Ligand **10** (2.079(2) Å).^[15] Zwei der Indiumionen (In_2 , In_2') sind verzerrt trigonal pyramidal von vier Phosphoratomen umgeben mit In –P-Abständen von 2.832(3) Å bis 3.381(15) Å. Die anderen beiden Kationen (In_1 , In_1') haben jeweils nur drei σ -gebundene Liganden in ihrer Koordinationssphäre ($d(In$ –P):

2.850(3) Å bis 3.167(6) Å). Der Bereich der M–P-Bindungslängen in **85** ähnelt dem der Thalliumverbindung **63** (3.044(6) Å bis 3.380(6) Å),^[69] im Mittel sind die Bindungen in **85** aber etwas kürzer.

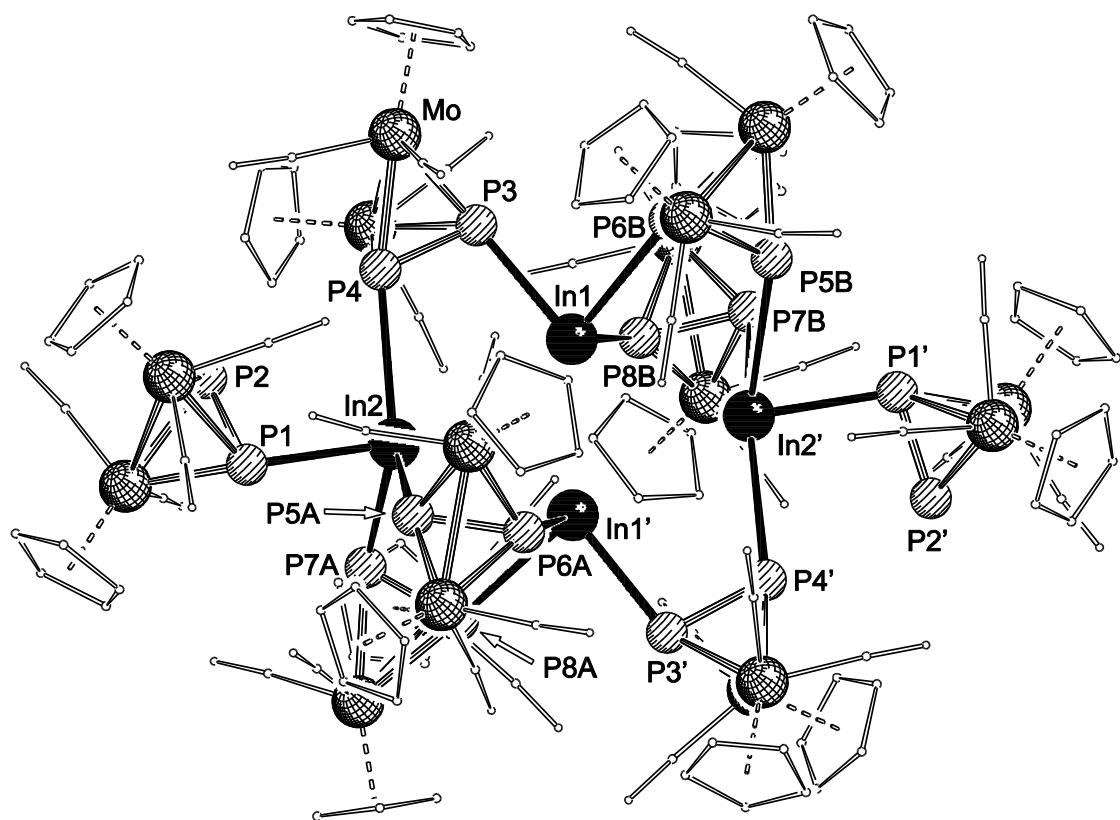


Abbildung 15: Struktur des Tetrakations von **85** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Cp- und CO-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In1–P3 2.850(3), In1–P6B 3.037(10), In1–P8B 3.009(6), In1'–P6A 2.919(4), In1'–P8A 3.167(6), In2–P1 2.832(3), In2–P4 3.361(3), In2–P5A 3.026(6), In2–P7A 2.902(4), In2'–P5B 3.381(15), In2'–P7B 3.309(4), P1–P2 2.085(5), P3–P4 2.114(4), P5A–P6A 2.120(10), P7A–P8A 2.093(7), P5B–P6B 2.130(19), P7B–P8B 2.102(8), P3–In1–P6B 84.10(20), P3–In1–P8B 93.07(13), P6B–In1–P8B 91.39(22), P3'–In1'–P6A 87.84(13), P3'–In1–P8A 90.17(11), P6A–In1'–P8A 95.60(13), P1–In2–P4 96.02(9), P1–In2–P5A 83.29(16), P1–In2–P7A 79.88(11), P1'–In2'–P5B 78.62(26), P1'–In2'–P7B 78.38(11).

Ergebnisse und Diskussion

Die einzigen anderen bekannten Verbindungen mit einer direkten P–In^I-Wechselwirkung sind die Halbsandwichkomplexe $[In(^7Bu_2C_2P_3)]$ **86** und $[In(^7Bu_3C_3P_2)]$ **87** von Nixon *et al.*^[91] Diese zeigen In–P-Abstände zwischen 2.904(3) Å und 3.108(4) Å, wobei die Phosphoratome allerdings Teil π -koordinierender heterocyclischer Liganden sind. In In^{III}-Systemen wie $[InI_3(^iPr_3P)]$ **88**^[92] werden wie erwartet wesentlich kürzere In–P-Abstände (2.569(7) Å) gefunden als in **85**. Die vier In⁺-Kationen in **85** sind rautenförmig angeordnet. Der kürzeste In···In-Abstand (In1, In1') beträgt 3.482(1) Å, weniger als Summe der van-der-Waals-Radien (3.8 Å). DFT-Rechnungen von Dr. Marek Sierka (HU Berlin) verdeutlichen, dass die Molekülorbitale HOMO, HOMO-1, HOMO-2 und HOMO-5 fast ausschließlich aus den 5s-Orbitalen der vier Indiumionen hervorgehen (Abbildung 16; für Details siehe auch Kapitel 4.1.4).

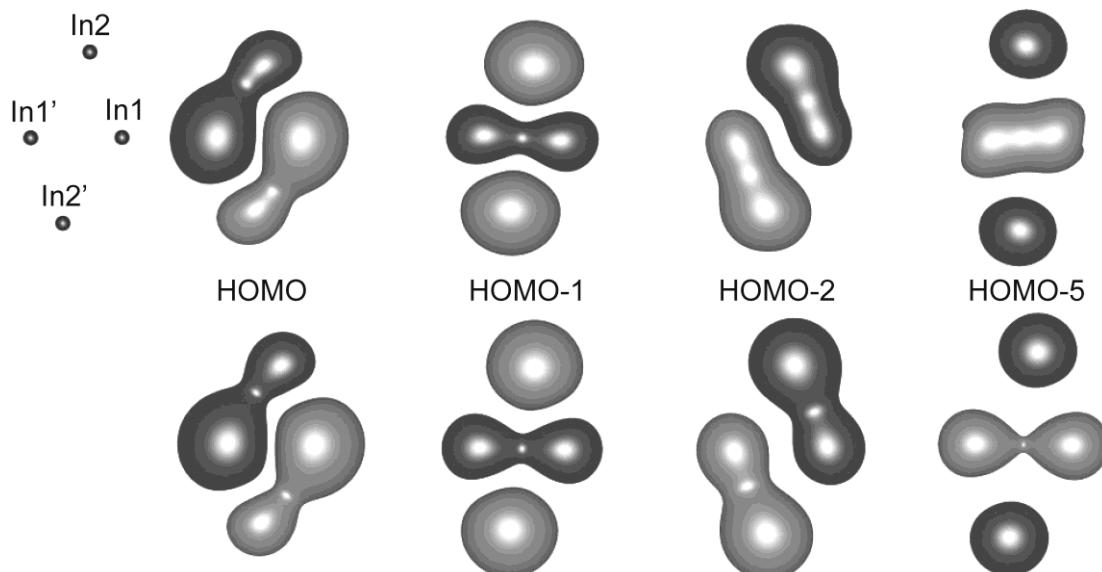


Abbildung 16: Berechnete Isoflächen von Molekülorbitalen der tetrakationischen Koordinationsverbindung in **85**. (0.01 a. u., obere Reihe) und die zugehörigen Indium-5s-Beiträge (untere Reihe). Beiträge der Ligandenatome sind der Einfachheit halber nicht dargestellt.

Die genannten MOs können als zwei Paare aus jeweils einem bindenden und einem anti-bindenden Orbital betrachtet werden. Die topologische Analyse der Elektronendichte lässt keinen bindungskritischen Punkt zwischen In1 und In1' erkennen. Man muss deshalb davon ausgehen, dass keine signifikanten Bindungen zwischen den Kationen vorhanden

Ergebnisse und Diskussion

sind. Bedeutend kürzere intermetallische Abstände wurden für verschiedene tetraedrische (2.887(2) Å bis 3.18(2) Å)^[64e,93] und einen planaren (2.696(2) Å)^[94] In₄-Cluster berichtet, die definitiv Metall-Metall-Bindungen enthalten. In den altbekannten Verbindungen [In(C₅R₅)] (R = H, Me), für die ebenfalls In···In-Wechselwirkungen diskutiert wurden, sind die Abstände dagegen um einiges größer als in **85** (3.942(1) Å bis 3.986(1) Å).^[95]

Die Kristalle von **85** lösen sich gut in CH₂Cl₂ und mäßig in Toluol, sind in *n*-Alkanen jedoch unlöslich. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren von **85** in CD₂Cl₂ bei RT weisen charakteristische Signale für die Cp- und CO-Liganden sowie für die Aluminatanionen auf. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ bei RT wird ein Singulett bei -47.1 ppm ($\omega_{\%}$ = 88 Hz) detektiert, das bei tiefer Temperatur eine Verschiebung zu höherem Feld und eine starke Verbreiterung erfährt (183 K: -51.9 ppm, $\omega_{\%}$ = 3474 Hz). Eine Aufspaltung in mehrere Signale wird bei der tiefst möglichen Temperatur in CD₂Cl₂ nicht beobachtet. Mischungen CD₂Cl₂/THF, die Messungen bei noch tieferer Temperatur erlauben würden, führen zu vollständiger Dissoziation. Der freie Komplex **10** zeigt zum Vergleich bei RT ein Signal bei -43.2 ppm. Im Festkörper-³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von **85** wird ein sehr breites Singulett ($\omega_{\%}$ = 2835 Hz) bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung (-55.3 ppm) wie in Lösung detektiert. Im ESI-MS einer CH₂Cl₂-Lösung von **85** lassen sich im Kationenmodus keine Peaks zuordnen. Im Anionenmodus wird ein Peak für das Alumination bei einem *m/z*-Wert von 967.0 gefunden. In CH₃CN-Lösung findet wie in THF Dissoziation statt und man findet im ESI-Massenspektrum Peaks für die Spezies [In(CH₃CN)_x]⁺ (x = 0, 1) und [**10**]⁺. Die IR-Spektren (KBr, CH₂Cl₂) von **85** weisen charakteristische Banden für Schwingungen der CO-Liganden und Aluminatanionen^[60] auf.

Weiterhin erlaubt das In^I-Salz **78** auch eine Koordination der *cyclo*-P₃-Komplexe des Chroms und Molybdäns **14**^[14] und **16**.^[15,20] Die Reaktionen in CH₂Cl₂ führen zu den Verbindungen **89** und **90** (Gleichung 6). Von beiden Verbindungen lassen sich durch Über-schichten einer CH₂Cl₂-Lösung mit *n*-Pentan Kristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Es stellt sich heraus, dass **89** und **90** isotyp zu den oben bzw. in der Einleitung beschriebenen Thalliumverbindungen **64**^[69] und **75** mit den gleichen Liganden sind.

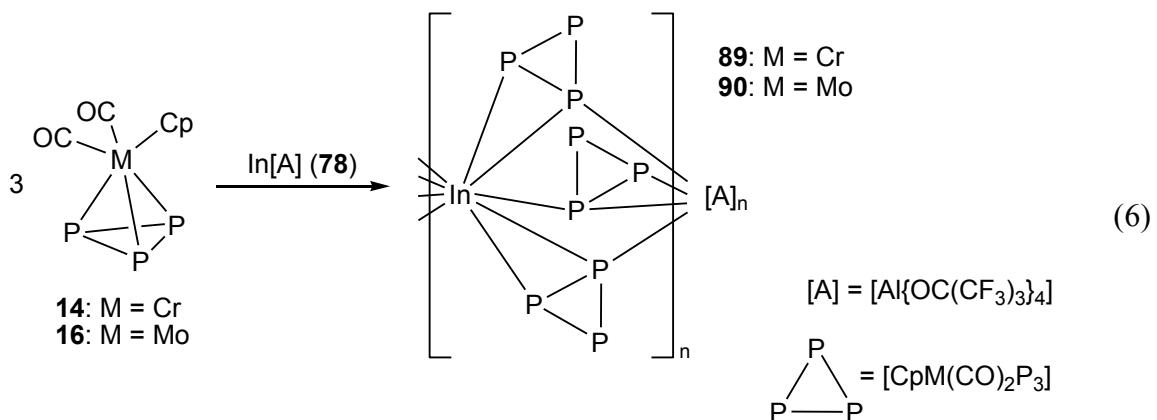


Tabelle 4 stellt wichtige strukturelle und spektroskopische Parameter vergleichend jenen der analogen Thalliumverbindungen und der Edukte gegenüber. Abbildung 17 gibt einen Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur von **89** im Festkörper wieder (zur Struktur von **90** vgl. die Abbildung der isotypen Tl^I-Verbindung auf S. 20). Die M–P-Abstände sind erwartungsgemäß bei den Thalliumverbindungen durchgehend größer als bei den Indiumverbindungen. Auffällig ist, dass die M–P- σ -Bindungen bei beiden Molybdänverbindungen länger, die π -Bindungen hingegen kürzer sind als bei den Chromkomplexen. Insgesamt erinnert die Art der Verknüpfung an die Struktur des gemischvalenten Salzes [In₄(SO₃CF₃)₆], das verzerrt oktaedrische InO₆-Einheiten enthält.^[96] Die P–P-Bindungslängen streuen bei den Thalliumkomplexen stärker als bei den Indiumkomplexen und bei den Molybdänkomplexen stärker als bei den Chromkomplexen. Die P–P-Kanten, die *side-on* an die Metallkationen koordinieren, zeigen bei den Chromkomplexen längere P–P-Abstände als die übrigen. Im Falle M = In, M' = Mo sind beide Typen von P–P-Abständen im Rahmen der Fehlergrenzen fast gleich. In **75** hat sich die Tendenz überraschenderweise umgekehrt (vgl. jedoch S. 18!). Die chemischen Verschiebungen der Signale in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren und die Lage der Banden für die CO-Schwingungen in den IR-Spektren unterscheiden sich in Lösung bei allen vier Verbindungen nur geringfügig von denen der freien Liganden. Das deutet auf eine nur schwache Assoziation und eine mögliche Dynamik in Lösung hin. Dass in der Tat dynamische Prozesse in CH₂Cl₂-Lösungen der Systeme Erdmetallkation/cyclo-P₃-Komplex stattfinden, lässt sich durch weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchungen belegen (vgl. hierzu die Erläuterungen auf S. 34 f.).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten der Verbindungen $[M\{CpM'(CO)_2P_3\}_3]_n[A]_n$ ($M = In, Tl; M' = Cr, Mo$) und der Liganden **14**^[14], **16**^[15,20].

	$M = In$ $M' = Cr$ 89	$M = Tl$ $M' = Cr$ 64 ^[69b]	$M = In$ $M' = Mo$ 90	$M = Tl$ $M' = Mo$ 75
$d(P,P)_{min}/\text{\AA}$	2.127(2)	2.122(3)	1.998(10)	2.015(5)
$d(P,P)_{max}/\text{\AA}$	2.155(2)	2.161(3)	2.135(9)	2.184(6)
$\bar{d}(P,P)_{frei}/\text{\AA}$	2.134(2)	2.136(4)	2.067(10)	2.164(6)
$\bar{d}(P,P)_{side-on}/\text{\AA}$	2.151(2)	2.154(3)	2.042(9)	2.015(5)
$\bar{d}(M,P)_{\sigma}/\text{\AA}$	3.251(2)	3.326(2)	3.393(5)	3.430(3)
$\bar{d}(M,P)_{\pi}/\text{\AA}$	3.221(1)	3.263(1)	3.103(1)	3.197(1)
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{RT}$	-287.9	-287.6	-347.5	-348.2
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ MAS, RT	-287.3 ($\omega_{1/2} = 1229 \text{ Hz}$)	-288.0 (${}^1J_{Tl,P} = 920 \text{ Hz}$)	—	-344.3 (${}^1J_{Tl,P} = 984 \text{ Hz}$)
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ CH_2Cl_2	1990, 1936	1990, 1937	2004, 1945	2004, 1945
	[CpCr(CO)₂P₃] 14		[CpMo(CO)₂P₃] 16	
$d(P,P)_{min}/\text{\AA}$		2.118(3)		2.126(2)
$d(P,P)_{max}/\text{\AA}$		2.135(3)		2.140(2)
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{RT}$		-288.3		-351.9
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ CH_2Cl_2		1990, 1937		2004, 1946

Das Festkörper- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **75** zeigt, wie oben beschrieben, ein Pseudotriplett aufgrund einer Kopplung schnell rotierender *cyclo*-P₃-Ringe mit zwei benachbarten Tl-Kernen. Das Spektrum der Indiumverbindung **89** weist im Gegensatz dazu ein sehr breites Signal ohne erkennbare Feinstruktur auf. Die zwei natürlich vorkommenden Indiumisotope, ^{113}In und ^{115}In , sind zwar beide NMR-aktiv, sie besitzen jedoch eine große Kernspinquantenzahl ($I = 9/2$) und das höchste Quadrupolmoment aller Hauptgruppenelemente.^[97] Daher verwundert es nicht, dass wegen der Signalbreite keine In-P-Kopplungen beobachtet werden. Für einen Vergleich mit der Tl/Mo-Verbindung **75** wurde zudem ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum der bekannten Verbindung **64** aufgenommen. Auch hier tritt ein Pseudotriplett bei einer chemischen Verschiebung ähnlich der in

Lösung auf. Die Tl-P-Kopplungskonstante ist mit 920 Hz etwas kleiner als bei **75** (984 Hz), liegt aber in derselben Größenordnung. Die mittlere Halbwertsbreite des Signals (126 Hz) ist im Vergleich mit dem Spektrum der Indiumverbindung etwa um einen Faktor zehn kleiner.

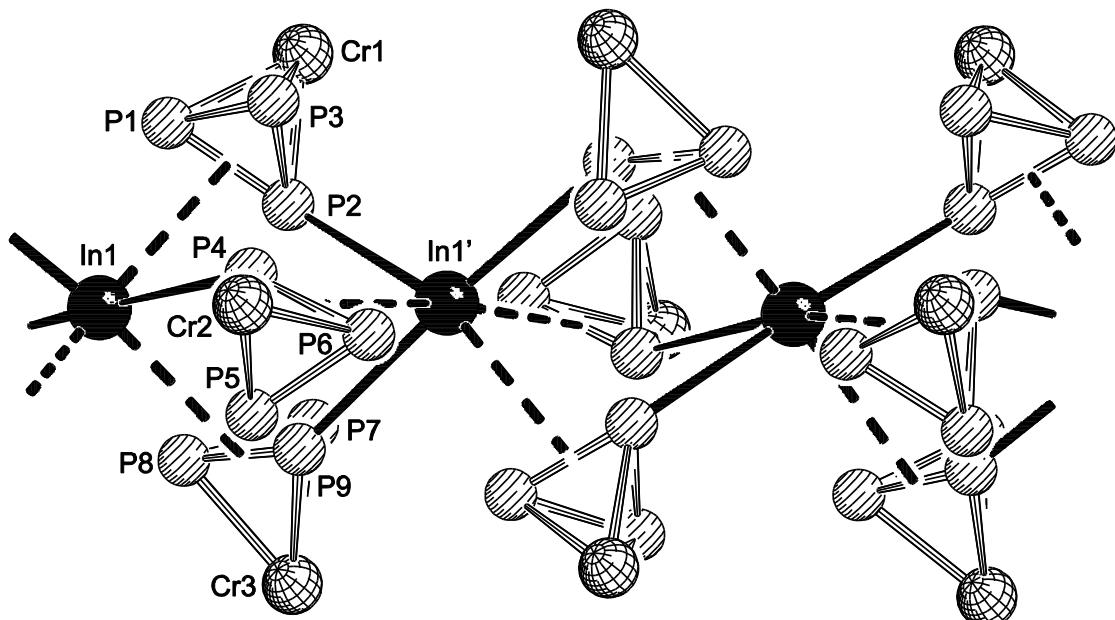


Abbildung 17: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **89** im Festkörper (Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse). Zur besseren Übersicht sind die Cp- und CO-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In1–P1 3.235(2), In1–P2 3.498(2), In1–P4 3.300(1), In1–P8 3.172(2), In1–P9 3.662(2), In1'–P2 3.265(2), In1'–P4 3.577(1), In1'–P6 3.190(2), In1'–P9 3.188(2), P1–P2 2.155(2), P2–P3 2.133(2), P1–P3 2.133(2), P4–P5 2.139(2), P5–P6 2.135(2), P4–P6 2.145 (2), P7–P8 2.127(2), P8–P9 2.154(2), P7–P9 2.135(2), In1–P2–In1' 98.85(7), In1–P4–In1' 96.71(6), In1–P9–In1' 97.08(5).

Um einen Einblick zu erhalten, welche Prozesse bei den In/Tl-Systemen mit *cyclo*-P₃-Ligandkomplexen in Lösung ablaufen und welche Energiedifferenzen beteiligt sind, wurden für Verbindung **89** exemplarisch weiterführende Untersuchungen und theoretische Rechnungen angestellt. Eine dampfdruckosmometrische Bestimmung der mittleren molaren Masse in CH₂Cl₂-Lösung liefert einen Wert von 500 g·mol⁻¹ ± 50 g·mol⁻¹. Das Ionenpaar [In(14)₃][A] als kleinste Wiederholeinheit besitzt aber bereits eine molare Masse

Ergebnisse und Diskussion

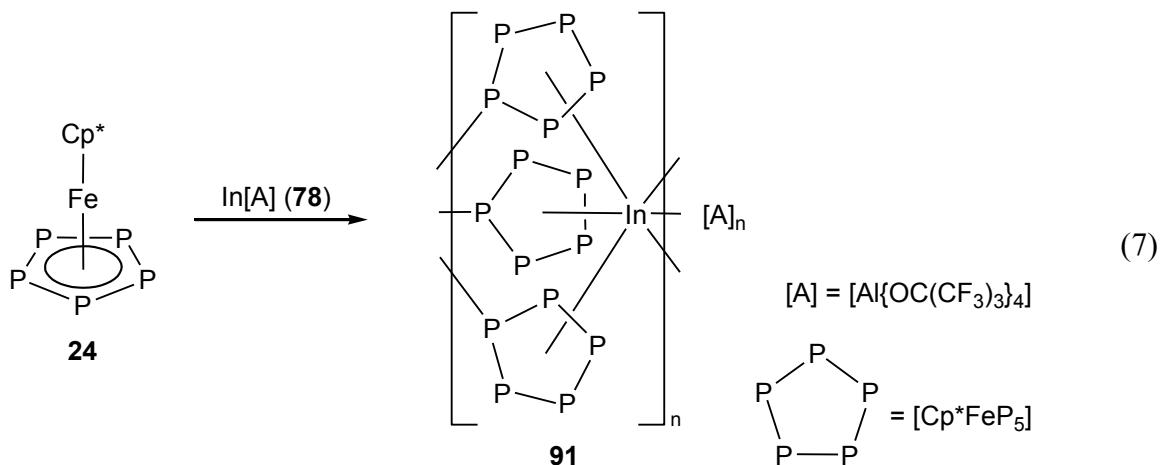
von $1880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es findet also mit hoher Wahrscheinlichkeit beim Auflösen nicht nur eine Depolymerisation statt, sondern es treten auch Ligand-Assoziations/Dissoziations-gleichgewichte auf. Im ESI-Massenspektrum von **89** lässt sich im Kationenmodus eine Spezies $[\text{In}(14)]^+$ identifizieren (ein analoger $[\text{In}(16)]^+$ -Peak wird auch für **90** gefunden). Im Anionenmodus wird ein Peak für das intakte Anion gefunden. DFT-Rechnungen von Dr. Marek Sierka (HU Berlin) belegen, dass in der Gasphase Substitutionen der P_3 -Ligandkomplexe **14** durch CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle endergonische Prozesse darstellen, was $[\text{In}(14)_3]^+$ zur stabilsten Spezies in der Gasphase macht (Tabelle 5). Die sehr kleinen Werte der Gibbsschen Energie, die für die Reaktionen in Lösung gefunden werden, verdeutlichen, dass in CH_2Cl_2 -Lösung stark konzentrationsabhängige Gleichgewichtsreaktionen ablaufen. Für eine Gesamtkonzentration von $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ergeben die Rechnungen, dass überwiegend die vollständig dissozierte Spezies $[\text{In}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]^+$ vorliegt (Konzentrationen assoziierter Spezies $< 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Erstaunlicherweise deckt sich dieser theoretische Befund gut mit den Ergebnissen der Osmometrie, obwohl bei letzterer wegen der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ein systematischer Fehler gemacht wird (vgl. Kapitel 7.2 im Anhang). Geht man von annähernd kompletter Dissoziation aus, so liegen vier aktive Spezies vor ($\text{In}[\text{A}]$ und dreimal **14**); die erwartete mittlere molare Masse beträgt damit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment $470 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ein Vergleich mit dem System $\text{Tl}^+/\text{Cp}^*\text{FeP}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$,^[69a] bei dem die Spezies $[\text{TlL}_3]^+$ laut Rechnungen in Lösung stabil ist, macht deutlich, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen In^+ und **14** wesentlich geringer sind.

Tabelle 5: Berechnete Gibbssche Energien für Ligand-Assoziations/Dissoziationsreaktionen im System $\text{In}[\text{A}]/\text{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 293 K.

Reaktion	$\Delta G_{293}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ Gasphase	$\Delta G_{293}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ Lösung
(I)	13.9	2.8
(II)	15.5	2.2
(III)	16.3	-2.4
(I): $[\text{In}(14)_3]^+ + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{In}(14)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+ + \text{14}$		
(II): $[\text{In}(14)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+ + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{In}(14)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]^+ + \text{14}$		
(III): $[\text{In}(14)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2]^+ + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{In}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]^+ + \text{14}$		

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man die In^{l} -Quelle **78** in einer Diffusionsreaktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$) mit dem Penta-phosphaferrocen **24**^[25] um, bilden sich innerhalb von fünf Tagen Kristalle der Verbindung **91**, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen (Gleichung 7).



91 kristallisiert in der Raumgruppe $P31c$ des trigonalen Kristallsystems und ist isotyp zur Verbindung des Thalliums mit dem gleichen Liganden (**65**, S. 11)^[69]. Jedes In^+ -Kation ist von drei η^5 - π -koordinierenden Komplexen **24** umgeben (Abbildung 18). Der Abstand der Kationen von den Zentren der *cyclo*- P_5 -Ringe (Ctr) beträgt 3.219(1) Å. Die $\text{In}-\text{P}$ -Abstände liegen dabei zwischen 3.524(1) Å und 3.881(2) Å. Die mittlere $\text{P}-\text{P}$ -Bindungslänge entspricht mit 2.120(2) Å exakt der des freien Liganden.^[62] Zusätzlich zu den drei π -Bindungen weisen die In^+ -Ionen noch drei lange σ -Bindungen zu drei Phosphoratomen der jeweils benachbarten $[\text{In}(24)_3]$ -Baueinheit auf ($d(\text{In}-\text{P}) = 3.878(1)$ Å). Auf diese Weise ergeben sich polykationische Stränge entlang der kristallographischen *c*-Richtung, welche durch die großen Aluminatanionen vollständig voneinander separiert sind (Abbildung 19). Ein Vergleich der Struktur von **91** mit denen verwandter Verbindungen findet sich bei der Diskussion der analogen Ga^{l} -Verbindung im nächsten Kapitel.

91 ist löslich in CH_2Cl_2 , aber unlöslich in *n*-Alkanen. In den stärker koordinierenden Lösungsmitteln THF und CH_3CN findet Dissoziation statt. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **91** in CD_2Cl_2 bei RT zeigen charakteristische Signale für die Cp^* -Liganden sowie für die Aluminatanionen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT wird ein Singulett bei 168.5 ppm detektiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Fest-

Ergebnisse und Diskussion

körper weist ein breites Singulett bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung auf (164.7 ppm, $\omega_{1/2} = 669$ Hz). Im Gegensatz zur Tl¹-Verbindung **65** ist keine Kopplung der Phosphoratome mit den Indiumkationen erkennbar (Indium ist NMR-aktiv, vgl. S. 33). Der Peak mit der höchsten Intensität im ESI-Massenspektrum einer CH₂Cl₂-Lösung von **91** kann dem Kation [In(**24**)⁺] zugeordnet werden. Die osmometrische Bestimmung der mittleren molaren Masse in einer CH₂Cl₂-Lösung von **91** ergibt einen Wert von 1000 g·mol⁻¹ ± 200 g·mol⁻¹. Alle analytischen Daten von Verbindung **91** stehen im Einklang damit, dass auch in diesem Fall eine Dynamik in Lösung vorherrscht, bei der schnelle Ligandenaustauschreaktionen an monokationischen Spezies ablaufen.

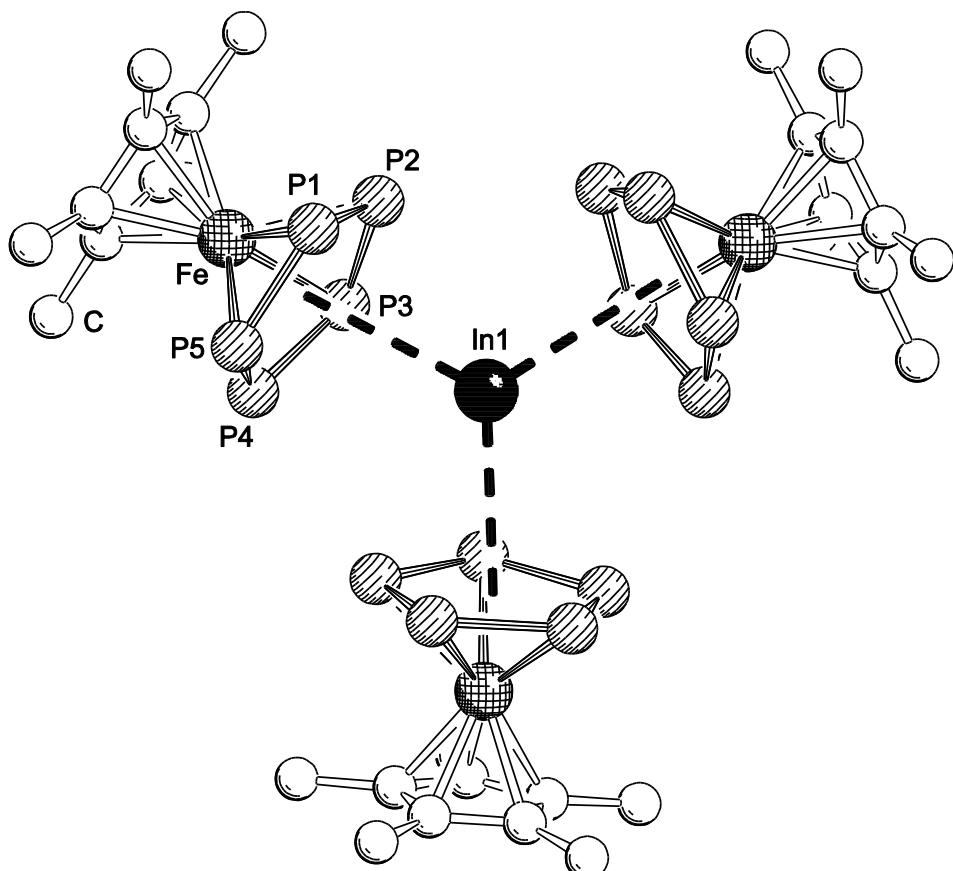


Abbildung 18: Kationische Wiederholeinheit von **91** im Festkörper (Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

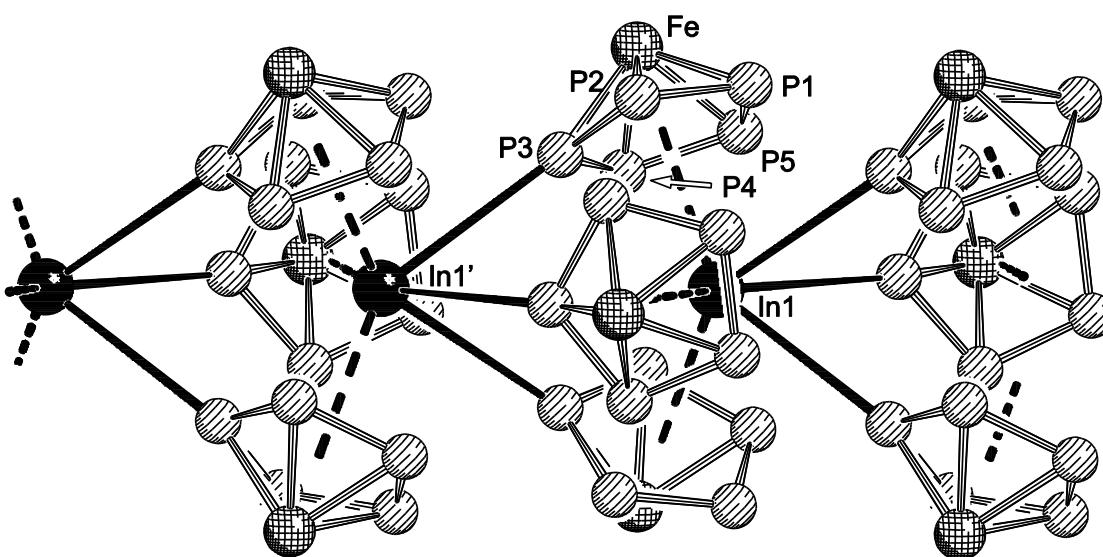
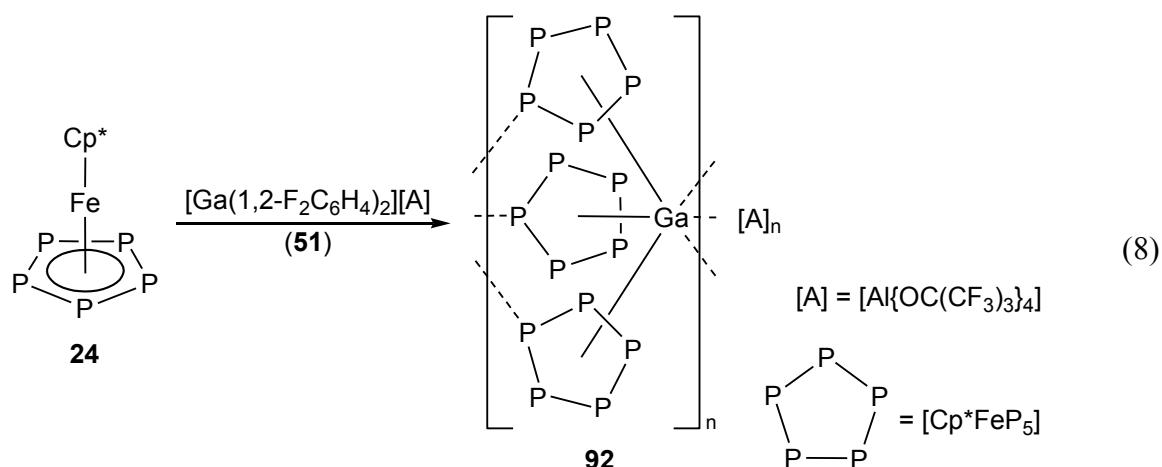


Abbildung 19: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **91** im Festkörper (Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse). Zur besseren Übersicht sind die Cp*-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In1–Ctr 3.219(1), In1'–P3 3.878(1), P1–P2 2.128(2), P2–P3 2.126(2), P3–P4 2.122(2), P4–P5 2.113(2), P1–P5 2.111(2), Ctr–In1–Ctr' 111.02(1), In1–P3–In1' 97.52(2).

Für das Thalliumanalogon **65** wurden diese dynamischen Prozesse mittels DFT-Rechnungen quantifiziert.^[69a] Es wurde gefunden, dass die Spezies $[\text{Tl}(\mathbf{24})_3]^+$ in CH_2Cl_2 -Lösung am stabilsten ist. Die energetischen Barrieren für die Substitution der Komplexe **24** durch CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle sind jedoch gering ($12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.1.3 $[\text{Ga}\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\}_3]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$: Eine erste Galliumverbindung mit einem P_n -Ligandkomplex

Kurz vor Fertigstellung der vorliegenden Arbeit wurde von Krossing *et al.* die in der Einleitung (vgl. S. 11) beschriebene neue Ga^1 -Quelle $[\text{Ga}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**51**)^[49] vorgestellt. Die Umsetzung selbiger mit dem Pentaphosphaferrocenkomplex **24**^[25] in CH_2Cl_2 führt nach Überschichten mit *n*-Pantan zur Bildung der Verbindung **92** in Form kristalliner brauner Stäbchen, die sich mittels Einkristallröntgenbeugung analysieren lassen (Gleichung 8).



92 kristallisiert in der Raumgruppe $P31c$ des trigonalen Kristallsystems und ist isotyp zu den analogen Verbindungen des Indiums (**91**) und Thalliums (**65**). Der generelle 1D-polymere Aufbau aus σ -verknüpften $[M(L)_3]^+$ -Einheiten ist folglich der gleiche (vgl. Abbildungen der isotypen In^I -Verbindung oben). In den Koordinationsgeometrien der Pentaphosphoferrocenverbindungen der Metalle Tl^I , In^I , Ga^I zeigen sich jedoch gewisse Unterschiede. Tabelle 6 fasst wichtige strukturelle und spektroskopische Parameter der drei Koordinationspolymere zusammen.

Tabelle 6: Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten der Verbindungen $[M\{Cp^*FeP_5\}_3]_n[A]_n$ ($M = Ga, In, Tl^{[69]}$) und des Komplexes **24**.^[25,62]

	$M = Ga$ 92	$M = In$ 91	$M = Tl$ 65	24
$d(P,P)_{min}/\text{\AA}$	2.119(2)	2.111(2)	2.117(3)	2.116(2)
$d(P,P)_{max}/\text{\AA}$	2.135(2)	2.128(2)	2.188(3)	2.127(2)
$\bar{d}(P,P)/\text{\AA}$	2.125(2)	2.120(2)	2.124(2)	2.120(2)
$d(M,P)_{\sigma}/\text{\AA}$	4.156(2)	3.878(1)	3.849(1)	—
$d(M,P)_{\pi}/\text{\AA}$	3.098(1)	3.219(1)	3.249(1)	—
$\varphi(\text{Ctr}-M-\text{Ctr}')/\text{°}$	115.42(1)	111.02(1)	110.11(1)	
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{RT}$	172.2	168.5	165.1	152.2
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}$ MAS, RT	169.4 ($\omega_{1/2} = 161 \text{ Hz}$)	164.7 ($\omega_{1/2} = 669 \text{ Hz}$)	161.3 (${}^1J_{Tl,P} = 305 \text{ Hz}$)	—

Ergebnisse und Diskussion

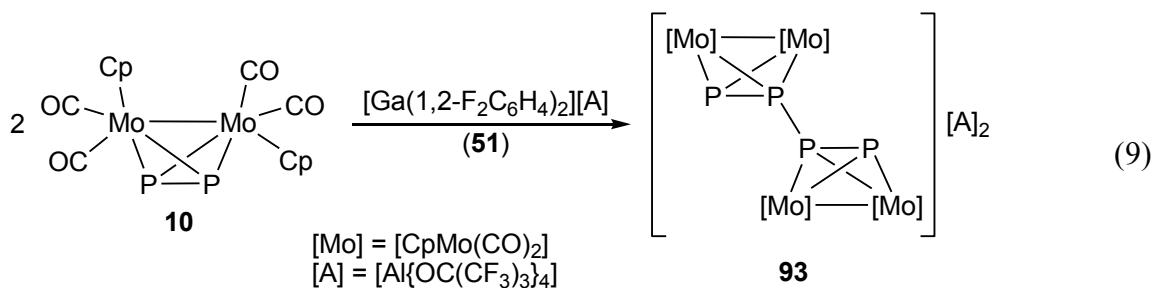
Die P–P-Bindungslängen der drei Verbindungen **92**, **91** und **65** unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und ähneln denen im freien Ligand. Bei den M–P-Abständen hingegen fällt auf, dass die π -Bindungen in der Reihenfolge Tl→In→Ga kürzer werden, die σ -Bindungen aber länger. Wie beim Trend der M^I-Ionenradien ist der Sprung von Tl nach In weniger groß als der von In nach Ga. Bei der Galliumverbindung **92** sind die σ -Bindungen derart lang (4.156(2) Å), dass man höchstens von einer schwachen elektrostatischen Wechselwirkung sprechen kann (Summe der van-der-Waals-Radien: 3.8 Å). Die Abwinklung im Sinne einer Abweichung von einer trigonal planaren Umgebung der dreifach π -koordinierten Kationen nimmt von Tl nach Ga hin ab. Tendenziell lässt sich also in der Reihe Tl→In→Ga eine Entwicklung von einem klar σ /π-gebundenem Koordinationspolymer hin zu annähernd isolierten [ML₃]⁺-Einheiten beobachten. Abgesehen von Tripeldecker-Sandwichkomplexen von Übergangsmetallen stellen die Komplexe **92**, **91** und **65** die einzigen bekannten Verbindungen mit einer η^5 -π-Koordination eines Pentaphosphaferrrocens dar.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei RT zeigen jeweils ein Singulett, das gegenüber dem Signal des freien Liganden tieffeldverschoben ist, wobei $\Delta\delta$ in der Reihe Tl→In→Ga zunimmt. In den ³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektren im Festkörper werden breite Signale beobachtet, die denselben Trend erkennen lassen. Während für die Thalliumverbindung ein Pseudotriplett mit Kopplung zu beiden benachbarten Tl-Kernen detektiert wird,^[69] findet man für die Indiumverbindung lediglich ein sehr breites Singulett (vgl. S. 36). Die Galliumverbindung weist zwar ein schmales Signal auf, eine M–P-Kopplung wird aber auch hier nicht beobachtet. Der Versuch, ein Signal für Verbindung **92** im ⁷¹Ga-NMR-Spektrum zu detektieren, war nicht erfolgreich (Ga besitzt zwei NMR-aktive Isotope mit $I = 3/2$). Zwar wurde für das Ga-Edukt das in der Literatur berichtete breite Singulett bei –750 ppm gefunden,^[49] nach der Reaktion mit dem *cyclo*-P₅-Komplex **24** aber wurde kein Signal mehr beobachtet (Bruker Avance 400, NS > 9000!). Die Untersuchung von Verbindung **65** mittels ²⁰⁵Tl-NMR-Spektroskopie führte zu ähnlichen Ergebnissen. Vermutlich liegt dieser Effekt in einer sehr großen Signalbereite im Falle der Koordinationsverbindungen begründet. ESI-MS-Untersuchungen (u. a. [Ga(**24**)]⁺) und die osmotrische Bestimmung der mittleren molaren Masse (600 g·mol^{−1} ± 100 g·mol^{−1}) liefern für die Galliumverbindung **92** vergleichbare Ergebnisse wie für die Indium- und Thal-

liumanaloga. Daher sind für alle drei Verbindungen ähnliche dynamische Prozesse in Lösung anzunehmen.

3.2 Exkurs: Ein substituentenfreies *catena*-Phosphor-Dikation

Das Ga^I-Edukt **51** wurde ferner für Reaktionen mit dem Mo₂P₂-Komplex **10**^[15] eingesetzt. Aus diesen Mischungen konnten jedoch keine Koordinationsverbindungen isoliert werden. Wird eine filtrierte Reaktionsmischung mit *n*-Pentan überschichtet und längere Zeit bei 2 °C im Kühlschrank gelagert, kann hingegen die Bildung vereinzelter Kristalle der neuen Verbindung **93** beobachtet werden (Gleichung 9). Die Kristalle eignen sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse; sie konnten allerdings nicht in ausreichender Menge isoliert werden, um eine weiterführende Analytik damit durchzuführen.



93 kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/n* des monoklinen Kristallsystems. Überraschenderweise handelt es sich um eine galliumfreie Verbindung mit [Mo₄P₄]²⁺-Gerüst, die über oxidative P–P-Bindungsknüpfung aus zwei Einheiten **10** entstanden ist (Abbildung 20). Sowohl die P–P- als auch die Mo–Mo-Abstände sind im Vergleich zum Eduktkomplex **10** merklich aufgeweitet.^[15] Die neu entstandene P–P-Bindung zwischen P2 und P3 in **93** ist etwas länger als die beiden anderen (2.213(3) Å gegenüber 2.134(4) Å und 2.174(3) Å). Die P₄-Kette zeigt eine *gauche*-Anordnung mit P–P–P-Winkel (104.18(13) °, 98.65(13) °) kleiner als der ideale Tetraederwinkel (109.47 °). Obwohl derartige Verbindungen schon 1971 postuliert wurden,^[98] verkörpert **93** das bisher einzige Beispiel einer strukturell charakterisierten Verbindung mit einem „nackten“, d. h. nur an Übergangsme-

tallfragmente gebundenen *catena*-P₄-Kation. Demgegenüber ist die Chemie von *catena*-Phosphorkationen mit organischen Substituenten bereits gut erschlossen.^[99]

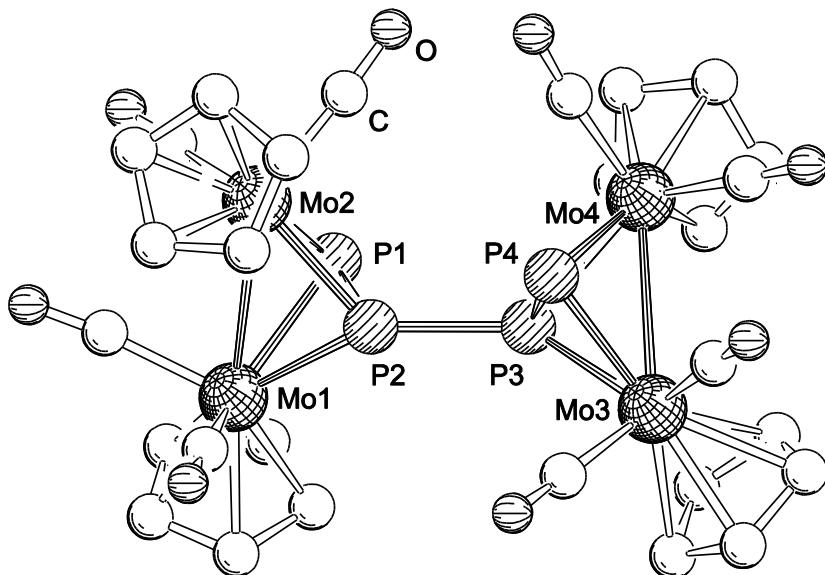


Abbildung 20: Struktur des Dikations von **93** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.134(4), P2–P3 2.213(3), P3–P4 2.174(3), Mo1–Mo2 3.134(1), Mo3–Mo4 3.161(1), P1–P2–P3 104.18(13), P2–P3–P4 98.65(13).

Die schlechte Reproduzierbarkeit und die geringe Ausbeute geben Grund zur Annahme, dass es sich bei **93** möglicherweise nur um das Produkt einer Nebenreaktion handeln könnte. Da zweifellos ein Oxidationsvorgang für die Bildung verantwortlich ist, sollte es allerdings möglich sein, das kationische Dimer auch auf elektrochemischem Wege zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurden CV-Spektren des Eduktkomplexes **10** in CH₂Cl₂ bei verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Das Cyclovoltamogramm bei RT und 200 mV·s⁻¹ Vorschubgeschwindigkeit zeigt eine pseudoreversible anodische Stromwelle für die 1. Oxidation bei 0.24 V (Abbildung 21) sowie zwei weitere irreversible Oxidationen mit Maxima bei 0.81 V und 1.09 V (nicht abgebildet). Die zugehörige kathodische Reduktionswelle zur Stromwelle der 1. Oxidation ist gegenüber dieser relativ stark verschoben (-0.21 V). Derartige CV-Spektren sind typisch für Systeme mit EC-Mechanismus. Das bedeutet für den vorliegenden Fall, dass der elektrochemischen Oxidation des Mo₂P₂-Komplexes **10** die chemische Dimerisierungsreaktion folgt, so dass in

Ergebnisse und Diskussion

Folge nicht mehr die Reduktionswelle des Monokations gemessen wird, sondern die verschobene Welle des Dimers. Ein ähnliches Verhalten wurde beispielsweise auch für den Pentaphosphaferrocenkomplex **24** gefunden.^[100] Die chemische Folgereaktion muss zudem sehr schnell erfolgen. Trotz Abkühlen der Messapparatur (Aceton-Kältebad) und geringerer Analytkonzentration können selbst bei erhöhter Vorschubgeschwindigkeit keine Abnahme des Reduktionspeaks des Dimers und kein Reduktionspeak für das Monokation beobachtet werden.

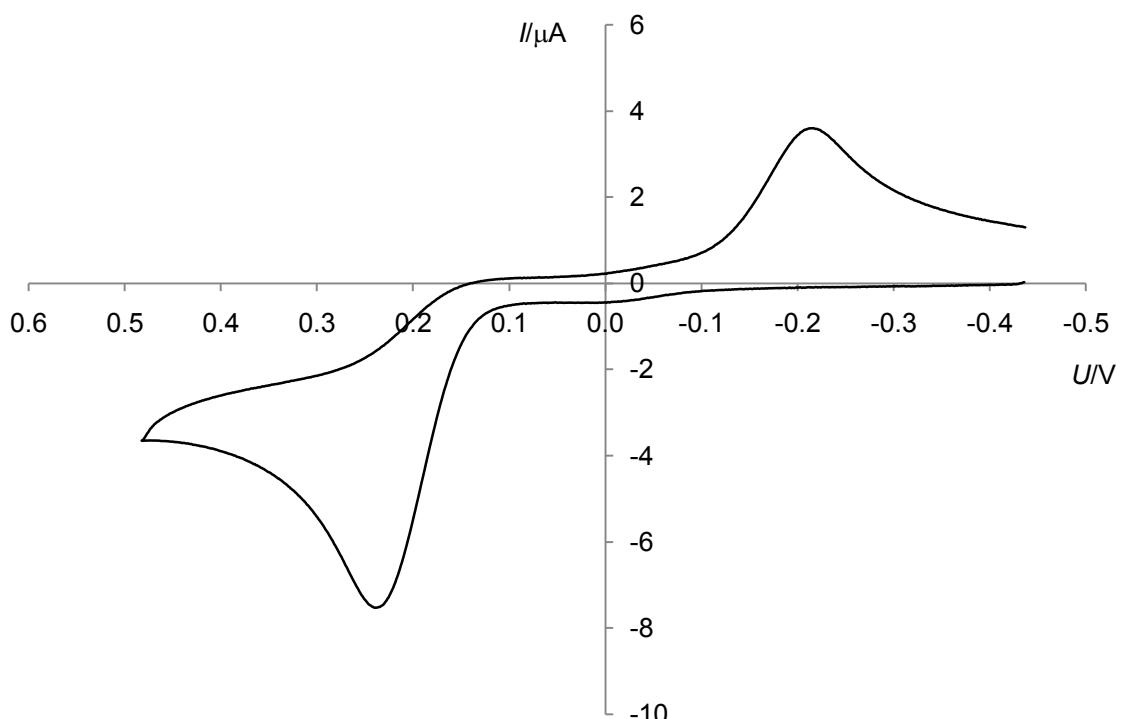


Abbildung 21: CV-Spektrum von **10** in CH_2Cl_2 bei RT und $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Vorschubgeschwindigkeit; Leitelektrolyt $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Die Daten wurden mit Cobaltocen referenziert und sind bezogen auf Ferrocen angegeben.

DFT-Rechnungen von Dr. Gábor Balázs zur Verbindung **93** (vgl. Kapitel 4.1.4) führten zu einer optimierten Geometrie, die nur wenig von der experimentell beobachteten abweicht (Tabelle 7). Für die Ladungsverteilung innerhalb des Komplexes ergibt sich, dass die äußeren beiden Phosphoratome (P1, P4, Abbildung 20) eine höhere positive Ladungsdichte aufweisen als die inneren. Unter Berücksichtigung der berechneten und experimen-

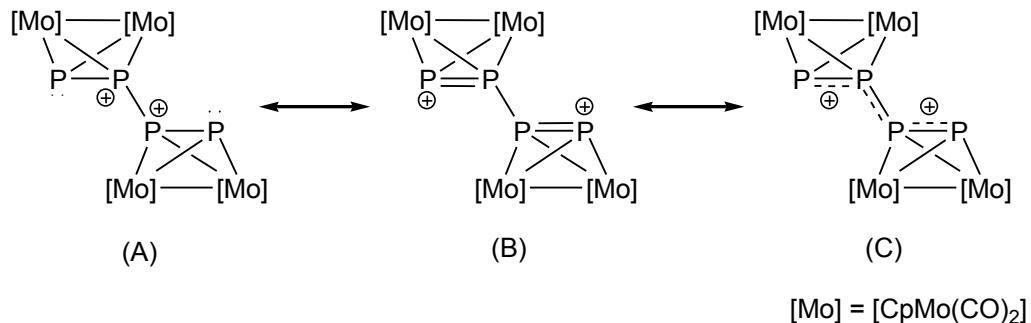
Ergebnisse und Diskussion

tellen P–P-Bindungslängen und der berechneten Ladungsverteilung kommt eine Darstellung als delokalisiertes System (C, Schema 2) der Realität wohl am nächsten.

Tabelle 7: Berechnete und experimentelle Daten der Verbindung 93.

Geometrie $d/\text{\AA}$ bzw. $\angle/^\circ$			CO-Schwingungen $\tilde{v}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$		Ladungsverteilung natürliche Population/e	
Atome	ber.	exp.	ber.	exp. ^[a]	Atom	Ladung
P1,P2	2.17	2.134(4)	2048	2053	P1	+0.30
P2,P3	2.33	2.213(3)	2039	2044	P2	+0.20
P3,P4	2.21	2.174(3)	2024	2028	P3	+0.22
P1,P2,P3	104.7	104.18(13)			P4	+0.40
P2,P3,P4	94.6	98.65(13)				

[a] in CH_2Cl_2 bei RT.



Schema 2: Mögliche mesomere Grenzstrukturen für die P_4^{2+} -Kette in 93.

Mit den CO-Liganden stehen in **10** bzw. **93** Sonden für eine IR-spektroskopische Verfolgung des Oxidationsprozesses zur Verfügung. In der IR-SEC-Untersuchung einer C₂H₄Cl₂-Lösung von **10** erkennt man bei zunehmend anodischem Potenzial eine Intensitätsabnahme der Eduktbanden bei 1913 cm⁻¹, 1962 cm⁻¹ und 1987 cm⁻¹ (Abbildung 22). Gleichzeitig treten neue Banden bei 2028 cm⁻¹, 2044 cm⁻¹ und 2053 cm⁻¹ auf, die durch einen Vergleich mit berechneten Wellenzahlen der dimeren Verbindung **93** zugeordnet werden können. Wird die Spannung nur bis zum ersten deutlichen Auftreten der neuen Banden erhöht und dann wieder zurückgefahren, so erweist sich die Änderung des Spektrums als vollständig reversibel. Fährt man zu deutlich höherer Spannung, treten im Einklang mit dem CV-Spektrum weitere irreversible Oxidationsprozesse ein und es erscheint eine neue Bande bei höheren Wellenzahlen, die beim Rückfahren der Spannung erhalten

bleibt. Eine vollständige elektrochemische Umwandlung von **10** in **93** ist mit dem verwendeten experimentellen Aufbau aufgrund von Elektrodenbelegung nicht möglich.

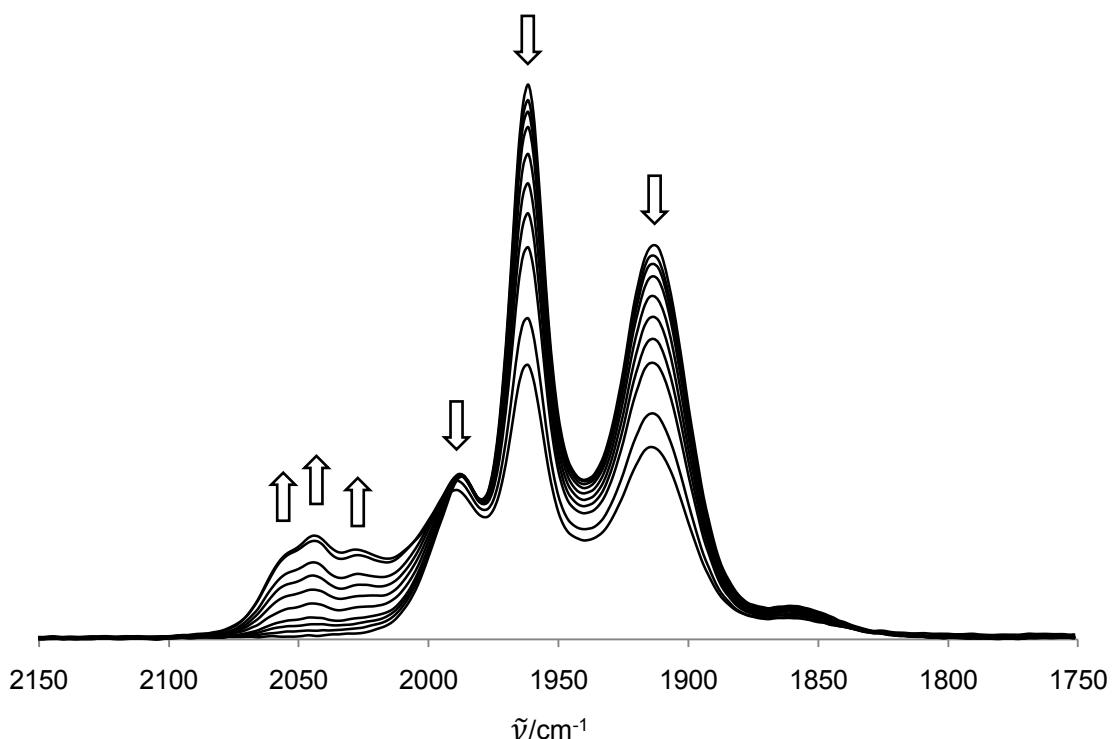


Abbildung 22: IR-SEC-Untersuchung von **10** in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

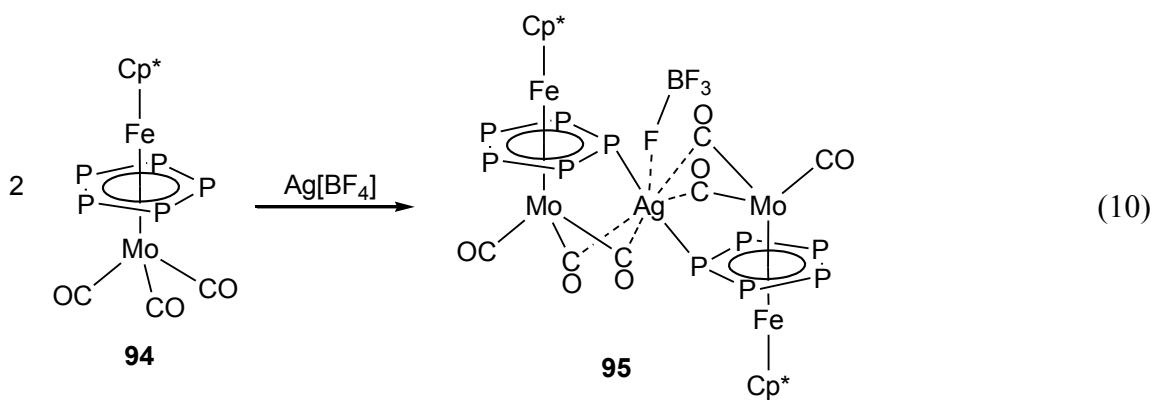
3.3 Koordinationsverbindungen einwertiger Münzmetallkationen mit P_n -Ligandkomplexen

3.3.1 Verbindungen des Silbers

Die im Kapitel 3.1 vorgestellten Verbindungen haben das Potenzial niedervalenter Hauptgruppen-Lewis-Säuren für die Koordinationschemie mit P_n -Ligandkomplexen deutlich gemacht. In diesem Zusammenhang wurde auch das Reaktionsverhalten tripel-deckerartiger Phosphorkomplexe gegenüber Erdmetallionen untersucht. Eine Mischung aus $\text{Ti}[\text{A}]$ (**50**) und dem mit einem $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Fragment aufgestocktem Pentaphosphferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^5-\text{P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ **94**^[101] in CH_2Cl_2 zeigt jedoch keinerlei Reaktion. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird keine signifikante Veränderung der chemischen Verschiebung beobachtet und aus der Mischung kristallisiert lediglich das Edukt **94'** (neues Polymorph, vgl. S. 134 f.). Vermutlich sind durch die Blockierung der *cyclo*- P_5 -Fläche für eine

Ergebnisse und Diskussion

π -Koordination die Wechselwirkungen nicht mehr groß genug, dass die Phosphorkomplexe mit den im Überschuss vorhandenen Lösungsmittelmolekülen konkurrieren könnten. Das wirft die Frage auf, ob der tripeldeckerartige Phosphorkomplex **94** generell für die Koordination an niedrig geladene Lewis-Säuren geeignet ist. Durch Umsetzungen von **94** mit Silber(I)-salzen schwach koordinierender Anionen lässt sich demonstrieren, dass dies der Fall ist. Aus einer filtrierten Reaktionslösung von **94** und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in CH_2Cl_2 kristallisiert nach Überschichten mit *n*-Pantan Verbindung **95** in Form dunklerroter Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind (Gleichung 10).



Röntgenographisch wird die Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems gefunden. Die asymmetrische Einheit enthält ein Ag^+ -Kation, das von je einem Phosphoratom zweier Komplexe **94** koordiniert wird (Abbildung 23). Die Ag–P-Abstände betragen 2.768(1) Å und 2.715(1) Å. Außerdem lassen sich vier kurze Abstände zu C-Atomen von je zwei CO-Liganden der beiden Komplexe **94** identifizieren ($\bar{d}(\text{Ag}, \text{C}) = 2.736(4)$ Å) sowie eine schwache Wechselwirkung mit einem Fluoratom des $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenions ($d(\text{Ag}, \text{F}) = 2.622(3)$ Å). Insgesamt kann man die Koordinationsgeometrie des Silbers als verzerrt pentagonal bipyramidal beschreiben. Die P–P-Bindungen sind in **95** im Mittel etwas länger als im freien Komplex **94'** (2.160(2) Å gegenüber 2.154(1) Å; vgl. S. 134f.). Die Mo–C-Abstände sind bei den „verbrückenden“ CO-Liganden geringfügig länger als bei den nichtverbrückenden (Mittelwerte: 2.008(4) Å und 1.982(5) Å), die C–O-Bindungslängen zeigen keine signifikante Tendenz. Bei den Mo–C–O-Winkeln wird für die „verbrückenden“ CO-Liganden eine etwas stärkere Abweichung von einer linearen Geometrie beobachtet ($173.7(3)^\circ$ bis $174.6(4)^\circ$ im Gegensatz zu $179.1(3)^\circ$ und

Ergebnisse und Diskussion

179.2(3) °). Da sich die CO-Banden im IR-Spektrum von **95** im Festkörper nicht wesentlich von denen des freien Liganden unterscheiden, muss angenommen werden, dass die Wechselwirkung zwischen dem Ag^+ -Kation und den „verbrückenden“ CO-Liganden nur schwacher Natur ist. In Abbildung 23 ist dies durch dünne gestrichelte Bindungen angedeutet. Die Ag–Mo-Abstände sind mit 2.830(1) Å und 2.844(1) Å relativ kurz, sodass zusätzliche stabilisierende Metall-Metall-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können.

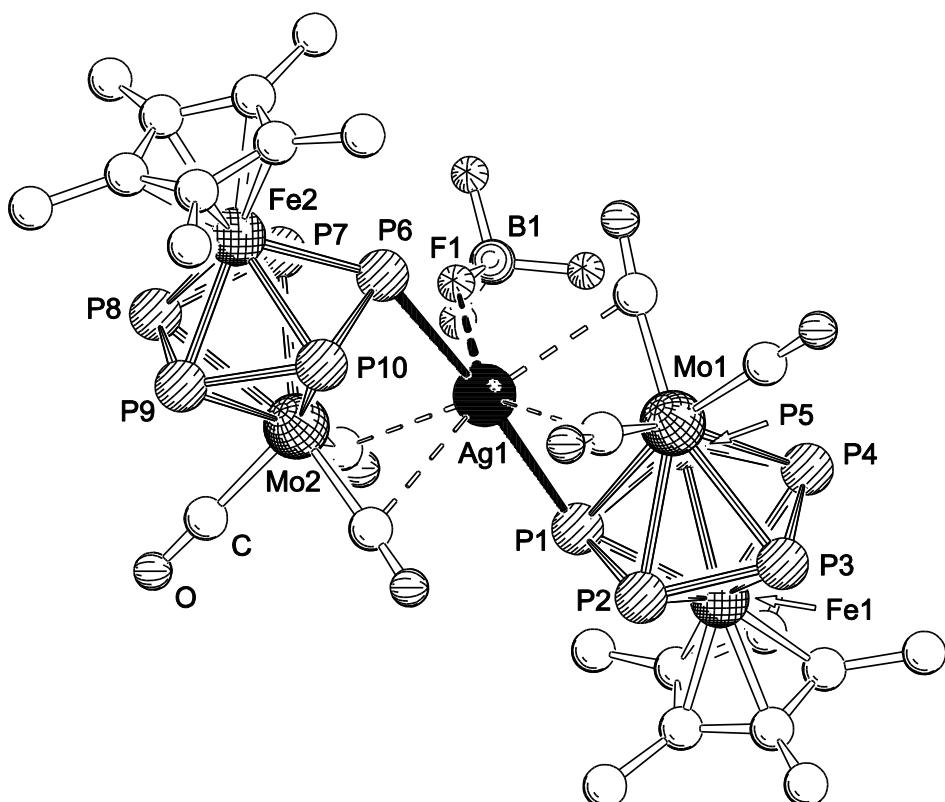
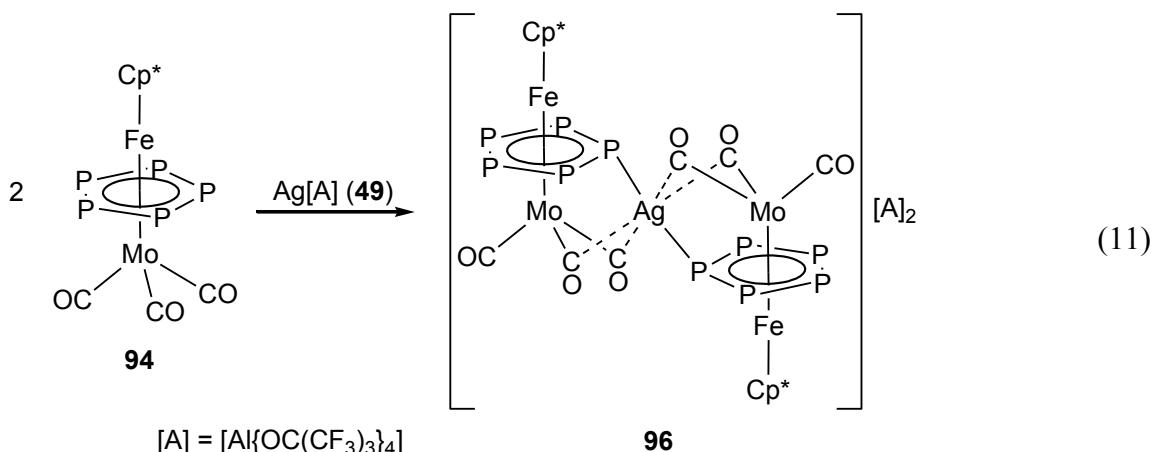


Abbildung 23: Struktur von **95** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.768(1), Ag1–P6 2.715(1), Ag1–F1 2.622(3), P1–P2 2.167(2), P2–P3 2.147(2), P3–P4 2.167(2), P4–P5 2.137(2), P5–P1 2.166(2), P6–P7 2.171(1), P7–P8 2.143(1), P8–P9 2.172(2), P9–P10 2.153(2), P10–P6 2.175(2), P1–Ag1–P6 175.10(4), P1–Ag1–F1 99.06(7), P6–Ag1–F1 83.45(7), Mo1–Ag1–Mo2 155.94(1).

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **95** in CD_2Cl_2 bei RT zeigen charakteristische Signale für die Cp^* - und CO-Liganden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT

wird ein breites Singulett bei 25.2 ppm detektiert, das im Vergleich zum freien Liganden (9.7 ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Das Signal für die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT bei -151.7 ppm ist durch die Wechselwirkung mit dem Ag^+ -Kation verbreitert ($\omega_{\%} = 84$ Hz).

Wird die analoge Reaktion mit dem Ag^+ -Salz des sehr schwach koordinierenden Aluminatanions (**49**)^[44a] durchgeführt, so können nach Überschichten mit *n*-Pantan Kristalle der Verbindung **96** erhalten werden, die sich für die Einkristallröntgenbeugung eignen (Gleichung 11).



96 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Verbindung zeigt wie **95** ein Ag^+ -Kation, das von zwei Phosphoratomen koordiniert wird und vier kurze Abstände zu C-Atomen der CO-Liganden aufweist (Abbildung 24). Im Gegensatz zur $[\text{BF}_4]^-$ -Verbindung ist in **96** jedoch keine zusätzliche Kation-Anion-Wechselwirkung vorhanden, worin der Einfluss des Gegenions deutlich wird. Das Silberion liegt in einer verzerrt quadratisch bipyramidalen Koordinationsumgebung vor und die Struktur ist insgesamt symmetrischer als bei **95**. Es werden Ag-P -Bindungslängen von $2.710(3)$ Å und $2.681(2)$ Å sowie Ag-C -Abstände von $2.740(1)$ Å bis $2.751(8)$ Å gefunden. Für einen Vergleich der Strukturdaten von **96** und verwandten Verbindungen sei auf das nächste Kapitel verwiesen. **95** und **96** stellen die ersten Koordinationsverbindungen mit dem tripeldeckerartigen Liganden **94** dar.

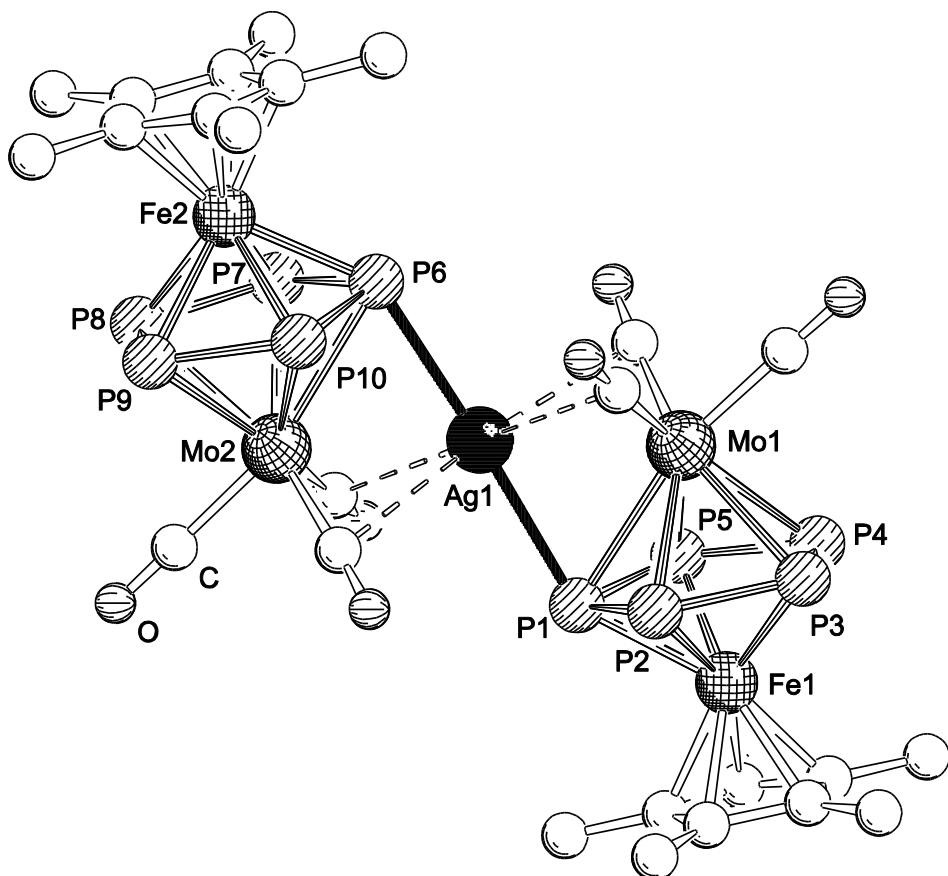


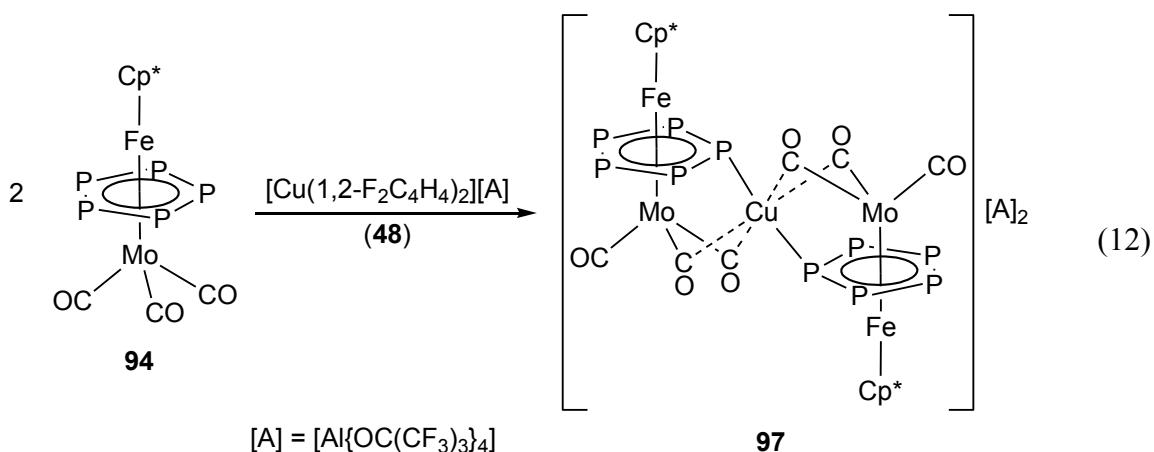
Abbildung 24: Struktur des Kations von **96** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ag1–P1 2.710(3), Ag1–P6 2.681(2), P1–P2 2.171(3), P2–P3 2.138(3), P3–P4 2.161(3), P4–P5 2.148(3), P5–P1 2.169(4), P6–P7 2.162(3), P7–P8 2.136(3), P8–P9 2.164(3), P9–P10 2.162(3), P10–P6 2.167(3), P1–Ag1–P6 177.10(8), Mo1–Ag1–Mo2 173.55(3).

Dank des Aluminatanions ist **96** hervorragend in CH_2Cl_2 löslich. In Toluol löst sich die Verbindung mäßig, in *n*-Alkanen ist sie unlöslich. In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren von **96** in CD_2Cl_2 bei RT finden sich charakteristische Signale für die Cp^* - und CO-Liganden sowie für das Anion. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT zeigt ein im Vergleich zum freien Liganden (9.7 ppm) tieffeldverschobenes Singulett bei 30.1 ppm. Selbst bei 183 K bleibt dieses Signal sehr schmal und verschiebt sich nur unwesentlich. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Festkörper weist bei RT ebenfalls ein Singulett bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung auf (28.3 ppm). Es liegt also auch bei tiefer Temperatur und im Festkörper noch Moleküldynamik vor. Im ESI-MS werden

im Kationenmodus der Molekülionenpeak sowie Peaks für den kompletten und teilweise decarbonylierten Liganden gefunden. Im Anionenmodus wird das intakte Anion detektiert. Die Dampfdruckosmometrie ergibt einen relativ großen Wert für die mittlere molare Masse ($1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), der nahelegt, dass die Verbindung in Lösung überwiegend assoziiert vorliegt. Dynamische Gleichgewichte können aber dennoch nicht ausgeschlossen werden. Die IR-Banden für die CO-Schwingungen sind im Festkörper gegenüber dem freien Liganden verbreitert und, vermutlich wegen der positiven Ladung, zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tabelle 8). Das Signal für die Carbonyl-C-Atome im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum ist ebenfalls breit; eine Unterscheidung der „verbrückenden“ und nichtverbrückenden CO-Liganden ist allerdings nicht möglich.

3.3.2 Verbindungen des Kupfers mit schwach koordinierendem Gegenion

Durch Umsetzungen des Ag^1 -Salzes mit dem schwach koordinierenden Gegenion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ mit P_n -Ligandkomplexen konnte eine Reihe interessanter Verbindungen dargestellt werden. Das macht auch das erst seit kurzem bekannte Cu^1 -Salz **48**^[46] mit dem gleichen Anion zu einem vielversprechenden Prädiktor in diesem Bereich der Koordinationschemie. Anknüpfend an die Untersuchungen des tripeldeckerartigen Komplexes **94** im Bereich der Silberchemie, wurde **94** auch mit dem Cu^1 -Salz **48** umgesetzt. Die Reaktion in CH_2Cl_2 mit anschließender Überschichtung mit *n*-Pentan liefert Kristalle der Verbindung **97**, die sich für die Einkristallröntgenbeugung eignen (Gleichung 12).



Ergebnisse und Diskussion

97 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Komplexe $[\text{Cu}(94)_2]^+$ und zwei Alkoxyaluminatanionen. Die monokationischen Einheiten in **97** (**97'**, **97''**) besitzen dasselbe Verknüpfungsmuster wie die verwandte Ag^1 -Verbindung **96** und eine ähnliche Geometrie. Sie sind daher nicht gesondert abgebildet. Tabelle 8 gibt eine vergleichende Übersicht über ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexe **97'** und **97''** sowie der Silberverbindungen **96** und **95** mit dem gleichen Liganden.

Tabelle 8: Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten der Verbindungen $[\text{M}(94)_2][\text{Y}]$ und des Komplexes **94'** (vgl. S. 134f.).

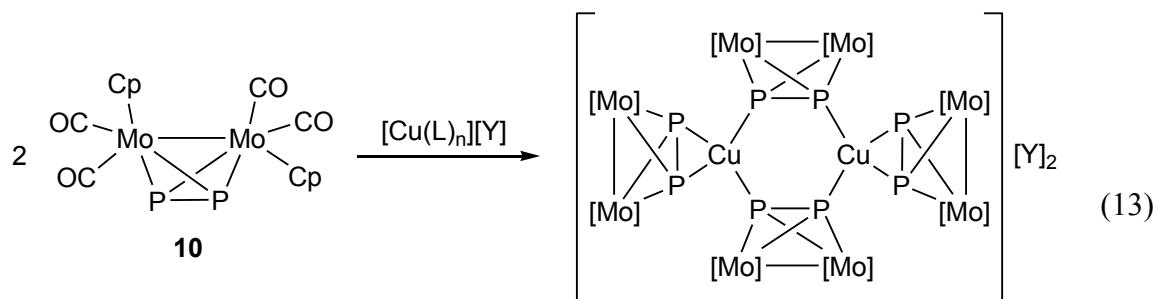
	$\text{M} = \text{Cu}$ $[\text{Y}] = [\text{A}]$ 97'	$\text{M} = \text{Cu}$ $[\text{Y}] = [\text{A}]$ 97''	$\text{M} = \text{Ag}$ $[\text{Y}] = [\text{A}]$ 96	$\text{M} = \text{Ag}$ $[\text{Y}] = [\text{BF}_4]$ 95	94'
$\bar{d}(\text{P},\text{P})/\text{\AA}$	2.157(3)	2.155(3)	2.158(3)	2.160(2)	2.154(1)
$\bar{d}(\text{M},\text{P})/\text{\AA}$	2.688(2)	2.662(2)	2.696(3)	2.742(1)	—
$\bar{d}(\text{Mo},\text{M})/\text{\AA}$	2.680(1)	2.673(1)	2.824(1)	2.837(1)	—
$\varphi(\text{P},\text{M},\text{P})/^\circ$	179.61(9)	176.87(8)	177.10(8)	175.10(4)	—
$\varphi(\text{Mo},\text{M},\text{Mo})/^\circ$	174.88(5)	173.93(4)	173.55(3)	155.94(1)	—
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}/\text{ppm}$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{RT}$		31.7		25.2	9.7
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$ KBr	1993, 1961, 1923, 1910		1980 (br), 1928, 1914	1963, 1955, 1892, 1880	1963, 1955, 1894, 1881

Sowohl bei den Silber- als auch bei den Kupferverbindungen ist der mittlere P–P-Abstand größer als beim freien Liganden, wobei der Effekt im Falle $\text{M} = \text{Ag}$ etwas ausgeprägter ist. Die Cu–P-Abstände sind relativ groß, aber erwartungsgemäß kleiner als die Ag–P-Abstände. Die P–M–P-Winkel liegen in allen Fällen nahe an 180° . Die größte Abweichung zeigt mit rund 5° die $[\text{BF}_4]^-$ -Verbindung **95**. Die intermetallischen Abstände sind bei den Kupferverbindungen wesentlich kleiner als bei den Silberverbindungen. Bei den Mo–M–Mo-Winkeln findet man für die Komplexe mit dem $[\text{A}]^-$ -Anion Werte zwischen $173.55(3)^\circ$ und $174.88(5)^\circ$, während Verbindung **95** hier eine deutliche Abweichung aufweist ($155.94(1)^\circ$). Die Signale in den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen bei allen Verbindungen eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem Signal des freien Komplexes **94**. Die Veränderung der chemischen Verschiebung ist für $[\text{Y}] = [\text{A}]$ größer als für

Ergebnisse und Diskussion

$[Y] = [BF_4]$ und für Kupfer größer als für Silber. Die Banden für die CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren entsprechen für **94** annähernd denen des Edukts. Bei den Cu¹- und Ag¹-Verbindungen mit dem Aluminatanion sind sie hingegen verbreitert und zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Im ESI-Massenspektrum von **97** werden im Kationenmodus wie bei **96** der Molekülionenpeak sowie Peaks für den kompletten und teilweise decarbonylierten Liganden gefunden. Der einzige Peak im Anionenmodus lässt sich dem intakten Anion zuordnen.

Das Cu¹-Salz mit dem Alkoxyaluminatgegenion kann ferner als Edukt für die Umsetzung mit dem Mo₂P₂-Komplex **10**^[15] genutzt werden (Gleichung 13). Bei -28 °C lassen sich aus der filtrierten Reaktionslösung in CH₂Cl₂ Kristalle der Verbindung **98** erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Um den Einfluss des Anions in dieser Reaktion zu untersuchen, wurde die analoge Umsetzung zum Vergleich mit [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] durchgeführt. Durch Überschichten der Reaktionslösung in CH₂Cl₂/CH₃CN mit *n*-Pentan können auch aus diesem Ansatz Kristalle der entstehenden Verbindung **99** gewonnen werden, die sich für die Einkristallröntgenbeugung eignen.



98: $[Y] = [Al[OC(CF_3)_3]_4]$; L = 1,2-F₂C₆H₄; n = 2
99: $[Y] = [BF_4]$; L = CH₃CN; n = 4

98 kristallisiert in der Raumgruppe C2/c des monoklinen Kristallsystems, **99** in der Raumgruppe P(triklinen Kristallsystems). Beide Verbindungen zeigen einen Cu₂(**10**)₄-Aufbau mit zentralem Cu₂P₄-Sechsring (mittiges Inversionszentrum) und zwei side-on-koordinierenden P₂-Ligandkomplexen. Abbildung 25 zeigt die Struktur der dicationischen Einheit von **98** im Festkörper (**99** ist aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit nicht gesondert abgebildet). Wichtige strukturelle und spektroskopische Parameter sind im Vergleich zu verwandten Verbindungen (vgl. S. 4) in Tabelle 9 wiedergegeben.

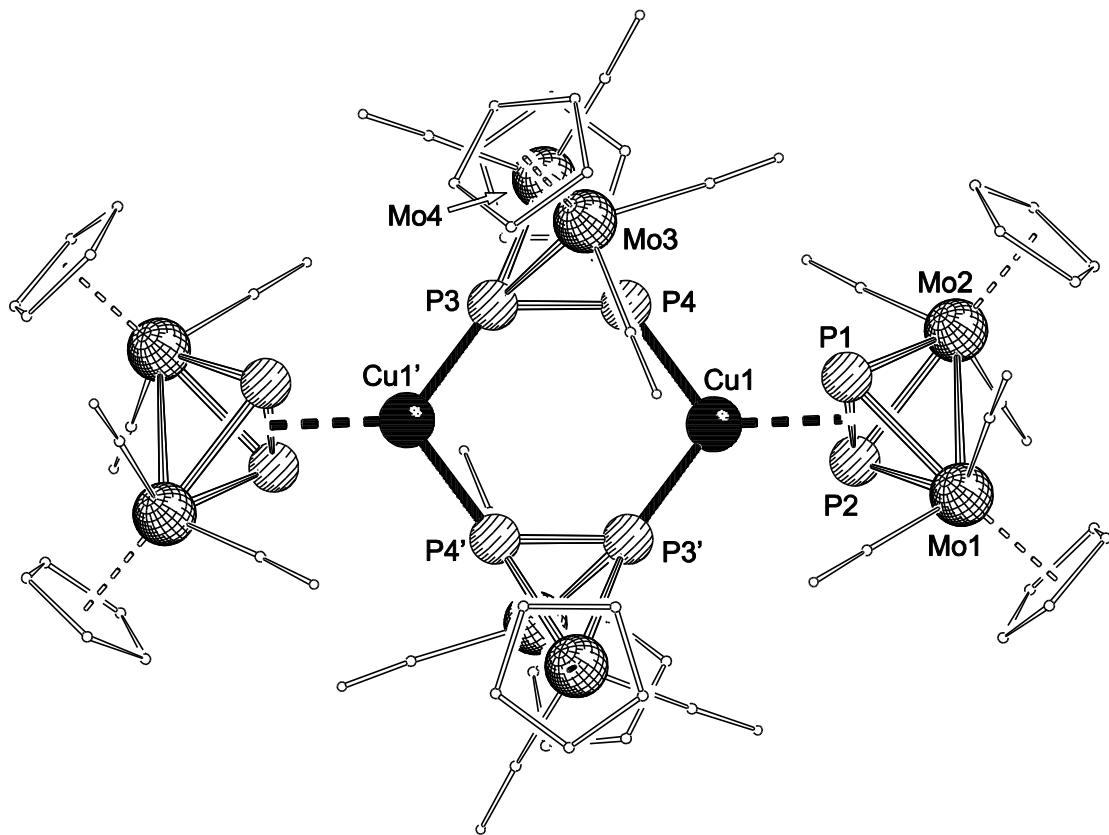


Abbildung 25: Struktur des Dikations von **98** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Cp- und CO-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.359(3), Cu1–P2 2.368(3), Cu1–P4 2.277(2), Cu1–P3' 2.240(3), P1–P2 2.164(3), P3–P4 2.088(3), P1–Cu1–P2 54.48(8), P3'–Cu1–P4 107.28(9), P3–P4–Cu1 124.15(12), Cu1–P3'–P4' 128.03(12).

Die in Tabelle 9 aufgeführten Verbindungen zeigen alle den Trend, dass die P–P-Bindungslänge durch die *side-on*-Koordination aufgeweitet wird, und zwar bei den Cu-Komplexen etwas stärker als bei den Ag-Komplexen. Die M–P-Abstände sind naturgemäß bei den Kupferverbindungen kleiner, wobei die Kupferverbindung mit dem Aluminat anion die kürzesten Abstände aufweist. Die Abstände zu den P-Atomen der *side-on*-koordinierenden Komplexe **10** sind generell um mehr als 0.1 Å größer als die entsprechenden Abstände zu den $\eta^1:\eta^1$ -verbrückenden P₂-Ligandkomplexen. Die Zentren der *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten sind in **98** bzw. **99** 2.097(2) Å bzw. 2.115(1) Å von den Cu⁺-Ionen entfernt. Innerhalb der M₂P₄-Sechsringe sind die P–M–P-Winkel für die kleineren Anionen größer als für Aluminatverbindungen und für Silber größer als für

Ergebnisse und Diskussion

Kupfer. Die P–M–P-Winkel zu den *side-on*-Liganden verhalten sich genau entgegengesetzt. Die Faltungswinkel hingegen lassen keine Systematik erkennen, wie sie in früheren Arbeiten vermutet wurde.^[32] Die chemische Verschiebung in der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie erweist sich als stark abhängig von den vorhandenen Anionen. Tendenziell scheinen die Veränderungen der chemischen Verschiebung gegenüber dem freien Liganden (-43.2 ppm in CD_2Cl_2 bei RT) umso größer zu sein, je schwächer koordinierend das Anion ist. Es ist unwahrscheinlich, dass z. B. der Unterschied von 34 ppm zwischen **98** und **99** lediglich ein Lösungsmittelleffekt ist.

Tabelle 9: Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten der Verbindungen $[\text{M}_2(\mathbf{10})_4][\text{Y}]_2$.

	M = Cu [Y] = [A] 98	M = Cu [Y] = $[\text{BF}_4^-]$ 99	M = Cu [Y] = $[\text{PF}_6^-]$ 33a ^[32]	M = Ag [Y] = [A] 33g ^[32]	M = Ag [Y] = $[\text{BF}_4^-]$ 33d ^[32]
$d(\text{P},\text{P})_{\text{Brücke}}/\text{\AA}$	2.088(3)	2.094(2)	2.077(2)	2.091(1)	2.096(3)
$d(\text{P},\text{P})_{\text{side-on}}/\text{\AA}$	2.164(3)	2.159(2)	2.149(2)	2.143(1)	2.136(3)
$\bar{d}(\text{M},\text{P})_{\text{Brücke}}/\text{\AA}$	2.259(3)	2.273(2)	2.268(2)	2.476(1)	2.478(2)
$\bar{d}(\text{M},\text{P})_{\text{side-on}}/\text{\AA}$	2.364(3)	2.375(2)	2.368(2)	2.633(1)	2.653(2)
$\varphi(\text{P},\text{M},\text{P})_{\text{Brücke}}/^\circ$	107.28(9)	109.31(7)	111.37(8)	112.63(3)	120.28(8)
$\varphi(\text{P},\text{M},\text{P})_{\text{side-on}}/^\circ$	54.48(8)	54.09(5)	53.97(6)	47.99(3)	47.46(7)
M_2P_4 -Faltung $\theta/^\circ$	6.76(15)	10.80(5)	12.88(3)	20.69(2)	6.05(3)
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\text{ppm}^{\text{[a]}}$	-83.1	-49.1	-49.6	-77.5	-71.3

[a] CD_3CN , RT (**33a**, **33d**, **99**) bzw. CD_2Cl_2 , RT (**98**, **33g**).

In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren von **98** und **99** in CD_2Cl_2 bei RT lassen sich charakteristische Signale für die Cp- und CO-Liganden sowie für die Anionen identifizieren. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **98** in CD_2Cl_2 bei tiefer Temperatur (183 K) zeigt ein komplexes Muster breiter Signale, das keine eindeutige Zuordnung erlaubt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Festkörper weist drei Signale bei -100.8 ppm, -75.2 ppm und -58.5 ppm auf, deren letzteres eine Multiplettstruktur besitzt (Abbildung 26). Eine mögliche Interpretation beruht auf der Annahme, dass für die Signale der *side-on*-koordinierenden P-Atome die Kopplung zum Kupfer nicht aufgelöst ist und jene Signale dadurch als breite Singulets im Spektrum erscheinen. Die beiden Signale bei tiefem Feld wären demnach den im Festkörper nicht äquivalenten Atomen P1 und P2 zuzuordnen. Die σ -koordinierenden Atome P3 und P4 wären in Folge für das Vierlinien-

Ergebnisse und Diskussion

signal (Kopplung mit Cu, $I = 3/2$) bei hohem Feld verantwortlich. Abbildung 26 zeigt in Überlagerung ein nach diesen Gesichtspunkten modelliertes Spektrum.

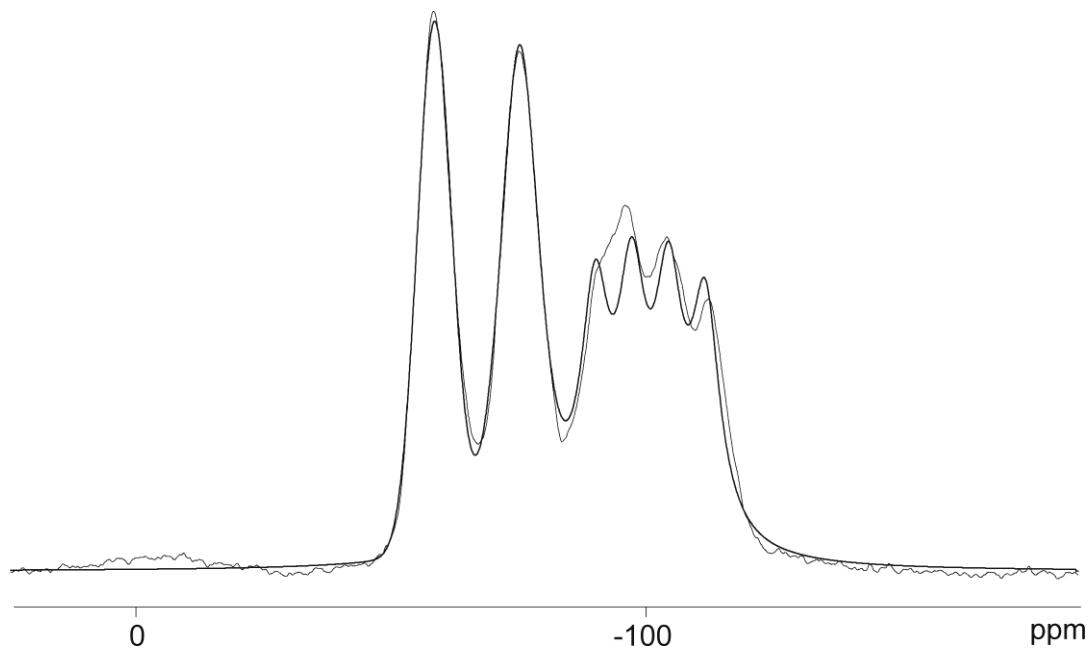


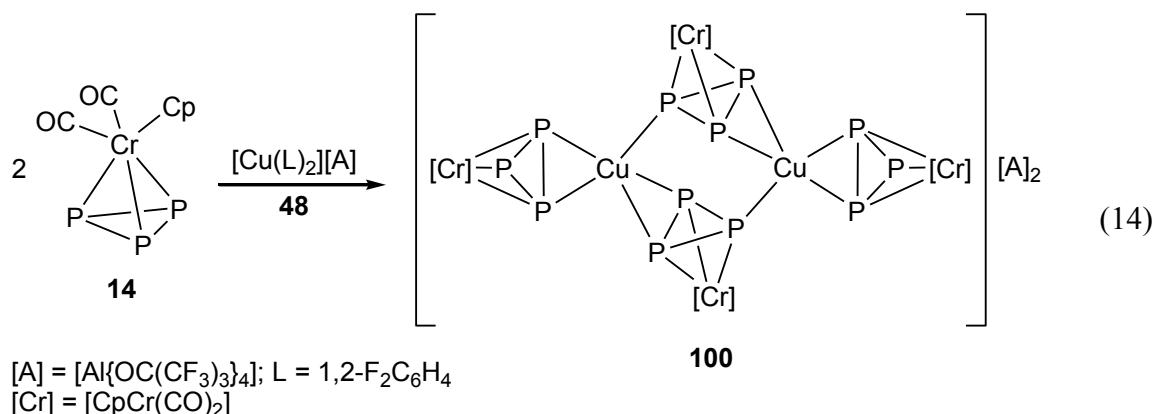
Abbildung 26: Experimentelles (dünn) und modelliertes (fett) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **98** im Festkörper.

Im ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **98** wird im Kationenmodus ein Peak für das Ion $[\text{Cu}(\mathbf{10})_2]^+$ gefunden. Die osmometrische Bestimmung der mittleren molaren Masse liefert einen Wert von $3200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser hohe Wert kann als Hinweis auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Lösung gewertet werden, bei dem sowohl das im Massenspektrum gefundene Monokation als auch das in der Kristallstruktur auftretende Dikation vorliegen. Ein derartiges Verhalten in CH_2Cl_2 -Lösung wurde u. a. auf Basis von Tieftemperaturuntersuchungen und DFT-Rechnungen auch für die analoge Silberverbindung **33g** postuliert.^[32]

Die Umsetzung des Kupfersalzes **48** mit dem *cyclo*- P_3 -Komplex $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**14**)^[14] in CH_2Cl_2 führt nach Überschichten mit *n*-Pentan ebenfalls zu einer dikationischen Koordinationsverbindung, **100** (Gleichung 14). **100** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Die asymmetrische Einheit enthält ein $[\text{Cu}(\mathbf{14})_2][\text{A}]$ -Fragment; die zweite Hälfte der Verbindung wird kristallographisch durch

Ergebnisse und Diskussion

ein Inversionszentrum erzeugt. Somit ergibt sich eine Anordnung, bei der zwei Komplexe **14** mit einem $\mu,\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus zwei Cu^+ -Kationen verbrücken, welche wiederum von zwei weiteren Einheiten **14** η^2 -side-on-koordiniert werden (Abbildung 27).



Die Abstände der Phosphoratome in den π -koordinierenden P–P-Kanten in **100** (2.227(2) Å, 2.254(2) Å) sind merklich größer als die übrigen P–P-Abstände (2.119(2) Å bis 2.139(2) Å). Die Cu–P- σ -Bindungen sind mit 2.450(1) Å länger als in der Verbindung **98** (Mittelwert: 2.364(3) Å). Die Längen der π -Bindungen betragen 2.084(1) Å und 2.170(1) Å. Die Koordinationsumgebung der Kupferionen kann als stark verzerrt trigonal planar beschrieben werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Kupfersalz mit dem Aluminatanion **48** in Verbindung mit einem *cyclo*-P₃-Ligandkomplex eine diskrete dikanionische Anordnung bildet. Bei Umsetzungen von *cyclo*-P₃-Komplexen mit Ag⁺-Salzen (vgl. Abbildung 5, S. 9) und einwertigen Erdmetallkationen (*vide supra*) wurde bislang immer die Bildung 1D-polymerer Verbindungen beobachtet.

Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektren von **100** in CD₂Cl₂ bei RT zeigen charakteristische Signale für die Cp- und CO-Liganden sowie für die Anionen. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **100** in CD₂Cl₂ bei RT ist ein Singulett bei -288.4 ppm sichtbar, einer chemischen Verschiebung, die der des freien Liganden (-288.3 ppm) sehr ähnelt. Kühlt man die NMR-Probe ab, so tritt zunächst eine starke Verbreiterung (Koaleszenz) und schließlich eine Aufspaltung in zwei Singulets bei -309.3 ppm und -231.5 ppm (183 K) mit einem Integralverhältnis von 2:1 ein (Abbildung 28). Dieses Verhalten kann entweder durch ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht oder, wahrscheinlicher, durch eine gehinderte

Ergebnisse und Diskussion

Rotation der *cyclo-P₃*-Ringe erklärt werden. Für weiterführende Untersuchungen und eine detailliertere Beschreibung dieser Art von Moleküldynamik siehe die Erläuterungen zur analogen Molybdänverbindung auf S. 63! Im ESI-MS einer CH₂Cl₂-Lösung von **100** können im Kationenmodus keine Peaks sicher zugeordnet werden. Vermutlich findet eine Zersetzung der sehr lufotempfindlichen Verbindung während des Messvorgangs statt. Im Anionenmodus wird das Aluminatanion beobachtet. In den IR-Spektren (CH₂Cl₂, KBr) werden mehrere CO-Banden sowie typische Aluminatschwingungen^[60] beobachtet.

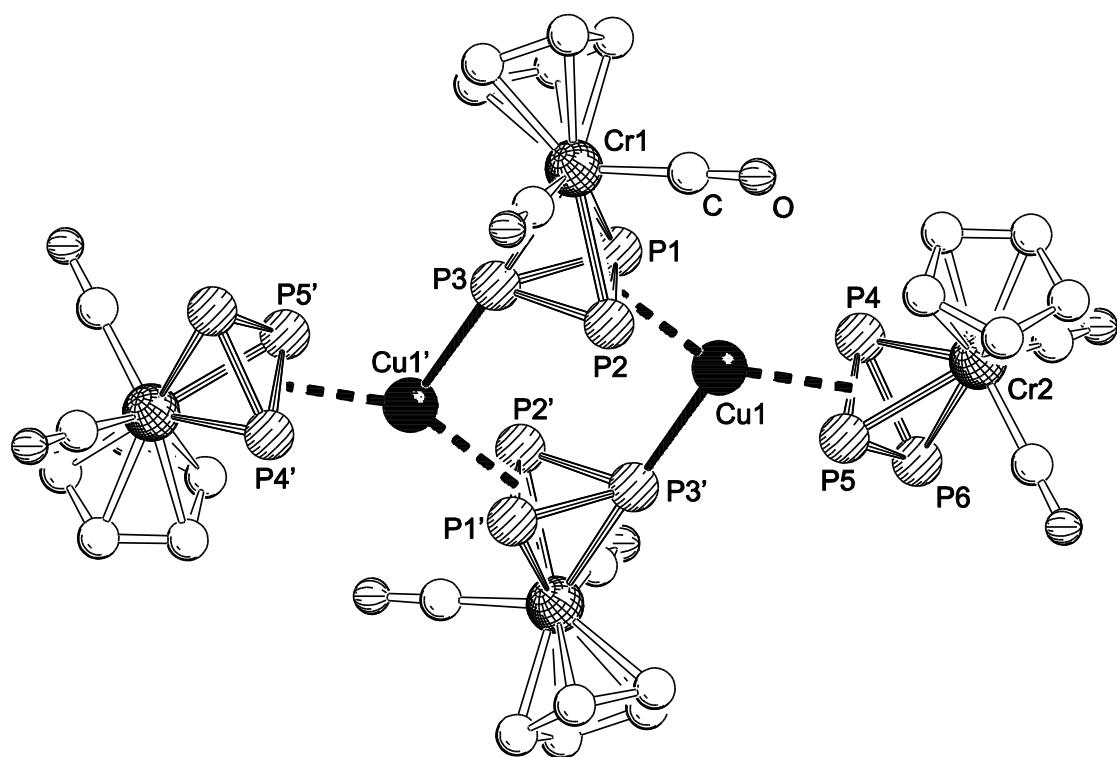


Abbildung 27: Struktur des Dikations von **100** im Festkörper. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.414(1), Cu1–P2 2.463(1), Cu1–P3' 2.450(1), Cu1–P4 2.375(2), Cu1–P5 2.363(2), P1–P2 2.227(2), P2–P3 2.129(2), P1–P3 2.139(2), P4–P5 2.254(2), P5–P6 2.129(2), P4–P6 2.119(2), P3'–Cu1–Cr_{1,2} 97.98(3), P3'–Cu1–Cr_{4,5} 114.69(3), Cr_{1,2}–Cu1–Cr_{4,5} 146.88(3).

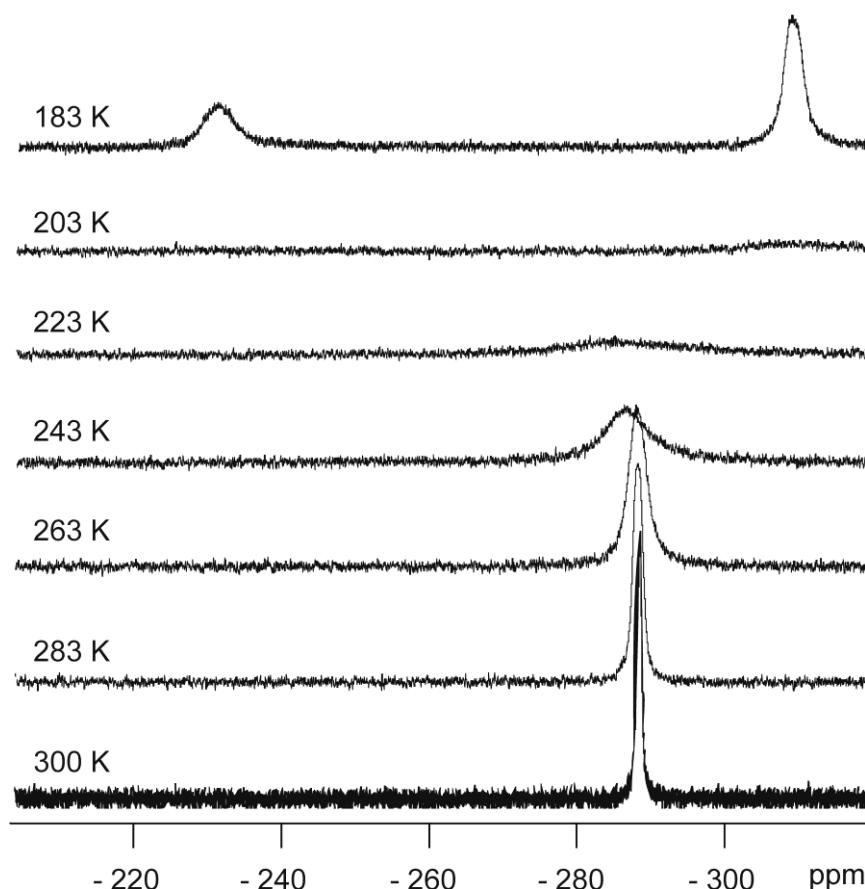


Abbildung 28: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren von **100** in CD_2Cl_2 bei variabler Temperatur.

Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **100** im Festkörper zeigt ein kompliziertes Muster aus breiten sich überlagernden Signalen (Abbildung 29). Legt man die gleichen Annahmen wie auf S. 54 zugrunde, lässt sich das Spektrum jedoch aus drei breiten Singulets bei -274.3 ppm, -285.3 ppm und -292.4 ppm und einem Vierliniensignal bei -297.9 ppm mit einem Integralverhältnis von etwa 4:4:2:2 modellieren (Abbildung 29). Im Bereich von ca. 330 ppm bis 290 ppm liegt das modellierte Spektrum etwas zu niedrig. Ein breites Signal eines Zersetzungspproduktes, das dem experimentellen Spektrum an dieser Stelle überlagert ist, könnte eine Erklärung hierfür sein, da **100** sehr lufempfindlich ist. Die Singulets mit Integral vier können im Rahmen des Modells den P-Atomen der zwei verschiedenen Typen von *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten zugeordnet werden. Das Singulett mit Integral zwei würde demnach von den nicht koordinierenden P-Ecken stammen und das Vierliniensignal schließlich von den σ -koordinierenden P-Ecken.

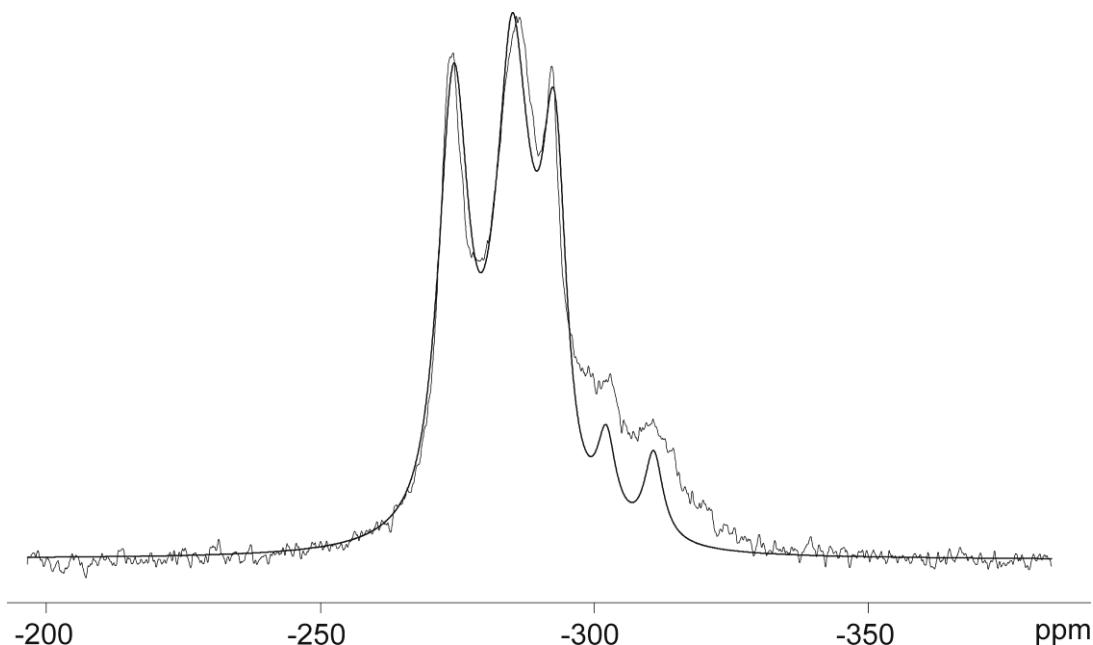
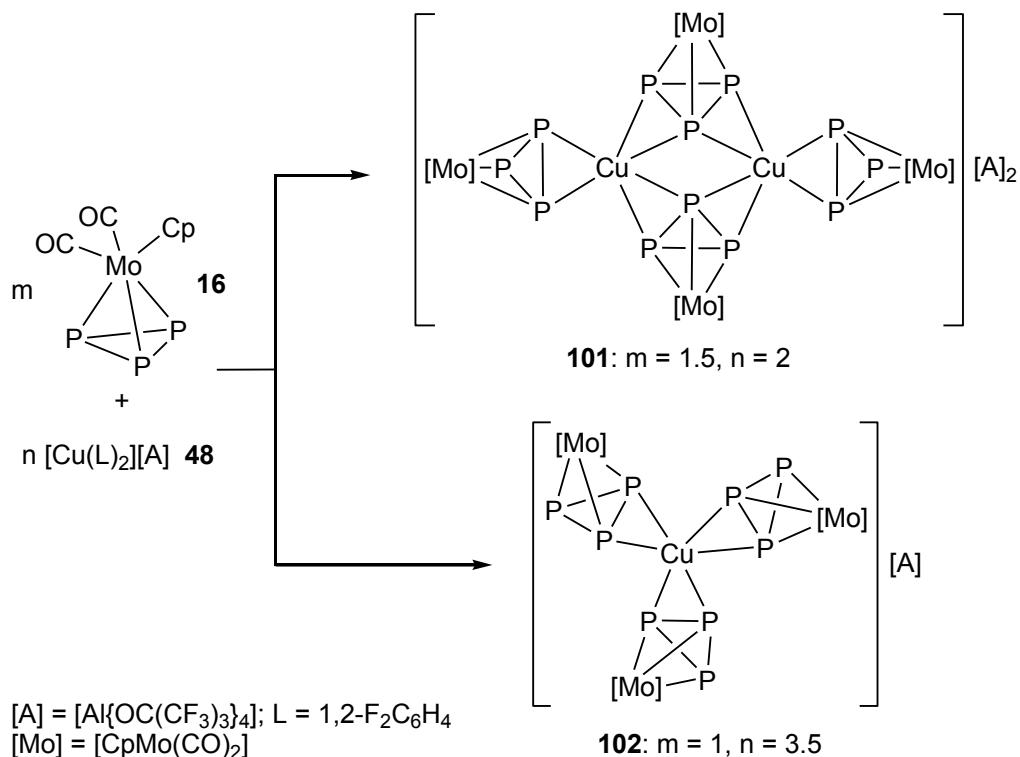


Abbildung 29: Experimentelles (dünn) und modelliertes (fett) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **100** im Festkörper.

Um den Einfluss des Cp^R -Substituenten und des Metalls im P_3 -Ligandkomplex auf das Koordinationsverhalten gegenüber dem Cu^{I} -Salz des $[\text{A}]^-$ -Ions (**48**)^[47] zu untersuchen, wurde **48** überdies mit MoP_3 -Komplexen mit Cp - und Cp^* -Liganden umgesetzt. Die Reaktion mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**16**)^[15,20] in CH_2Cl_2 in einer 1:2-Stöchiometrie führt nach Überschichtung mit *n*-Pentan zu zwei Sorten von Kristallen. Durch Verwendung eines Überschusses von **48** bzw. **16** bezüglich der Zielstöchiometrie lassen sich die zugehörigen Verbindungen **101** bzw. **102** aber auch selektiv darstellen (Schema 3). **101** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems, **102** in der Raumgruppe $P\bar{3}$ des trigonalen Kristallsystems. Im Festkörper zeigt Verbindung **101** einen ähnlichen Aufbau wie die Chromverbindung **100**: zwei Cu^+ -Kationen, zwei verbrückende Komplexe **16**, zwei *side-on*-koordinierende Komplexe **16** sowie zwei Aluminatanionen, die keinerlei Kontakte zu den Kationen erkennen lassen (Abbildung 30). Ein entscheidender Unterschied besteht allerdings im Koordinationsmodus der verbrückenden Komplexe **16**. Diese koordinieren mit einem $\mu,\eta^2:\eta^2$ -Modus, der bislang nur für verwandte Arsenkomplexe beobachtet wurde.^[102] Die kationischen Komplexe in **102** weisen eine propellanartige $[\text{Cu}(\text{16})_3]^+$ -Struktur auf, wobei zwei symmetrieunabhängige Einheiten leicht unterschiedlicher Geometrie gefunden werden (Abbildung 31). Eine derartige Anordnung von drei

cyclo-E₃ Liganden um ein einzelnes Metallkation war bislang weder für E = P noch für E = As bekannt. Die [M(**16**)₃]⁺-Einheiten stapeln sich im Festkörper zu Säulen dreizähliger Symmetrie; Kation-Anion-Kontakte werden nicht beobachtet.



Schema 3: Synthese der Verbindungen **101** und **102**.

Die Bindungslängen der nicht koordinierenden P–P-Kanten liegen in **101** zwischen 2.127(1) Å und 2.163(1) Å, in **102** zwischen 2.131(3) Å und 2.148(3) Å. Sie sind damit etwas länger als die entsprechenden Bindungen in **100** (2.119(2) Å bis 2.139(2) Å). Die P–P-Abstände der *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten sind bei allen drei Verbindungen im Vergleich deutlich aufgeweitet: 2.225(1) Å bis 2.249(1) Å (**101**) bzw. 2.244(3) Å, 2.239(3) Å (**102**) bzw. 2.227(2) Å, 2.254(2) Å (**100**). Im freien Ligand **16** sind die P–P-Bindungen zwischen 2.126(2) Å und 2.140(2) Å lang.^[20] Die Abstände der Cu⁺-Ionen von den Mittelpunkten der koordinierenden P–P-Kanten (Ctr) betragen in **101** 2.113(1) Å bis 2.188(1) Å, in **102** 2.153(1) Å und 2.156(1) Å (**100**: 2.084(1) Å, 2.170(1) Å). Die Koordinationsumgebungen der Kupferionen sind in **101** verzerrt trigonal planar, in **102** fast perfekt (Winkelsummen 359.76(1) °, 359.19(1) °) trigonal planar.

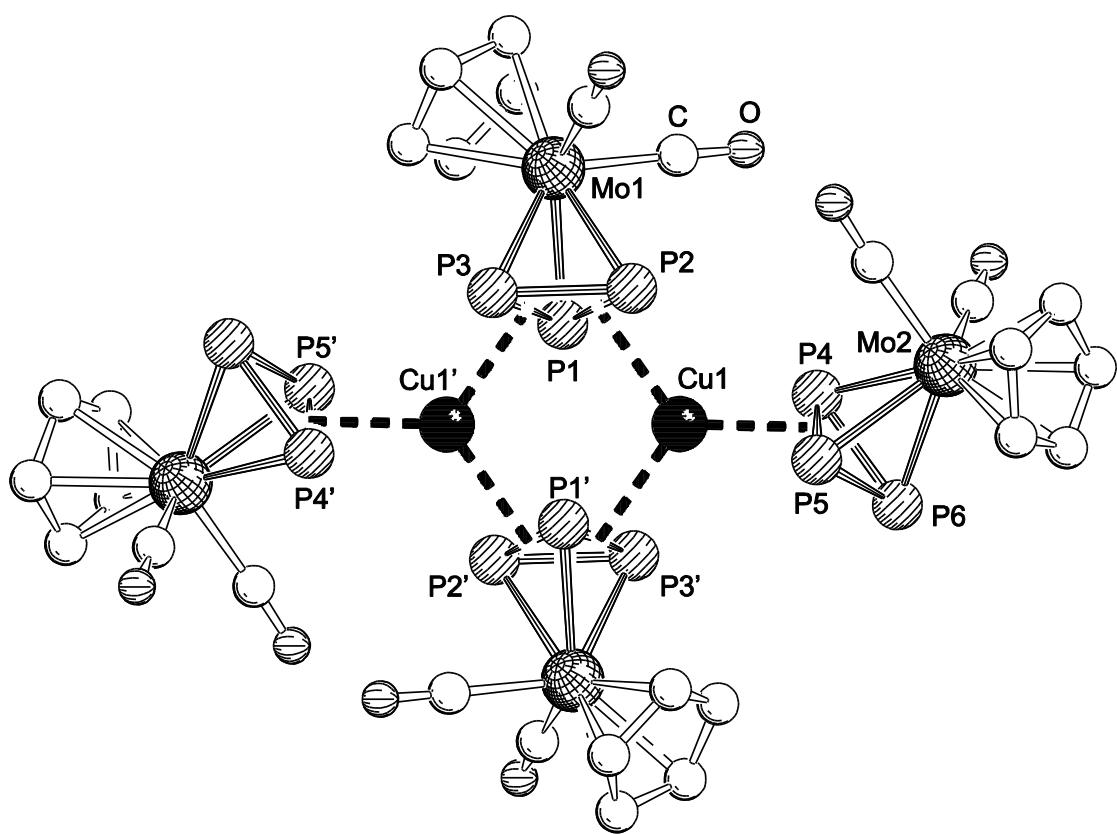


Abbildung 30: Struktur des Dikations von **101** im Festkörper. H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1–P1 2.487(1), Cu1–P2 2.469(1), Cu1–P3' 2.456(1), Cu1–P4 2.385(1), Cu1–P5 2.403(1), P1–P2 2.225(1), P2–P3 2.141(1), P1–P3 2.246(1), P4–P5 2.249(1), P5–P6 2.163(1), P4–P6 2.127(1), Ctr_{1,2}–Cu1–Ctr_{4,5} 126.27(2), Ctr_{1,2}–Cu1–Ctr_{1',3'} 110.45(2), Ctr_{4,5}–Cu1–Ctr_{1',3'} 123.25(2).

Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren von **101** und **102** in CD_2Cl_2 bei RT zeigen charakteristische Signale für die Cp- und CO-Liganden sowie für die Anionen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **101** bzw. **102** in CD_2Cl_2 bei RT zeigen im Vergleich zum freien Ligand (-351.9 ppm) leicht tieffeldverschobene Singulets: -339.9 ppm bzw. -342.4 ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **101** im Festkörper lässt im Gegensatz zum Spektrum von **100** (vgl. oben) nur ein sehr breites Singulett bei -342.5 ppm erkennen. Im ESI-MS einer CH_2Cl_2 -Lösung von **101** wird im Kationenmodus ein Peak für das Ion $[\text{Cu}(\mathbf{16})_2]^+$ gefunden. Das ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **102** weist im Kationenmodus Peaks für die Spezies $[\text{Cu}(\mathbf{16})_3 - n \text{ CO}]^+$ ($n = 1, 2$) auf. Im Anionenmodus werden für beide Verbindungen Peaks des intakten Anions detektiert. Die

IR-Spektren (KBr) zeigen bei Verbindung **101** vier Banden im Bereich der CO-Valenzschwingung (2059 cm^{-1} , 2037 cm^{-1} , 2019 cm^{-1} , 1979 cm^{-1}), bei der symmetrischen Verbindung **102** zwei (2038 cm^{-1} , 1999 cm^{-1}). Außerdem lassen sich in beiden Fällen typische Schwingungen des Alkoxyaluminats^[60] zuordnen.

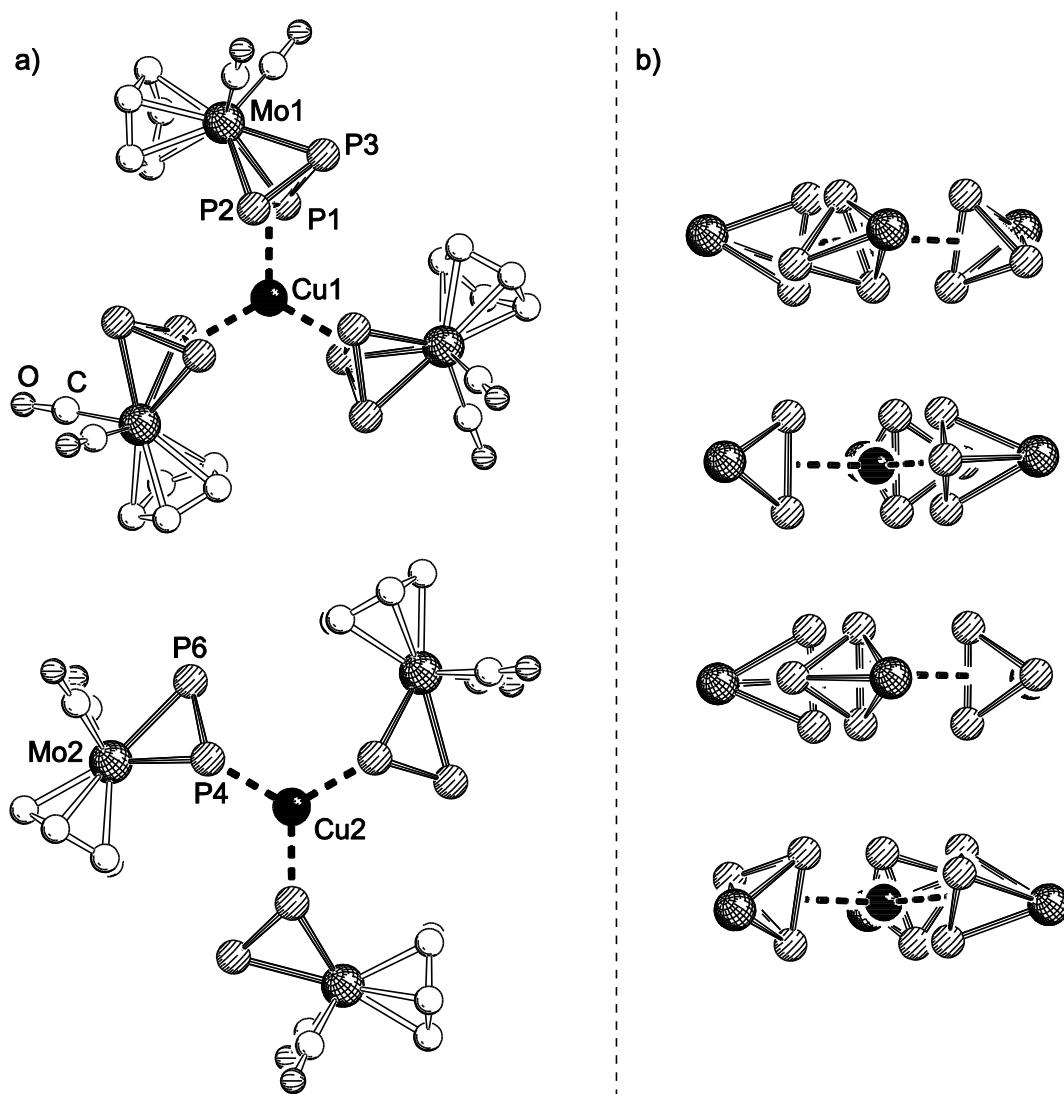


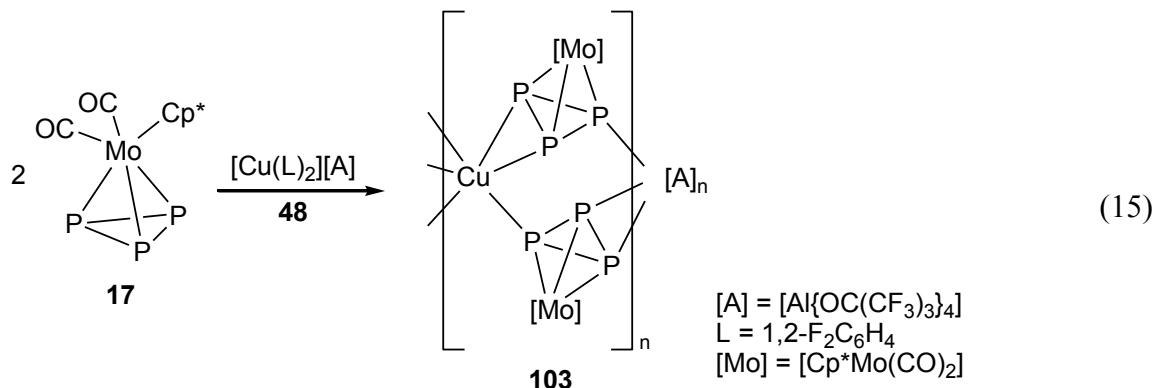
Abbildung 31: a) Struktur der beiden symmetrieeinabhängigen kationischen Koordinationsverbindungen von **102** im Festkörper (Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse; P5 verdeckt von P4); b) Stapelung der $[\text{Cu}(16)_3]^+$ -Einheiten (Blickrichtung senkrecht zur kristallogr. *c*-Achse; ohne Cp- und CO-Liganden). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1–P1 2.434(2), Cu1–P2 2.427(3), Cu2–P4 2.432(2), Cu2–P5 2.422(3), P1–P2 2.244(3), P2–P3 2.132(3), P1–P3 2.146(3), P4–P5 2.239(3), P5–P6 2.148(3), P4–P6 2.131(3), Ctr_{1,2}–Cu1–Ctr_{1,2'} 119.73(1), Ctr_{4,5}–Cu2–Ctr_{4,5'} 119.92(1).

Ergebnisse und Diskussion

Für Verbindung **101** wurden ferner weiterführende NMR-Untersuchungen durchgeführt, um ein besseres Bild der Prozesse in Lösung zu erhalten. Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei variabler Temperatur lassen ein Verhalten analog zu Verbindung **100** erkennen (vgl. Abbildung 28, S. 58). Es tritt zunächst eine starke Verbreiterung ein und unterhalb der Koaleszenztemperatur schließlich eine Aufspaltung in zwei Singulets bei -363.3 ppm und -283.6 ppm (183 K) mit einem Integralverhältnis von 2:1 ein. Der Vorgang ist vollständig reversibel. Diffusionsmessungen mit ^1H -MJ-DOSY-NMR-Spektrometrie ergeben für **101** in CD_2Cl_2 einen Diffusionskoeffizienten, aus dem sich ein hydrodynamisches Volumen V_H von 1088 \AA^3 berechnen lässt. Dieser Wert passt gut für eine Spezies $[\text{Cu}(\mathbf{16})_2][\text{A}]$ (vgl. Kapitel 7.1 im Anhang). Die Verbindung liegt also bei RT in Lösung eindeutig in monomerer Form vor, denn für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht oder das reine Dimer wären deutlich größere Werte von V_H zu erwarten. Dass die Verbindung tatsächlich als Kontaktionenpaar vorliegt, konnte durch eine ^{19}F -MJ-DOSY-NMR-Messung bestätigt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung für das Signalmuster in den Tieftemperatur-NMR-Spektren ist eine gehinderte Rotation der *cyclo-P₃*-Ringe. Bei RT ist die Rotation nach dieser Theorie schnell und kann auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden. Bei tiefer Temperatur dagegen wird sie langsam genug, um zwei Sorten chemisch nicht äquivalenter P-Atome erkennen zu lassen. DFT-Rechnungen zu den verwandten Ag^1 -Verbindungen **59b** und **60** mit *cyclo-P₃*-Liganden ergaben, dass die chemische Verschiebung der einzelnen Phosphoratome stark von der Orientierung naher CO-Liganden abhängt.^[61] Sicher wird es aber auch eine Rolle spielen, ob ein Phosphoratom an ein Metallzentrum gebunden ist oder nicht. Die Rechnungen zu den Silbersystemen zeigten ferner, dass Monomer und Dimer in der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht unterscheidbar sind. Das Auftreten eines Monomer-Dimer-Gleichgewichts bei tiefer Temperatur kann daher auch für **101** nicht ausgeschlossen werden. Wegen des Integralverhältnisses von exakt 2:1 und im Hinblick auf die DFT-Rechnungen an den Ag^1 -Komplexen ist es aber unwahrscheinlich, dass ein derartiges Gleichgewicht für die Signalaufspaltung im Tieftemperaturspektrum verantwortlich ist.

Dass nicht nur das Metall in P_3 -Ligandkomplexen einen großen Einfluss auf deren Koordinationsverhalten haben kann, sondern auch die Sterik und die Donatorfähigkeiten des Cp^R -Liganden, lässt sich durch eine Reaktion von $[\text{Cu}(1,2-\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**48**)^[47] mit $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**17**)^[16] demonstrieren. Die Umsetzung in einer 1:2 Stöchiometrie

in CH_2Cl_2 liefert nach Überschichten mit *n*-Pantan Kristalle der Verbindung **103**, die eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erlauben (Gleichung 15).



103 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems und ist isotyp zur analogen Ag^1 -Verbindung **61** (vgl. Abbildung 5, S. 9).^[61] Je zwei Komplexe **17** verbrücken Paare von Cu^+ -Ionen mit einem $\mu,\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus, so dass sich polikationische 1D-polymere Stränge ergeben (Abbildung 32). Die Bindungslängen der π -koordinierenden P–P-Kanten betragen 2.212(4) Å und 2.206(4) Å. Sie liegen damit im Bereich der entsprechenden Bindungslängen von **61** (2.198(8) Å, 2.20(1) Å),^[61] sind jedoch kürzer als die der Kupferverbindungen **100**, **101** und **102** (2.225(1) Å bis 2.254(2) Å). Die übrigen P–P-Abstände in **103** liegen zwischen 2.137(4) Å und 2.159(4) Å. Sie sind erwartungsgemäß kürzer als die der *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten und liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei **101** und **102** (2.127(1) Å bis 2.163(1) Å) sowie bei der Ag^1 -Verbindung **61** (2.127(8) Å bis 2.15(1) Å).^[61] Die P–P-Abstände im freien Liganden betragen zum Vergleich 2.141(1) Å bis 2.170(1) Å.^[61] Die Kupferionen bilden zwei σ -Bindungen (2.398(3) Å, 2.426(3) Å) und zwei π -Bindungen (2.258(1) Å, 2.305(1) Å) aus und besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. Die Cu–P– σ -Bindungen in **103** sind geringfügig kürzer als in **100** (2.450(1) Å) und naturgemäß wesentlich kürzer als bei der isotypen Silberverbindung (2.569(6) Å, 2.583(7) Å).^[61] Die π -Bindungen zu den Kupfer(I)-ionen sind deutlich länger als jene in den Komplexen **100**, **101** und **102** (2.084(1) Å bis 2.188(1) Å). Dies spricht gemeinsam mit der geringeren Zunahme der P–P-Abstände in den *side-on*-koordinierenden P–P-Kanten für eine schwächere π -Wechselwirkung in **103**.

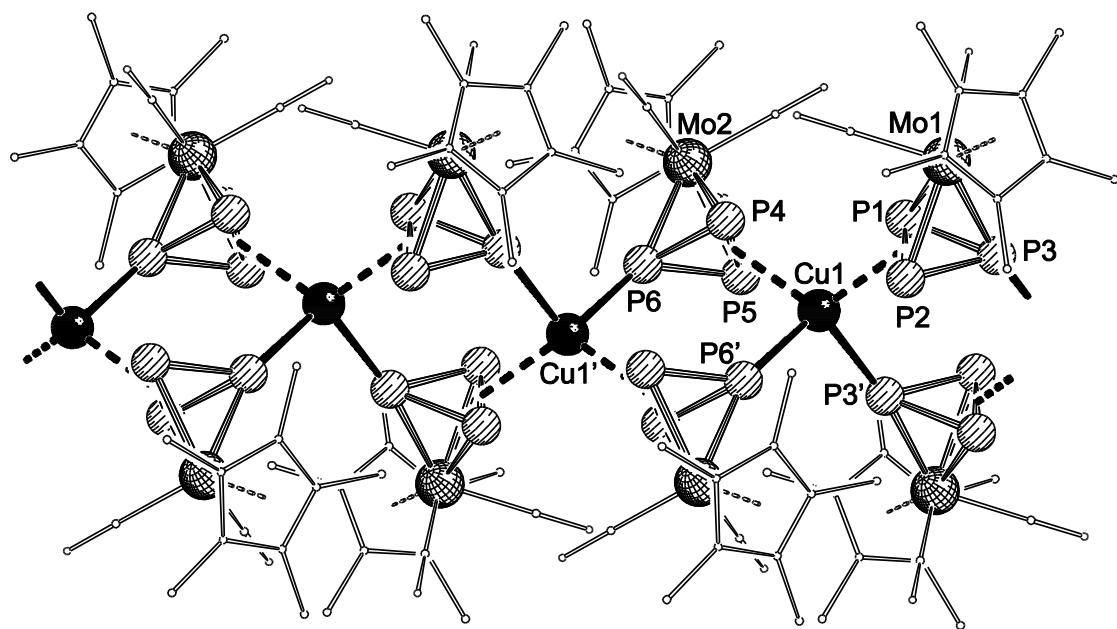
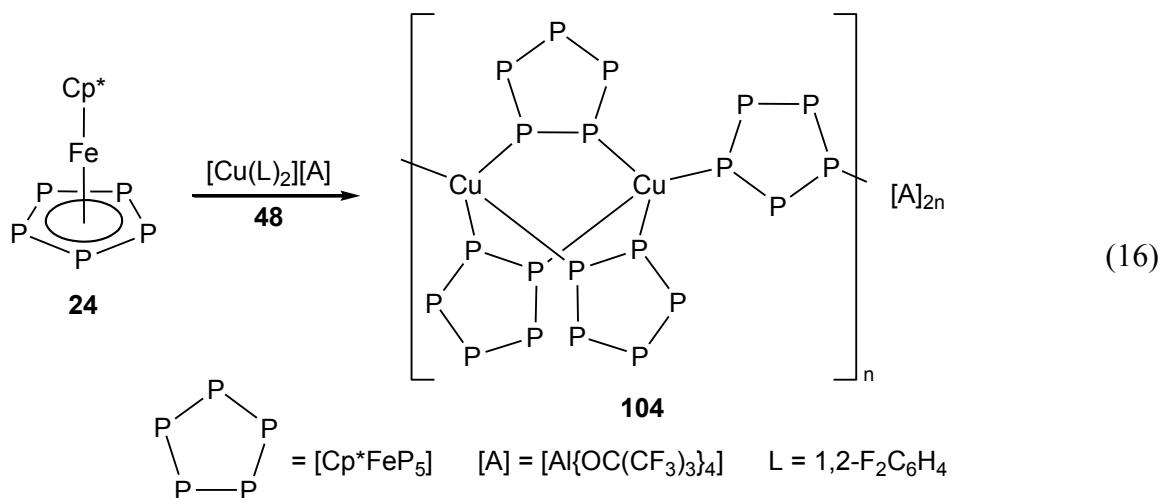


Abbildung 32: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **103** im Festkörper (Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *a*-Achse). Zur besseren Übersicht sind die Cp^* - und CO-Liganden dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1-P1 2.533(3), Cu1-P2 2.496(3), $\text{Cu1-P3}'$ 2.426(3), Cu1-P4 2.603(3), Cu1-P5 2.506(3), $\text{Cu1-P6}'$ 2.398(3), P1-P2 2.212(4), P2-P3 2.159(4), $\text{P1-P3}'$ 2.137(4), P4-P5 2.206(4), P5-P6 2.155(4), P4-P6 2.137(4), $\text{P3}'-\text{Cu1-P6}'$ 98.85(11), $\text{P3}'-\text{Cu1-Ctr}_{1,2}$ 96.54(8), $\text{P3}'-\text{Cu1-Ctr}_{4,5}$ 128.87(9), $\text{P6}'-\text{Cu1-Ctr}_{1,2}$ 130.06(9), $\text{P6}'-\text{Cu1-Ctr}_{4,5}$ 92.22(8), $\text{Ctr}_{1,2}-\text{Cu1-Ctr}_{4,5}$ 113.57(6).

Verbindung **103** ist gut löslich in CH_2Cl_2 , aber unlöslich in *n*-Alkanen. In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektren von **103** in CD_2Cl_2 bei RT werden charakteristische Signale für die Cp^* - und CO-Liganden sowie für die Anionen gefunden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **103** in CD_2Cl_2 bei RT weist ein breites Singulett bei -325.8 ppm ($\omega_\perp = 172$ Hz) auf, das verglichen mit dem freien Liganden (-335.0 ppm in CD_2Cl_2 bei RT) fast um 10 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Im ESI-Massenspektrum werden im Kationenmodus das Ion $[\text{Cu}(17)_2]^+$ und im Anionenmodus das intakte Anion detektiert. Das IR-Spektrum von **103** im KBr-Pressling zeigt drei Banden im CO-Bereich (2033 cm^{-1} , 2015 cm^{-1} , 1973 cm^{-1}). Das Spektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung weist hingegen nur zwei Banden für CO-Schwingungen auf (2023 cm^{-1} , 1960 cm^{-1}). Zudem werden in den IR-Spektren die typischen Schwingungen des Alkoxyaluminations^[60] gefunden.

Im Hinblick auf die beeindruckenden sphärischen Aggregate, die in Reaktionen von Kupfer(I)-halogeniden mit dem Pentaphosphaferrocen **24**^[25] erhalten wurden (vgl. S. 6), stellt sich die Frage, welche Koordinationsverbindung der gleiche P₅-Ligandkomplex mit dem Cu^I-Salz des schwach koordinierenden Alkoxyaluminats bildet. Die Diffusionsreaktion einer CH₂Cl₂-Lösung von **48** mit einer Toluollösung von **24** führt schon nach kurzer Zeit zu einer Farbänderung an der Grenzfläche von farblos bzw. grün nach rotbraun. Nach kompletter Durchmischung, Filtration und erneutem Überschichten mit Toluol und *n*-Pantan lassen sich stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **104** erhalten, die für die Einkristallröntgenbeugung geeignet sind (Gleichung 16).



104 kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁2₁2₁* des orthorhombischen Kristallsystems. Die Verbindung liegt im Festkörper als 1D-Koordinationspolymer mit einer interessant aufgebauten Wiederholeinheit vor (Abbildung 33). Je zwei Cu⁺-Ionen werden von drei Komplexen **24** mit $\mu\text{-}1\kappa\text{P}_1\text{:}2\kappa\text{P}_2$ -Koordinationsmodus verbrückt. Die so gebildeten Dimetallapropellane sind untereinander über je eine weitere Einheit **24** mit $\mu\text{-}1\kappa\text{P}_1\text{:}2'\kappa\text{P}_3$ -Koordinationsmodus verbunden. Ein derartiges Strukturmotiv wurde für Verbindungen mit Komplex **24** bisher nicht beobachtet. **104** steht im Kontrast zur verwandten Ag^I-Verbindung **62** (vgl. S. 9),^[62] bei der die 1D-polymere Struktur durch eine verbrückende $\mu,\eta^2\text{:}\eta^1$ -Koordination der Komplexe **24** entsteht. Die mittlere P–P-Bindungslänge der 1,2-koordinierenden Komplexe **24** in **104** beträgt 2.111(3) Å, die der 1,3-gebundenen Komplexe 2.103(3) Å. Im Vergleich zum freien Liganden ($\bar{d}(\text{P},\text{P}) = 2.120(2)$ Å)^[62] sind die P–

P-Bindungen in **104** also geringfügig kürzer. Innerhalb der einzelnen *cyclo-P₅*-Ringe lassen sich keine signifikanten Tendenzen feststellen. Die Cu–P-Bindungen der Propellaneinheit sind mit 2.301(2) Å bis 2.337(2) Å etwas länger als die Bindungen zu den 1,3-koordinierenden Liganden (2.260(2) Å, 2.256(2) Å). Die Koordinationsumgebung beider Kupferionen ist verzerrt tetraedrisch. Für die P–Cu–P-Winkel finden sich Werte zwischen 100.65(7) ° und 127.12(8) °.

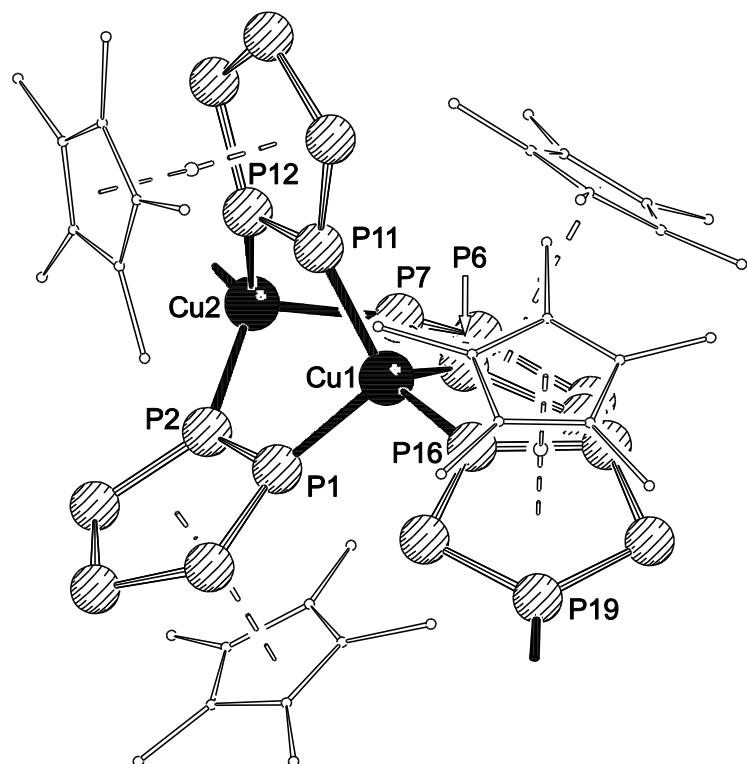


Abbildung 33: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **104** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die [Cp*Fe]-Fragmente dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.308(2), Cu1–P6 2.311(2), Cu1–P11 2.301(2), Cu1–P16 2.260(2), Cu2–P2 2.305(2), Cu2–P7 2.320(2), Cu2–P12 2.337(2), Cu2–P19 2.256(2), P1–Cu1–P6 100.65(7), P1–Cu1–P11 103.93(8), P1–Cu1–P16 109.11(7), P6–Cu1–P11 105.97(7), P6–Cu1–P16 107.02(7), P11–Cu1–P16 127.12(8), P2–Cu2–P7 105.93(7), P2–Cu2–P12 102.19(7), P2–Cu2–P19 124.07(7), P7–Cu2–P12 102.50(7), P7–Cu2–P19 116.55(7), P12–Cu2–P19 102.23(7).

Ergebnisse und Diskussion

104 löst sich hervorragend in CH₂Cl₂. In *n*-Alkanen ist die Verbindung dagegen unlöslich. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektren von **104** in CD₂Cl₂ bei RT lassen charakteristische Signale für die Cp*-Liganden und die Anionen erkennen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ bei RT zeigt ein Singulett bei 142.7 ppm, das im Vergleich mit dem Signal des freien Liganden (152.2 ppm, CD₂Cl₂) deutlich hochfeldverschoben ist. Im ESI-Massenspektrum werden im Kationenmodus Peaks für die Ionen [Cu(**24**)]⁺ und [Cu(**24**)₂]⁺ detektiert, im Anionenmodus ein Peak für das Alkoxyalumination. Osmometrische Messungen ergeben für **104** in CH₂Cl₂-Lösung eine niedrige mittlere molare Masse von 1200 g·mol⁻¹ ± 100 g·mol⁻¹. Die molare Masse der Spezies [Cu(**24**)₂][A] beträgt zum Vergleich 1722.53 g·mol⁻¹. Sowohl ESI-MS als auch Osmometrie legen also Ligand-Assoziations/Dissoziationsgleichgewichte an monomeren Spezies in Lösung nahe. Kühlt man eine NMR-Probe von **104** in CD₂Cl₂ ab, so zeigt sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zunächst eine Verbreiterung des Signals (Abbildung 34). Bei 243 K beobachtet man das Auftreten einer neuen Signalgruppe mit einem Integralverhältnis von *ca.* 2:2:1:1, was auf eine Entstehung von Aggregationsprodukten zurückzuführen sein könnte. Bei 213 K schließlich ist das ursprüngliche Signal annähernd verschwunden und die neue Signalgruppe dominiert das Spektrum. Die IR-Spektren von **104** lassen sowohl im Festkörper (KBr-Pressling) als auch in CH₂Cl₂ typische Banden^[60] für Schwingungen des Alkoxyaluminations erkennen: 1302 cm⁻¹, 1278 cm⁻¹, 1242 cm⁻¹, 1219 cm⁻¹, 974 cm⁻¹, 728 cm⁻¹ (KBr); 1300 cm⁻¹, 1279 cm⁻¹, 1241 cm⁻¹, 1224 cm⁻¹, 976 cm⁻¹ (CH₂Cl₂).

Das ³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektrum von **104** im Festkörper zeigt ein kompliziertes Muster breiter sich überlagernder Signale. In der Theorie sollten innerhalb der Propellaneinheit die Cu-gebundenen Phosphoratome ein Vierliniensignal mit Integral sechs erzeugen, die dreimal zwei benachbarten Phosphoratome ein breites Singulett ebenfalls mit Integral sechs und die drei einzelnen Phosphoratome, die am weitesten von den Kupferionen entfernt sind, ein Singulett mit Integral drei. Bei den 1,3-verbrückenden Liganden sollten die Cu-gebundenen Phosphoratome ein Vierliniensignal mit Integral zwei und die übrigen Phosphoratome zwei Singulets mit Integral zwei und eins erzeugen. Dabei wird angenommen dass die P-P-Kopplungen nicht aufgelöst werden. Tatsächlich lässt sich auf Grundlage der obigen Überlegungen das Festkörperspektrum der Verbindung **104** modellieren, wenn Cu-P-Kopplungen von 1400 Hz und Einzelsignalbreiten zwischen 1613 Hz und 2241 Hz angenommen werden (Abbildung 35).

Ergebnisse und Diskussion

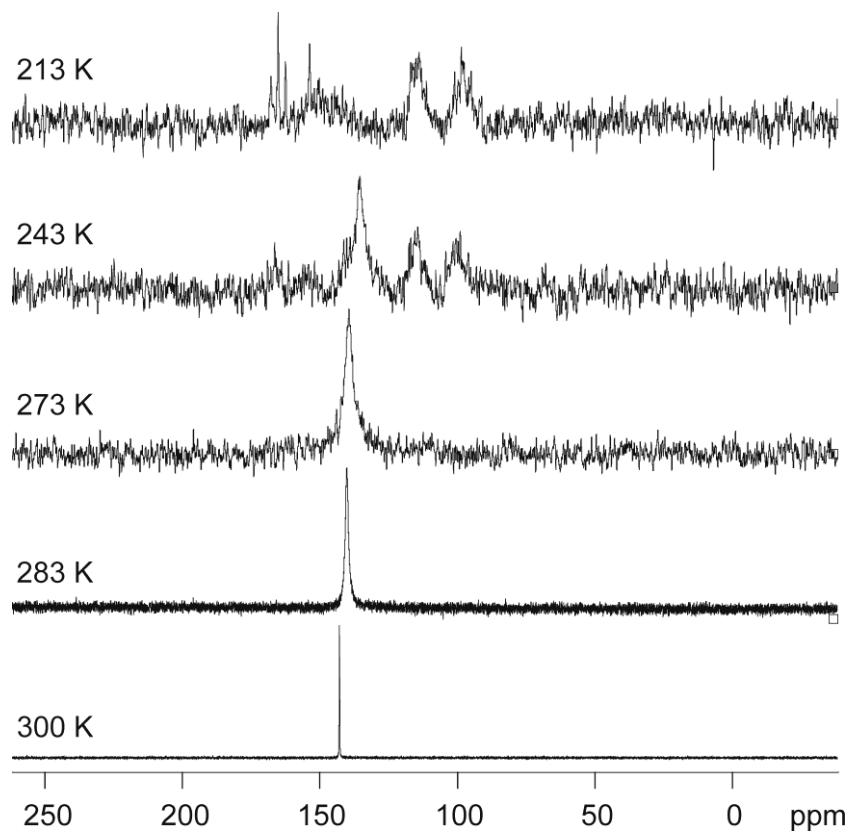


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren von **104** in CD_2Cl_2 bei variabler Temperatur.

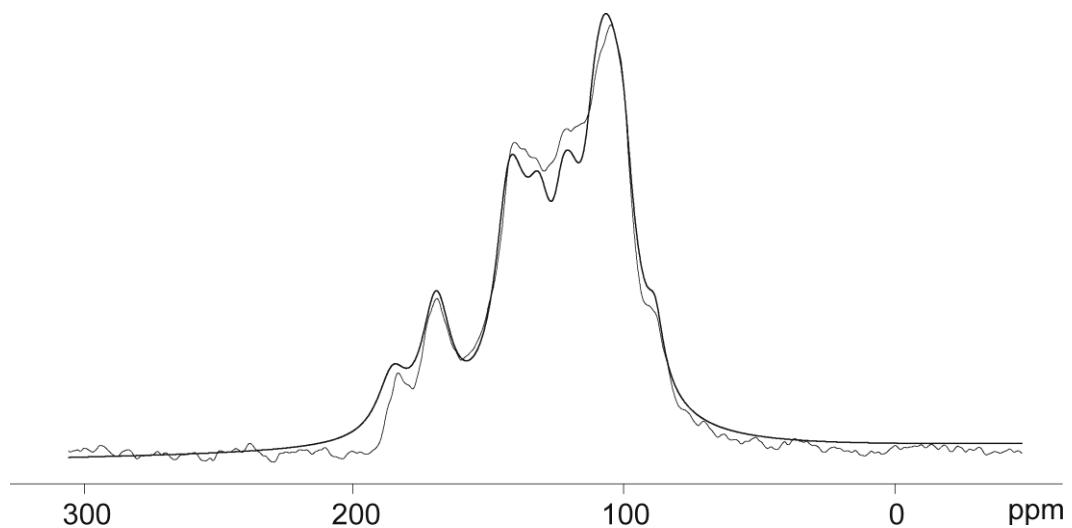
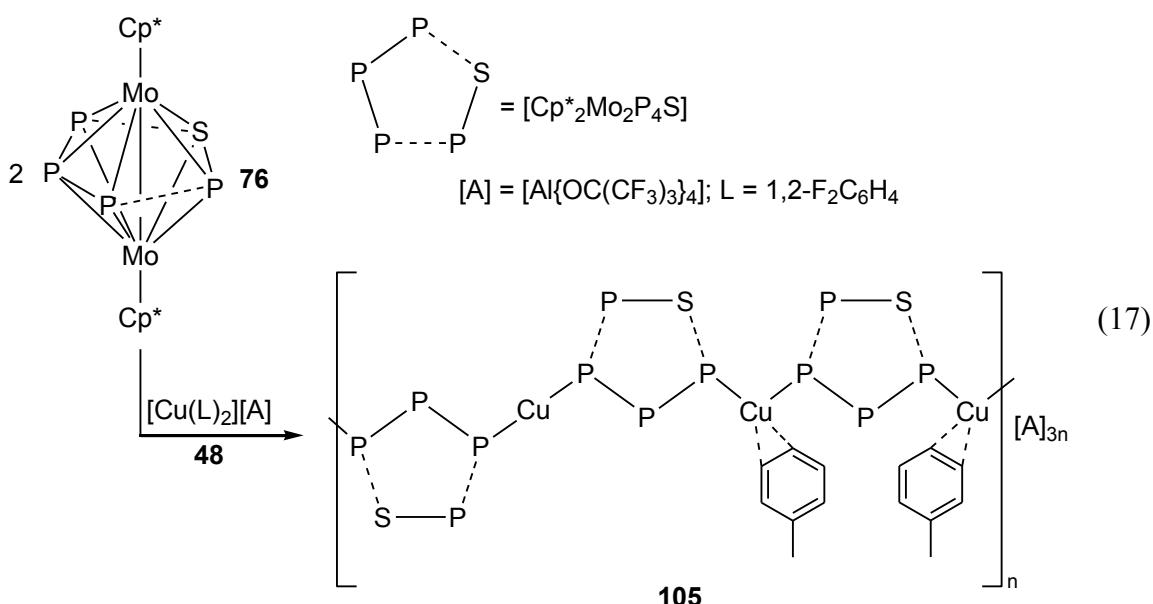


Abbildung 35: Experimentelles (dünn) und modelliertes (fett) $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **104** im Festkörper.

Ergebnisse und Diskussion

In früheren Arbeiten unserer Gruppe wurde gezeigt, dass das Salz $\text{Ag}[\text{A}]$ mit dem P_3/PS -Ligandkomplex **76**^[16], der Donatoratome der Gruppen 15 und 16 enthält, gewellte 1D-Koordinationspolymere bildet.^[80] Das Cu^+ -Salz mit dem schwach koordinierendem Aluminat verhält sich auch gegenüber diesem Elektronendonatorliganden anders als sein schwereres Homologes. Die Diffusionsreaktion einer CH_2Cl_2 -Lösung von **48** mit einer Toluollösung von **76** im Überschuss führt zur Bildung von Kristallen der Verbindung **105**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind (Gleichung 17).



105 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ des orthorhombischen Kristallsystems und zeigt im Festkörper eine 1D-polymere Struktur. Die Komplexe **76** weisen alle eine 1,3- σ -Koordination der P_3 -Kette auf. Die Wiederholeinheit enthält drei dieser Komplexe und drei Cu^+ -Kationen, einmal mit annähernd linearer Koordinationsumgebung ($175.25(19)^\circ$, Cu3), zweimal gewinkelt ($125.84(13)^\circ$, Cu1; $129.27(14)^\circ$, Cu2). Die Kupferionen Cu1 und Cu2 besitzen zudem je zwei kurze Abstände zu C-Atomen von Toluol-Lösungsmittelmolekülen ($2.261(16)$ Å bis $2.591(17)$ Å), so dass ihre Umgebung auch als stark verzerrt tetraedrisch beschrieben werden kann. Die $\text{P}-\text{P}$ -Abstände in **105** liegen zwischen $2.140(6)$ Å und $2.358(7)$ Å. Eine Unterscheidung der P - und S -Positionen in der PS-Hantel des P_4S -Mitteldecks der Komplexe **76** ist mit dem vorhandenen Röntgenbeugungsdatensatz nicht möglich. Die Zuordnungen in Gleichung 17 und Abbildung 36 sind demzufolge als willkürlich anzusehen. Für die $\text{Cu}-\text{P}$ -Abstände werden Werte

zwischen 2.284(4) Å und 2.347(3) Å gefunden. Sie liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die Bindungen in **104** (2.256(2) Å bis 2.337(2) Å), sind aber länger als die Bindungen im Kupferiodidpolymer mit dem Komplex **76** (2.211(1) Å bis 2.220(1) Å).^[80] Im Gegensatz zur verwandten Ag⁺-Verbindung mit Komplex **76** und dem [A]⁻-Anion^[80] zeigt **105** keine 1,4-Koordination der P₄S-Mitteldecks an die Münzmetallkationen, sondern eine 1,3-Koordination ausschließlich von der P₃-Kette aus. Somit ist **105** nach der Thalliumverbindung **77** (*vide supra*) das zweite Beispiel einer Koordinationsverbindung mit diesem Bindungsmodus.

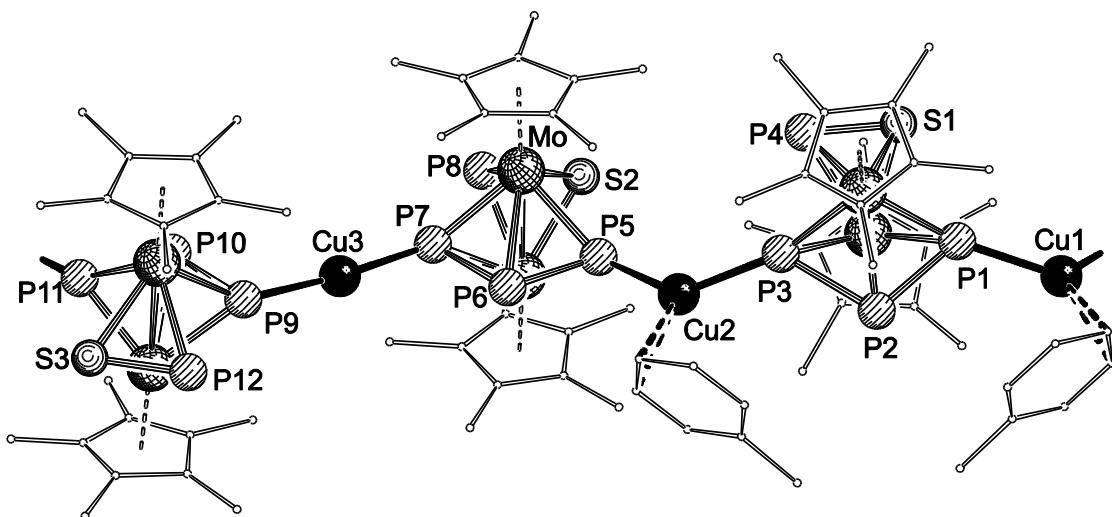


Abbildung 36: Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur des Polykations von **105** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Cp*-Liganden und Toluolmoleküle dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.288(4), Cu1–P11 2.347(3), Cu2–P3 2.300(4), Cu2–P5 2.340(4), Cu3–P7 2.284(4), Cu3–P9 2.286(4), P1–P2 2.232(6), P2–P3 2.358(7), P4–S1 1.966(9), P5–P6 2.151(5), P6–P7 2.140(6), P8–S2 2.064(6), P9–P10 2.157(5), P10–P11 2.165(5), P12–S3 2.066(5), P1–Cu1–P11 125.84(13), P3–Cu2–P5 129.27(14), P7–Cu3–P9 175.25(19).

105 ist mäßig löslich in CH₂Cl₂ und unlöslich in *n*-Pantan. In den ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren von **105** in CD₂Cl₂ bei RT werden charakteristische Signale für die Cp*-Liganden sowie für die Anionen gefunden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **103** in CD₂Cl₂ bei RT weist sehr breite Signale bei –361.7 ppm (P_X), –125.0 ppm (P_M),

und 312.5 ppm (P_A , P_B) auf (zur Indizierung vgl. Abbildung 12, S. 23). Im ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **105** werden im Kationenmodus u. a. Peaks für die Ionen $[\text{Cu}(76)_2]^+$ und $[\text{Cu}(76)]^+$ detektiert (Abbildung 37). Im Anionenmodus findet man den Peak des intakten Aluminatanions.

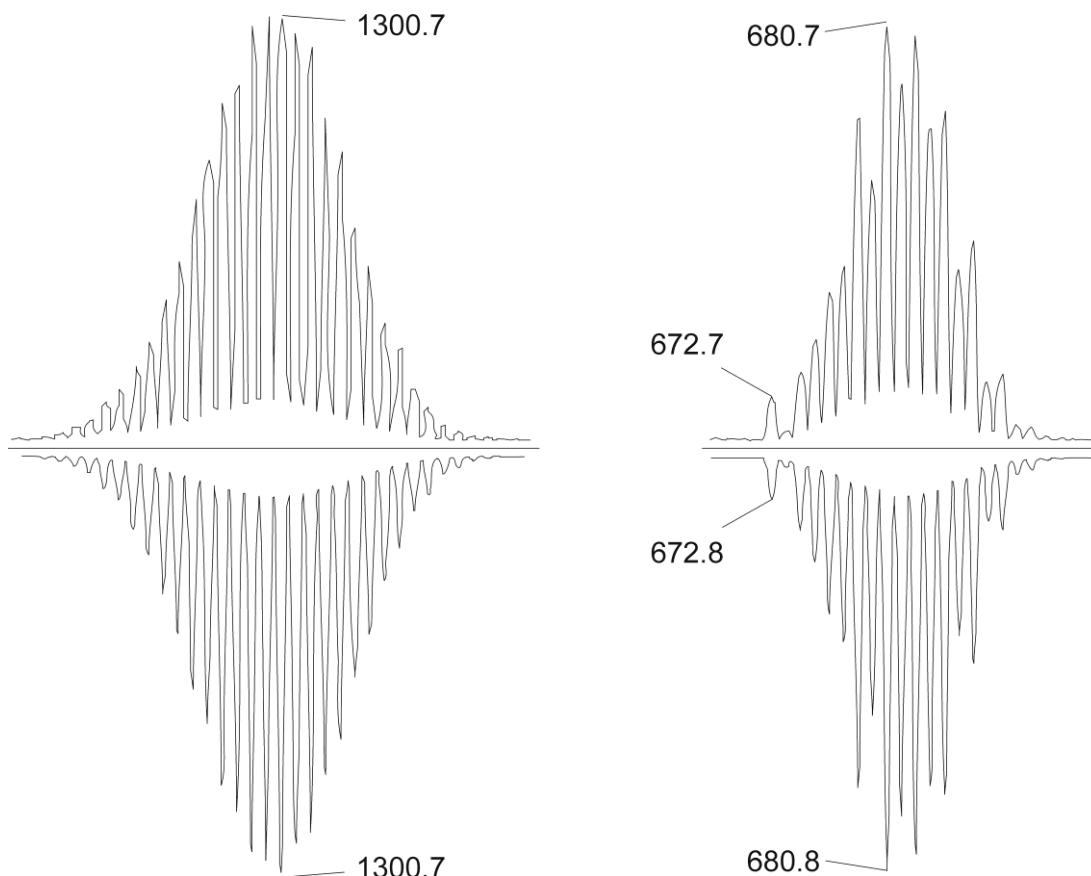


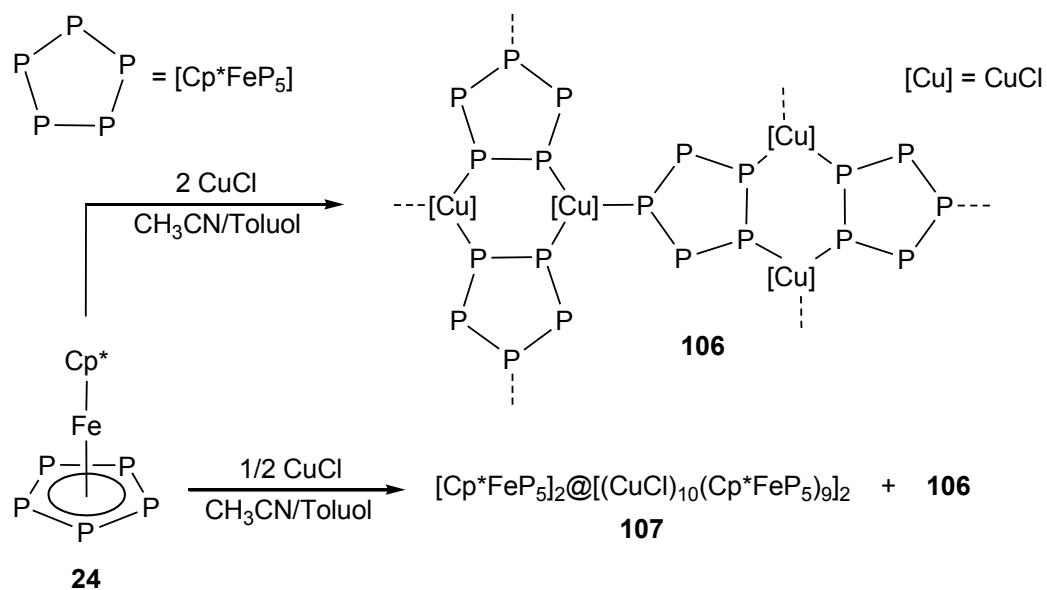
Abbildung 37: Peaks im hochauflösten ESI-Massenspektrum von **105** (nach oben) und Simulation für die Ionen $[\text{Cu}(76)_2]^+$ und $[\text{Cu}(76)]^+$ (nach unten).

3.3.3 Verbindungen des Kupfers mit koordinierendem Ge- genion

Wie in der Einleitung dargelegt sind die Ergebnisse der Umsetzungen von Kupfer(I)-halogeniden mit dem Pentaphosphaferrocen **24** stark abhängig von der verwendeten Stöchiometrie der Edukte, deren Konzentration in Lösung sowie von der Reaktionszeit (vgl. S. 6f.). In bisherigen Untersuchungen wurde das Kupferhalogenid immer im Überschuss oder in einer 1:1-Stöchiometrie mit **24** eingesetzt. So drängt sich die Frage auf, welchen

Ergebnisse und Diskussion

Einfluss der Einsatz eines Überschusses an **24** bei gleichzeitiger Verwendung anderer Lösungsmittelgemische auf die supramolekulare Selbstanordnung in diesen sensiblen Systemen hat. Bei Mischungen CuCl/CH₃CN/**24**/Toluol lässt sich feststellen, dass derartige Veränderungen der Reaktionsbedingungen durchaus drastische Effekte haben können. Die Diffusionsreaktion zwischen einer CH₃CN-Lösung von CuCl und einer Toluollösung von **24** liefert je nach Stöchiometrie die unbekannten Verbindungen **106** und **107** in Form von Kristallen, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen (Schema 4). Die Verwendung einer Stöchiometrie CuCl:**24** von 1:2, also eines Überschusses von **24**, führt zur Bildung von Kristallen der Verbindung **107** im Bereich der vormaligen Phasengrenze. Die zeitlich leicht versetzt eintretende Bildung von Kristallen der Verbindung **106** am Boden des Reaktionsgefäßes lässt sich dabei nicht vermeiden. Wird wie in früheren Reaktionen eine Stöchiometrie CuCl:**24** von 2:1 eingesetzt, so bildet sich aufgrund des neuen Lösungsmittelgemisches ebenfalls die neue Verbindung **106**. Während der Reaktion wird ein transientes Erscheinen von Kristallen des sphärischen Aggregats **41**^[37] an der vormaligen Phasengrenzen beobachtet. Diese lösen sich jedoch wieder auf und nach drei Wochen Reaktionszeit finden sich ausschließlich plättchenförmige Kristalle von **106** am Gefäßboden.



Schema 4: Synthese der Verbindungen **106** und **107**.

106 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ des tetragonalen Kristallsystems und ist isotyp zur analogen Verbindungen von CuBr (**40a**; vgl. Abbildung 4, S. 6).^[36] Während bislang mit CuCl neben sphärischen Aggregaten nur ein 1D-Polymer (**39**) dargestellt werden konnte, verkörpert die CuCl-Verbindung **106** (Abbildung 38) das fehlende Glied in der Reihe der CuX/24-2D-Koordinationspolymere (X = Cl, Br, I).

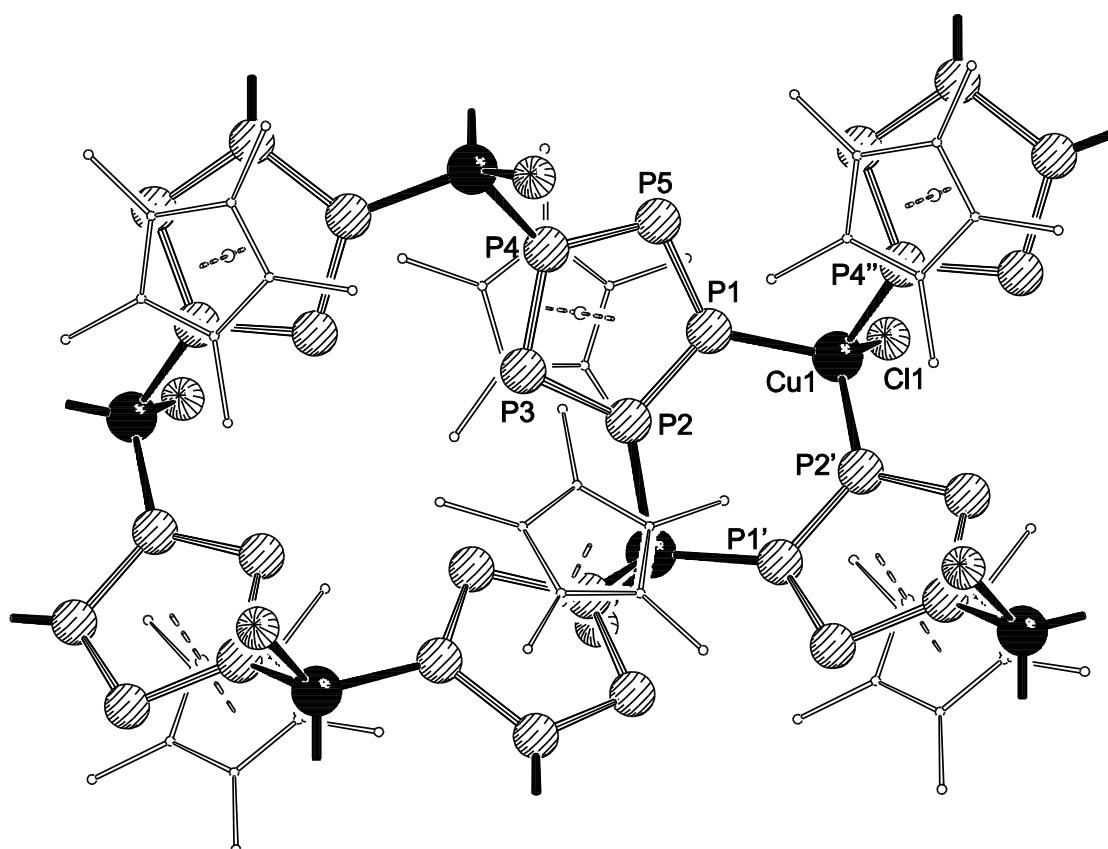


Abbildung 38: Ausschnitt aus der 2D-polymeren Struktur von **106** im Festkörper (Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse). Zur besseren Übersicht sind die [Cp*Fe]-Fragmente dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1–P1 2.276(1), Cu1–P2' 2.275(1), Cu1–P4'' 2.323(1), Cu1–Cl1 2.216(1), P1–P2 2.099(1), P2–P3 2.101(1), P3–P4 2.105(1), P4–P5 2.107(1), P1–P5 2.108(1), Cl1–Cu1–P1 123.15(2), Cl1–Cu1–P2' 119.23(2), Cl1–Cu1–P4'' 103.49(2), P1–Cu1–P2' 103.07(2), P1–Cu1–P4'' 101.86(2), P2'–Cu1–P4'' 102.89(2), Cu1–P1–P2 122.15(3), P1'–P2'–Cu1 127.24(3).

Ergebnisse und Diskussion

Die 2D-Schichten in **106** weisen gewellte Cu₂P₄-Ringe in Wannenkonformation (Faltungswinkel: 23.72(1) °) und Cu₄P₁₂-Ringe auf. Jedes formale Cu⁺-Ion besitzt eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung mit einem Chloro- und drei Pentaphosphaferrocenliganden. Die Komplexe **24** zeigen dabei einen 1,2,4-Koordinationsmodus. Die P–P-Bindungslängen (2.099(1) Å bis 2.108(1) Å) sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit den Bindungslängen der isotypen CuBr-Verbindung (**40a**; 2.109(2) Å bis 2.124(1) Å)^[36] und etwas kürzer als im CuCl-1D-Polymer (**39**; 2.109(2) Å bis 2.124(1) Å)^[36] und im freien Liganden (2.120(2) Å).^[62] Die Cu–P-Abstände liegen mit 2.275(1) Å bis 2.323(1) Å in einem ähnlichen Bereich wie bei **39** (2.272(1) Å, 2.286(1) Å).^[36] Innerhalb der Reihe der CuX-2D-Polymere ist ein leichter Trend zu größeren Cu–P-Abständen bei größerem Halogenidion festzustellen (CuBr: 2.278(1) Å bis 2.320(1) Å; CuI: 2.296(2) Å bis 2.332(3) Å).

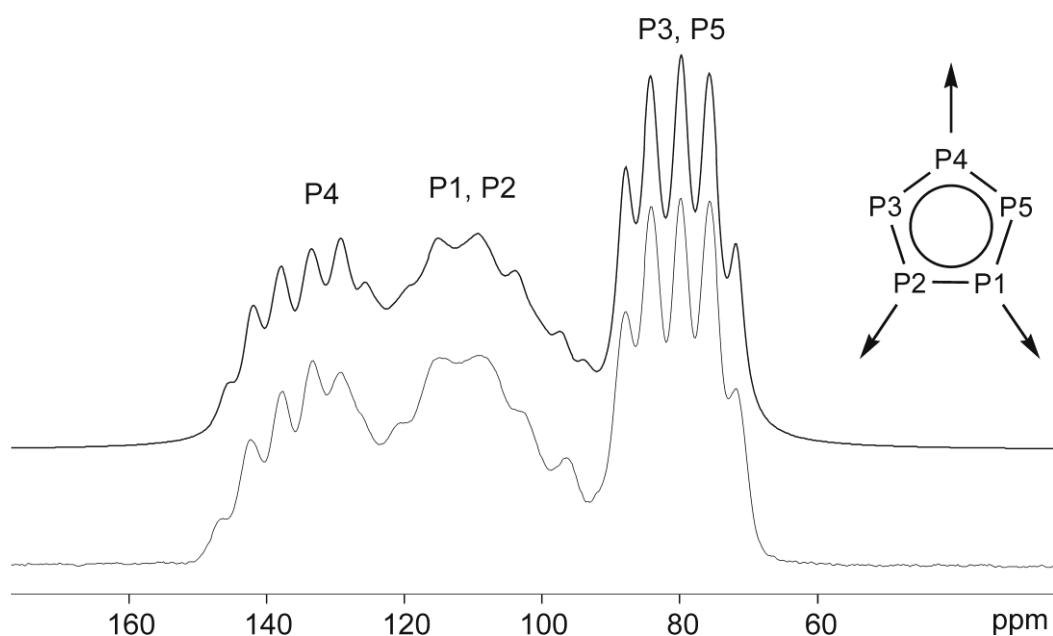


Abbildung 39: Experimentelles (dünn) und simuliertes (fett) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **106** im Festkörper. δ/ppm : 75.8 (dd, $^1J_{\text{P}3,\text{P}4} = 422 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}3,\text{P}2} = 552 \text{ Hz}$; P3), 84.4 (dd, $^1J_{\text{P}5,\text{P}4} = 425 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}5,\text{P}1} = 529 \text{ Hz}$; P5), 106.7 (m, $^1J_{\text{P}1,\text{P}2} = 416 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}1,\text{P}5} = 529 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Cu},\text{P}1} = 746 \text{ Hz}$; P1), 117.5 (m, $^1J_{\text{P}2,\text{P}1} = 416 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}2,\text{P}3} = 552 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Cu},\text{P}2} = 801 \text{ Hz}$; P2), 135.6 (m, $^1J_{\text{P}4,\text{P}3} = 422 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{P}4,\text{P}5} = 425 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Cu},\text{P}4} = 535 \text{ Hz}$; P4).

Ergebnisse und Diskussion

106 ist unlöslich in CH₂Cl₂, Toluol, 1,2-Cl₂C₆H₄, CH₃CN, Aceton und selbst in Wasser. Das Festkörper-³¹P{¹H}-MAS-NMR-Spektrum der Verbindung erweist sich allerdings als aussagekräftig (Abbildung 39). Die Simulation des Spektrums erlaubt eine zuverlässige Zuordnung aller Signale. Die Phosphoratome, die an Kupfer koordinieren (P1, P2, P4) sind stärker entschirmt als die beiden anderen. Für die P–P-Kopplungskonstanten werden Werte zwischen 416 Hz und 552 Hz und für die Cu–P-Kopplungskonstanten Werte zwischen 535 Hz und 801 Hz gefunden.

Die Verbindung **107** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/n* des monoklinen Kristallsystems. Die Röntgenstrukturanalyse offenbart, dass **107** ein beispielloses kapselartiges metallorganisches Supramolekül ist (Abbildung 40). Es besteht aus zwei Halbschalen, die jeweils aus zehn CuCl und neun Pentaphosphaferrroceneinheiten aufgebaut sind. Im Gegensatz zu den verwandten sphärischen Verbindungen **41a,b**^[37] besitzen die Halbschalen in **107** keine fünfzählige, sondern eine dreizählige Symmetrie (Abbildung 41). Eine CuCl-Einheit in der Mitte ist umgeben von drei Komplexen **24** mit einem 1,2,3,4,5-Koordinationsmodus, an die neun weitere CuCl gebunden sind. Es folgen drei weitere Komplexe **24** mit 1,2,3-Koordination und schließlich am oberen Rand drei Komplexe **24** mit 1,2-Koordinationsmodus. Insgesamt ergibt sich für jede Halbschale ein Strukturmotiv mit neun *cyclo-P₅*-Ringen und zwölf Cu₂P₄-Sechsringen in Wannenkonformation, wobei die Regel der isolierten Fünfringe erfüllt ist. Die P–P-Bindungslängen betragen 2.094(3) Å bis 2.126(3) Å. Sie sind geringfügig länger als in den sphärischen Aggregaten **41** (2.072(6) Å bis 2.122(6) Å)^[37] und **43** (2.086(5) Å bis 2.103(4) Å).^[39] Die P–P-Bindungen im CuCl 1D-Polymer (2.109(2) Å bis 2.124(1) Å)^[36] liegen in einem ähnlichen Bereich. Der mittlere P–P-Abstand in **107** ist mit 2.108(3) Å etwas kürzer als im freien Liganden ($\bar{d}(P,P) = 2.120(2)$ Å).^[62] Die Cu^I-Kationen sind leicht verzerrt tetraedrisch von einem Chloroliganden und drei Komplexen **24** umgeben. Die Cl–Cu–P-Winkel (111.29(8) ° bis 123.86(11) °) liegen dabei durchgängig über dem idealen Tetraederwinkel, die P–Cu–P-Winkel darunter (95.12(8) ° bis 102.54 °). Für die Cu–P-Abstände findet man einen Bereich zwischen 2.283(2) Å und 2.335(2) Å. Sie sind etwas länger als in **41a** (2.264(5) Å bis 2.319(5) Å),^[37] **43** (2.282(3) Å bis 2.307(4) Å),^[39] **39** (2.272(1) Å, 2.286(1) Å)^[36] und **106** (2.275(1) Å bis 2.323(1) Å). Beide Halbschalen werden im Festkörper von schwachen Dispersionskräften zusammengehalten und bilden so eine metallorganische Nanokapsel mit 110 anorganischen Gerüstatomen und Abmes-

Ergebnisse und Diskussion

sungen von $3.0\text{ nm} \times 2.3\text{ nm}$ (außen) bzw. $1.5\text{ nm} \times 0.8\text{ nm}$ (innen). Dort, wo sich die Halbschalen berühren, lässt sich eine Art Furche erkennen mit sechs Hohlräumen, die im Kristall von Toluol-Lösungsmittelmolekülen besetzt werden. Innerhalb der Kapsel befinden sich zwei Gastkomplexe **24**, die bei der Bildung des Aggregats vermutlich eine Templatfunktion ausüben. Diese Gastkomplexe weisen eine $\pi\cdots\pi$ -Stapelung ihrer Cp^* -Liganden mit einem minimalen C–C-Abstand von $3.64(2)\text{ \AA}$ auf. Eine paarweise Parallelanordnung der *cyclo-P₅*-Ringe der Gastkomplexe und der Komplexe **24** des Wirtmoleküls, wie sie in den Verbindungen **41a,b**^[37a] auftritt, wird dagegen nicht gefunden. Zusätzlich zu der intramolekularen $\pi\cdots\pi$ -Stapelung zeigen die gesamten Kapseln jeweils acht intermolekulare $\text{Cp}^*\cdots\text{Cl}$ - und vier $\text{Cp}^*\cdots\text{Cp}^*$ -kontakte. Die Zentren der einzelnen Aggregate **107** lassen im Festkörper ein A-zentriertes Packungsmotiv erkennen.

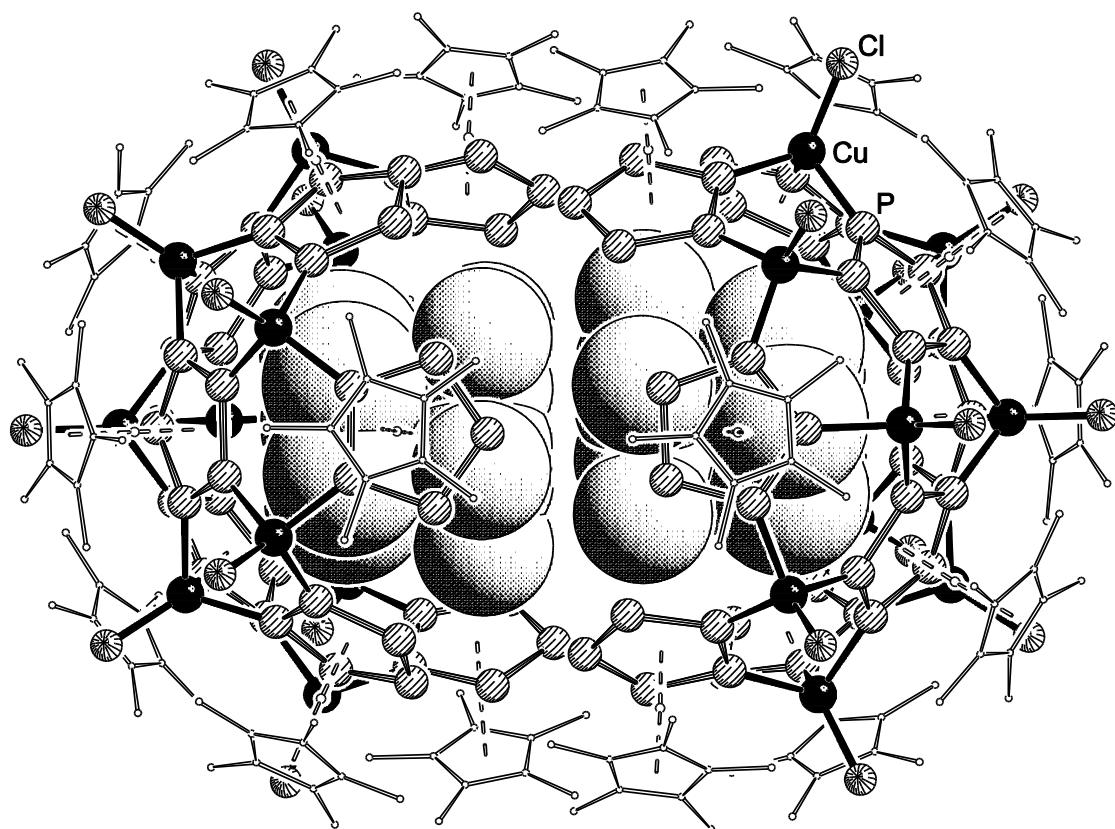


Abbildung 40: Struktur des kapselartigen Supramoleküls **107** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ -Fragmente des Wirtmoleküls dünner dargestellt und die endohedralem Komplexe **24** im Kalottenmodell; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

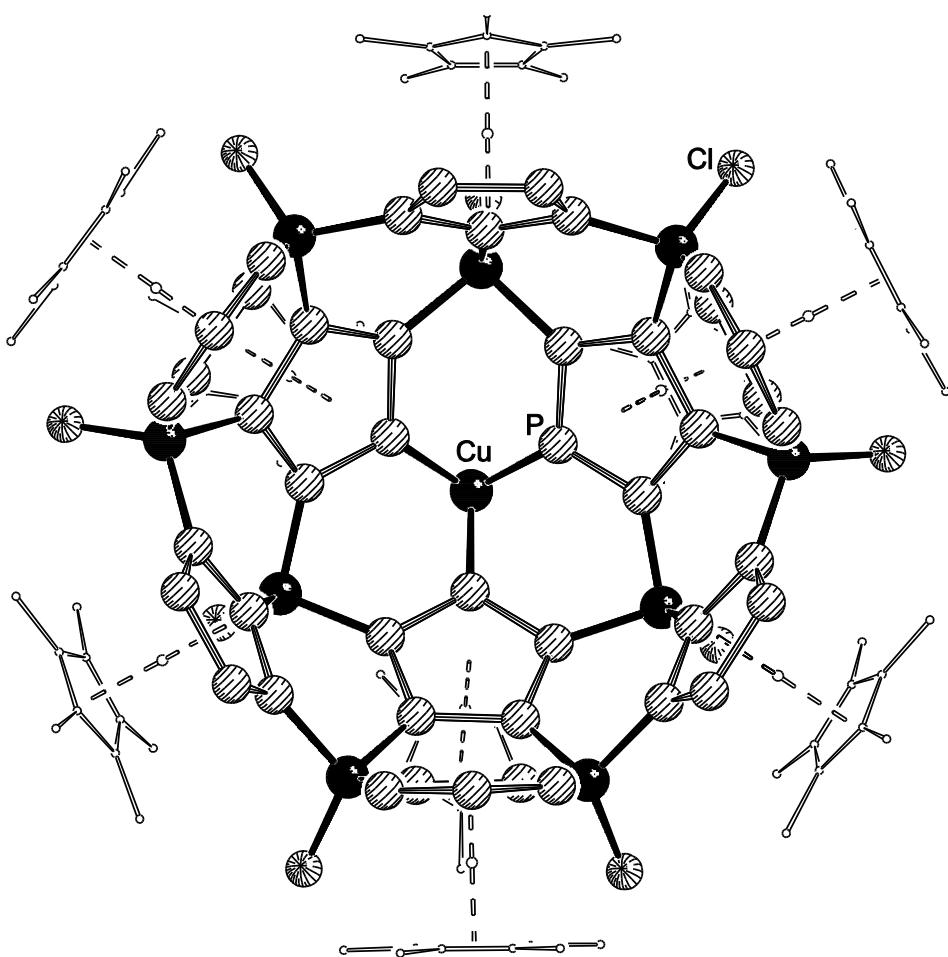


Abbildung 41: Ansicht einer Halbschale der Verbindung **107** im Festkörper (ohne Gastmolekül) mit Blickrichtung entlang der dreizähligen Achse. Zur besseren Übersicht sind die $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ -Fragmente dünner dargestellt und die H-Atome nicht abgebildet.

Zur genaueren Untersuchung der Wechselwirkungen in **107** wurden von Dr. Marek Sierka DFT-Rechnungen mit Dispersionskorrektur (DFT+D) durchgeführt. Die optimierte Struktur zeigt nur minimale Abweichungen von der experimentell bestimmten Struktur im Kristall. Für die Betrachtung der Wechselwirkungen innerhalb von **107** wurden drei hypothetische Prozesse herangezogen: (I) Bildung des Gesamtkomplexes aus zwei Halbschalen, die je einen Gastkomplex **24** enthalten; (II) Bildung des Gesamtkomplexes aus dem gesamten Wirtkomplex (zwei verbundene leere Halbschalen) und dem gesamten Gastkomplex (zwei Komplexe **24**); (III) Bildung des gesamten Gastkomplexes aus zwei Komplexen **24**. Prozess (II) ist dabei nichts anderes als die Wirt-Gast-Wechselwirkung. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse für die zugehörigen Reaktionsenergien zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10: Ergebnisse der Rechnungen (DFT+D) für die Wechselwirkungsenergien in **107**. Die Energien sind in die reinen DFT-Beiträge (DFT/TZVP und DFT/SVP) und die Dispersionskorrektur (D) aufgeschlüsselt

Reaktion	DFT+D /(kJ·mol ⁻¹)	DFT/TZVP ^[a] /(kJ·mol ⁻¹)	DFT/SVP ^[a] /(kJ·mol ⁻¹)	D /(kJ·mol ⁻¹)
(I)	-268.0	192.9 (174.9)	203.8 (108.6)	-460.9
(II)	-453.8	248.8 (209.0)	256.9 (66.6)	-702.6
(III)	-36.7	35.9 (33.9)	36.9 (28.1)	-72.6
(I): [24@Halbschale] + [24@Halbschale] → [(24) ₂ @(Halbschale) ₂] (II): [Halbschale] ₂ + [24] ₂ → [(24) ₂ @(Halbschale) ₂] (III): 24 + 24 → [24]₂				

[a] Werte in Klammern ohne BSSE-Korrektur (vgl. Kapitel 4.1.4).

Die berechneten Werte zeigen, dass allein Dispersionskräfte für den Zusammenhalt der Kapsel verantwortlich sind. Die reinen DFT-Beiträge, die elektrostatische Gesichtspunkte, nicht jedoch Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen, wirken der Bildung des Aggregats entgegen. Die Zuverlässigkeit des DFT+D-Ansatzes wurde an Reaktion (III) mit Hilfe der MP2-Methode bestätigt (vgl. S. 140). Der Wert für Reaktion (I) kann als „intramolekulare Adhäsionsenergie“ zwischen den zwei gefüllten Halbschalen betrachtet werden. $-268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ scheinen viel zu sein, teilt man die Energie aber durch die Kontaktfläche von ca. 290 Å^2 ergibt sich ein Wert von etwa $-0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-2}$. Verglichen z. B. mit Graphit, für den $-3.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-2}$ berechnet wurden,^[103] ist die Wechselwirkung in **107** also eher schwach.

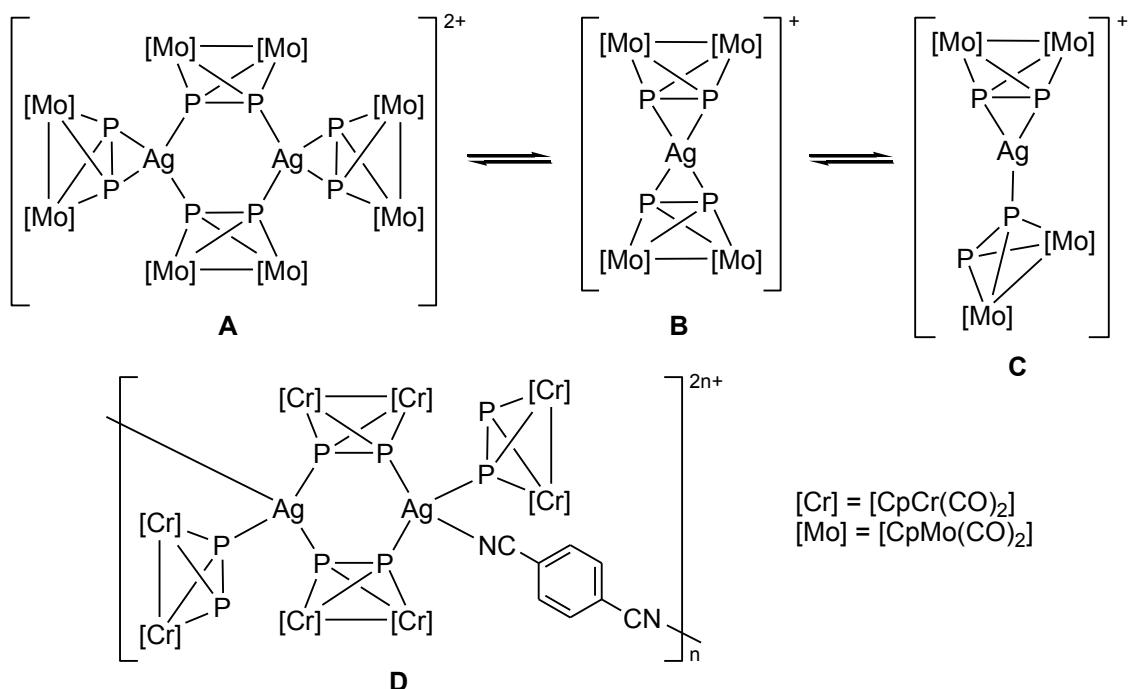
107 ist unlöslich in CH_2Cl_2 , Toluol und *n*-Alkanen. In CH_3CN löst sich die Verbindung unter Zerstörung der kapselartigen Struktur. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren in CD_3CN weisen nur Signale des freien Liganden auf. Im CSI-Massenspektrum einer frisch bereiteten CH_3CN -Lösung von **107** kann jedoch eine ganze Reihe von Degradations- und Reaggregationsprodukten beobachtet werden, wie z. B. das Ion $[(24)_4(\text{CuCl})_9\text{Cu}]^+$. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **107** im Festkörper wird eine Gruppe breiter sich überlagernder Signale im Bereich zwischen 40 ppm und 180 ppm detektiert. Eine Verunreinigung der Festkörper-NMR-Probe mit 2D-Polymer **106** kann wegen der überlappenden Signalbereiche und der großen Signalbreite hierbei nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Kapselförmige Aggregate wurden auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet. Die Mehrzahl dieser Systeme besteht aus Lewis-sauren Metallkomplexfragmenten oder Metallionen, die durch oligotopische organische Brückenliganden miteinander verbunden sind.^[104] Die Brückenliganden tragen dabei überwiegend N-, O- oder S-Donatoratome. Hervorzuheben sind auf diesem Gebiet die Arbeiten der Gruppen von Fujita und Stang.^[77b,f,105,106] Ebenso sind rein organische Kapseln bekannt, die entweder ein kovalent gebundenes Gerüst besitzen^[107] oder durch hydrophobe Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.^[108] Wichtige Vertreter letzterer Kategorie sind C-Alkyl-resorcin[4]aren-Kapseln und C-Alkyl-pyrogallo[4]aren-Kapseln.^[109,110] Auf der Seite der rein anorganischen Kapseln ist das große Gebiet der Polyoxometallate zu nennen.^[111,112] Ferner wurden Systeme beschrieben, in denen Polyoxometallat- und Zinn/Schwefel-Einheiten durch organische Brückenliganden verbunden sind.^[113] Metallorganische Kapseln wie **107** jedoch, bei denen die Cavitanden durch schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, waren bisher unbekannt.

3.3.4 P_n-Ligandkomplexe als Präkursoren für kupferhaltige metallorganisch-organische Hybridpolymere

Die bisherigen Untersuchungen haben zweifelsohne gezeigt, dass sich P_n-Ligandkomplexe als Bausteine für die supramolekulare Selbstanordnung mit Lewis-sauren kupferhaltigen Spezies eignen. Es ist zudem bekannt, dass Verbindungen wie [Ag₂{Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}₄][A]₂ (**33g**) in Lösung Monomer-Dimer-Gleichgewichte zeigen (A bis C, Schema 5).^[32] Die mit DFT-Methoden berechneten Strukturen der monokationischen Spezies **B** und **C** belegen, dass dabei ein Wechsel des Koordinationsmodus der Mo₂P₂-Komplexe **10** von η^2 nach η^1 erfolgen kann. Ein derartiger dynamischer Vorgang im System Ag[A]/[Cp₂Cr₂(CO)₄P₂] wurde in der Diplomarbeit des Autors genutzt, um einen ditopischen Cyano-Brückenliganden an der temporär frei werdenden Koordinationsstelle am Silber einzuführen und so ein eindimensionales metallorganisch-organisches Hybridpolymer aufzubauen (**D**, Schema 5).^[69b] Die Übertragung dieser Synthesestrategie auf andere Dicyano-Brückenliganden erwies sich jedoch als problematisch, da entweder keine Einkristalle der Produkte erhalten werden konnten oder die Kristalle nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

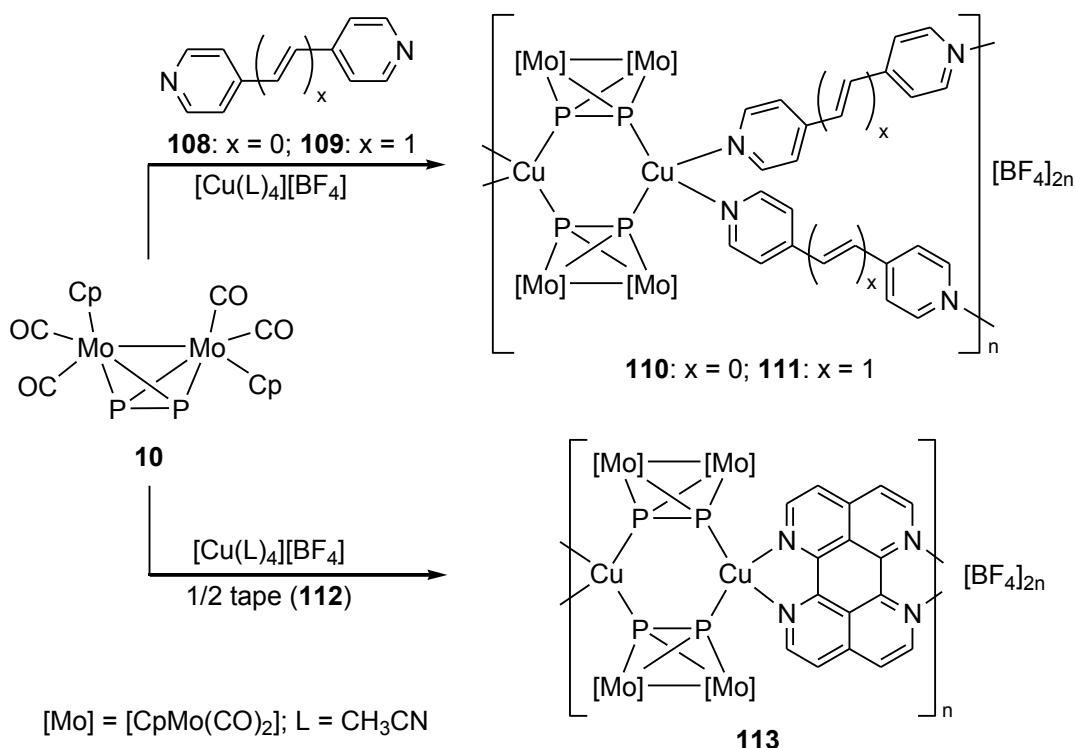
Ergebnisse und Diskussion



Schema 5: Dynamische Prozesse von $\text{Ag}^+/\text{M}_2\text{P}_2$ -Systemen in Lösung und darauf basierendes metallorganisch-organisches Hybridpolymer.

Da für die Systeme $\text{Cu}^+/\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2$ (vgl. S. 52 ff.) eine vergleichbare Dynamik in Lösung zu erwarten ist wie für die entsprechenden Silberverbindungen, wurden Mischungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**10**) als alternative Ausgangspunkte für die Darstellung von Hybridpolymeren gewählt. Außerdem wurden anstatt der Cyano-Brückenliganden di- und tetratopische Pyridin-Brückenliganden eingesetzt. Diese stärkeren Donatorliganden haben sich bereits in anderen Bereichen der supramolekularen Chemie als Brückenliganden bewährt.^[114] Setzt man die Mischungen aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ und **10** mit 4,4'-Bipyridin **108** (bipy) bzw. *trans*-1,2-D(pyridin-4-yl)ethen **109** (bipye) im Verhältnis 1:1:1 um, lassen sich nach Aufarbeitung die neuen Verbindungen **110** bzw. **111** isolieren (Schema 6). Mit **110** und **111** wird erstmals die Ausbildung 2D-polymerer metallorganisch-organischer Hybridverbindungen beobachtet, die P_n -Ligandkomplexe enthalten. Die 2D-Anordnungen werden auch bei anderen Eduktstöchiometrien gefunden, was vermutlich in alternativen Reaktionspfaden zu Nebenprodukten wie $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n\text{BF}_4^-$ begründet liegt. Bietet man dem $\text{Cu}[\text{BF}_4]/\text{Mo}_2\text{P}_2$ -System den doppelt-zweizähnigen 1,6,7,12-Tetraazaperylen-Liganden **112** (tape) an, so werden beide verfügbar.

baren Koordinationsstellen am Kupfer durch den chelatisierenden Liganden besetzt und es bildet sich das 1D-Koordinationspolymer **113** (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Verbindungen **110**, **111** und **113**.

In den Abbildungen 42 bis 44 ist die Struktur der Wiederholeinheiten von **110**, **111** und **113** im Festkörper sowie der polymere Aufbau der Verbindungen dargestellt. Tabelle 11 gibt eine vergleichende Übersicht über ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten. Die P–P-, Cu–P- und Cu–N-Bindungslängen befinden sich zwar in ähnlichen Bereichen, die Winkel N–Cu–N zwischen den organischen Brückenliganden unterscheiden sich aber deutlich. In **113** wird, verursacht durch die vorgegebene Geometrie des tape-Chelatliganden, der kleinste N–Cu–N-Winkel gefunden ($82.23(9)^\circ$). Im Polymer **110** mit dem 4,4'-bipy-Liganden ist der mittlere Winkel mit $100.9(3)^\circ$ um fast 19° größer; in der bipy-Verbindung **111** liegt er mit $110.0(2)^\circ$ nochmals merklich höher. Das führt dazu, dass die Maschen im 2D-polymeren Netz von **111** eine etwas ausgeprägtere Rautenform besitzen als in **110**. Die Hohlräume sind im Kristall jeweils mit teils fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen und Anionen besetzt. Ihre maximalen Durchmesser, berechnet aus

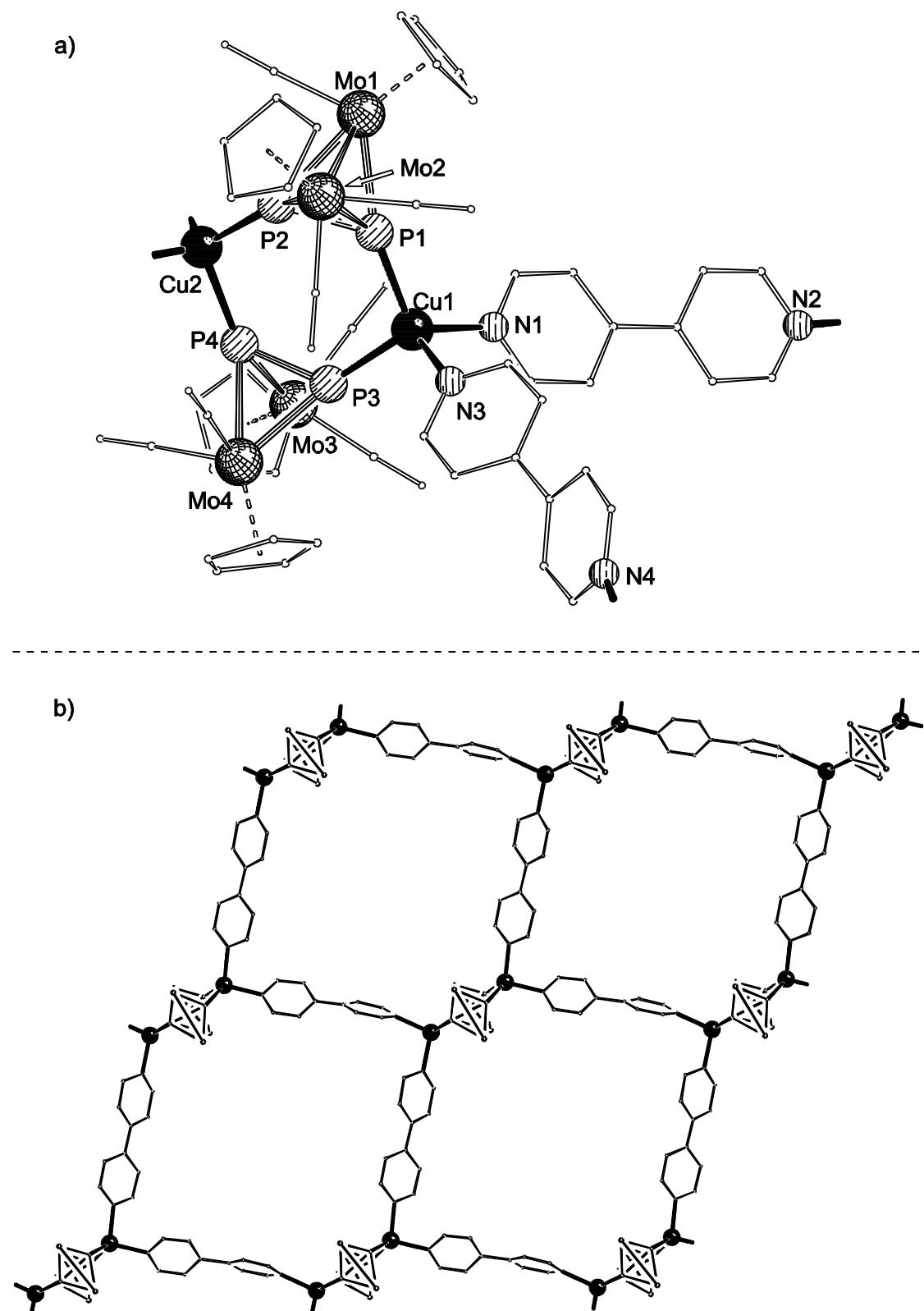


Abbildung 42: a) Struktur der dicationischen Wiedeholeinheit von **110** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden **108** dünner; ohne H-Atome). b) Ausschnitt aus dem 2D-Netzwerk von **110** (ohne Cp-, CO-Liganden und H-Atome).

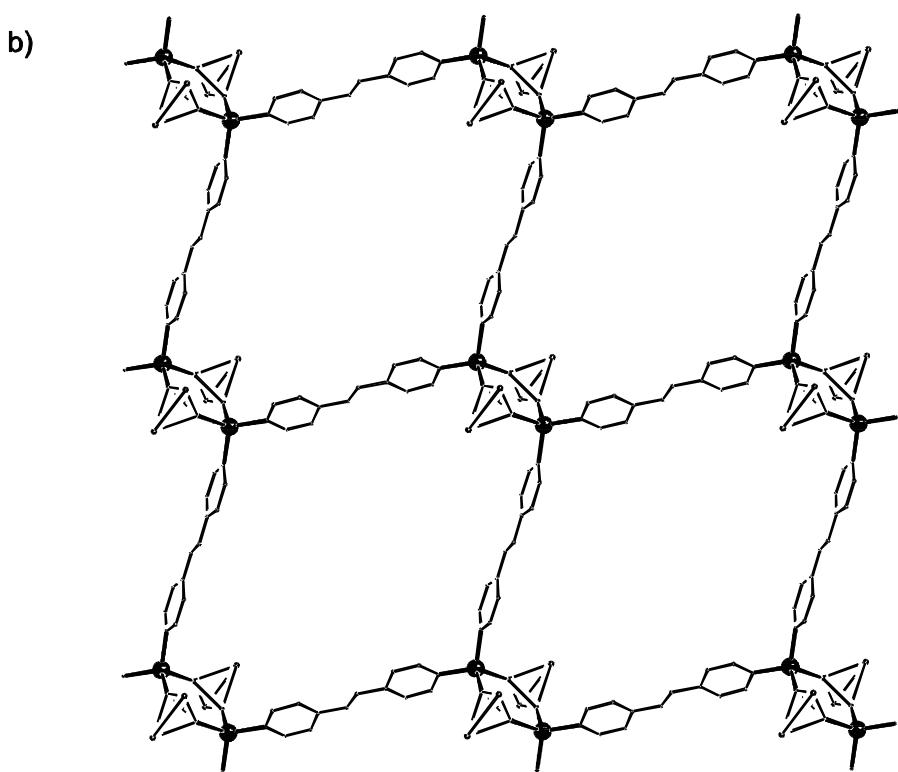
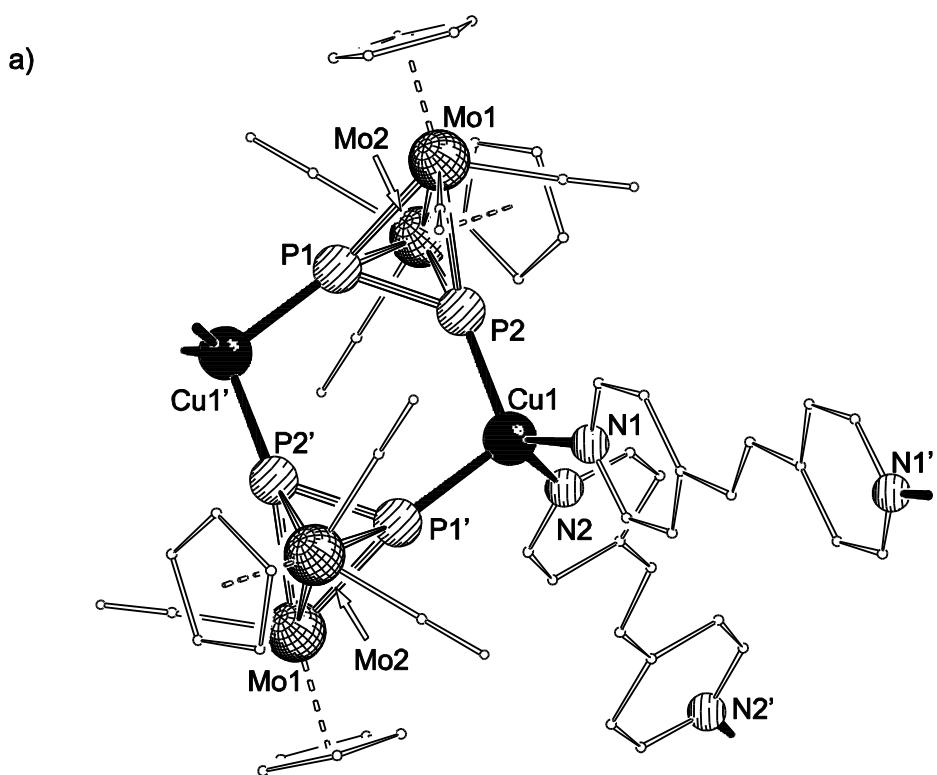


Abbildung 43: a) Struktur der dicationischen Wiedeholcunit von **111** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden **109** dünner; ohne H-Atome). b) Ausschnitt aus dem 2D-Netzwerk von **111** (ohne Cp-, CO-Liganden und H-Atome).

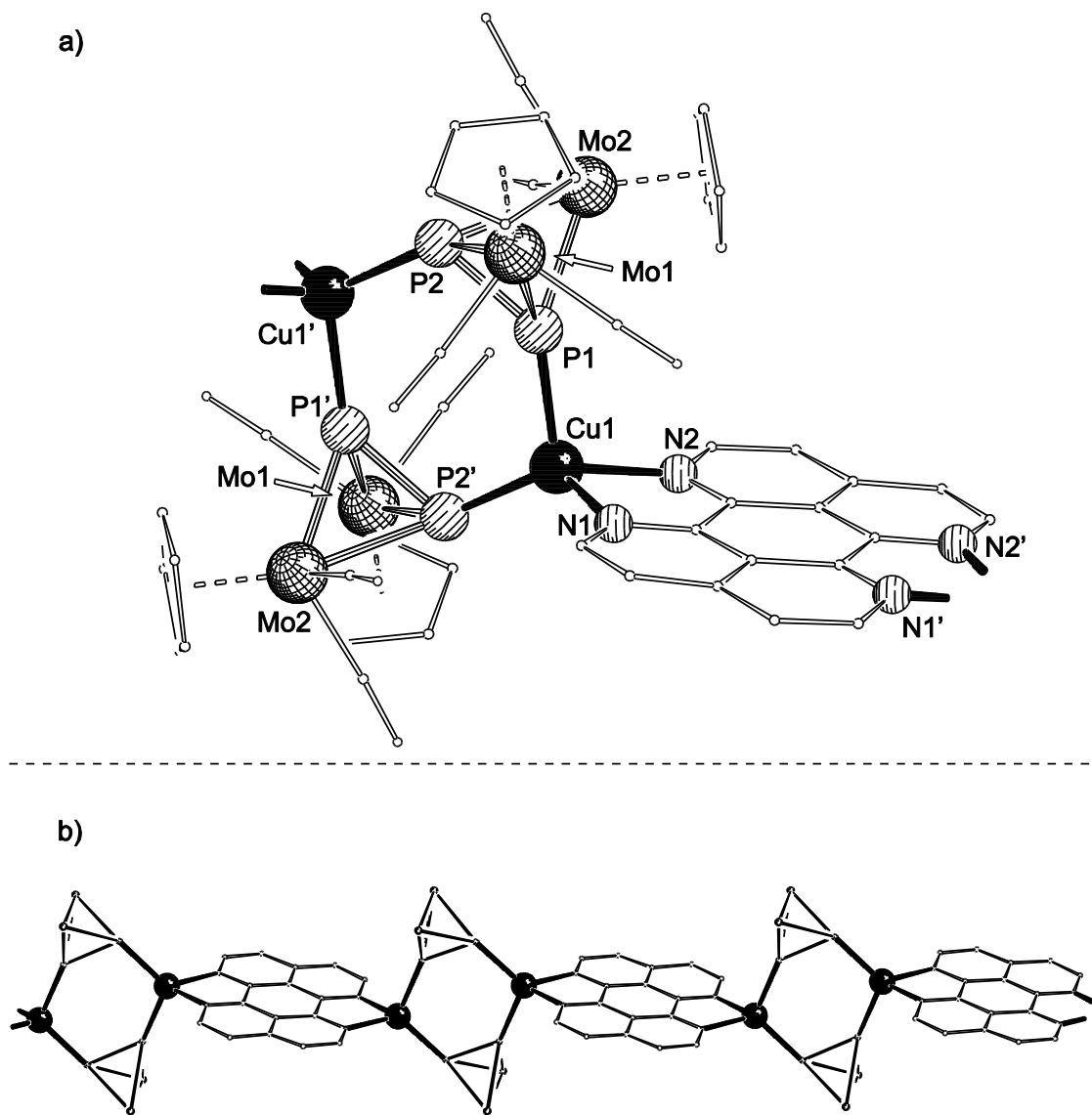


Abbildung 44: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **113** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden **112** dünner; ohne H-Atome). b) Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur von **113** (ohne Cp-, CO-Liganden und H-Atome).

den jeweils größten Abständen zwischen Cu^+ -Ionen minus zweimal dem Ionenradius von Cu^+ mit Koordinationszahl 4 (0.74 Å),^[1] betragen 1.87 nm für **110** und 2.20 nm für **111**.

Die Verbindungen **110**, **111** und **113** lösen sich nur mäßig in CH_3CN , wobei die polymere Struktur aufgebrochen wird. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_3CN bei RT zeigen charakteristische Signale der Cp- und CO-Liganden und der organischen Brückenliganden. Aufgrund der geringen Löslichkeit werden jedoch z. T. nicht alle erwarteten

Ergebnisse und Diskussion

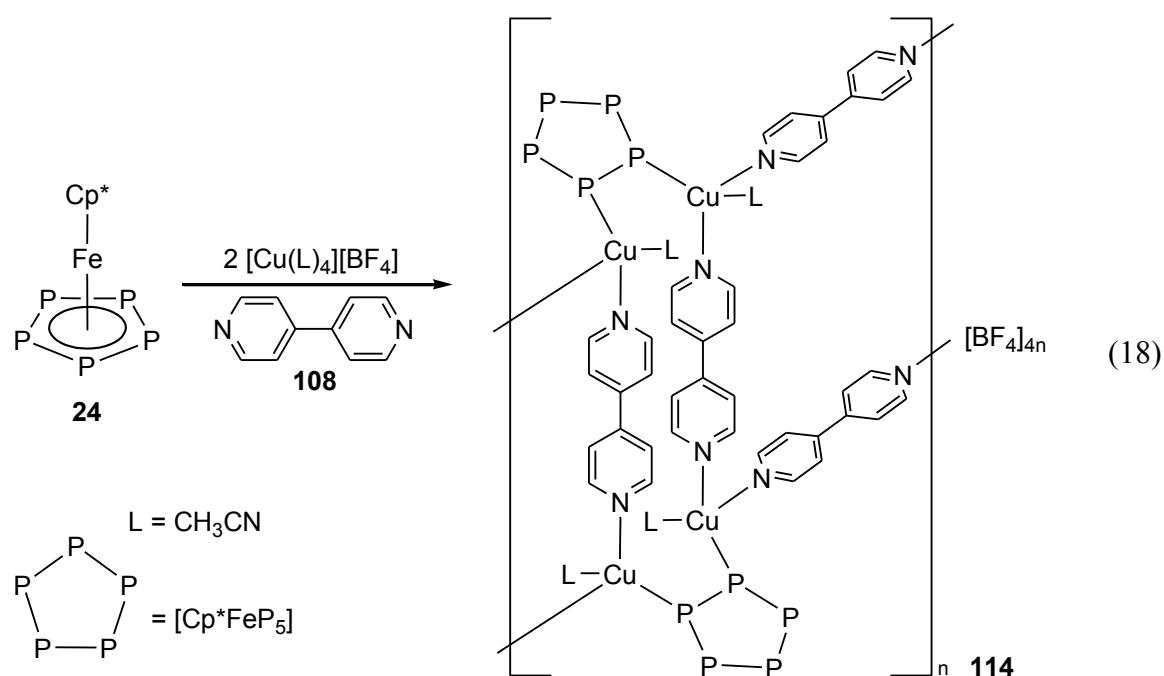
Signale beobachtet. Die $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren in CD_3CN lassen Signale der Tetrafluoroboratanionen erkennen. Die Signale in den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren in CD_3CN bei RT sind im Vergleich mit den freien Liganden (-43.2 ppm) schwach bis deutlich hochfeldverschoben (vgl. Tabelle 11) Im ESI-Massenspektrum von **110** und **113** treten im Kationenmodus u. a. Peaks der Ionen $[\text{Cu}(\mathbf{10})]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{10})_2]^+$ auf. Im Anionenmodus wird der Peak des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions detektiert.

Tabelle 11: Vergleich struktureller und spektroskopischer Daten der Verbindungen $[\text{Cu}_2(\mathbf{10})_2(\text{L})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ ($\text{L} = \text{bipy, bipye, tape}$) und **99**.

	110 $\text{L} = \text{bipy}$	111 $\text{L} = \text{bipy}$	113 $\text{L} = \text{tape}$	99
$d(\text{P}_A, \text{P}_B)/\text{\AA}$	2.089(2)	2.083(2)	2.092(1)	2.094(2)
$d(\text{P}_C, \text{P}_D)/\text{\AA}$	2.081(3)	2.083(2)	2.092(1)	2.094(2)
$d(\text{Cu}_A, \text{P}_A)/\text{\AA}$	2.257(2)	2.298(2)	2.272(1)	2.260(2)
$d(\text{Cu}_A, \text{P}_C)/\text{\AA}$	2.262(2)	2.251(1)	2.236(1)	2.285(2)
$d(\text{Cu}_B, \text{P}_B)/\text{\AA}$	2.258(2)	2.251(1)	2.236(1)	2.285(2)
$d(\text{Cu}_B, \text{P}_D)/\text{\AA}$	2.287(2)	2.298(2)	2.272(1)	2.260(2)
$d(\text{Cu}_A, \text{N}_A)/\text{\AA}$	2.041(5)	2.007(5)	2.047(2)	—
$d(\text{Cu}_A, \text{N}_B)/\text{\AA}$	2.046(6)	2.036(4)	2.085(2)	—
$d(\text{Cu}_B, \text{N}_C)/\text{\AA}$	2.049(6)	2.036(4)	2.085(2)	—
$d(\text{Cu}_B, \text{N}_D)/\text{\AA}$	2.045(6)	2.007(5)	2.047(2)	—
$\alpha(\text{P}_A, \text{Cu}_A, \text{P}_C)/^\circ$	108.55(7)	108.63(6)	111.40(3)	109.31(7)
$\alpha(\text{P}_B, \text{Cu}_B, \text{P}_D)/^\circ$	108.59(8)	108.63(6)	111.40(3)	—
$\alpha(\text{N}_A, \text{Cu}_A, \text{N}_B)/^\circ$	98.5(2)	110.0(2)	82.23(9)	—
$\alpha(\text{N}_C, \text{Cu}_B, \text{N}_D)/^\circ$	103.2(3)	110.0(2)	82.23(9)	—
$\text{M}_2\text{P}_4\text{-Faltung } \theta/^\circ$	5.40(5)	3.83(5)	8.01(3)	10.80(5)
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}/\text{ppm}^{\text{[a]}}$	-51.7	-43.5	-49.8	-49.1

[a] CD_3CN , RT.

Ein metallorganisch-organisches Hybridpolymer mit einem Bipyridin-Brückenliganden lässt sich ebenso verwirklichen, wenn statt des Mo_2P_2 -Komplexes das Pentaphosphaferrocen **24**^[25] eingesetzt wird. Setzt man eine Mischung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{[BF}_4]$ und **24** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ mit dem 4,4'-Bipyridin **108** um und lässt *n*-Pentandämpfe in die filtrierte Reaktionslösung diffundieren, bilden sich Kristalle der Verbindung **114**, deren Beschaffenheit eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erlaubt (Gleichung 18).



114 ist im Festkörper aus eisenbahnschienenartigen polymeren 1D-Strängen aufgebaut (Abbildung 45). Es treten zwei symmetrisch unabhängige tetrakationische Wiederholeinheiten **114'** und **114''** auf, die sich in ihren metrischen Daten sehr ähneln (Tabelle 12). Jede Wiederholeinheit besteht aus vier Cu^+ -Ionen, die paarweise von einer Pentaphosphapherroceneinheit **24** mit 1,2-Koordination verbrückt werden. Die Cu–P-Bindungen (vgl. Tabelle 12) sind dabei verglichen mit denen von Verbindung **104** ($2.256(2)$ Å bis $2.337(2)$ Å; S. 67) recht kurz. Die P–P-Bindungen ($\bar{d}(\text{P,P}) = 2.112(1)$ Å) sind im Mittel nur unwesentlich kürzer als im freien Liganden ($\bar{d}(\text{P,P}) = 2.120(2)$ Å).^[62] Gemeinsam mit zwei bipy-Brückenliganden **108** formen je zwei der homodimetallischen Baueinheiten Metallaparacyclophan-Anordnungen, die über zwei weitere Liganden **108** zu 1D-Koordinationspolymeren verknüpft sind. Die vierte Koordinationsstelle am verzerrt tetraedrisch umgebenen Cu^+ wird jeweils von einem CH_3CN -Lösungsmittelmolekül besetzt. Insgesamt kann die Anordnung auch als Pentaphosphapherrocen-verknüpfte Reihe von $[\text{Cu}_4(\text{108})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{4+}$ -Quadranten (maximaler Durchmesser: 1.43 nm; berechnet wie auf S. 85 angegeben) betrachtet werden. Die Abstände zwischen den Cu^+ -Ionen ($4.624(1)$ Å, $4.604(1)$ Å) sind zu groß für eine intermetallische Wechselwirkung. In Folge lassen die weit voneinander entfernten bipy-Brückenliganden keine paarweise Parallelanordnung ihrer Sechsringe erkennen – es liegt also keine π - π -Stapelung vor.

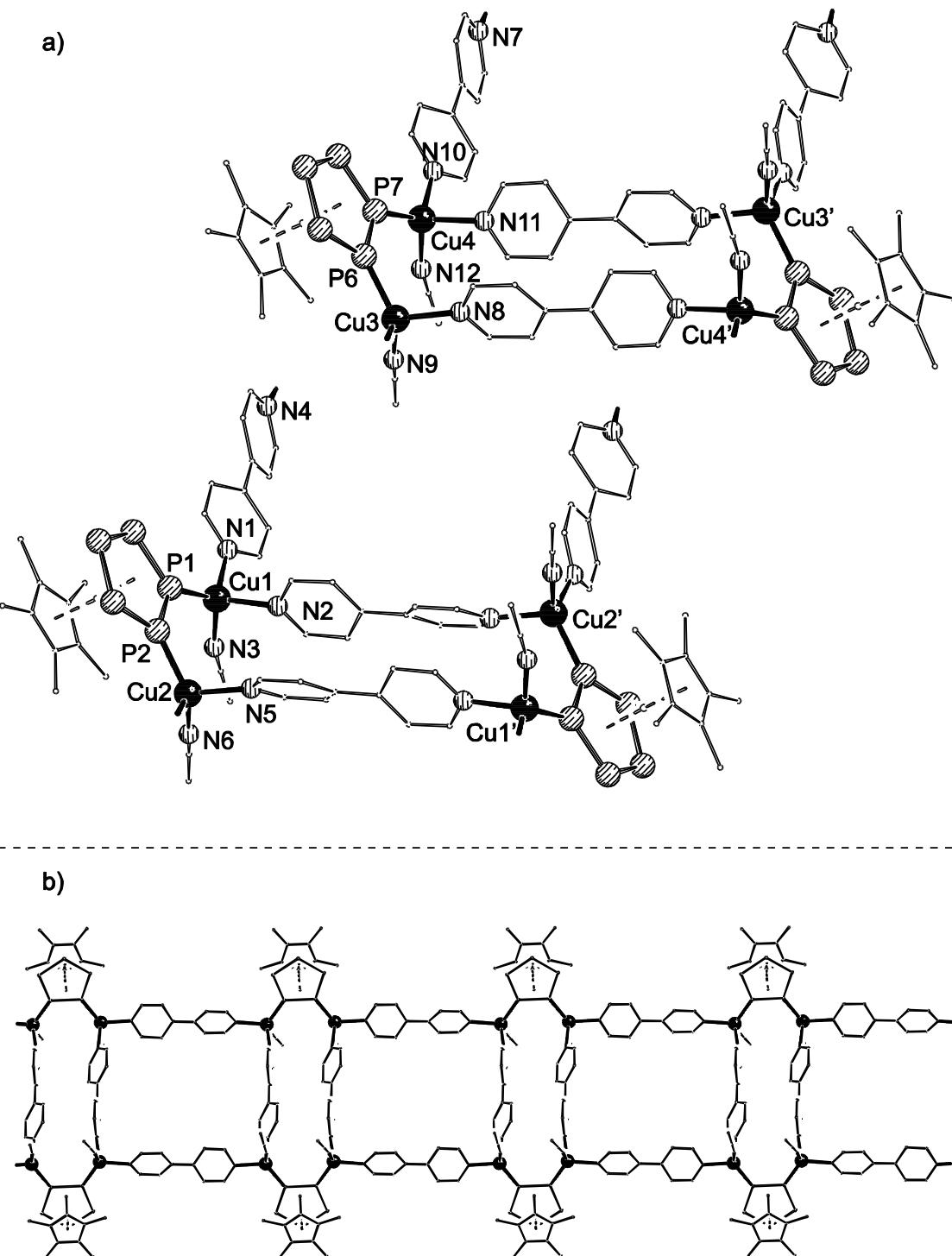


Abbildung 45: a) Struktur der tetrakationischen Wiederholeinheiten von **114** im Festkörper. Zur besseren Übersicht sind die Fragment $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ sowie Teile der Liganden **108** und der CH_3CN -Moleküle dünner dargestellt; H-Atome sind nicht abgebildet. b) Ausschnitt aus der 1D-polymeren Struktur von **114** (ohne H-Atome).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der symmetrisch unabhängigen kationischen Wiederholeinheiten **114'** und **114''** von Verbindung **114** im Kristall.

	114'		114''
P–P _{max}	2.108(1)	P–P _{max}	2.107(1)
P–P _{min}	2.119(1)	P–P _{min}	2.120(1)
Cu1–P1	2.185(1)	Cu3–P6	2.194(1)
Cu2–P2	2.191(1)	Cu4–P7	2.178(1)
Cu1–N1	2.060(3)	Cu3–N7	2.066(3)
Cu1–N2	2.075(3)	Cu3–N8	2.063(3)
Cu1–N3	2.013(3)	Cu3–N9	2.003(3)
Cu2–N4	2.066(3)	Cu4–N10	2.073(3)
Cu2–N5	2.067(2)	Cu4–N11	2.075(3)
Cu2–N6	2.012(3)	Cu4–N12	2.011(3)
Cu1–P1–P2	124.77(4)	Cu3–P6–P7	124.71(4)
P1–P2–Cu2 $^\circ$	125.42(4)	P6–P7–Cu4 $^\circ$	124.82(4)

114 löst sich unter Depolymerisation in geringem Umfang in CH_3CN , ist in *n*-Alkanen und Toluol hingegen völlig unlöslich. Die ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_3CN bei RT weisen charakteristische Signale für die Cp*- und bipy-Liganden auf. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt unter gleichen Bedingungen ein Signal für die Tetrafluoroboratanionen erkennen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei RT wird ein Singulett bei 150.5 ppm beobachtet, das im Vergleich zum freien Liganden (151.7 ppm in CD_3CN bei RT) nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung zeigt. Im ESI-Massenspektrum einer CH_3CN -Lösung von **114** werden im Kationenmodus Peaks für die Ionen $[\text{Cu}(\mathbf{24})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{24})(\text{bipy})]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{24})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ detektiert.

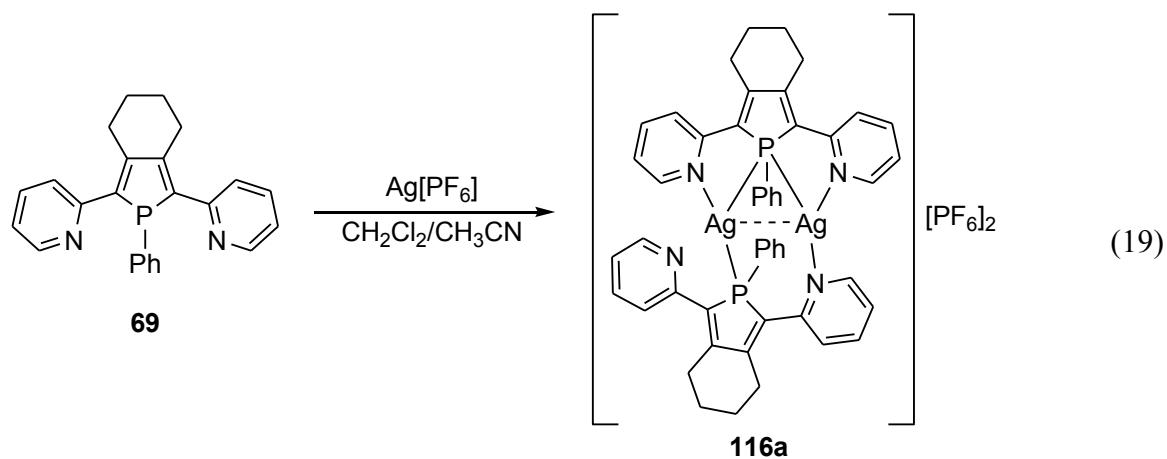
3.4 Mehrkernige Metall(I)-komplexe mit Phosphanliganden

3.4.1 Silberkomplexe mit Phospholliganden

In der Gruppe um Réau in Rennes (Frankreich) wurde Pionierarbeit auf dem Gebiet verbrückender Phosphanliganden geleistet. Innerhalb des letzten Jahrzehnts gelang dort nicht nur die Synthese phospholverbrückter Palladium- und Platinkomplexe, sondern auch die Darstellung einer interessanten Serie von Cu^1 -Komplexen, in denen der Phospholligand

69^[74] einen verbrückenden Koordinationsmodus einnimmt (vgl. Einleitung S. 11 ff.). Anknüpfend an diese Arbeiten sollte im Rahmen eines gemeinsamen PROCOPE-Projekts die Chemie des Liganden **69** auch auf die anderen Münzmetallionen Ag^I und Au^I ausgeweitet werden. Erste Voruntersuchungen und Ergebnisse hierzu wurden bereits in der Diplomarbeit des Autors vorgestellt.^[69b] Durch die in den folgenden beiden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen wurde eine umfangreiche und strukturell facettenreiche Klasse von Münzmetallkomplexen mit dem Phospholliganden **69** erschlossen. Die Ergebnisse erlauben nicht nur einen interessanten Vergleich mit teils isovalenzelektronischen Kupferverbindungen, sondern liefern auch grundlegende Erkenntnisse über die Bindungseigenschaften verbrückender Phosphanliganden.

Die Reaktion von Ag[A] (**49**) mit einem Äquivalent **69** ergibt den homodimetalischen Komplex [Ag₂(**69**)₂][A]₂ **115**, der extensiv charakterisiert wurde.^[69b] Vorläufige Röntgenstrukturuntersuchungen von Kristallen, die während der Diplomarbeit in einer analogen Reaktion mit Ag[PF₆] erhalten wurden, lieferten Hinweise, dass sich auch mit [PF₆]⁻ als Gegenion ein dimetallischer Komplex **116a** bildet, der sich in einigen Punkten von **115** unterscheidet.^[69b] Eine gezielte Darstellung der Verbindung **116a** gelang zum damaligen Zeitpunkt nicht. Im Folgenden wird nun eine zuverlässige Synthese und die vollständige strukturelle und spektroskopische Charakterisierung von **116a** vorgestellt. Die Umsetzung von Ag[PF₆] mit einem Äquivalent **69** in CH₂Cl₂/CH₃CN im Verhältnis 9:1 führt bei Verwendung geeigneter Konzentrationen zur Bildung von **116a** in Form eines hellgelben Niederschlags (Gleichung 19).



Ergebnisse und Diskussion

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung lassen sich durch Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂/CH₃CN-Lösung von **116a** erhalten. **116a** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/a* des monoklinen Kristallsystems. Der dikationische Komplex in **116a** besteht aus zwei Ag⁺-Ionen, die von zwei Liganden **69** koordiniert werden (Abbildung 46). Einer der Liganden **69** zeigt einen verbrückenden μ -1 κ N:1,2 κ P:2 κ N-Koordinationsmodus (6e⁻-Donator), während der zweite Ligand einen chelatisierenden 1 κ N:2 κ P-Koordinationsmodus aufweist (4e⁻-Donator). Anders als in **115**, wo zusätzliche Toluol-Lösungsmittelmoleküle an die Silberionen koordinieren und eine gewinkelte Anordnung der Phospholliganden beobachtet wird, ist die Koordinationsumgebung der Silberionen in **116a** planar (maximale Abweichung: 0.14 Å). Die planare Anordnung in **116a** steht ferner im Kontrast zur Struktur der analogen Cu^I-Verbindung **71** (vgl. S. 12),^[72a,75] bei der die Cu⁺-Ionen durch zwei zusätzliche Acetonitrilliganden eine tetraedrische Umgebung besitzen und die Liganden **69** ebenfalls eine Abwinklung zeigen.

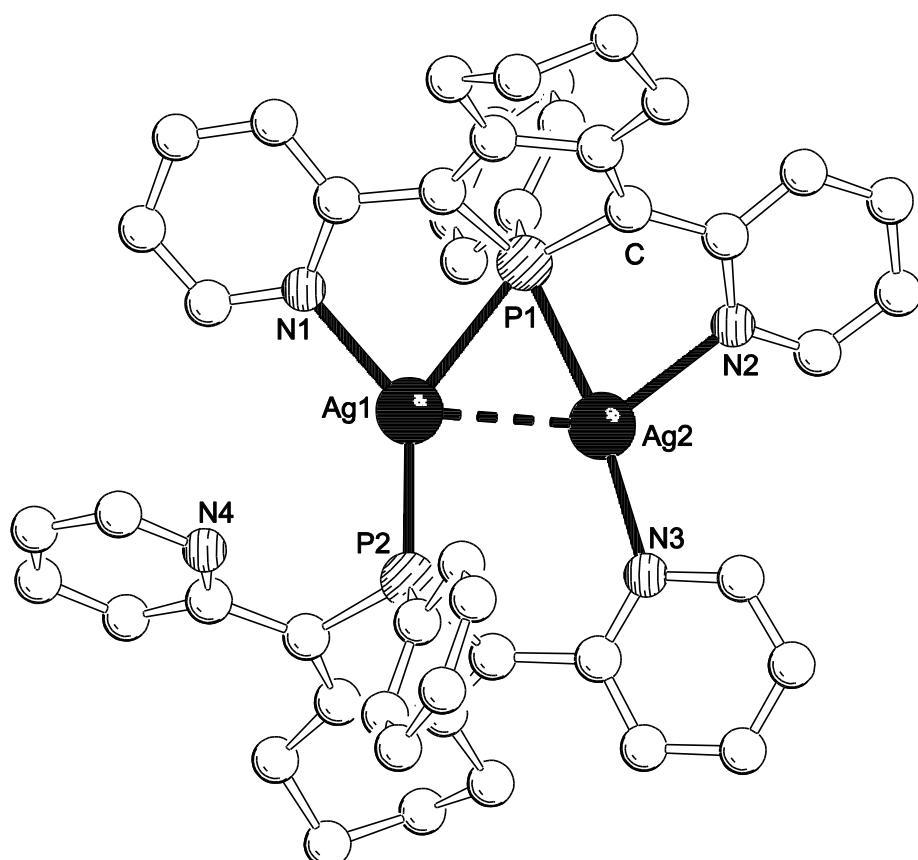


Abbildung 46: Struktur des Dikations von **116a** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

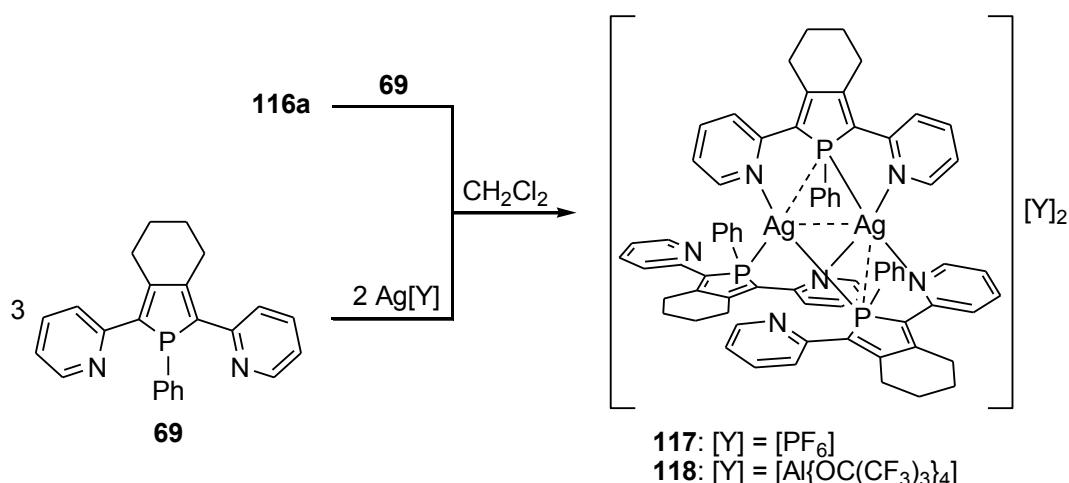
Die geringe Präferenz des Silbers für bestimmte Koordinationsgeometrien spiegelt sich in **116a** darin wider, dass ein Ag⁺-Ion (Ag1) eine verzerrt trigonal planare Umgebung aufweist, während die Umgebung des anderen (Ag2) eher als T-förmig zu beschreiben ist ($\angle(P1,Ag1,N3) = 164.78(1)$ °). Sowohl die Ag–P-Abstände ($\Delta d(Ag,P) = 0.148(1)$ Å) als auch die Ag–Ag–P-Winkel des verbrückenden Liganden in **116a** weisen klare Unterschiede auf, so dass der Koordinationsmodus als halbverbrückend zu bezeichnen ist. Dies ist vermutlich auf die vom chelatisierenden zweiten Liganden verursachte Asymmetrie zurückzuführen. Die zwei symmetrisch unabhängigen Komplexe in der Kristallstruktur von **115** (**115'**, **115''**) zeigen im Gegensatz annähernd symmetrisch verbrückende Liganden **69** ($\Delta d(Ag,P)_{\max} = 0.060(4)$ Å).^[69b] Der intermetallische Abstand in **116a** ist mit 2.704(1) Å relativ kurz (**115**: 2.819(2) Å, 2.807(2) Å)^[69b] und deutet auf eine gewisse stabilisierende Ag···Ag-Wechselwirkung hin. Für eine detaillierte Übersicht der metrischen Daten von **116a** und einen Vergleich mit verwandten Verbindungen sei auf Tabelle 13 (S. 101) verwiesen.

116a ist in CH₂Cl₂ mäßig löslich, in *n*-Pantan dagegen unlöslich. Sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindung in CD₂Cl₂ bei RT weisen mit einer Gruppe von Signalen für die Liganden **69** auf eine symmetrische Struktur in Lösung hin. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ bei RT zeigt ein breites Triplet bei einer chemischen Verschiebung von 13.9 ppm ($J_{Ag,P} = 218$ Hz) sowie ein Signal für die Hexafluorophosphatationen. Im Vergleich zum freien Liganden (11.7 ppm bei selben Bedingungen) ist das Signal des dikationischen Komplexes in **116a** leicht tieffeldverschoben. Im ESI-MS einer CH₂Cl₂-Lösung der Verbindung werden im Kationenmodus u. a. Peaks für die Spezies [Ag(**69**)₂]⁺ und [Ag(**69**)]⁺detektiert. Im Anionmodus wird der Peak des [PF₆]⁻-Anions gefunden.

Für den Kupferkomplex [Cu₂(**69**)₂][PF₆]₂ (**71**) ist bekannt, dass er in Reaktion mit einem weiteren Äquivalent **69** den Komplex **72** der Zusammensetzung [Cu₂(**69**)₃][PF₆]₂ bildet.^[72a,75] Die große Flexibilität des Silbers bezüglich seiner Koordinationsgeometrie lässt für analoge Umsetzungen der Verbindung **116a** auf ähnliche Resultate hoffen. Tatsächlich führt die Reaktion von **116a** mit einem weiteren Äquivalent **69** in CH₂Cl₂ zur Bildung der Verbindung **117** mit der Zusammensetzung [Ag₂(**69**)₃][PF₆]₂. Unter Verwendung einer 2:3 Stöchiometrie lässt sich **117** auch in einer direkten Synthese aus

Ergebnisse und Diskussion

den Edukten $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ und **69** herstellen (Schema 7). Kristalle der Verbindung, die für die Einkristallröntgenbeugung geeignet sind, lassen sich aus verschiedenen Lösungsmitteln erhalten. Die Lösungsmittelmoleküle werden dabei in die Kristallpackung mit eingebaut und beeinflussen die Struktur der Koordinationsverbindung (Abbildung 47): Mit THF (**117a**) wird eine andere Koordinationsform der Phospholliganden beobachtet als mit CH_2Cl_2 (**117b**). Auch die Natur des Gegenions besitzt einen Einfluss auf die Koordinationsmodi der Liganden **69**, was sich durch die Darstellung der Verbindung **118** mit dem Alkoxyaluminatanion demonstrieren lässt (Schema 7, Abbildung 47).



Schema 7: Synthese der Verbindungen **117** und **118**.

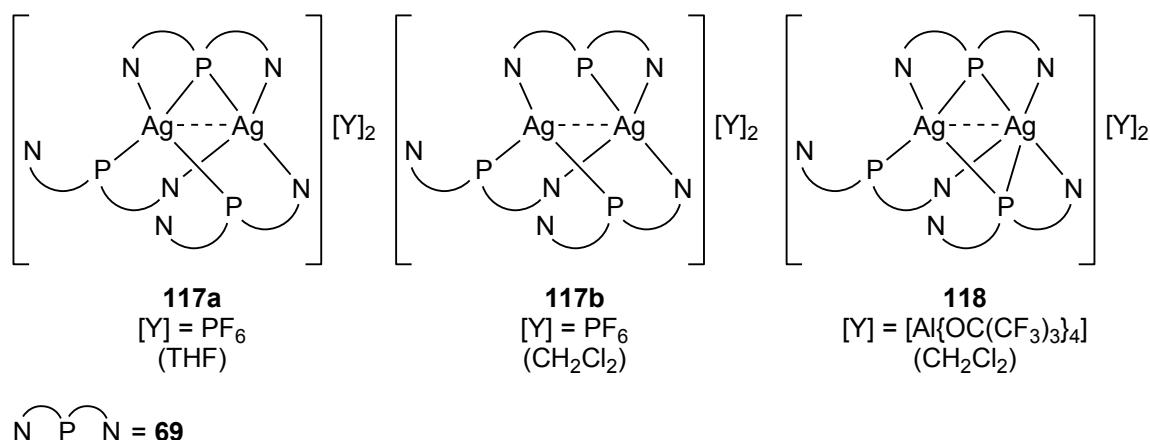


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Koordinationsmodi der Phospholliganden in den Verbindungen **117a**, **117b** und **118**.

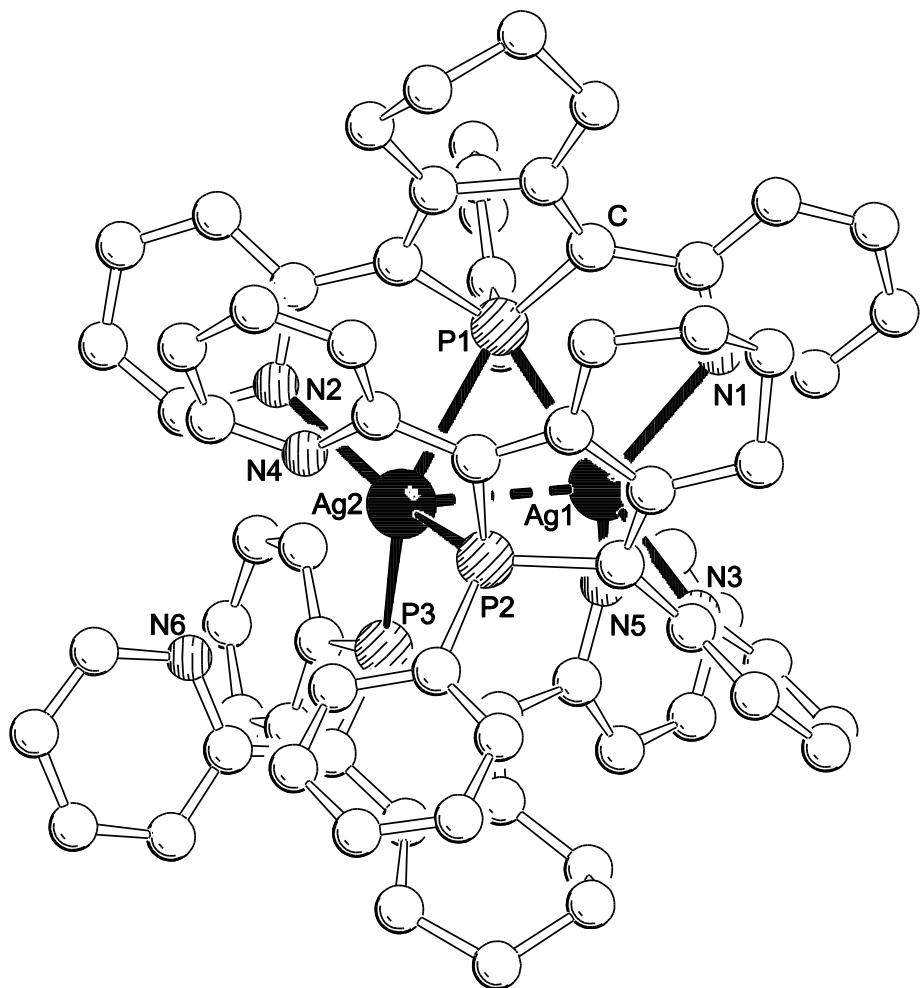


Abbildung 48: Struktur des Dikations von **117a** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

117a kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die Dikationen der Verbindung besitzen im Festkörper einen analogen Aufbau wie die der isovalenz-elektronischen Cu^I-Verbindung **72** (vgl. S. 13).^[72a,75] Zwei Ag⁺-Ionen tragen einen Liganden **69** mit $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus und zwei weitere mit chelatisierendem $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}$ -Koordinationsmodus (Abbildung 48). Die so gebildete homodimetallische Koordinationsverbindung weist einen intermetallischen Abstand auf (2.789(1) Å), der etwas länger ist als in der Ag₂(**69**)₂-Verbindung **116a** (2.704(1) Å). Die Silberionen besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung, einmal mit hohem P-Anteil (“P₃N”, Ag1) und einmal mit hohem N-Anteil (“PN₃”, Ag2). Wohl aufgrund dieser lokalen Asymmetrie zeigt das Phosphoratom P1 einen halbverbrückenden

Ergebnisse und Diskussion

Koordinationsmodus ($\Delta d(\text{Ag},\mu\text{P}) = 0.215(1) \text{ \AA}$; $\alpha(\mu\text{P},\text{Ag},\text{Ag}) = 54.50(2)^\circ, 62.04(3)^\circ$). Für eine detaillierte Übersicht der metrischen Daten von **117a** und einen Vergleich mit verwandten Verbindungen siehe Tabelle 13 (S. 101)!

117b kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei symmetrisch unabhängige dikationische Koordinationsverbindungen **117b'** und **117b''**. Beide besitzen eine $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_3$ -Zusammensetzung (Abbildung 49). Die intermetallischen Abstände (**117b'**: $2.830(1) \text{ \AA}$; **117b''**: $2.877(1) \text{ \AA}$) sind signifikant länger als in **117a** ($2.789(1) \text{ \AA}$). Erstaunlicherweise sind auch die minimalen $\Delta d(\text{Ag},\text{P})$ Werte äußerst groß ($0.552(2) \text{ \AA}$ und $0.590(4) \text{ \AA}$), so dass keines der Phosphoratome mehr als verbrückender Elektronendonator bezeichnet werden kann. Dieser Befund wird durch drei weitere Tatsachen gestützt. Erstens werden sehr unterschiedliche P–Ag–Ag-Winkel beobachtet (vgl. Tabelle 13, S. 101). Zweitens sind die Ag–P-Bindungslängen ($2.415(1) \text{ \AA}$, $2.468(1) \text{ \AA}$) ähnlich kurz wie für Liganden **69**, deren Phosphoratom als terminaler $2e^-$ -Donator fungiert. Drittens sind schließlich die Ag–P-Abstände zum jeweils zweiten Silberion zu lang für jegliche Ag–P-Wechselwirkung ($> 2.96 \text{ \AA}$). Insgesamt koordiniert ein Ligand **69** also als $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Donator, die beiden anderen binden als $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}$ -Donatoren. Detaillierte metrische Daten von **117b'** und **117b''** finden sich in Tabelle 13 (S. 101). Es ist bemerkenswert, dass allein durch unterschiedliche Lösungsmittelmoleküle in der Kristallpackung die Struktur der Verbindungen **117** derart tiefgreifend beeinflusst wird, dass es zu einem Übergang von einer verbrückenden Phospholkoordination (**117a**) zu einer nichtverbrückenden Koordination (**117b**) kommt. Interessant ist ferner der $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus in **117b**, der bislang nur bei Verbindung **115** beobachtet wurde.^[69b] **69** agiert zwar als N,P,N-Donator gegenüber zwei Metallionen, weist aber dennoch keine verbrückende P-Koordination auf.

117 ist gut löslich in CH_2Cl_2 und THF, jedoch unlöslich in *n*-Alkanen. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindung in CD_2Cl_2 bei RT lassen zwei Gruppen breiter Signale erkennen. Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **117** in CD_2Cl_2 bei RT wird eine breite Signalgruppe zwischen 4.4 ppm und 14.8 ppm detektiert. Das ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **117** zeigt im Kationenmodus den Molekülionenpeak und einen Peak für das Ion $[\text{Ag}(\mathbf{69})_2]^+$, im Anionenmodus den Peak für das $[\text{PF}_6]^-$ -Anion.

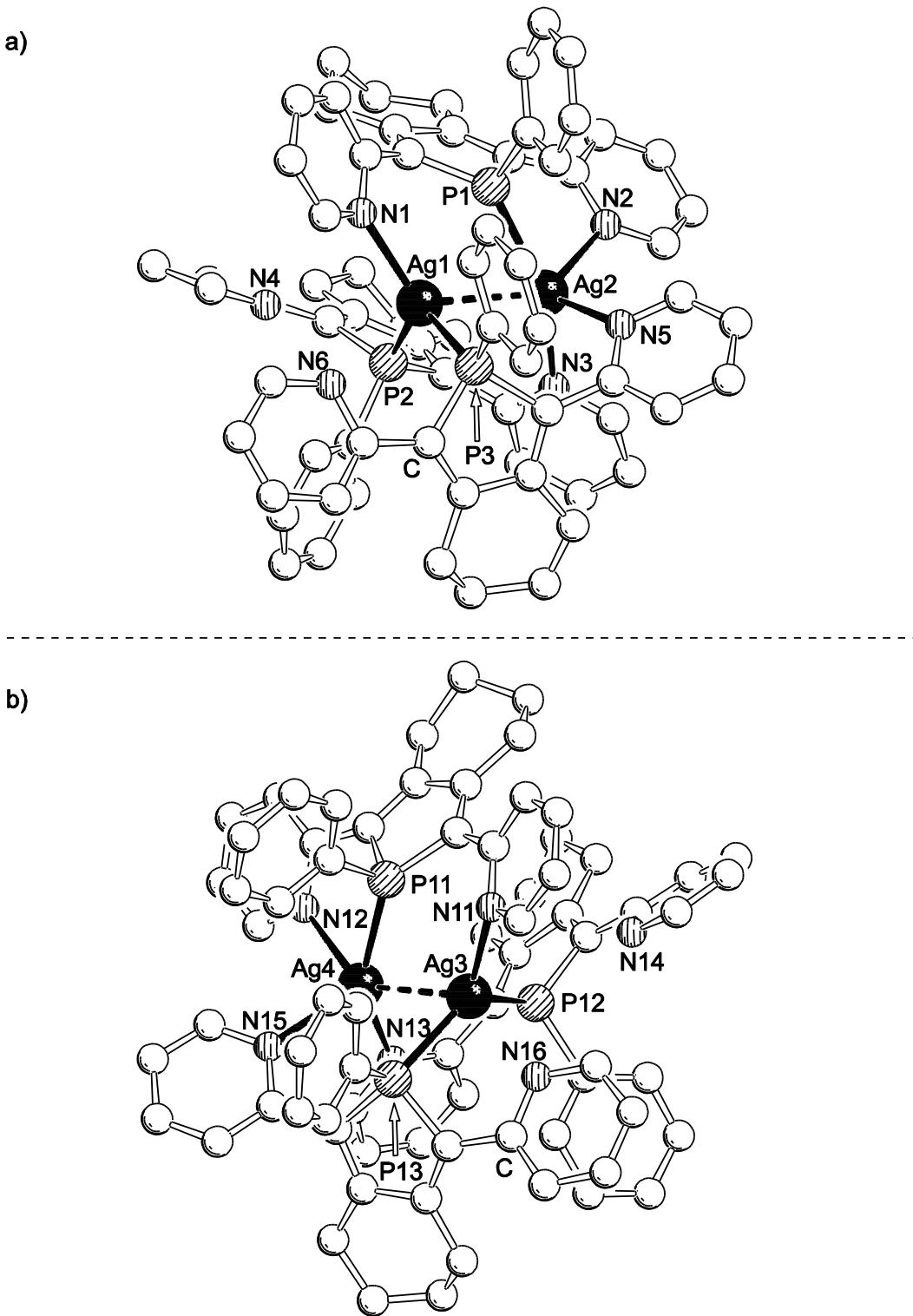


Abbildung 49: Strukturen der symmetrisch unabhängigen Dikationen von **117b** im Festkörper: a) Komplex **117b'**, b) Komplex **117b''**. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **118** mit dem Alumination $[A]^-$ kristallisiert wie die Verbindungen **117** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die dikationische Koordinationsverbindung von **118** zeigt einen ähnlichen Aufbau wie die $[PF_6]^-$ -Analoga aus zwei Ag^+ -Ionen und drei Liganden **69** (Abbildung 50). Die Koordinationsform der Phospholliganden ist jedoch eine andere als in **117**. Erstmalig finden sich zwei verbrückende Phospholliganden innerhalb eines Münzmetallkomplexes. Ein Ligand weist einen $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus auf, ein weiterer einen neuen $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}$ -Koordinationsmodus. Der dritte Ligand schließlich koordiniert als chelatisierender $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}$ -Donator.

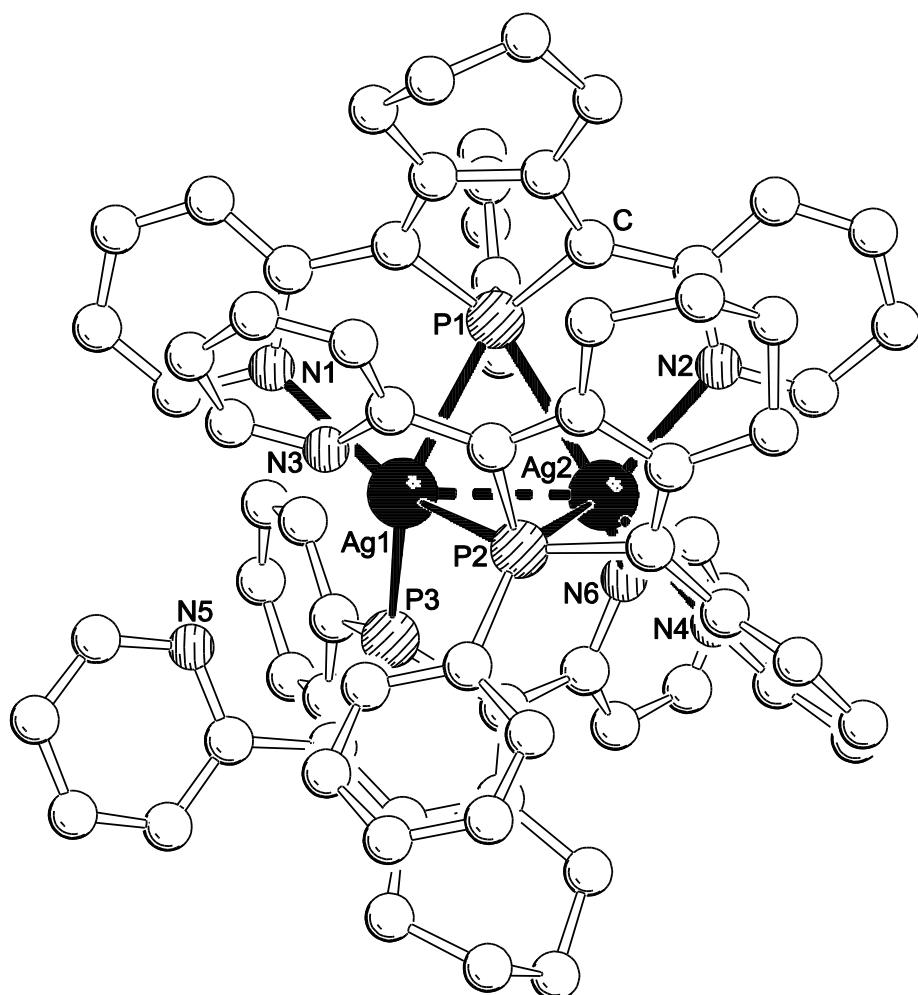


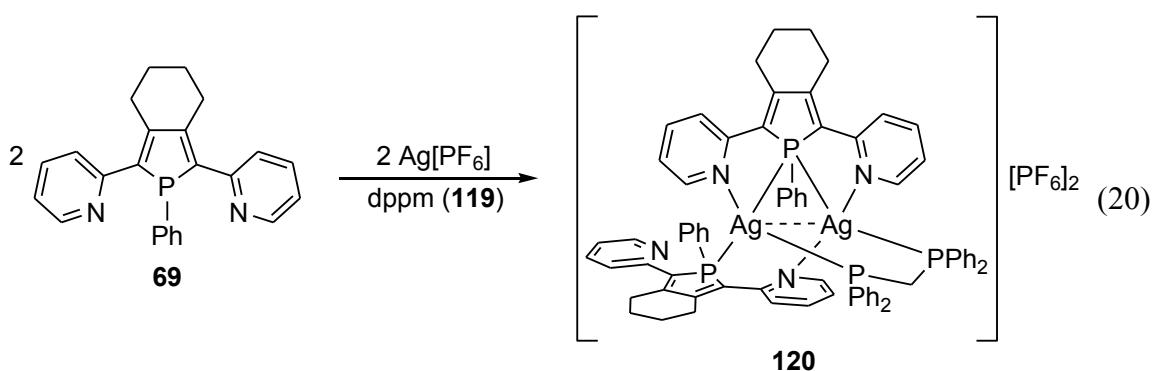
Abbildung 50: Struktur des Dikations von **118** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ag–P-Abstände sind beim $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}$ -Liganden etwas länger als beim $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Liganden (vgl. Tabelle 13, S. 101). Auch ist die P-Koordination weniger symmetrisch ($\Delta d(\mu\text{P}1,\text{Ag}) = 0.069(2)$ Å; $\Delta d(\mu\text{P}2,\text{Ag}) = 0.155(3)$ Å). Der Ag1–N3-Abstand ist mit 2.727(14) Å zu lang für eine signifikante Wechselwirkung (Summe der van-der-Waals-Radien: 2.74 Å). Erstaunlich ist die Tatsache, dass ein Ligand **69** einen verbrückenden P-Koordinationsmodus aufweisen kann, obwohl er nicht als N,P,N-Donator fungiert. Die Ag…Ag-Abstände folgen in der Serie der $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_3$ -Verbindungen einem logischen Trend. Die längsten Abstände werden für die Komplexe **117b** gefunden, die kein verbrückendes μP -Zentrum enthalten. Etwas kürzer ist der Abstand in der Verbindung **117a** mit einem verbrückenden Phospholliganden. Den kürzesten intermetallischen Abstand schließlich weist Komplex **118** auf, in dem erstmals zwei verbrückende Phospholliganden auftreten. Die metrischen Daten von **118** und verwandter Verbindungen sind in Tabelle 13 (S. 101) zusammengefasst.

118 löst sich gut in CH_2Cl_2 , ist aber unlöslich in Toluol und *n*-Alkanen. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindung in CD_2Cl_2 bei RT werden wie bei **117** zwei Gruppen breiter Signale detektiert. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT zeigt ein Singulett bei –75.6 ppm für das Aluminatanion. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei gleichen Bedingungen wird eine breite Signalgruppe zwischen 5.1 ppm und 15.2 ppm gefunden. Das ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **118** weist im Kationenmodus den Molekülionenpeak $[\text{Ag}_2(\mathbf{69})_3]^{2+}$ und Peaks für das Ion $[\text{Ag}(\mathbf{69})_2]^+$ und den protonierten Liganden auf. Im Anionenmodus findet man den Peak für das intakte Alkoxyaluminatanion.

Die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Liganden **69** bei geringer Variation der Umgebung, wie sie in den Verbindungen **117** und **118** beobachtet werden, lassen es interessant erscheinen, anstatt eines dritten Phospholliganden (P,N-Chelatligand) einen symmetrischer koordinierenden Liganden einzuführen. In einer Reaktion von zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ mit zwei Äquivalenten **69** und einem Äquivalent Bis(diphenylphosphino)methan **119** (dppm) in CH_2Cl_2 entsteht die neue ionische Koordinationsverbindung **120** (Gleichung 20). Kristalle von **120**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, lassen sich durch Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in die Reaktionslösung erhalten.



120 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}$ des tetragonalen Kristallsystems. Die Dikationen in **120** (Abbildung 51) bestehen aus zwei Ag^+ -Ionen, einem Phospholliganden **69** mit $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus, einem $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}$ -chelatisierendem Liganden **69** und einem dppm-Liganden mit $1\kappa\text{P1}:2\kappa\text{P2}$ -Koordinationsmodus. Die metrischen Daten von **120** sind in Tabelle 13 (S. 101) zusammengefasst. Der 6e^- -Donatorligand zeigt einen halbverbrückenden Koordinationsmodus mit einer verhältnismäßig langen zweiten $\text{Ag}-\text{P}$ -Bindung. Der Unterschied in den $\text{Ag}-\text{P}$ -Abständen ist trotz des symmetrischeren dritten Liganden in **120** ($\Delta d(\mu\text{P}, \text{Ag}) = 0.360(2)$ Å) größer als in **117a** ($\Delta d(\mu\text{P}, \text{Ag}) = 0.215(1)$ Å). Der intermetallische Abstand von $2.851(1)$ Å zählt zu den größten in der vorgestellten Reihe der homodimetallischen Silberkomplexe. Er ist vergleichbar mit denjenigen in **117b'** und **117b''** und vermutlich zu groß für eine symmetrisch verbrückende Koordination. Die Ursache dafür ist wohl der geometriebedingt große Abstand der beiden Phosphoratome im dppm-Liganden (3.055(3) Å).

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindung in CD_2Cl_2 bei RT werden eine Gruppe von Signalen für die Liganden **69** und charakteristische Signale für den dppm-Liganden detektiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT zeigt ein Signal des $[\text{PF}_6]^-$ -Anions bei -144.4 ppm, ein Multiplett zwischen 4.9 ppm und 8.5 ppm sowie ein Pseudoseptett (Triplet von Doublets von Doublets) bei 13.1 ppm mit einem Integralverhältnis von $1:1:1$ (Abbildung 52). Das Pseudoseptett lässt sich den beiden Phospholliganden zuordnen, die in Lösung äquivalent sind und mit den zwei Ag -Kernen mit $I = \frac{1}{2}$ ($^1J_{\text{Ag},\text{P}} \approx 130$ Hz) und den zwei Phosphorkernen des dppm-Liganden ($^2J_{\text{P},\text{P}} \approx 65$ Hz) koppeln. Das Multiplett stammt dementsprechend von den zwei dppm-P-Atomen. Beim komplexen Signal des dppm-Liganden wird deutlich, dass es sich um ein Spektrum höhe-

Ergebnisse und Diskussion

erer Ordnung handelt mit einer Feinstruktur, die von unterschiedlichen Kopplungskonstanten mit beiden NMR-aktiven Silberisotopen ^{107}Ag und ^{109}Ag verursacht wird. Die Isotope kommen in einer natürlichen Häufigkeit von 51.8 % und 48.2 % (beide mit $I = \frac{1}{2}$) vor^[115] und sollten im dimetallischen Komplex **120** entsprechend statistisch verteilt auftreten. Beim Signal des Phospholliganden ist diese Feinaufspaltung im Spektrum nur mehr andeutungsweise zu erkennen. Im ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **120** werden im Kationenmodus Peaks für die Spezies $[\text{Ag}_2(\mathbf{69})_2(\text{dppm})(\text{PF}_6)]^+$, $[\text{Ag}_2(\mathbf{69})(\text{dppm})(\text{PF}_6)]^+$ und $[\text{Ag}(\mathbf{69})_2]^+$ sowie der Molekülionenpeak für $[\text{Ag}_2(\mathbf{69})_2(\text{dppm})]^{2+}$ detektiert. Im Anionenmodus findet man den Peak für das Hexafluorophosphatanion.

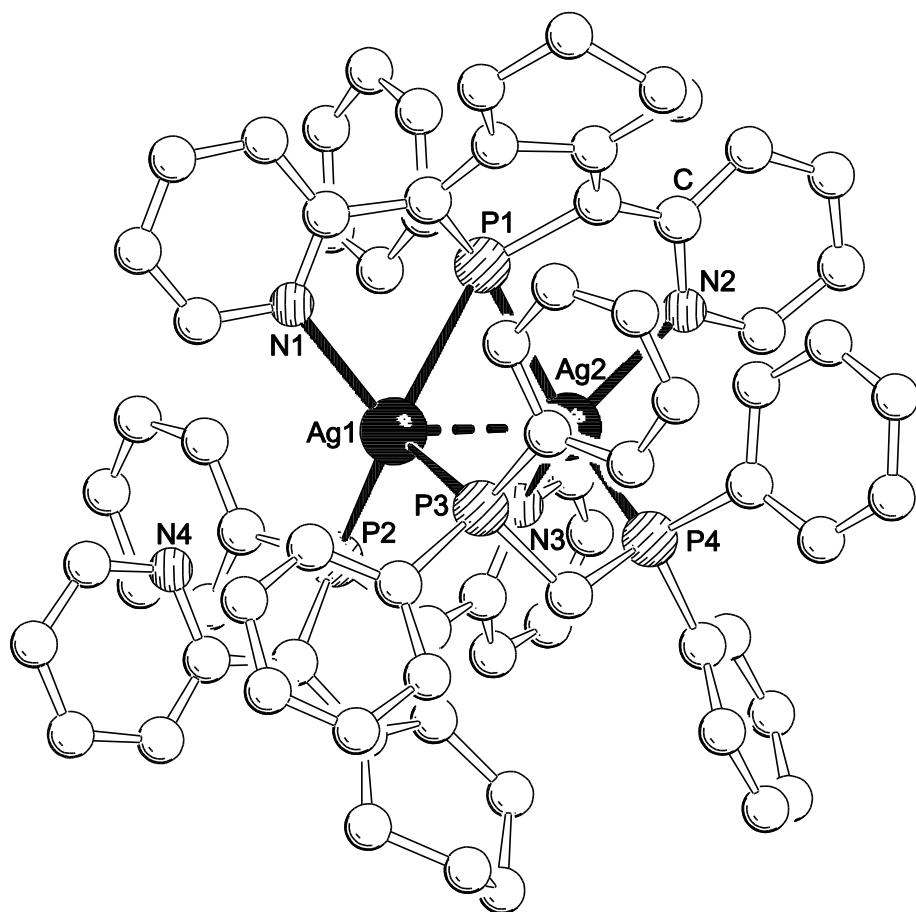


Abbildung 51: Struktur des Dikations von **120** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

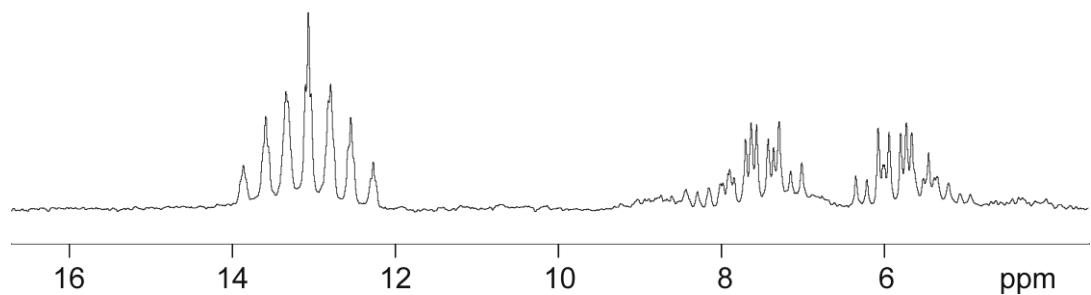


Abbildung 52: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **120** in CD_2Cl_2 bei RT.

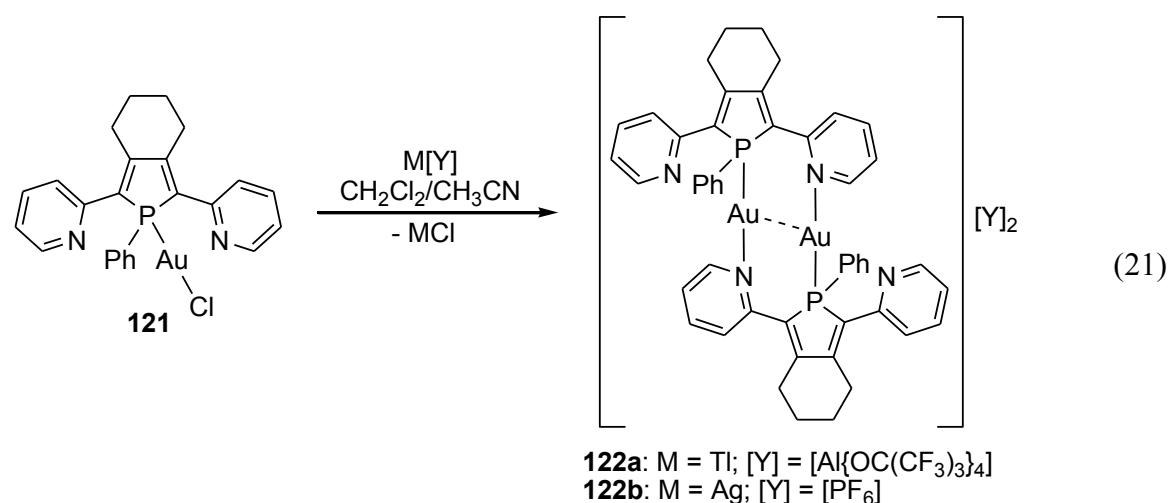
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der $[\text{M}_2(\mu\text{-}\mathbf{69})]$ -Einheiten der Verbindungen **71**, **72** ($\text{M} = \text{Cu}$)^[72a,75] und **115**,^[69b] **116a**, **117a**, **117b**, **118** und **120** ($\text{M} = \text{Ag}$) im Festkörper.

	$\text{M}-\mu\text{P}$	$\text{M}-\text{N}$	$\text{M}\cdots\text{M}$	$\text{N}-\text{M}-\mu\text{P}$	$\text{M}-\mu\text{P}-\text{M}$	$\mu\text{P}-\text{M}-\text{M}$
71	2.293(1)	2.048(4)	2.5552(8)	86.14(1)	66.15(4)	55.17(3)
	2.386(1)	2.043(4)		82.85(1)		58.68(3)
72	2.264(1)	2.148(5)	2.620(1)	83.15(1)	65.46(4)	51.84(4)
	2.559(1)	2.055(5)		78.22(1)		62.70(4)
115'	2.640(4)	2.241(13)	2.819(2)	77.9(4)	65.36(9)	56.28(9)
	2.580(4)	2.348(12)		77.6(4)		58.36(9)
115''	2.619(4)	2.326(11)	2.807(2)	78.4(4)	65.34(9)	58.00(9)
	2.580(3)	2.275(9)		78.9(3)		56.67(8)
116a	2.637(1)	2.222(5)	2.704(1)	79.09(12)	63.59(3)	55.53(3)
	2.489(1)	2.296(5)		77.79(12)		60.88(3)
117a	2.538(1)	2.362(3)	2.789(1)	73.54(8)	63.47(3)	62.04(3)
	2.753(1)	2.326(3)		74.10(8)		54.50(2)
117b' ^[a]	2.967(2)	2.275(4)	2.830(1)	74.16(12)	62.46(3)	49.16(3)
	2.415(1)	2.466(5)		76.62(11)		68.37(3)
117b'' ^[a]	3.058(6)	2.330(4)	2.877(1)	68.44(12)	61.65(3)	49.03(3)
	2.468(1)	2.482(5)		77.00(11)		69.32(3)
118 ^[b]	2.666(2)	2.450(9)	2.698(1)	72.54(17)	59.92(5)	61.30(6)
	2.735(2)	2.305(8)		73.63(18)		58.78(5)
118 ^[c]	2.738(3)	2.727(14)	2.698(1)	64.21(26)	57.17(5)	64.31(8)
	2.893(3)	2.464(11)		72.0(2)		58.52(7)
120	2.842(2)	2.290(7)	2.851(1)	74.42(17)	63.62(4)	53.11(4)
	2.482(2)	2.401(7)		77.03(17)		63.27(5)

[a] Daten für den Liganden **69** mit dem kürzesten zweiten Ag–P-Abstand; [b] Daten für den $\mu\text{-1}\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ Liganden; [c] Daten für den $\mu\text{-1}\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}$ Liganden.

3.4.2 Goldkomplexe mit Phospholliganden

Es ist bekannt, dass der Phospholligand **69** mit (THT)AuCl zum neutralen monometallischen Komplex **121** reagiert (Gleichung 21).^[116] Setzt man **121** mit den Chlorid-abstraktionsreagenzien Tl[A] (**50**)^[48] bzw. Ag[PF₆] in CH₂Cl₂/CH₃CN weiter um, lassen sich nach Abtrennung des unlöslichen Chloridniederschlags erstmals die dimetallischen Au^I-Phospholkomplexe **122a** bzw. **122b** isolieren (Gleichung 21).



Kristalle von **122a** können durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung der Verbindung erhalten werden. **122a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die dikationische Koordinationsverbindung in der asymmetrischen Einheit besteht aus zwei Au⁺-Ionen und zwei Phospholliganden **69** mit 1κN:2κP-Koordinationsmodus (Abbildung 53). Man findet im Fall von Gold also keine verbrückende Phosphankoordination, sondern die Phosphoratome fungieren als klassische terminale 2e⁻-Donatoren. Auffällig ist, dass die jeweils koordinierenden Pyridinringe der beiden Phospholliganden um annähernd 90° (87.09(31)°, 87.25(23)°) gegenüber der Phospholringebene verdreht sind. Der Au···Au-Abstand liegt mit 3.106(1) Å in einem Bereich, in dem aurophile Wechselwirkungen angenommen werden können (2.75 Å bis 3.40 Å).^[1] Die Kristallstruktur für die [PF₆]⁻-Verbindung **122b** wurde von Dr. B. Nohra und Dr. C. Lescop in Rennes bestimmt. **122b** zeigt einen analogen Aufbau mit sehr ähnlichen metrischen Parametern. Der Au···Au-Abstand beträgt 3.123(1) Å. Die UV/VIS-Spektroskopie ergab für **122b** eine Emission bei 480 nm nach Anregung bei 425 nm.

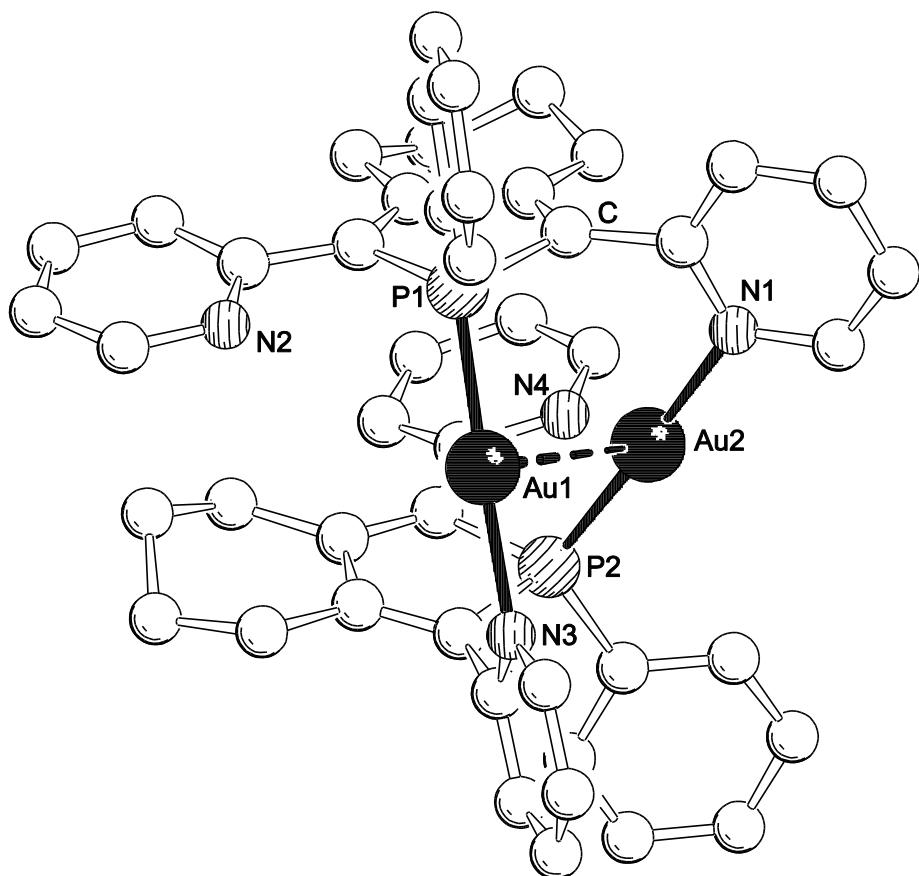


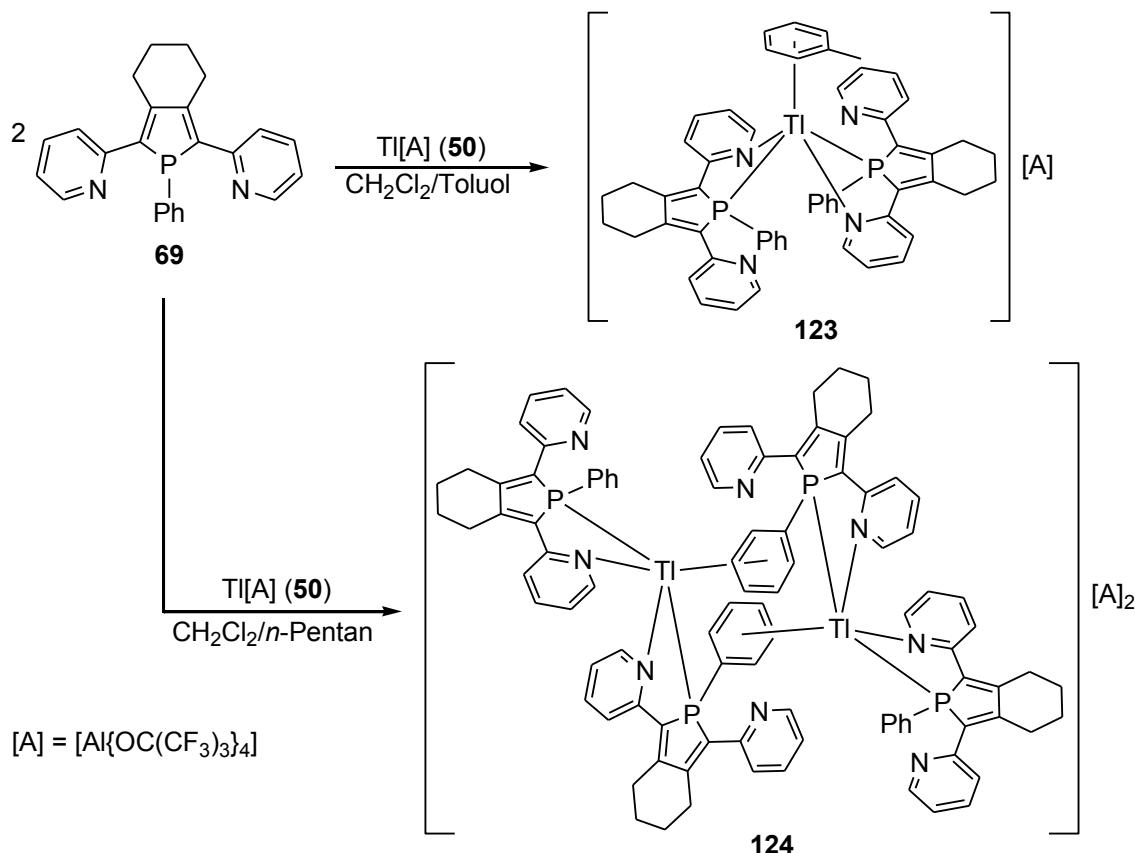
Abbildung 53: Struktur des Dikations von **122a** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1–Au2 3.106(1), Au1–P1 2.251(2), Au2–P2 2.243(2), Au1–N3 2.111(7), Au2–N1 2.086(7), P1–Au1–N3 176.9(2), P2–Au2–N1 177.4(2), P1–Au1–Au2 86.67(6), P2–Au2–Au1 87.15(6).

Die Verbindungen **122a,b** sind gut löslich in CH_2Cl_2 , aber unlöslich in *n*-Pentan. Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT weisen Signale für die Phospholliganden bei 41.3 ppm (**122a**) bzw. 41.2 ppm (**122a**) auf. Anhand der ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT lässt sich nachweisen, dass die beiden Pyridinringe an den Phospholliganden nicht chemisch äquivalent sind. Dieser überraschende Befund geht einher mit der Tatsache, dass die Koordination der Liganden **69** in Lösung nicht dynamisch wie bei den Kupfer- und Silberkomplexen ist, sondern starr. Die 2D-NMR-Spektren von **122** in CD_2Cl_2 bei RT sind im Anhang (S. 288 *ff.*) abgebildet. Sie sollen als Beispiel dienen, wie die Signalzuordnung bei Verbindungen mit dem Phospholliganden **69** erfolgen kann. Das

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **122a** in CD_2Cl_2 bei RT zeigt ein Singulett bei -75.6 ppm für das intakte Alkoxyalumination. In den ESI-Massenspektren von CH_2Cl_2 -Lösungen von **122a,b** treten im Kationenmodus die Molekülionenpeaks für $[\text{Au}_2(\mathbf{69})_2]^{2+}$ als Peaks mit der höchsten Intensität auf. Im Anionenmodus werden Peaks für die Anionen $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ bzw. $[\text{PF}_6]^-$ detektiert.

3.4.3 Thalliumkomplexe mit Phospholliganden

Mit Übergangsmetall-Kationen konnte in Kombination mit dem Phospholliganden **69**^[74] eine reiche Koordinationschemie entwickelt werden, bei der **69** als flexibler Ligand in verschiedensten Koordinationsformen auftritt (*vide supra*). Es ist daher ein lohnendes Ziel, auch Koordinationsverbindungen von **69** mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren darzustellen. Das große und gut polarisierbare Tl^+ -Kation ist dabei ein guter Kandidat, der interessante neue Bindungsmodi erwarten lässt.



Schema 8: Synthese der Verbindungen **123** und **124**.

Ergebnisse und Diskussion

Die Produktbildung bei Umsetzungen von Tl^I-Salzen mit **69** erweist sich als stark abhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und Gegenionen. Wird eine Reaktionsmischung von Tl[A] (**50**)^[48] mit zwei Äquivalenten **69** in CH₂Cl₂ mit Toluol überschichtet, bilden sich bei -28 °C Kristalle der Verbindung **123**, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen (Schema 8). In der kationischen Koordinationsverbindung von **123** wird ein Tl⁺-Kation von zwei Liganden **69** mit P,N-Koordination chelatisiert (Abbildung 54). Die Phenylreste der Liganden **69** weisen zur dem Thalliumion abgewandten Seite, während die Phosphol- und Cyclohexylenringe eine Art Schale bilden. In dieser Schale sitzt ein Toluol-Lösungsmittelmoleköl, das über eine η^6 - π -Koordination die freie Koordinationsstelle am Tl⁺ absättigt. Der Abstand des Tl⁺-Ions vom Zentrum des Sechsringes (Ctr) beträgt 3.030(1) Å. Er ist etwas länger als die Abstände in den Komplexen [Tl(C₆Me₆)_x] [{B(C₆F₅)₃}₂NH₂] (**83**: x = 1; 2.789 Å, 2.855 Å; **84**: x = 2; 2.723 Å).^[90,117] Insgesamt ist die Umgebung des Tl⁺-Ions als verzerrt quadratisch pyramidal zu bezeichnen.

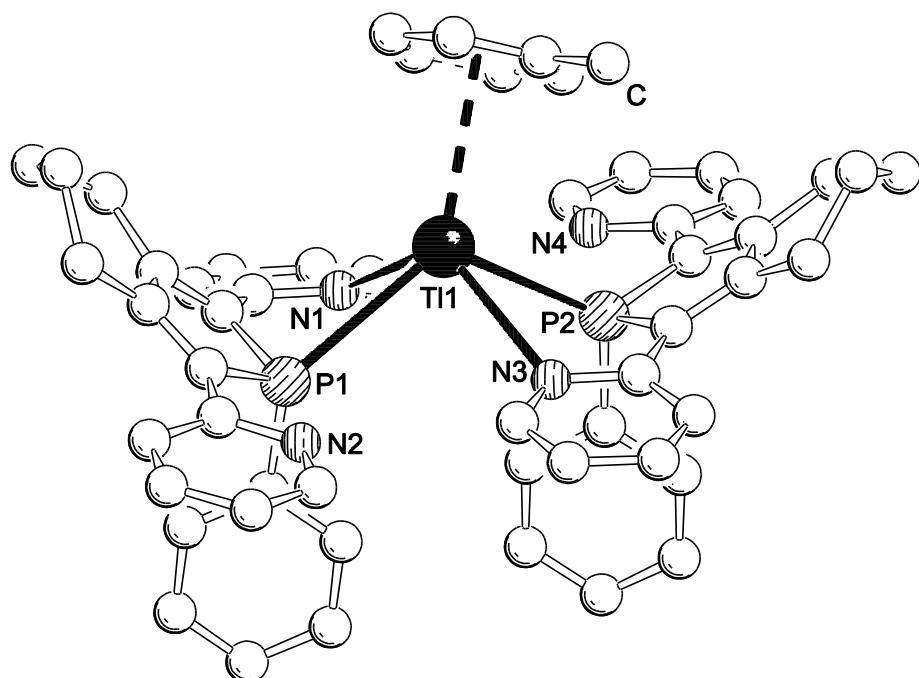


Abbildung 54: Struktur des Kations von **123** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tl1–P1 3.208(1), Tl1–P2 3.151(1), Tl1–N1 2.799(5), Tl1–N3 2.833(5), Tl1–Ctr 3.030(1), P1–Tl1–P2 116.24(4), N1–Tl1–N3 117.34(15), P1–Tl1–N1 61.43(11), P2–Tl1–N3 60.41(10), P1–Tl1–Ctr 140.86(3), P2–Tl1–Ctr 96.30(2).

Durch die π -Koordination des Toluol-Lösungsmittelmoleküls drängt sich die Frage auf, wie das System reagiert, wenn bei der Kristallisation kein π -Donator-Lösungsmittel zur Verfügung steht. Lässt man anstatt einer Überschichtung mit Toluol *n*-Pentandämpfe in die Reaktionslösung diffundieren, bilden sich Kristalle, deren Metrik ($P\bar{1}$, triklin) sich von der der Kristalle von **123** ($P2_1/c$, monoklin) unterscheidet. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich dabei um die dimere Verbindung **124** handelt (Schema 8, S. 104; Abbildung 55). Eine vorläufige Kristallstruktur dieser Verbindung wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors vorgestellt.^[69b] Aufgrund des fehlenden aromatischen Lösungsmittels weicht das System dahingehend aus, dass es dimerisiert und dass die freie Koordinationsstelle am Thallium durch einen Phosphol-Phenylrest des jeweils anderen Monomers besetzt wird.

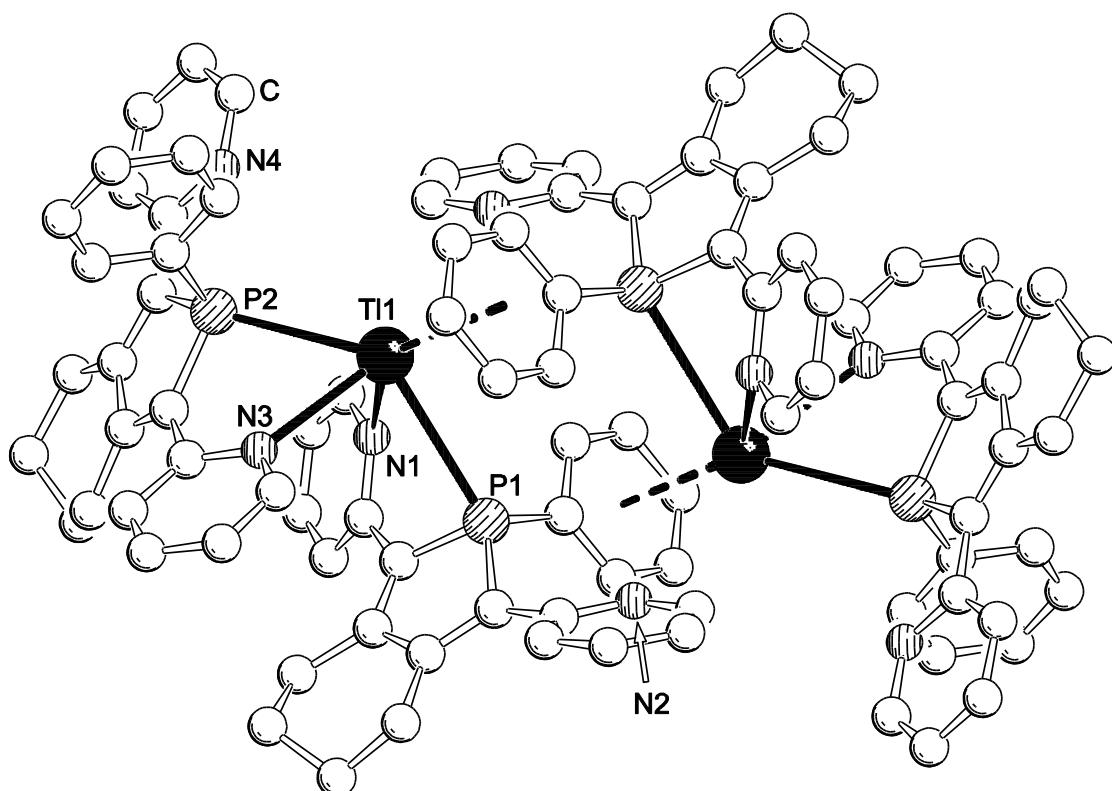


Abbildung 55: Struktur des Dikations von **124** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Tl1–P1 3.248(1), Tl1–P2 3.139(1), Tl1–N1 2.748(2), Tl1–N3 2.742(2), Tl1–Ctr 3.167(1), P1–Tl1–P2 128.30(3), N1–Tl1–N3 85.39(5), P1–Tl1–N1 60.84(4), P2–Tl1–N3 63.10(4), P1–Tl1–Ctr 89.94(1), P2–Tl1–Ctr 139.37(1).

Ergebnisse und Diskussion

Wiederum findet man verzerrt quadratisch pyramidal umgebene Tl^+ -Kationen, die neben zwei N,P-chelatisierenden Liganden **69** eine η^6 - π -Koordination aufweisen. Der Abstand der Thalliumionen von den Mittelpunkten der Phenylringe (Ctr) in **124** ist mit 3.167(1) Å etwas länger als der Tl–Ctr-Abstand in **123** (3.030(1) Å). Die Tl–P-Bindungslängen in **123** (3.151(1) Å, 3.208(1) Å) und **124** (3.139(1) Å, 3.248(1) Å) liegen in einem ähnlichen Bereich. Die längere π -Bindung in **124** steht vermutlich im Zusammenhang mit einer gewissen sterischen Überfrachtung bei der dimeren Anordnung und deutet auf eine etwas schwächere Tl–Phenyl- als Tl–Toluol-Wechselwirkung hin. Dies erklärt auch, warum bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel die dimere Anordnung nicht beobachtet wird. Stabilisierende inter- und intramolekulare π -Wechselwirkungen zwischen Tl^I und aromatischen Gruppen oder Anionen in kondensierter Phase sind in der Literatur wohlbekannt.^[90,118] Für den Liganden **69** jedoch ist ein derartiger Koordinationsmodus in all seinen vielfältigen Übergangsmetallkomplexen bisher nicht beobachtet worden. Eine Koordination über den P-Phenyl-Substituenten ist für Phospholliganden generell noch nicht berichtet worden.

123 und **124** sind gut löslich in CH_2Cl_2 . In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **123** in CD_2Cl_2 bei RT finden sich eine Gruppe charakteristischer Signale für die Phospholliganden und Signale des Toluol-Lösungsmittelmoleküls. Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei gleichen Bedingungen zeigt ein Singulett für das Alkoxyaluminatanion bei –75.6 ppm. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **123** in CD_2Cl_2 bei RT wird ein Singulett bei 44.8 ppm ($\omega_{\%} = 15$ Hz) detektiert, das im Vergleich zum freien Liganden (11.7 ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Das ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **123** weist im Kationenmodus Peaks für das Ion $[\text{Tl}(69)_2]^+$ und den protonierten Liganden $[(69)\text{H}]^+$ auf. Im Anionenmodus beobachtet man den Peak für das intakte Aluminatanion. Die spektroskopischen Daten von **124** in Lösung sind abgesehen von den fehlenden Toluolsignalen im NMR identisch mit denen von **123**.

Die obigen Verbindungen zeigen, dass Umsetzungen von **69** mit $\text{Tl}[\text{A}]$ zu Kationen $[\text{Tl}(69)_2]^+$ führen, die eine Bindung mit einem zusätzlichen 6e^- - π -Donator eingehen können. In diesem Zusammenhang ist es interessant, ob die Koordination des aromatischen Liganden durch die Verwendung eines konkurrierenden stärker koordinierenden Anions verhindert werden kann. Die Reaktion von $\text{Tl}[\text{PF}_6]$ mit zwei Äquivalenten **69** in

Ergebnisse und Diskussion

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ liefert nach Überschichten mit *n*-Pantan Kristalle der 2D-polymeren Verbindung **125**, die sich für Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen (Gleichung 22).

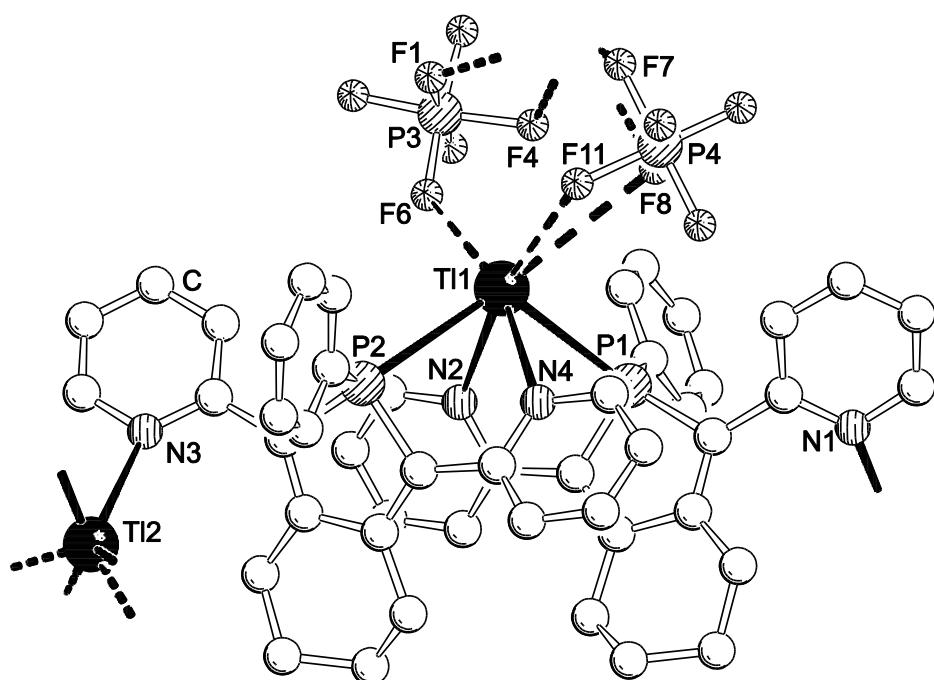
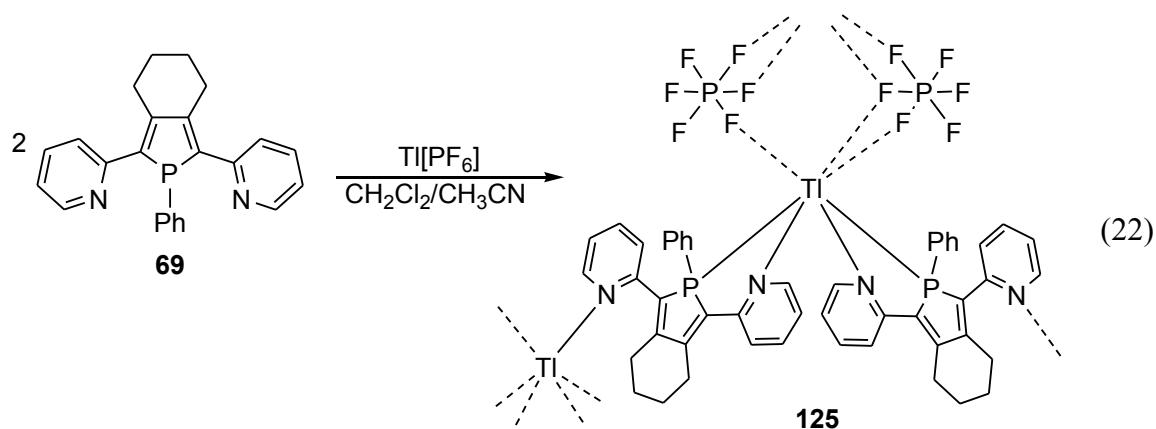


Abbildung 56: Struktur der Wiederholeinheit von **125** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti1-P1 3.082(1), Ti1-P2 3.235(1), Ti1-N2 2.790(4), Ti1-N4 2.755(4), Ti2-N1 2.785(4), Ti2-N3 2.731(4), P1-Ti1-P2 116.30(3), N2-Ti1-N4 89.40(11), P1-Ti1-N2 60.93(8), P1-Ti1-N4 74.72(8), P2-Ti1-N2 74.30(8), P2-Ti1-N4 61.30(8), N1-Ti2-N3 76.48(12).

125 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die Verbindung besteht aus 1D-polymeren Zickzack-Ketten, in denen Tl^+ -Ionen über Liganden **69** miteinander verknüpft sind (Abbildung 56). Erstaunlicherweise liegen Tl^+ -Kationen und Phospholliganden im Verhältnis 1:1 vor, auch wenn in der Reaktion eine 1:2-Stöchiometrie verwendet wird. Eine Hälfte der Thalliumionen (Tl1) ist Teil von $\text{Tl}(\mathbf{69})_2$ -Anordnungen mit P_2N_2 -chelatisierenden Phospholliganden (P_2N_2 -Umgebung), während die andere Hälfte (Tl2) von den übrigen Pyridylresten koordiniert wird (N_2 -Umgebung). Der Koordinationsmodus der Liganden **69** kann folglich als $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Modus beschrieben werden. Die N– Tl2 –N-Winkel sind relativ spitz ($76.48(12)$ °) und die Pyridinringe der N_2 -Umgebung weisen einen ungewöhnlich großen Torsionswinkel von der Phospholringebene auf ($143.7(4)$ °, $145.7(4)$ °). Letzteres führt dazu, dass die N-Donatoratome der beiden Pyridinringe jedes Liganden **69** annähernd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Diese „divergente“ Koordinationsform ist ein Schlüsselement im Aufbau der polymeren Verbindung **125** und war für den Liganden **69** bisher unbekannt. Die polykationischen Zickzack-Ketten in **125** sind über Paare von $[\text{PF}_6]^-$ -Gegenionen zwischen Tl1 und Tl2 benachbarter Stränge miteinander verbunden, so dass sich insgesamt ein neutrales zweidimensionales Netzwerk ergibt (Abbildung 57).

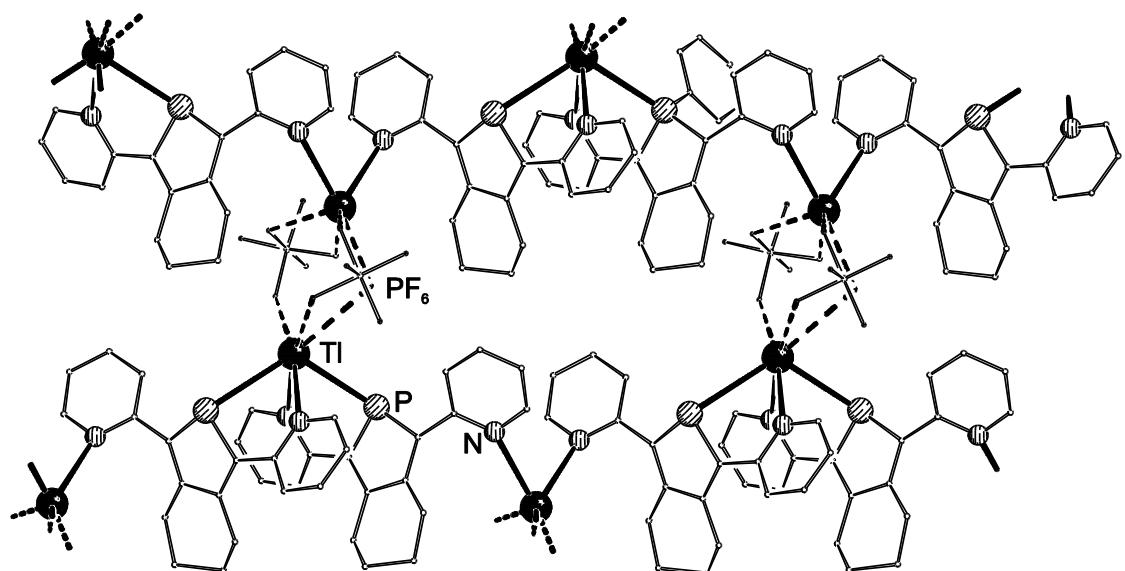


Abbildung 57: Ausschnitt aus der 2D-polymeren Struktur von **125**. Zur besseren Übersicht sind die $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen und Teile der Liganden **69** dünner dargestellt; Phenylreste und H-Atome sind nicht abgebildet.

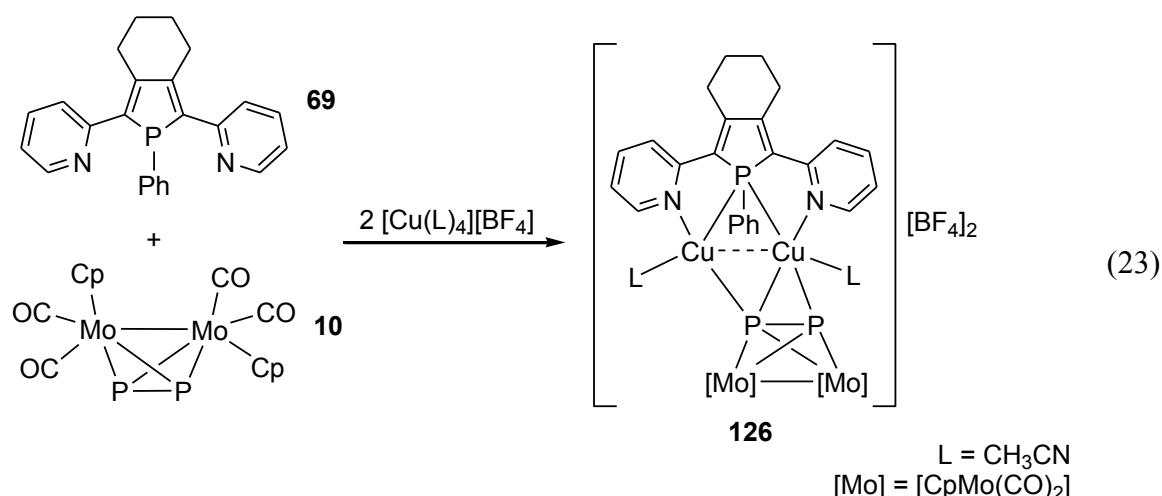
Ergebnisse und Diskussion

Jedes Thalliumion mit P_2N_2 -Umgebung (Tl1) weist drei kurze Abstände zu Fluoratomen der $[PF_6]^-$ -Anion auf mit Tl–F-Abständen zwischen 3.395(6) Å und 3.471(5) Å, jedes Thalliumion mit N_2 -Umgebung (Tl2) vier kurze Abstände zwischen 2.863(4) Å und 3.076(4) Å. Bislang sind nur wenige Komplexe mit inter- und intramolekular verbrückenden $[PF_6]^-$ -Anionen bekannt.^[119] Die erste strukturell charakterisierte Verbindung mit $[PF_6]^-$ -Ionen, die eine M···F···M-Verbrückung zeigen, wurde erst 2008 von Braunstein *et al.* vorgestellt.^[120] Da es sich dabei um einen dimeren Komplex handelt, stellt **125** das erste supramolekulare Netzwerk dar, dass diese Art der Wechselwirkung aufweist.

125 löst sich in CH_2Cl_2 . Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT lassen eine Gruppe charakteristischer Signale für die Phospholliganden erkennen. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT zeigt ein breites Signal bei 37.0 ppm ($\omega_{\%} = 95$ Hz). Verglichen mit dem freien Liganden (11.7 ppm) liegt die Resonanz bei deutlich tieferem Feld. Im $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei denselben Bedingungen wird ein Dublett bei -71.8 ppm ($^1J_{P,F} = 713$ Hz) für die $[PF_6]^-$ -Anionen detektiert. Eine Verbreiterung des Signals, die auf eine Wechselwirkung mit den Kationen in Lösung hinweisen könnte, wird nicht beobachtet. Die Tatsache, dass in den 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren nur eine Signalgruppe für **69** gefunden wird, bedeutet, dass in Lösung beide Pyridylreste an den Phospholliganden sowie die Liganden untereinander auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent sind. Dies kann nach einer Depolymerisation in CH_2Cl_2 -Lösung durch schnelle Ligandaustauschreaktionen oder durch einen schnellen Wechsel des Koordinationsmodus von **69** verursacht werden.

3.4.4 Kupferkomplexe mit Phosphanliganden und P_n -Ligandkomplexen

Ein gemeinsames Strukturmerkmal aller Münzmetallkomplexe mit dem Phospholliganden **69**^[74] ist der vom verbrückenden Phosphan induzierte sehr kurze intermetallische Abstand. Durch die Kombination der vorgegebenen Geometrie derartiger Bausteine mit den flexiblen Koordinationseigenschaften von P_n -Ligandkomplexen ergeben sich reizvolle synergetische Effekte. So führt die Umsetzung von **69** mit $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ in CH_2Cl_2 in Gegenwart des Mo_2P_2 -Komplexes **10**^[15] zur Bildung der neuartigen dimetallischen Verbindung **126** (Gleichung 23).



Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH_2Cl_2 -Lösung von **126** züchten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Sie weist im Festkörper eine dикационische Koordinationsverbindung aus zwei Cu^+ -Ionen, einem Phospholliganden **69**, einem Mo_2P_2 -Liganden **10** und zwei koordinierenden Acetonitrilmolekülen auf (Abbildung 58). Der Ligand **69** zeigt einen symmetrisch verbrückenden $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus mit ähnlichen Cu–P-Abständen ($\Delta d(\mu\text{P}, \text{Cu}) = 0.061(2)$ Å) und $\mu\text{P–Cu–Cu}$ -Winkeln ($59.38(4)^\circ$, $57.06(4)^\circ$). Der Cu···Cu-Abstand ist mit $2.536(1)$ Å sehr kurz (vgl. Tabelle 13, S. 101). Diese Vorausrichtung der Kupferionen führt zu einem überraschenden neuen Koordinationsmodus des Mo_2P_2 -Liganden **10**, nämlich einer $\mu\text{-}1,2\kappa\text{P}^2:2\kappa\text{P}^3$ -Koordination. Eine derartige Bindungsweise wurde von Roesler *et al.* für den zu **10** analogen Molybdänkomplex mit dem höheren Homologen Antimon beobachtet.^[121] Für Phosphorligandkomplexe war dieser Koordinationsmodus dagegen bislang unbekannt. Das P2-Atom von **10** bindet halbverbrückend an beide Kupferionen mit Cu–P-Abständen von $2.261(2)$ Å und $2.530(2)$ Å. Der Cu1–P–Cu2-Winkel ist mit $63.64(4)^\circ$ im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit dem entsprechenden Winkel beim Phospholliganden ($63.57(4)^\circ$). Das zweite Phosphoratom von **10**, P3, weist eine Bindung zu Cu2 auf ($d(\text{P}3, \text{Cu}2) = 2.447(2)$ Å). Die P2–P3-Bindungslänge ($2.136(2)$ Å) ist im Vergleich zum freien Liganden ($2.079(2)$ Å)^[15b] leicht aufgeweitet. Sie ist länger als in Komplexen **10**, mit $\mu, \eta^1:\eta^1$ -Koordination an Cu^+ ($2.077(2)$ Å bis $(2.094(2)$ Å), aber nicht ganz so lang wie bei η^2 -Koordination ($2.149(2)$ Å bis $2.164(3)$ Å; vgl. Tabelle 9, S. 54).^[32] Die

Atome P2, P3, Cu1 und Cu2 liegen annähernd in einer Ebene (maximale Abweichung: 0.101(1) Å). Dies führt dazu, dass die Cu–Cu- und Mo–Mo-Achsen nahezu senkrecht aufeinander stehen (Torsionswinkel 86.16(5) Å). Ein Vergleich der metrischen Daten bezüglich der neuartigen Koordination von **10** findet sich für **126** und verwandte Verbindungen in Tabelle 14 (S. 120).

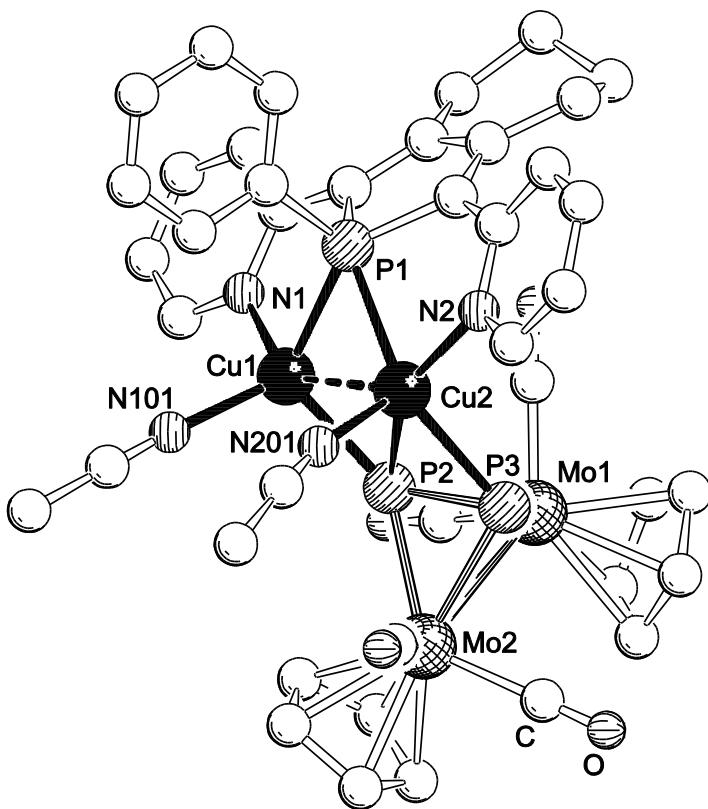


Abbildung 58: Struktur des Dikations von **126** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Zur Aufklärung der Bindungssituation des Mo_2P_2 -Komplexes **10** in **126** wurden von Dr. Gábor Balázs DFT Rechnungen zum Dikation in **126** durchgeführt. Die optimierte Struktur stimmt gut mit der experimentell beobachteten überein (vgl. Tabelle 14, S. 120). Die bindende Wechselwirkung kann als Koordination der P–P- σ -Bindung an ein Cu^+ -Ion (Cu2) mit gleichzeitiger Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares eines Phosphoratoms (P2) mit dem zweiten Cu^+ -Ion (Cu1) beschrieben werden. Ein Molekülorbital, das diese Bindungssituation widerspiegelt, ist in Abbildung 59 dargestellt. Noch deutlicher

Ergebnisse und Diskussion

werden die einzelnen Beiträge zur Bindung, wenn man die lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) betrachtet. Das LMO, das die π -Bindung repräsentiert (Abbildung 60c), besitzt hauptsächlich (89 %) Orbitalbeiträge von den Phosphoratomen mit hohem p-Anteil (P2: $sp^{5.5}$; P3: $sp^{6.5}$). Das LMO der dativen $P \rightarrow Cu$ -Bindung (Abbildung 60b) hat 78 % Phosphor- und 22 % Kupferanteile und überwiegend s-Charakter (Hybridisierung P: $sp^{0.4}$; Cu: $sp^{0.7}$). Das einsame Elektronenpaar am Phosphoratom P3 (Abbildung 60a) besitzt 94 % Phosphorbeitrag und fast ausschließlich s-Charakter.

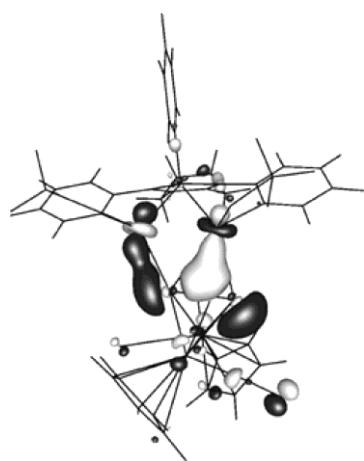


Abbildung 59: Isosurfaces des Molekülorbitals von **126**, das die Bindung zwischen **10** und $[Cu_2(69)(CH_3CN)_2]^{2+}$ verdeutlicht.

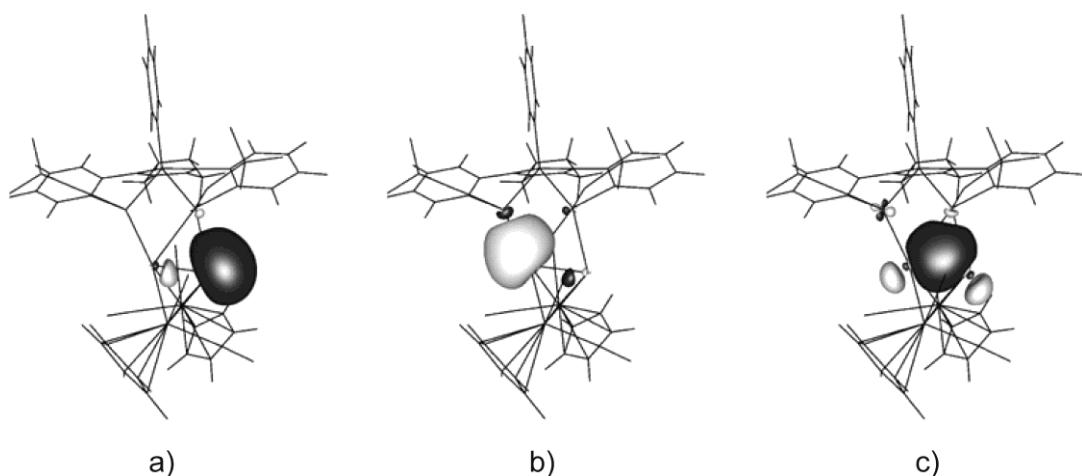


Abbildung 60: Isosurfaces der LMOs von **126** mit a) dem einsamen Elektronenpaar am Phosphor, b) der dativen $P \rightarrow Cu$ -Bindung und c) der $P-P \rightarrow Cu$ - π -Bindung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Orbitalwechselwirkungen werden ferner in den Atom-Atom-Überlapppopulationen deutlich. Sie sind für Cu2–P3 (0.20) höher als für Cu2–P2 (0.07) und für Cu1–P2 (0.27) sogar höher als für das Phospholphosphoratom P1 mit den Kupferionen (0.18, 0.19). Für Cu1–P3 wird keine Überlapppopulation gefunden. Die Mulliken-LadungsdichteVerteilung lässt eine höhere positive Ladung für P2 (0.34) als für P3 (0.17) erkennen. Dies ist im Einklang mit der Präsenz eines einsamen Elektronenpaars an P3.

Die Dissoziationsenergie bezüglich der Dissoziation von **126** in den neutralen Komplex **10** und das Dikation $[\text{Cu}_2(\mathbf{69})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (**K**), beide im Singulettzustand, wurde für die Gasphase zu $241.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. In Lösung wurde mit Hilfe des COSMO-Formalismus (vgl. S. 140) ein wesentlich niedrigerer Wert gefunden: $76.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies resultiert zwar z. T. aus einer Überschätzung der Bindungsenergie mit der DFT-Methode, die elektrostatische Stabilisierung der kationischen Spezies **K** in einem polaren Medium spielt aber ebenfalls eine wichtige Rolle. Deutlich höhere Bindungsenergien in der Gasphase im Vergleich zur Lösung ergeben sich auch für die Systeme $\text{Ti}^+/\text{Cp}^*\text{FeP}_5]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[69a] und $\text{In}^+/\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{P}_3]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (vgl. Tabelle 5, S. 35).

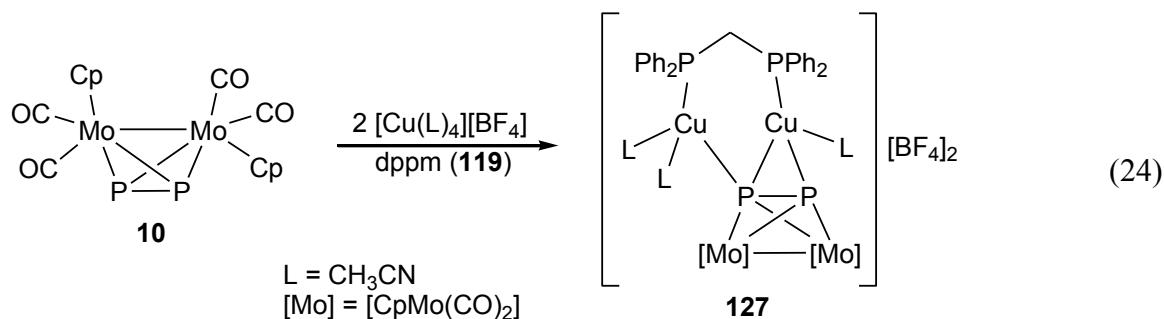
Um zu überprüfen, ob der neue Koordinationsmodus ausschließlich ein Resultat des vorgebildeten kurzen Cu···Cu-Abstands ist, wurde weiterhin eine Geometrieoptimierung der Modellverbindung $[\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{py})\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]$ durchgeführt, bei der der verbrückende Phospholligand durch zwei Pyridinmoleküle (py) ersetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Rechnung zeigen, dass die im Festkörper beobachtete Koordination zwar ein lokales Minimum der Energiehyperfläche darstellt, der $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus aber um $17.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist. Für den letzteren Fall ergibt sich ein wesentlich größerer Abstand zwischen den Kupferionen (5.295 Å gegenüber 2.747 Å), so dass ein vorgeformter kurzer intermetallischer Abstand durchaus den Ausschlag geben kann für die Ausbildung des $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus.

Die Verbindung **126** löst sich gut in CH_2Cl_2 und THF und mäßig in Toluol. In Et_2O und *n*-Alkanen ist sie dagegen unlöslich. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **126** in CD_2Cl_2 bei RT zeigen Gruppen charakteristischer Signale für den Phospholliganden **69**, die Cp- und CO-Liganden von **10** sowie für die CH_3CN -Moleküle. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT werden ein breites Triplet bei 9.6 ppm (Ligand **69**) und ein breites Dublett bei –135.4 ppm (Ligand **10**) mit einem Integralverhältnis von 1:2 und ei-

Ergebnisse und Diskussion

ner $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von *ca.* 96 Hz beobachtet. Das Signal des Mo₂P₂-Komplexes weist eine enorme Veränderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden (-43.2 ppm in CD₂Cl₂ bei RT) auf. In einer $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Tieftemperaturreihe wird eine signifikante Verbreiterung ($\omega_2 \approx 4000$ Hz bei 178 K!) des Signals des Mo₂P₂-Komplexes beobachtet, während das Signal des Phospholliganden seine Form annähernd beibehält. Die plausibelste Erklärung für die NMR-spektroskopischen Daten ist ein dynamischer Wechsel des Koordinationsmodus von Komplex **10** in **126**, der bei RT beide Phosphoratome auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent macht, bei tiefer Temperatur jedoch verlangsamt wird, was die Signalverbreiterung im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum verursacht. Im $^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **126** im Festkörper werden zwei sehr breite Signale für die beiden nicht-äquivalenten Phosphoratome des Mo₂P₂-Komplexes bei -109.4 ppm und -139.4 ppm detektiert. Im ESI-Massenspektrum einer CH₂Cl₂-Lösung von **126** wird im Kationenmodus eine ganze Reihe von Fragmentierungsspeaks (z. B. stufenweiser Verlust der CO-Liganden) gefunden, u. a. das Ion $[Cu_2(69)(10)]^{2+}$. Im Anionenmodus tritt der Peak für die [BF₄]⁻-Ionen auf.

Im Zusammenhang mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen zu Verbindung **126** ist zu prüfen, ob der neue $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus von **10** auch ohne Voranordnung durch den verbrückenden Phospholliganden **69** zugänglich ist. Ersetzt man **69** in einer analogen Umsetzung durch ein Äquivalent dppm (**119**), kann nach Aufarbeitung der dimetallische Komplex **127** isoliert werden (Gleichung 24).



Kristalle von **127**, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, können durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung der Verbindung erhalten werden. **127** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die

dikationische Koordinationsverbindung in **127** besteht aus zwei Cu⁺-Kationen, einem dppm-Liganden mit klassischem $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus, drei Acetonitril-Liganden und einem Komplex **10** (Abbildung 61). Der Abstand zwischen den zwei Kupferionen (2.980(1) Å) ist deutlich länger als in **126** (2.536(1) Å) und schließt eine Cu···Cu-Wechselwirkung aus. Dennoch weist der Komplex **10** erneut den $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus auf. Es besteht also eine gewisse Bandbreite an intermetallischen Abständen, für die diese neue Koordinationsform verwirklicht werden kann. Eine Erklärung dafür liefert möglicherweise der hohe s-Charakter der dativen P→Cu-Bindung und die damit verbundenen geringen geometrischen Präferenzen. Der Cu1–P4–Cu2-Winkel (76.62(6) °) ist als Folge des größeren intermetallischen Abstands ebenfalls größer als der entsprechende Winkel in **126** (63.64(4) °). Cu1, Cu2, P3 und P4 zeigen wiederum eine annähernd planare Anordnung (maximale Abweichung: 0.024(2) Å). Weitere metrische Daten können Tabelle 14 (S. 120) entnommen werden.

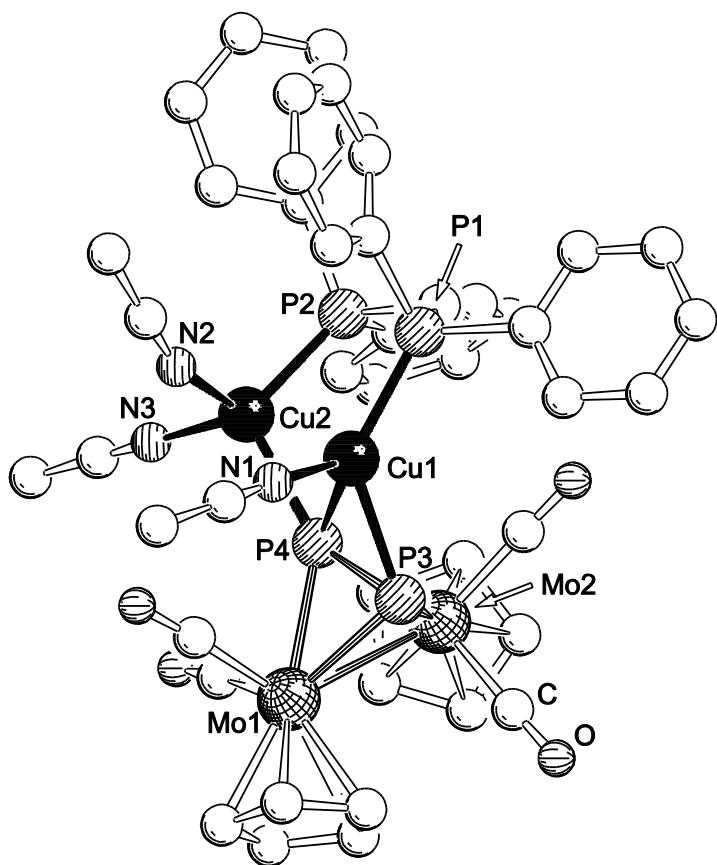


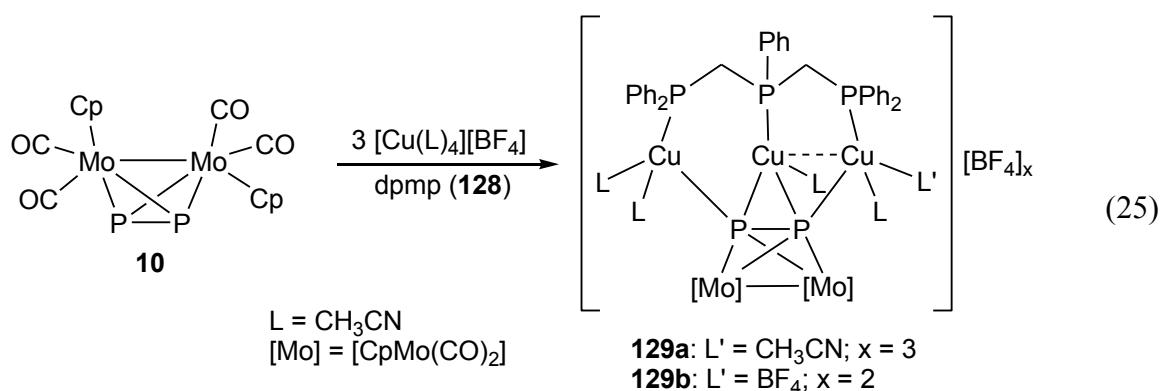
Abbildung 61: Struktur des Dikations von **127** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

Auffällig ist an der Struktur von **127**, dass das Kupferion, das lediglich an ein Phosphoratom von **10** gebunden ist (Cu_2), zwei zusätzliche Acetonitrilliganden trägt. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der fehlenden $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Wechselwirkung und der durch den dppm-Liganden veränderten elektronischen Situation (4e^- -Donator statt 6e^- -Donator).

127 löst sich nur mäßig in CH_2Cl_2 und schlecht in THF. In Et_2O , Toluol und n-Alkanen ist die Verbindung unlöslich. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT werden charakteristische Signale für die Acetonitrilliganden, dppm und **10** detektiert. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei selben Bedingungen zeigt ein Signal für die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT findet man ein breites Singulett für den dppm-Liganden bei -8.1 ppm ($\omega_{\text{v}} = 202$ Hz) und ebenso ein breites Singulett bei -113.4 ppm ($\omega_{\text{v}} = 297$ Hz) für **10**. Die $^2J_{\text{P},\text{P}}$ -Kopplung ist wegen der großen Halbwertsbreite nicht erkennbar. Im ESI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **127** lässt sich im Kationenmodus neben dem Peak der Spezies $[\text{Cu}_2(\text{dppm})(\mathbf{10})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ eine Reihe von Fragmentierungs- und Reaggregationspeaks zuordnen. Im Anionenmodus findet sich der Peak für die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen.

In den Verbindungen **126** und **127** bildet die P_2 -Einheit des Liganden **10** eine π -Bindung zu einem ersten Cu^+ -Ion und eine σ -Bindung zu einem zweiten Cu^+ -Ion. Die DFT-Rechnungen zu **126** belegen, dass dabei das Phosphoratom, welches keine σ -Bindung ausbildet, ein einsames Elektronenpaar besitzt. Das wirft die Frage auf, ob die Ausbildung einer zweiten σ -Bindung auf der anderen Seite des Liganden **10** möglich ist. Um dies zu überprüfen, ist es notwendig dem Komplex **10** ein drittes Lewis-saures Metallion zur Verfügung zu stellen, das für eine koordinative Wechselwirkung nahe genug positioniert ist. Durch die Verwendung eines „verlängerten dppm-Liganden“, nämlich Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan **128** (dpmp) lässt sich eine derartige Anordnung verwirklichen. Tatsächlich führt die Reaktion von drei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ mit je einem Äquivalent dpmp und **10** in CH_2Cl_2 zur Ausbildung der gewünschten Koordinationsform (Gleichung 25). Durch Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan bzw. langsames Aufkonzentrieren der Reaktionslösung lassen sich Kristalle der Verbindungen **129a** bzw. **129b** erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind (Gleichung 25).



129a kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Der kationische Komplex in **129a** besteht aus drei Cu⁺-Ionen, einem dpmp-Liganden mit σ -Koordination, einem Liganden **10** und fünf CH₃CN-Liganden (Abbildung 62a). Man findet einen kürzeren (2.860(1) Å, Cu1···Cu2) und einen längeren (3.110(1) Å, Cu2···Cu3) Abstand zwischen den Kupferionen. Der Mo₂P₂-Komplex zeigt in der Tat die beabsichtigte neue $\mu_3\text{-}1,2\kappa\text{P}^4\text{:}2,3\kappa\text{P}^5$ -Koordination. Die Cu–P- und P–P-Bindungslängen liegen dabei in einem ähnlichen Bereich wie in **126** und **127**. Der Cu1–P4–Cu2-Winkel ist kleiner, der Cu2–P5–Cu3-Winkel größer als der entsprechende Winkel in **127** (für einen detaillierten Vergleich der metrischen Daten siehe Tabelle 14, S. 120). Wie in **126** und **127** sind die Kupferionen Cu2 und Cu3 und die Phosphoratome P4 und P5 annähernd planar angeordnet (maximale Abweichung: 0.092(1) Å). Das dritte Kupferion (Cu3) allerdings weicht von dieser Ebene um 0.720(1) Å ab. In Analogie zu **127** tragen die σ -koordinierten Cu⁺-Ionen zwei weitere Acetonitrilliganden und das π -koordinierte Cu⁺-Ion einen. Überraschenderweise deutet die Elementaranalyse auf den Verlust eines CH₃CN-Liganden während des Trocknungsprozesses im Vakuum hin. Dass ein solcher Verlust eines Lösungsmittelmoleküls aus der Koordinationssphäre des Kupfers möglich ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle von **129b** deutlich, die sich durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels züchten lassen. Unter diesen Bedingungen kristallisiert die Verbindung ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$, jedoch mit nur vier Acetonitrilliganden und ohne weitere Lösungsmittelmoleküle in der Kristallpackung (die asymmetrische Einheit von **129a** enthält noch drei CH₂Cl₂-Moleküle). Die freie Koordinationsstelle an Cu1 wird ersatzweise durch das Fluoratom eines [BF₄]⁻-Anions besetzt, wobei der Cu–F-Abstand 2.373(7) Å beträgt (Abbildung 62b).

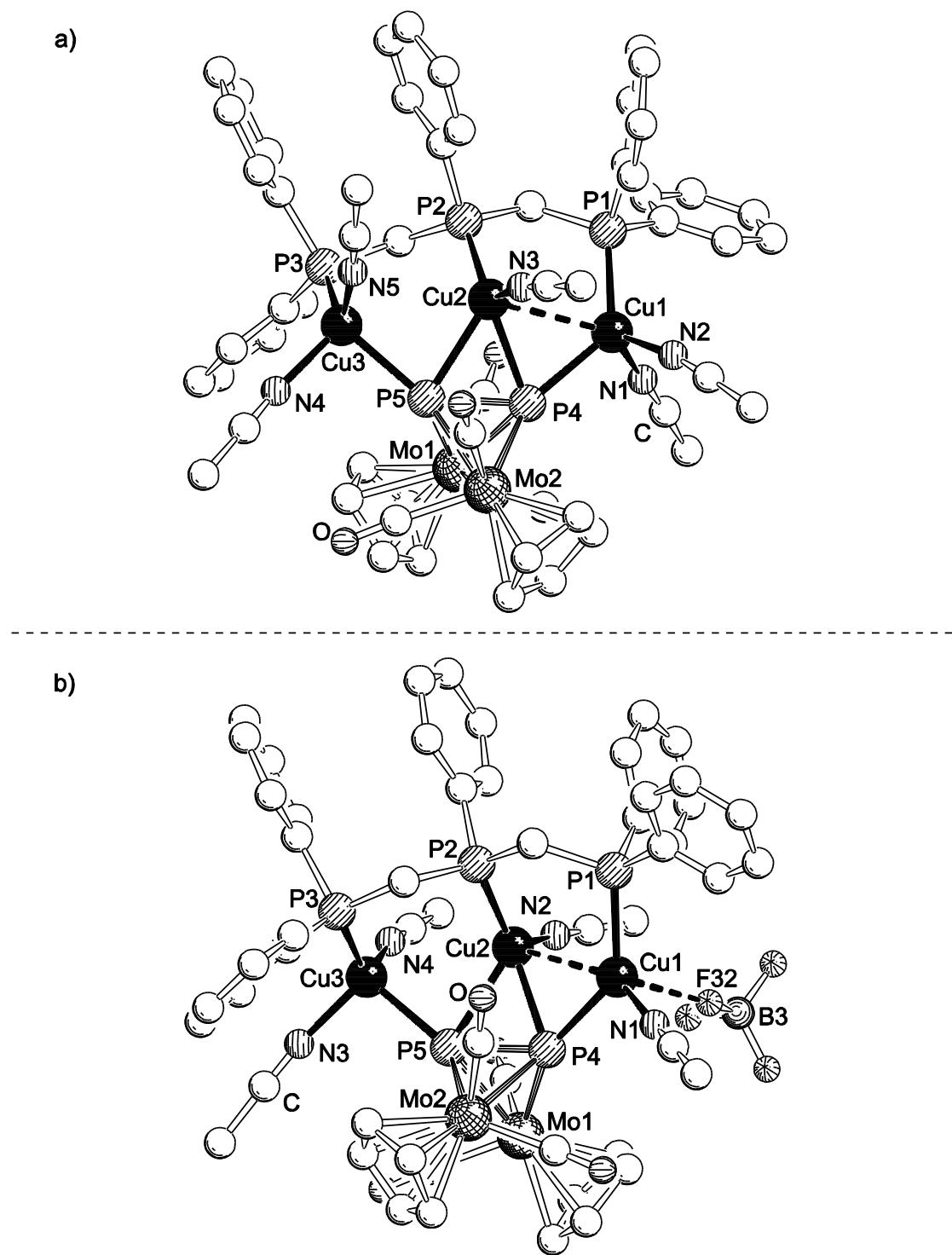


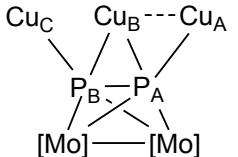
Abbildung 62: Strukturen a) des Dikations von **129a** und b) des Trikations von **129b** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der Unterschied in den $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abständen ist in **129b** größer als in **129a** (0.347(2) Å im Vergleich zu 0.250(2) Å), was wahrscheinlich auf die höhere Asymmetrie aufgrund des

Ergebnisse und Diskussion

fehlenden CH_3CN -Liganden zurückzuführen ist. Insgesamt sind die metrischen Daten aber mit denen von **129a** vergleichbar (Tabelle 14).

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der $[\text{Cu}_x(\mu\text{-}\mathbf{10})]$ -Einheiten ($x = 2, 3$) der Verbindungen **126**, **127**, **129a** und **129b** im Festkörper und berechnete geometrische Daten für **126**.

	126	126_{ber.} ^[a]	127	129a	129b
$d(\text{Cu}_A \cdots \text{Cu}_B)/\text{\AA}$	2.536(1)	2.616	2.980(1)	2.860(1)	2.801(1)
$d(\text{Cu}_B \cdots \text{Cu}_C)/\text{\AA}$	—	—	—	3.110(1)	3.148(1)
$d(\text{P}_A \cdots \text{P}_B)/\text{\AA}$	2.136(2)	2.182	2.138(2)	2.127(1)	2.136(3)
$d(\text{P}_A \cdots \text{Cu}_A)/\text{\AA}$	2.261(2)	2.315	2.291(2)	2.350(1)	2.299(2)
$d(\text{P}_A \cdots \text{Cu}_B)/\text{\AA}$	2.530(2)	2.679	2.507(2)	2.382(1)	2.361(2)
$d(\text{P}_B \cdots \text{Cu}_B)/\text{\AA}$	2.447(2)	2.463	2.379(2)	2.453(1)	2.477(2)
$d(\text{P}_B \cdots \text{Cu}_C)/\text{\AA}$	—	—	—	2.355(1)	2.335(2)
$\alpha(\text{Cu}_A \cdots \text{P}_A \cdots \text{Cu}_B)/^\circ$	63.64(4)	62.68	76.62(6)	74.37(3)	73.88(6)
$\alpha(\text{Cu}_B \cdots \text{P}_B \cdots \text{Cu}_C)/^\circ$	—	—	—	80.58(3)	81.65(6)
$\alpha(\text{P}_A \cdots \text{Cu}_B \cdots \text{P}_B)/^\circ$	50.80(4)	50.0	51.82(6)	52.19(3)	52.32(7)

[a] vgl. Kapitel 4.1.4.

Die Verbindungen **129a,b** lösen sich gut in CH_2Cl_2 und CH_3CN , mäßig in THF, nicht jedoch in Toluol und in *n*-Alkanen. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei RT werden charakteristische Signale für die Liganden dpmp und **10** im Verhältnis 1:1 beobachtet sowie Signale für CH_3CN . Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal für die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen detektiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei RT zeigt zwei breite Multipletts für den dpmp-Liganden bei -5.5 ppm ($\text{P}_{\text{terminal}}$) und -11.5 ppm (P_{intern}) mit einem Integralverhältnis von 2:1. Ferner weist das Spektrum ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -139.4 ppm ($\omega_{\perp} = 223$ Hz) auf, das dem Komplex **10** zuzuordnen ist. Verglichen mit dem Signal von **10** in **127** (-113.4 ppm) ist dieses Signal um 26 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Studie bei variabler Temperatur lässt bei 223 K eine Aufspaltung des Signals von **10** in zwei breite Signale mit Integralverhältnis 1:1 erkennen (Abbildung 63). Dynamische Prozesse in Lösung werden bei dieser Temperatur so sehr verlangsamt, dass die beiden Phosphoratome von

Ergebnisse und Diskussion

10 nicht mehr chemisch äquivalent sind. Bei 183 K tritt eine weitere Aufspaltung in zwei Signalgruppen auf, die vermutlich durch verschiedene Isomere verursacht wird. Die Signale des dpmp-Liganden (nicht abgebildet) sind bei tiefer Temperatur verbreitert und die äußeren beiden Phosphoratome sind nicht mehr aquivalent.

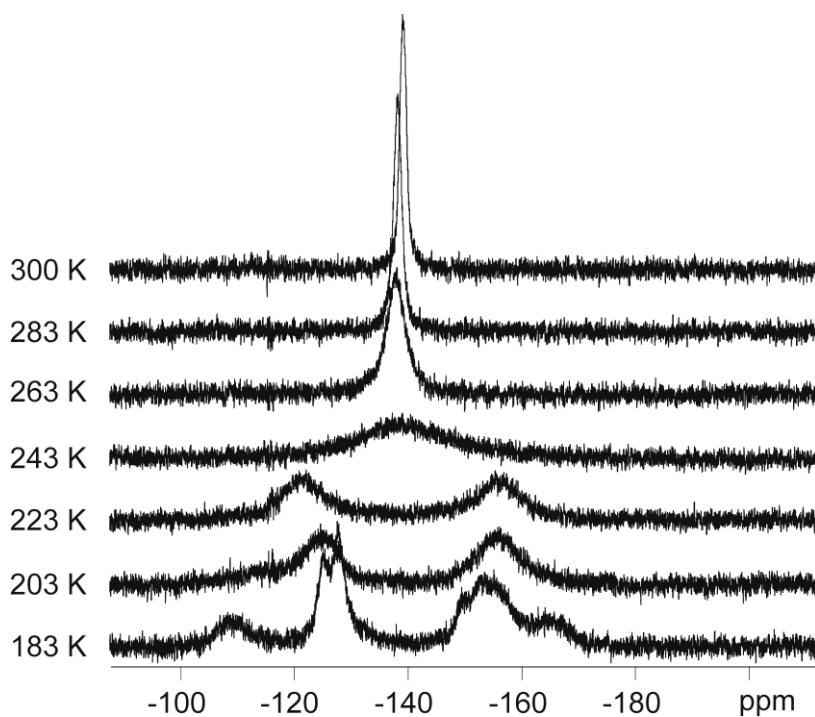


Abbildung 63: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektren von **129** in CD_2Cl_2 bei variabler Temperatur.

Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 spiegelt sich bei tiefer Temperatur ebenfalls die Verlangsamung der Dynamik in Lösung wider: Bei 203 K spalten auch die Singulets der Cp- und CH_3CN -Liganden in jeweils zwei Signale auf. Bei den erwähnten dynamischen Prozessen handelt es sich zum einen wohl um Assoziations-/Dissoziationsgleichgewichte der CH_3CN -Liganden und zum anderen um eine schnelle Veränderung der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstände und in Verbindung damit der Bindungsgeometrie von **10**. Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **129a,b** im Festkörper werden sehr breite Signale für die Phosphoratome des dpmp-Liganden bei -11.7 ppm ($\omega_{\text{z}} \approx 4700$ Hz) und des Komplexes **10** bei -135.5 ppm ($\omega_{\text{z}} \approx 4900$ Hz) gefunden. Die ESI-Massenspektren in CH_2Cl_2 weisen im Kationenmodus Peaks für Fragmente auf, die Cu^+ und die Liganden dpmp, **10** und CH_3CN in unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten. Im Anionenmodus wird ein

Peak für die $[BF_4]^-$ -Anionen detektiert. Die IR-Spektren der Verbindungen **126**, **127** und **129a,b** (KBr , CH_2Cl_2) zeigen zwei bis vier Banden in einem Bereich zwischen 1906 cm^{-1} und 2016 cm^{-1} , der charakteristisch ist für CO-Valenzschwingungen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit den Komplexen **126**, **127** und **129a,b** die Reihe der bekannten Koordinationsmodi von P_2 -Ligandkomplexen (I bis III, Abbildung 64)^[30] um zwei faszinierende σ - π -verbrückende Bindungsarten erweitert wird (IV, V, Abbildung 64).

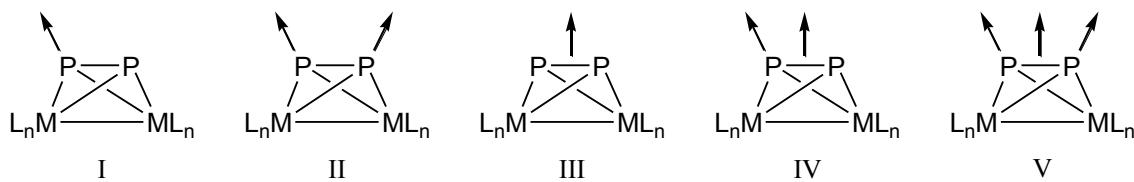
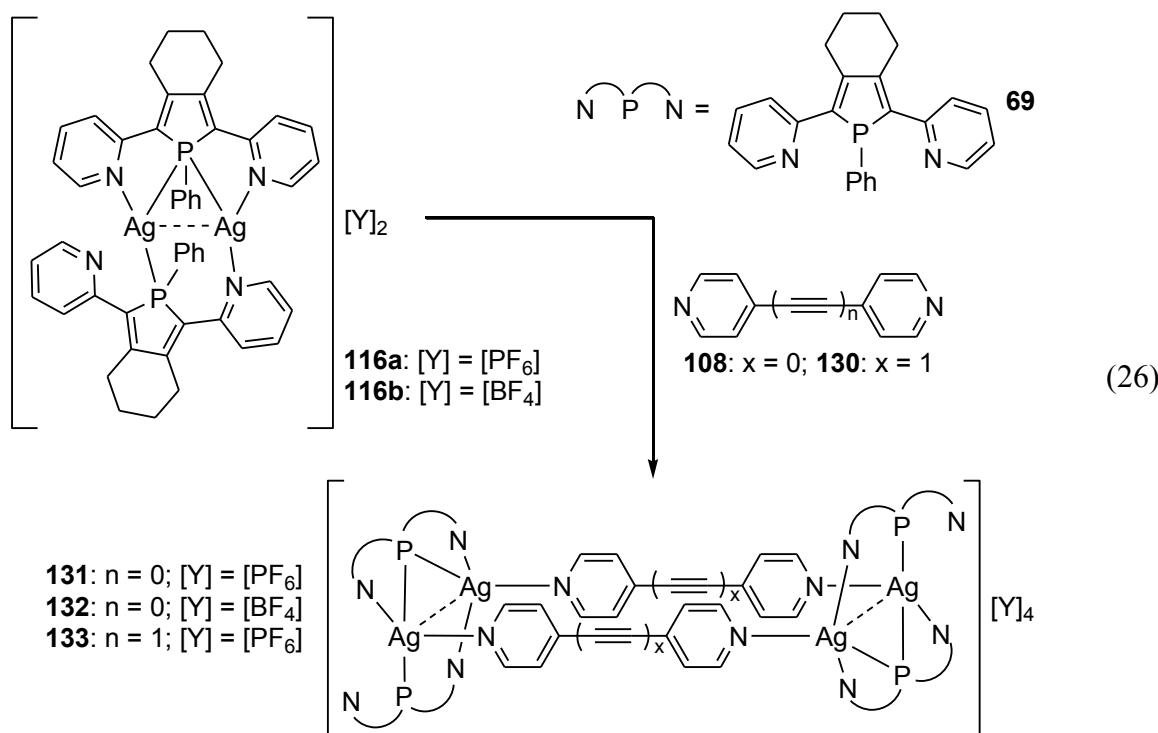


Abbildung 64: Koordinationsmodi von M_2P_2 -Tetrahedrankomplexen.

3.4.5 Metallaparacyclophane auf Basis zweikerniger Klammerkomplexe

Zweikernige Cu^1 -Komplexe mit dem Phospholliganden **69** wurden in der Gruppe von Réau erfolgreich als „molekulare Klammern“ für den Aufbau supramolekularer Metallaparacyclophane genutzt (vgl. Einleitung S. 12f).^[76] Auch der in Kapitel 3.4.1 vorgestellte dикационische Silberkomplex **116a** (Gegenion: $[PF_6]^-$) sowie sein $[BF_4]^-$ -Analogen **116b** können als homodimetallische Bausteine für derartige Anordnungen verwendet werden. So führen die Umsetzungen der *in-situ* vorgebildeten Komplexe **116a,b** mit 4,4'-Bipyridin **108** bzw. 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethin **130** in CH_2Cl_2 nach langsamer Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen oder einer Toluol-Lösungsmittelschicht in die Reaktionslösungen zur Bildung der supramolekularen Aggregate **131**,^[69b] **132** und **133** (Gleichung 26). Anders als bei den Kupferverbindungen von Réau *et al.* beruht die Ausbildung dieser tetrakationischen Komplexe nicht auf einer Substitution kinetisch labiler Acetonitrilliganden durch ditopische Brückenliganden an Präkursoren mit vorgebildeter Geometrie, entsprechend den Prinzipien des *directional bonding approach*.^[77] Bei **131** bis **133** wird die

geringere Präferenz von Ag^+ für bestimmte Koordinationsgeometrien genutzt, um potenziell freie Koordinationsstellen für die Brückenliganden anzubieten.



Bei der Ausbildung der supramolekularen Aggregate ändert sich die Koordinationsumgebung der Ag^+ -Ionen von verzerrt trigonal planar bzw. T-förmig nach tetraedrisch. Dass eine solche Veränderung möglich ist wurde bereits durch die Synthese der Verbindungen **117a,b**, **118** und **120** demonstriert. Es handelt sich also bei **116a,b** um anpassungsfähige Klammerkomplexe, die sich durch eine vorhersagbare Änderung ihrer Geometrie für die gezielte Darstellung supramolekularer Systeme mit oligotopischen Brückenliganden einsetzen lassen. Dieses Prinzip stellt einen neuartigen Ansatz im Bereich der supramolekularen Selbstanordnung dar.

Die Verbindungen **131**,^[69b] **132** und **133** bestehen alle drei aus jeweils zwei dimetallischen $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_2$ -Klammerkomplexen, die über zwei Pyridin-Brückenliganden miteinander verbunden sind. Innerhalb der Klammerkomplexe weist ein Phospholligand eine verbrückende $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordination auf, der zweite koordiniert als P,N -Chelatligand. **132** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems, **133** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. In den Abbildungen 65 und 66

Ergebnisse und Diskussion

ist die Struktur der tetrakationischen Aggregate von **132** und **133** im Festkörper dargestellt. Die Struktur von **131** wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors diskutiert.^[69b]

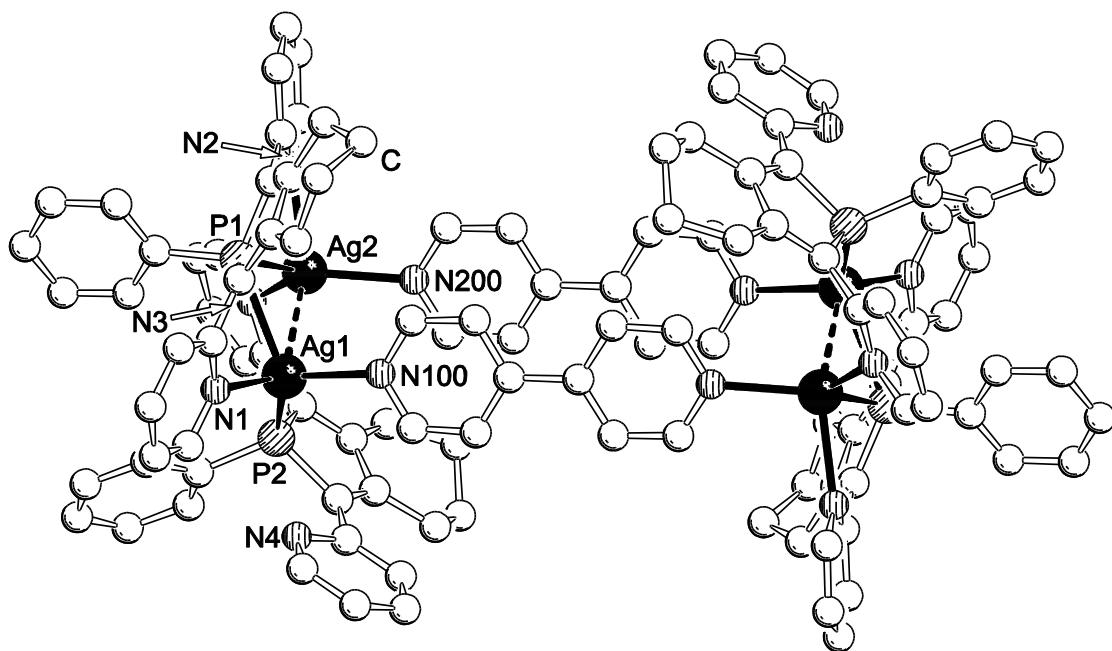


Abbildung 65: Struktur des Tetrakations von **132** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

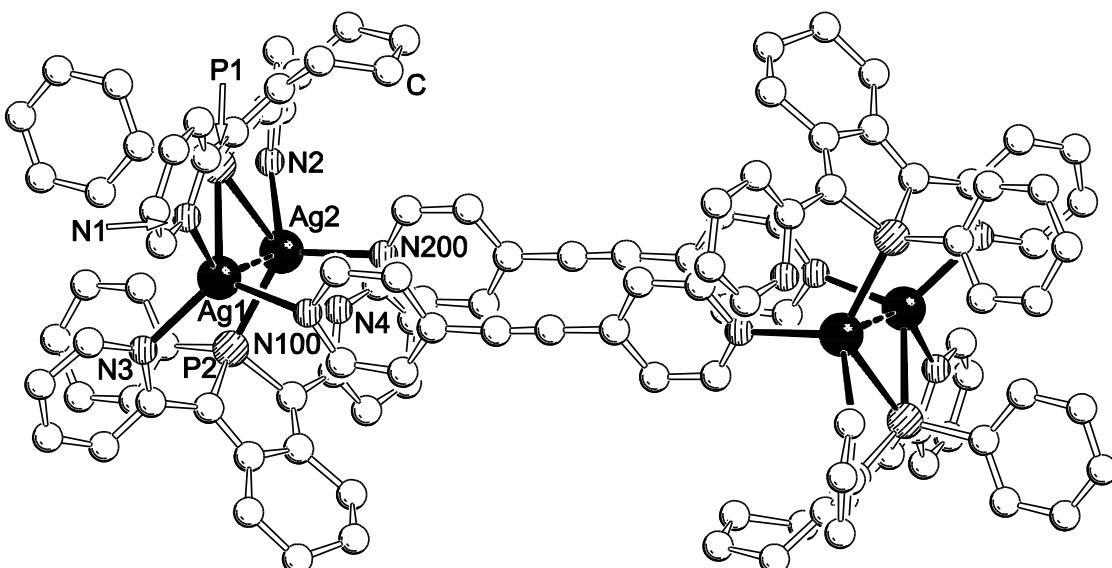


Abbildung 66: Struktur des Tetrakations von **133** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Eine vergleichende Übersicht über wichtige metrische Daten bezüglich der $[\text{Ag}_2(\mu\text{-}69)]$ -Einheiten der drei Verbindungen findet sich in Tabelle 15. In allen drei Komplexen ist eine durch die relativ kurzen intermetallischen Abstände erzwungene $\pi\cdots\pi$ -Stapelung der heteroaromatischen Ringe der Brückenliganden vorhanden (Abstände zwischen den Ringen unter 3.7 Å). Einander gegenüberliegende Phospholliganden formen in den Metallaparacyclophan-Aggregaten Hohlräume, die als Bindungstaschen für jeweils zwei der zugehörigen Anionen fungieren (Abbildung 67).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der $[\text{Ag}_2(\mu\text{-}69)]$ -Einheiten der Verbindungen **131**,^[69b] **132** und **133** sowie des Präkursors **116a** im Festkörper.

	M– μ P	M–N	M···M	N–M– μ P	M– μ P–M	μ P–M–M
116a	2.637(1)	2.222(5)	2.704(1)	79.09(12)	63.59(3)	55.53(3)
	2.489(1)	2.296(5)		77.79(12)		60.88(3)
131	2.5282(9)	2.287(3)	2.8584(4)	74.47(7)	64.52(3)	52.97(3)
	2.8084(9)	2.449(3)		75.22(8)		62.51(3)
132	2.5687(5)	2.2908(16)	2.7919(2)	75.72(4)	64.35(1)	56.04(1)
	2.6714(4)	2.3790(16)		76.50(4)		59.61(1)
133	2.5243(10)	2.217(6)	2.8807(8)	72.3(3)	64.26(3)	52.13(2)
	2.8645(11)	2.493(3)		75.69(7)		63.61(3)

Erstaunlicherweise zeigen die tetrakationischen Anordnungen die Fähigkeit, die Größe der Bindungstaschen flexibel an die sterischen Anforderungen der Gegenionen anzupassen. In **132** mit dem 4,4'-Bipyridin-Brückenliganden passt das verhältnismäßig kleine $[\text{BF}_4]^-$ -Anion optimal in die Hohlräume, die sich bei einem planaren Metallaparacyclophan-Grundgerüst und *trans*-Anordnung der Liganden **69** mit verbrückenden P-Atomen ausbilden. **131** enthält den gleichen kurzen 4,4'-Bipyridin-Brückenliganden, aber das voluminösere $[\text{PF}_6]^-$ -Anion. Damit die Hohlräume auch dieses Anion aufnehmen können, reagiert die Koordinationsverbindung auf zweierlei Weise. Zum einen findet eine Verdrehung statt, so dass die Ag···Ag-Achsen um $66.95(1)^\circ$ gegeneinander verdreht sind (Abbildung 67). Der Torsionswinkel zwischen den Sechsringen der bipy-Liganden steigt dabei von $6.63(29)^\circ$ (**132**) auf $30.34(67)^\circ$ (**131**). Zum zweiten wird mehr Platz zwischen den Cyclohexylenresten geschaffen, indem sich der Koordinationsmodus der Phospholliganden dahingehend ändert, dass die Liganden **69** mit verbrückenden Phosphoratomen auf derselben Seite des Metallaparacyclophans liegen. In der Verbindung **133**, die zwar

das größere $[\text{PF}_6]^-$ -Anion enthält, aber auch den längeren Pyridin-Brückenliganden **130** mit der Ethingruppe, ist der Hohlraum hingegen wieder ausreichend groß, um das Anion ohne geometrische Verzerrung aufzunehmen. Man findet daher wieder eine planare rechtecksartige Anordnungen der vier Silberionen und eine *trans*-Stellung der Liganden **69** mit verbrückendem $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus.

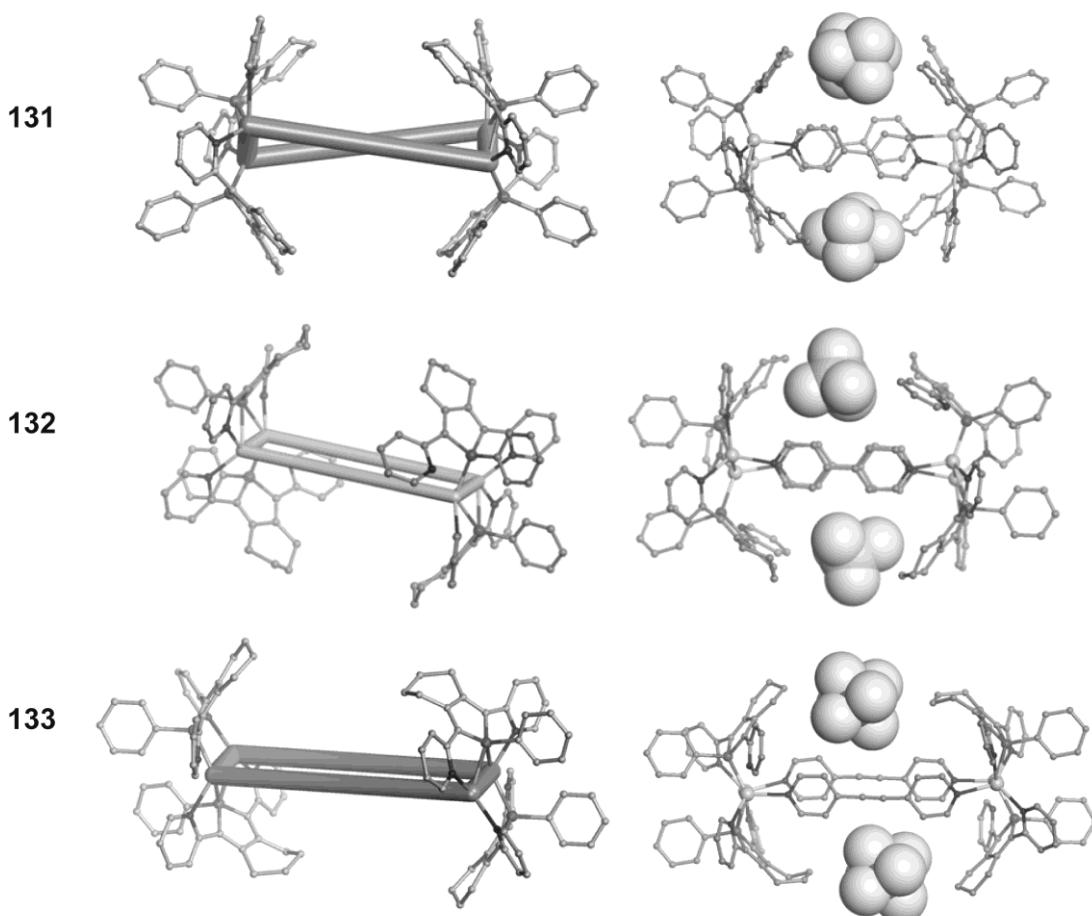


Abbildung 67: Topologie der Verbindungen **131**, **132** und **133** im Festkörper mit hervorgehobenem Metallparacyclophangerüst (links, ohne Anionen und H-Atome) und Wirt-Gast-Komplexe mit je zwei der Anionen (rechts, ohne H-Atome, Anionen in Kalottendarstellung).

Es ist erwähnenswert, dass kürzlich von der Gruppe von Braunstein Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen kationischen dimeren Pd^{II} -Komplexen und $[\text{BF}_4]^-$ - bzw.

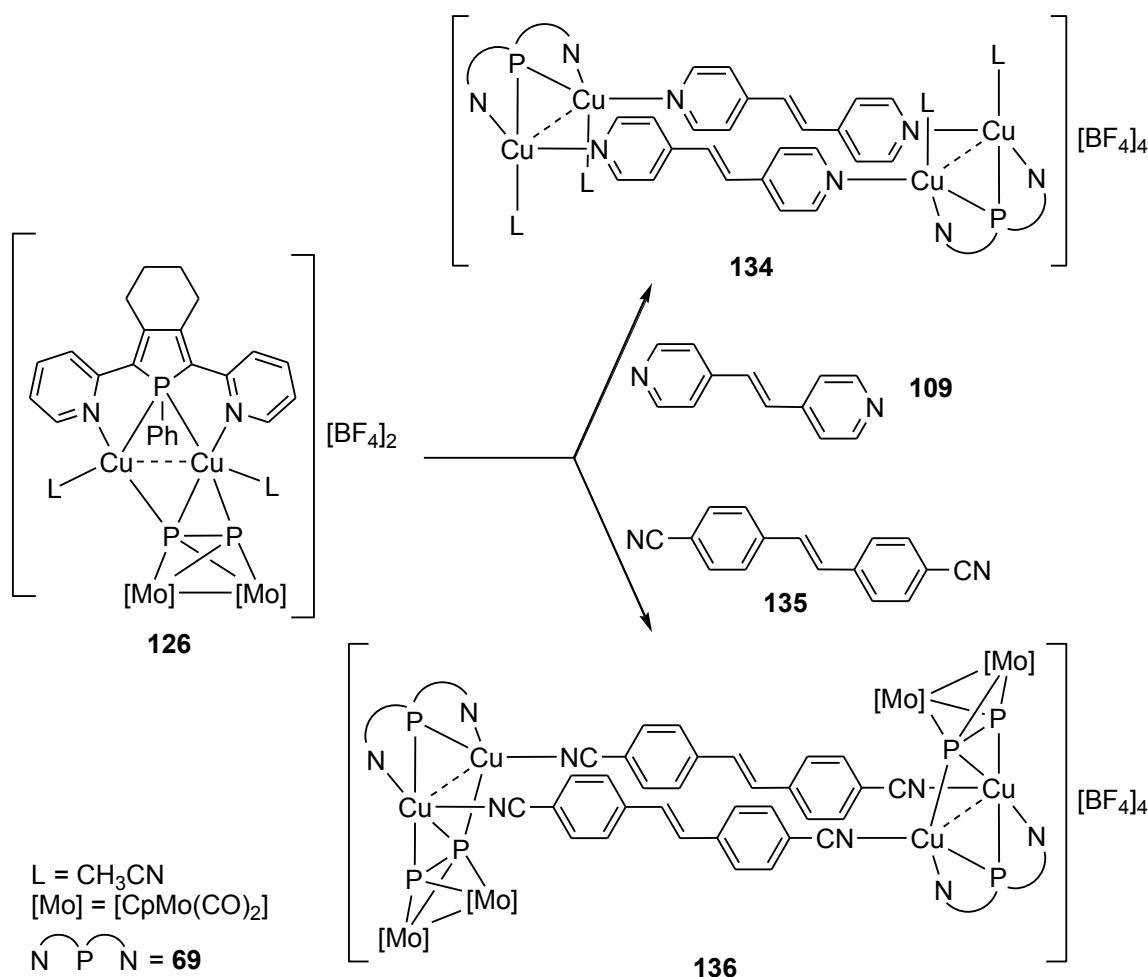
Ergebnisse und Diskussion

[PF₆]⁻-Anionen berichtet wurden.^[120] Dort findet eine Anpassung an die Größe des Gegenions allein durch eine Änderung der Konformation statt. Ein flexibles Verhalten sowohl bezüglich Konformation als auch bezüglich des Koordinationsmodus beteiligter Liganden, wie sie bei den Komplexen **131** bis **133** vorliegt, ist jedoch einzigartig.

Die Verbindungen **131**, **132** und **133** lösen sich nur in geringem Umfang in CH₂Cl₂. In Toluol und *n*-Alkanen sind sie unlöslich. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei RT zeigen jeweils eine Gruppe charakteristischer Signale für die Phospholliganden. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei RT werden aufgrund einer Kopplung zu den benachbarten Silberionen jeweils Triplets beobachtet bei chemischen Verschiebungen von 8.3 ppm (**131**, ¹J_{Ag,P} = 191 Hz),^[69b] 8.6 ppm (**132**, ¹J_{Ag,P} = 195 Hz) und 11.6 ppm (**133**, ¹J_{Ag,P} = 209 Hz). Die Spektren der Verbindungen **131** und **133** weisen außerdem typische Septetts für die [PF₆]⁻-Anionen auf.

Der dimetallische Kupfer-Phosphol-Komplex **126** mit dem Mo₂P₂-Liganden **10** (vgl. S. 110 *ff.*) besitzt wie der Kupferkomplex **71** von Réau *et al.* (vgl. S. 12 *f.*)^[72a,75] kinetisch labile Acetonitrilliganden. Er bietet sich daher ebenfalls als Baustein für den Aufbau supramolekularer Aggregate mit ditopischen Brückenliganden an. Die Reaktion des *in-situ* vorgebildeten Komplexes **126** mit einem Äquivalent des bipyridyl-Liganden **109** führt jedoch nicht zur erwarteten Verbindung, bei der die Acetonitrilliganden durch den bipyridyl-Liganden substituiert sind. Stattdessen kristallisiert aus der filtrierten und mit Toluol überschichteten Reaktionslösung Verbindung **134** (Schema 9). Es handelt sich bei **134** um eine Metallaparacyclophanverbindung des bipyridyl-Liganden mit zwei [Cu₂(**69**)-(CH₃CN)₂]²⁺-Klammerkomplexen und [BF₄]⁻-Gegenionen. Vermutlich werden durch die starken bipyridyl-Liganden aus sterischen Gründen nicht die Acetonitrilliganden verdrängt sondern der Mo₂P₂-Komplex **10**. Die Struktur der kationischen Koordinationsverbindung von **134** im Festkörper ist in Abbildung 68 wiedergegeben. Wie in den Ag¹-Komplexen **131**, **132** und **133** ist der intermetallische Abstand sehr kurz (2.566(1) Å) und die aromatischen Ringe der Brückenliganden zeigen eine paarweise Parallelanordnung (Ringabstand: 3.496(1) Å). Die Phospholliganden befinden sich in *trans*-Stellung zueinander und weisen einen symmetrisch verbrückenden Koordinationsmodus auf ($\Delta d(\mu P, Cu) = 0.019(1)$ Å). Wird statt des Pyridinderivats **109** der sterisch weniger anspruchsvolle Ligand *trans*-1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen **135** eingesetzt, ist es hingegen möglich, die Acetonitrilliganden in **126** durch die Brückenliganden zu substituieren, ohne dass der Mo₂P₂-

Komplex **10** abgespalten wird (Schema 9). Durch langsames Einengen der Reaktionslösung im Vakuum können Kristalle der neuen Verbindung **136** erhalten werden, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.



Schema 9: Synthese der Metallaparacyclophane **134** und **136**.

136 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die tetrakationische Koordinationsverbindung in **136** ist ein Metallaparacyclophan aus zwei homodimetallischen Klammerkomplexen $[\text{Cu}_2(69)(10)]^{2+}$ und zwei Brückenliganden **135** (Abbildung 69). Die Phospholliganden in *trans*-Stellung zeigen einen symmetrisch verbrückenden $\mu\text{-}1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ - Koordinationsmodus ($\Delta d(\mu\text{P}, \text{Cu}) = 0.044(1)$ Å). Der neue verbrückende $\mu\text{-}1,2\kappa\text{P}^2:2\kappa\text{P}^3$ -Koordinationsmodus des Mo_2P_2 -Komplexes aus der Präkursorverbindung **126** findet sich auch in **136** wieder, wobei die Bindungslängen und -winkel in

136 denen in **126** sehr ähneln (vgl. Tabelle 14, S. 120). Wie in **126** liegen die Cu⁺-Ionen und die Phosphoratome der Mo₂P₂-Einheit annähernd in einer Ebene (maximale Abweichung 0.081(1) Å). Der intermetallische Abstand ist mit 2.560(1) Å sehr kurz, was erneut eine π - π -Stapelung der Sechsringe in den Brückenliganden bewirkt (Ringabstand: 3.947(1) Å).

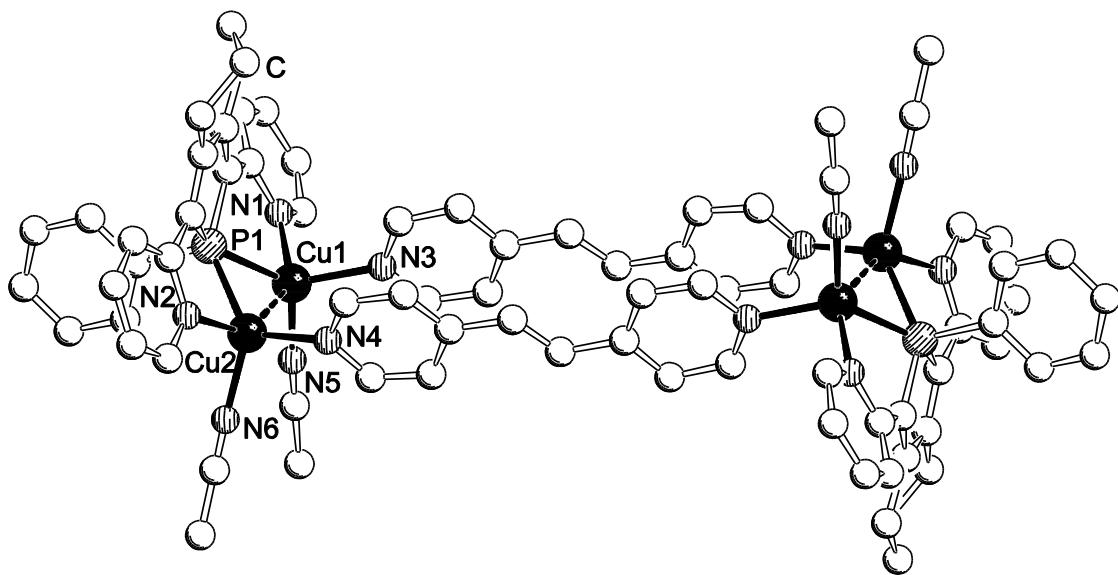


Abbildung 68: Struktur des Tetrakations von **134** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1···Cu2 2.566(1), Cu1–P1 2.283(1), Cu2–P1 2.302(1), Cu1–N1 2.042(2), Cu1–N5 1.988(3), Cu1–N3 2.069(8), Cu2–N2 2.039(2), Cu2–N6 2.015(2), Cu2–N4 2.025(6), Cu1–P1–Cu2 68.06(2), Cu1–Cu2–P1 55.61(2), Cu2–Cu1–P1 56.33(2).

Verbindung **134** löst sich gut in CH₃CN, ist jedoch in Toluol und *n*-Alkanen unlöslich. Das ¹H-NMR-Spektrum von **134** in CD₂Cl₂ bei RT weist eine Gruppe charakteristischer Signale für die Phospholliganden sowie für die bipy-Brückenliganden auf. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ bei RT wird ein Signal für die [BF₄]⁻-Anionen detektiert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei selben Bedingungen zeigt ein breites Signal bei 9.6 ppm, das gegenüber dem Signal des freien Liganden (11.7 ppm in CD₂Cl₂) leicht hochfeldverschoben ist. Verbindung **136** ist in CH₂Cl₂ annähernd, in Toluol und *n*-Alkanen vollständig unlöslich. Die Löslichkeit in CH₂Cl₂ reicht allerdings aus, um ein ESI-Massenspektrum aufzunehmen. Im Kationenmodus werden verschiedene Fragmentie-

rungspeaks beobachtet wie z. B. $[\text{Cu}_2(\mathbf{69})(\mathbf{10})]^{2+}$. Im Anionenmodus wird ein Peak für die $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen detektiert. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **136** im Festkörper lässt sehr breite Signale für die Phospholliganden bei 7.3 ppm ($\omega_{\perp} = 1821$ ppm) und für die Mo_2P_2 -Liganden zwischen –149.0 ppm und –70.0 ppm erkennen. Im IR-Spektrum einer KBr-Verreibung der Verbindung zeigen sich zwei intensive Banden im Bereich der CO-Valenzschwingung bei 1941 cm^{-1} und 1982 cm^{-1} sowie eine zusätzliche Schulter bei 2009 cm^{-1} .

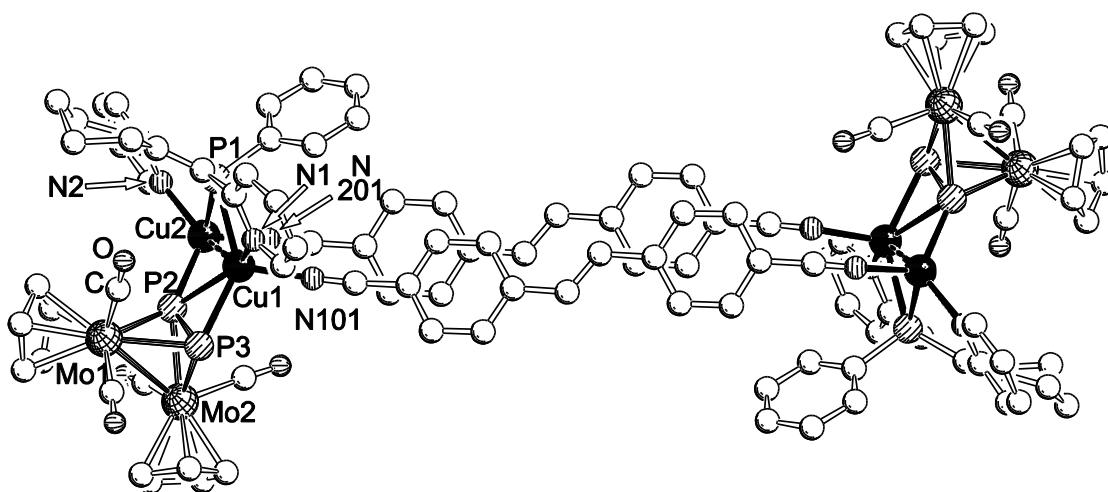


Abbildung 69: Struktur des Tetrakations von **136** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$, $\text{Cu1}-\text{P1}$ 2.438(1), $\text{Cu1}-\text{P2}$ 2.557(1), $\text{Cu1}-\text{P3}$ 2.388(1), $\text{Cu2}-\text{P1}$ 2.394(1), $\text{Cu2}-\text{P2}$ 2.230(1), $\text{Cu1}-\text{N1}$ 2.073(4), $\text{Cu1}-\text{N101}$ 2.026(4), $\text{Cu2}-\text{N2}$ 2.015(4), $\text{Cu2}-\text{N201}$ 1.996(4), $\text{P2}-\text{P3}$ 2.144(2), $\text{Cu1}-\text{P1}-\text{Cu2}$ 63.99(3), $\text{Cu1}-\text{P2}-\text{Cu2}$ 64.23(3), $\text{P2}-\text{Cu1}-\text{P3}$ 51.23(4).

3.5 Neue Kristallstrukturen von P_n -Ligandkomplexen

Neben den oben vorgestellten Untersuchungen zu Koordinationsverbindungen von Metallen der Gruppen 11 und 13 wurden auch verschiedene neue Röntgenstrukturbestimmungen von P_n -Ligandkomplexen durchgeführt. Es handelt sich dabei zum einen Teil um Polymorphe bekannter Verbindungen. Zum anderen Teil wurden Komplexe erstmalig

Ergebnisse und Diskussion

strukturell charakterisiert, die bisher noch nicht in koordinationschemischen Untersuchungen eingesetzt wurden. Die Ergebnisse seien im Folgenden in der gebotenen Kürze diskutiert.

In der Literatur wurden zwei Polymorphe der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-P}_2)]$ beschrieben. Eines davon (**10**) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems,^[15b] das zweite (**10'**) in der Raumgruppe $P2_1/c$ (ebenfalls monoklin).^[32] Hier wird nun ein drittes Polymorph (**10''**) vorgestellt, welches aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ in der Raumgruppe $P2/c$ des monoklinen Kristallsystems kristallisiert. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei symmetrisch unabhängige halbe Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-P}_2)]$. Die jeweils zweite Hälfte wird kristallographisch durch eine zweizählige Drehachse generiert (Abbildung 70).

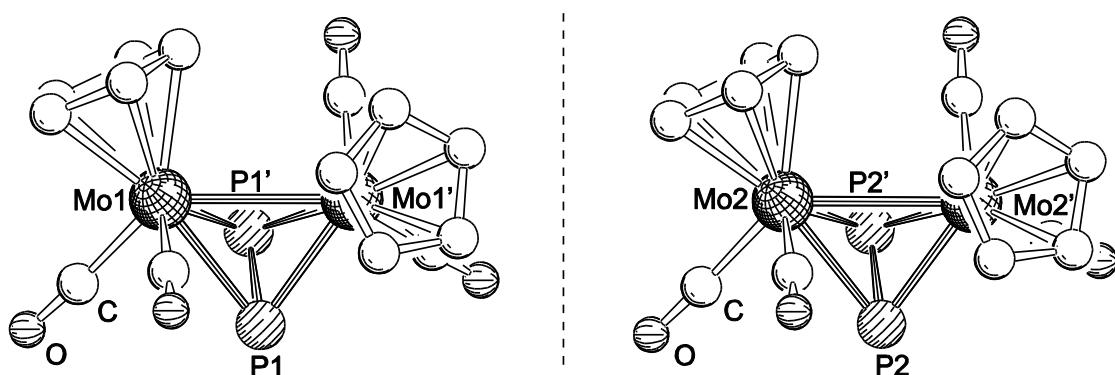


Abbildung 70: Strukturen der zwei symmetrisch unabhängigen Komplexe von **10''** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo1' 3.001(1), Mo2–Mo2' 2.993(1), Mo1–P1 2.468(1), Mo2–P2 2.467(1), P1–P1' 2.090(1), P2–P2' 2.085(2), Mo1–P1–Mo1' 73.04(2), P1–Mo1–P1' 49.07(3), Mo2–P2–Mo2' 73.18(2), P2–Mo2–P2' 48.88(3).

Die P–P-Bindungslängen in **10''** sind mit 2.085(2) \AA und 2.090(1) \AA geringfügig länger als in **10** (2.079(2) \AA) und **10'** (2.080(2) \AA). Die Mo–Mo-Abstände (2.993(1) \AA , 3.001(1) \AA) sind hingegen kürzer als in **10** (3.022(1) \AA) und in **10'** (3.036(2) \AA). Alle Vergleiche in den vorderen Kapiteln beziehen sich stets auf die Daten der Erstveröffentlichung von Scherer *et al.* (**10**).^[15b]

Ferner konnte der von Dr. Michael Pronold beschriebene Mo₂P₂-Komplex [Cp^o₂Mo₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)] **137**,^[81] bei dem im Gegensatz zu **10** die Cp-Liganden durch sterisch anspruchsvollere Cp^o-Liganden (Cp^o = ^tBuMe₂C₅H₂) substituiert sind, kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*¹ des triklinen Kristallsystems mit einem vollständigen Tetrahedrankomplex in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 71).

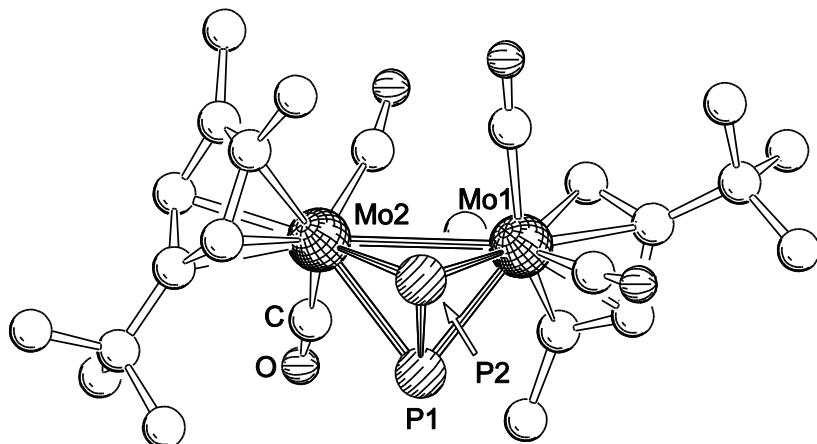
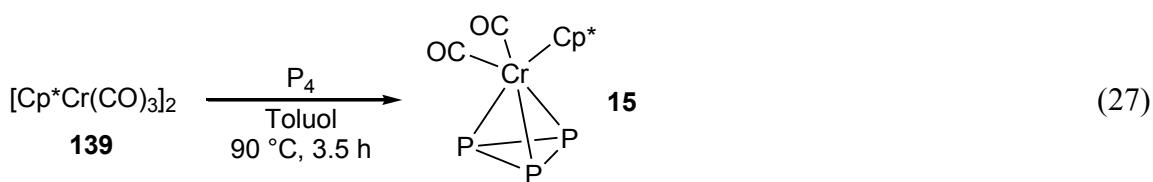


Abbildung 71: Struktur von **137** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo1–Mo2 3.075(1), Mo1–P1 2.499(2), Mo1–P2 2.538(2), Mo2–P1 2.556(2), Mo2–P2 2.446(2), P1–P2 2.066(3), Mo1–P1–Mo2 74.92(5), P1–Mo1–P2 48.44(6), Mo1–P2–Mo2 76.17(5), P1–Mo2–P2 48.74(6).

Durch die größeren Cp^o-Liganden ist der intermetallische Abstand in **137** (3.075(1) \AA) im Vergleich zu den Abständen in den Cp-Analoga **10**, **10'** und **10''** (2.993(1) \AA bis 3.036(2) \AA) aufgeweitet. Die Cp^o-Liganden sind zudem wesentlich stärker gegeneinander verdreht und zeigen beinahe *trans*-Stellung. Der Torsionswinkel Ctr1–Mo1–Mo2–Ctr2 bezüglich der Zentren der Fünfringe (Ctr) beträgt in **137** 147.24(4) $^\circ$, während die entsprechenden Winkel in **10''** nur etwa halb so groß sind (77.25(1) $^\circ$, 79.20(1) $^\circ$). Der P–P-Abstand allerdings ist in **137** kleiner als in den Cp-Verbindungen (2.066(3) \AA gegenüber 2.079(2) \AA bis 2.090(1) \AA).

Ergebnisse und Diskussion

In den 80er Jahren wurde von Scherer *et al.* das Auftreten von Spuren der Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ **15** als Nebenprodukt bei der Cothermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ **138** ($\text{Cr}\equiv\text{Cr}$) mit P_4 in siedendem Xylool berichtet.^[19] Jutzi *et al.* konnten den Komplex kurz darauf in Reaktionen von Cyclophosphanen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachten.^[16a] Ausgehend vom Komplex $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ **139** mit seiner schwachen Cr-Cr-Einfachbindung^[122] lässt sich **15** in 28 % Ausbeute gezielt darstellen (Gleichung 27).



Erstmals gelang auch eine röntgenographische Strukturbestimmung der Verbindung **15**. **15** kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* des orthorhombischen Kristallsystems. Die Atome Cr1, P2 und zwei C-Atome des Cp*-Liganden befinden sich auf einer Spiegelebene, die kristallographisch die zweite Hälfte des Komplexes erzeugt (Abbildung 72).

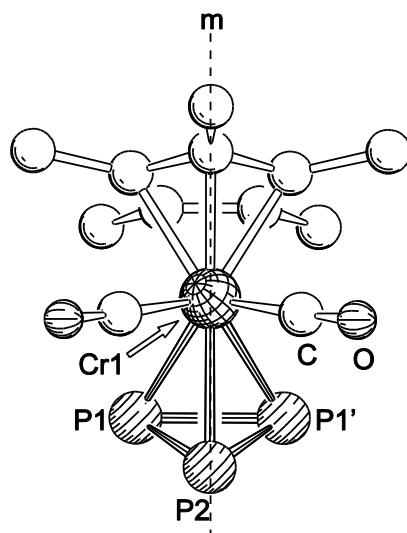


Abbildung 72: Struktur von **15** im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cr1-P1 2.424(1), Cr1-P2 2.494(1), P1-P1' 2.144(1), P1-P2 2.132(1), P1-Cr1-P1' 52.49(2), P1-Cr1-P2 51.36(2), P1-P2-P1' 60.38(2), P1-P1'-P2 59.81(2).

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Struktur des Cp-Analogons von **15** (**14**, vgl. S. 3),^[14] das in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, findet sich diese intramolekulare Spiegelebene nicht. Die Cr–P-Bindungslängen von **15** (2.424(1) Å, 2.494(1) Å) sind denen von **14** (2.436(2) Å, 2.494(2) Å) ähnlich. Für die P–P-Bindungslängen werden bei **15** geringfügig größere Werte gefunden als bei **14** (2.132(1) Å, 2.144(1) Å im Vergleich zu 2.109(3) Å bis 2.135(3) Å).

Bei der versuchten Umsetzung von Tl[A] (**50**)^[48] mit **94**^[101] wurden ein neues Polymorph **94'** der Tripeldeckerverbindung [Cp*FeP₅Mo(CO)₃] entdeckt (vgl. S. 45). Verwendet man in der literaturbekannten Synthese von **94**^[101] durch Umkristallisieren aufgereinigte Edukte und die unter 4.7.2 angegebenen Konzentrationen und Aufarbeitungsmethoden, so kann **94'** selektiv und reproduzierbar in kristalliner Form direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. Die langwierige chromatographische Reinigung, die für **94** beschrieben wurde,^[101] entfällt. Die Ausbeuten sind für beide Darstellungsvarianten vergleichbar. Der Zeit- und Kostenaufwand der hier beschriebenen Synthese ist jedoch deutlich geringer.

94' kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ des orthorhombischen Kristallsystems (**94**: monoklin $P2_1/n$). Die Geometrie von **94'** (Abbildung 73) entspricht weitgehend derjenigen von **94**. Unterschiede zeigen sich v. a. bei den P–P-Bindungslängen. Diese sind in **94'** (2.145(1) Å bis 2.161(1) Å; $\bar{d}(P,P) = 2.154(1)$ Å) etwas länger als in **94** (2.116(6) Å bis 2.138(8) Å; $\bar{d}(P,P) = 2.127(7)$ Å).^[101] Der mittlere Fe–P-Abstand ist in **94'** ebenso geringfügig länger als in **94** (2.388(1) Å gegenüber 2.370(4) Å). Die mittlere Mo–P-Abstände allerdings sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch (2.634(1) Å, 2.630(4) Å). Der *cyclo*-P₅-Ring in **94'** ist wie in **94** annähernd planar (maximale Abweichung: 0.064(1) Å). In Folge der etwas größeren P–P-Abstände, wird für **94'** ein geringfügig kürzerer intermetallischer Abstand gefunden als für **94** (3.428(1) Å im Vergleich zu 3.443(2) Å). Die neue Strukturbestimmung von **94'** wurde bei tieferer Temperatur durchgeführt (101(1) K; RT bei **94**) und weist bessere Gütefaktoren sowie eine geringere Restelektronendichte auf. Deshalb werden in Kapitel 3.3 bei allen Folgeverbindungen für Geometrievergleiche die metrischen Daten von **94'** herangezogen.

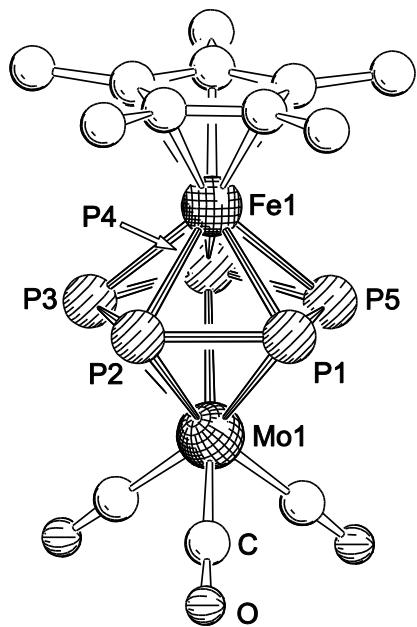


Abbildung 73: Struktur von 94' im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe1–P1 2.382(1), Fe1–P2 2.381(1), Fe1–P3 2.401(1), Fe1–P4 2.367(1), Fe1–P5 2.410(1), Mo1–P1 2.655(1), Mo1–P2 2.658(1), Mo1–P3 2.584(1), Mo1–P4 2.704(1), Mo1–P5 2.569(1), P1–P2 2.161(1), P2–P3 2.145(1), P3–P4 2.158(1), P4–P5 2.156(1), P5–P1 2.148(1), Mo1–P1–Fe1 85.59(3), Mo1–P2–Fe1 85.53(2), Mo1–P3–Fe1 86.79(3), Mo1–P4–Fe1 84.80(2), Mo1–P5–Fe1 86.95(2).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte wurden mit Standard-Schlenktechniken an einer Stockapparatur mit getrennten Stickstoff- und Vakuumlinien unter Stickstoff-Schutzgas oder in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde getrocknet und von Sauerstoff befreit, indem er in dieser Reihenfolge über einen BASF R 3-1 ($\text{CuO}/\text{MgSiO}_3$) Katalysator, durch konzentrierte H_2SO_4 , über Orange-Gel und über ein P_4O_{10} /Bimsstein-Granulat geleitet wurde.

Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung am Vakuum entgast und in einer Atmosphäre aus trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff über geeigneten Trocknungsmitteln destilliert. *n*-Pantan und *n*-Hexan wurden über Na/K-Legierung, *n*-Heptan und Toluol über Natrium, THF und Et_2O über Na/Benzophenon und CH_2Cl_2 und CH_3CN über CaH_2 destilliert. *o*-Difluorbenzol wurde über P_4O_{10} destilliert und über ausgeheiztem (10^{-3} mbar, 200 °C) Molekularsieb (4 Å) gelagert. CD_2Cl_2 und CD_3CN für die NMR-Spektroskopie wurden mehrfach entgast und mit ausgeheiztem Molekularsieb getrocknet.

Kieselgel für die Säulenchromatographie (MN 60, Korngröße 0.063-0.2 mm) wurde durch Ausheizen im dynamischen Vakuum (3 d, 10^{-3} mbar, 230 °C) getrocknet. Kieselgel für die Verwendung in Filterfritten wurde bei 130 °C im Trockenschrank aufbewahrt und unmittelbar vor seinem Einsatz nochmals im Vakuum durch Ausheizen bei 250 °C von Feuchtigkeitsspuren befreit. Für die Handhabung stark feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden zudem alle Glasgeräte vor Benutzung bei 250 °C im Vakuum ausgeheizt.

4.1.2 Ausgangsmaterialien

Die P_n -Ligandkomplexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**10**),^[15] $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**16**),^[15,19] $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**11**),^[16] $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**17**),^[16] $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**14**)^[14] und $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ (**24**)^[24] wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt. Die Synthesen der literaturbekannten Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu, \eta^5-\text{P}_5)-$

$\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**94**)^[101] und $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**15**)^[16] wurden modifiziert; Einzelheiten siehe S. 191 f.! Die Komplexe $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\mu,\eta^3\text{-P}_3)(\mu,\eta^2\text{-PS})]$ (**76**)^[16b] (Rohprodukt) sowie $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2\text{-P}_2)]$ (**137**) wurden von Dr. Michael Pronold am Arbeitskreis zur Verfügung gestellt. Ersterer wurde vor der Verwendung durch Säulenchromatographie und Waschen mit kaltem *n*-Pantan aufgereinigt. Die Li-,^[44] Ag-,^[44a] Cu-,^[47] Tl-,^[48] und Ga-Ausgangsverbindungen^[49] mit dem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion wurden nach Literaturvorschrift und persönlichen Hinweisen von der Gruppe um Prof. Dr. Ingo Krossing synthetisiert. 1-Phenyl-2,5-bis(pyridyl)phosphol (**69**) wurde wie in der Literatur beschrieben hergestellt.^[74] $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **119**), Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan (dpmp, **128**), 4,4'-Bipyridin (bipy, **108**), 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethin (**130**), *trans*-1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen (**135**) sowie (THT)AuCl, CuCl und CuI standen in der eigenen Arbeitsgruppe oder der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Régis Réau in Rennes (Frankreich) zur Verfügung. Die Cu¹ Halogenide wurden vor Verwendung aus warmem CH₃CN umkristallisiert und bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Der 1,6,7,12-Tetraazaperylen-Ligand (tape, **112**) wurde von Dipl. Chem. Thomas Brietzke aus der Gruppe von Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt (Universität Potsdam) hergestellt. Die Verbindungen Ag[BF₄] (Aldrich), Ag[PF₆] (Aldrich), [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] (Aldrich), Tl[PF₆] (ABCR) und *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (bipy, **109**; Aldrich) wurden käuflich erworben, in eine Argon-Handschuhbox überführt und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.1.3 Charakterisierungsmethoden

Die NMR-Spektren in Lösung wurden mit den Geräten Avance 300 (¹H: 300.132 MHz, ³¹P: 121.495 MHz, ¹³C: 75.468 MHz, ¹⁹F: 282.404 MHz), Avance 400 (¹H: 400.130 MHz, ³¹P: 161.976 MHz, ¹³C: 100.613 MHz) und Avance 600 Kryo (¹H: 600.250 MHz, ³¹P: 242.986 MHz, ¹³C: 150.933 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Messtemperatur war, falls nicht anders angegeben, 300 K. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm), Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenzsubstanzen wurden Tetramethylsilan (¹H, ¹³C), CFCl₃ (¹⁹F), Al(NO₃)₃ × 9 H₂O 1.5 mol·L⁻¹ in D₂O (²⁷Al) und 85%ige H₃PO₄ (³¹P) in Form externer Standards verwendet. Festkörper-MAS-NMR-Spektren wurden von Dr. Christian Gröger bei 300 K an einem Spektrometer vom Typ Avance 300 (³¹P: 121.495 MHz, ¹³C: 75.468 MHz) der Firma Bruker aufge-

Experimenteller Teil

nommen. Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren sind ebenfalls in der δ -Skala angegeben mit NaH_2PO_4 als externem Standard. Die MJ-DOSY-Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Ruth Gschwind von Dipl. Chem. Matthias Fleischmann an einem Bruker Avance 600 Spektrometer durchgeführt. Details hierzu sind dem entsprechenden Kapitel im Anhang (S. 281 *ff.*) zu entnehmen. Die Zuordnung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erfolgte sofern erforderlich über COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Für die Auswertung und graphische Darstellung von Festkörper- und Lösungs-NMR-Spektren wurden die Programme *1D WIN-NMR 6.2.0.0*^[123] und *TopSpin 2.0*^[124] von Bruker verwendet. Die Modellierung der Festkörper-NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *dmfit2010*^[125] sowie mit der *daisy*-Funktion in *TopSpin 2.0*.^[124] Zur Indizierung des Phospholliganden **69** vgl. Abbildung 89 im Anhang.

ESI-Massenspektren wurden mit einem ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Regensburg aufgenommen. Die hochauflösten *cold-spray-ionisation*-Massenspektren (CSI-MS) wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Marco Neumaier und Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel an der Universität Karlsruhe (TH) gemessen. Die Signalzuordnung erfolgte durch Simulation der jeweiligen Masse/Ladung-Verhältnisse (m/z) sowie der Isotopenmuster mit der im Internet frei verfügbaren Software *Molecular Weight Calculator 6.45*.^[126] Die Abbildung des gemessenen und simulierten Spektrums wurde mit Hilfe der *Isotope Viewer 1.0* Software des Finnigan TSQ Spektrometers erstellt.

Für die Aufnahme von IR-Spektren fand ein VARIAN FTS-800 FT-IR-Spektrometer Verwendung. Die Substanzen wurden dabei entweder als KBr-Verreibungen in Form von Presslingen oder als CH_2Cl_2 - bzw. CH_3CN -Lösungen in KBr-Küvetten eingesetzt. Für die spektro-elektrochemischen Messungen (IR-SEC) kam eine spezielle, an der Universität Regensburg entwickelte Messzelle mit computergesteuertem Potenziostaten zum Einsatz. Zur Auswertung der IR-Spektren wurde die *Digilab Resolutions 4.0.0.030* Software des Spektrometers verwendet.

Cyclovoltammetrische (CV) Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Prof. Dr. Rainer Winter zusammen mit Dipl. Chem. Florian Pevny am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg durchgeführt. Für alle Messungen dienten CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$

($c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) als Leitelektrolyt. Referenziert wurde jeweils in separaten Messungen gegen Cobaltocen als internen Standard.

Die Bestimmungen molarer Massen mittels Dampfdruckosmometrie wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Roland Neueder (Institut für physikalische und theoretische Chemie, Universität Regensburg) an einem Knauer K-7000 Dampfdruck-Osmometer mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel durchgeführt. Das Gerät wurde dabei vor allen Messungen zwei Stunden bei 27°C äquilibriert. Zur Kalibrierung wurden Benzillösungen verwendet. Weitere Details und Messdaten sind dem Anhang (S. 283 ff.) zu entnehmen.

Alle Schmelzpunkte wurden unter Argonatmosphäre an einer Büchi B-545 Schmelzpunktapparatur gemessen.

Die Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg ausgeführt.

Die Methode der Einkristallröntgenstrukturanalyse wird aufgrund ihrer zentralen Bedeutung für die vorliegende Arbeit in einem eigenen Kapitel behandelt (Kapitel 5).

4.1.4 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen zu den Verbindungen **65**, **77**, **85**, **89**, **93**, **107** und **126** wurden von Dr. Gábor Balázs (Universität Regensburg) sowie Dr. Laurence Gregoriades und Dr. Marek Sierka (beide HU Berlin) mithilfe von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden mit dem *TURBOMOLE*-Programmpaket^[127] durchgeführt. Für **65**, **77**, **93**, **107** und **126** wurde das (RI)-^[128]BP86-Austauschkorrelationsfunktional^[129] zusammen mit dem *triple zeta valence plus polarization* (TZVP) Basissatz^[130] verwendet. Für **89** kam das B3LYP-Austauschkorrelationsfunktional^[131] zum Einsatz. Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurde der Coulomb-Anteil mit der *multipole accelerated resolution of identity* (MARI-J) Methode^[128b,132] zusammen mit dem TZVP-Hilfsbasissatz^[133] berechnet. Für Mo, In und Tl wurden quasirelativistische Pseudopotenziale benutzt.^[134] Außer bei **77** und **126** wurden alle Strukturen bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen über die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten als Minima der Potenzialhyperfläche identifiziert.^[135] Bei **107** wurden die zwei niedrigsten Eigenwerte berechnet (*lowest Eigenvalue search*).^[136] Bei **77** zeigen $[\text{Tl}(\text{76})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+$ eine imaginäre

Experimenteller Teil

Schwingung bei -2.05 cm^{-1} (Tl–Cl-Pendelschwingung) und $[\text{Tl(76)}_2]^+$ zwei imaginäre Schwingungen bei -8.48 cm^{-1} und -4.77 cm^{-1} (Mo–C(Cp*)-Torsionsschwingung). Diese Schwingungen wurden vernachlässigt, da sie in drei Versuchen nicht eliminiert werden konnten (Rechenzeitaufwand letzter Versuch: 47 Tage!) und Gruppen betreffen, die nicht signifikant an den untersuchten Reaktionen beteiligt sind. ΔG -Werte aus diesen Berechnungen sind in Konsequenz mit größeren Unsicherheiten behaftet. Die Gibbsschen Energien bei RT wurden in einer harmonischen Näherung aus den durch DFT berechneten Frequenzen bestimmt (ohne imaginäre Schwingungen bei 77). Solvatationsenergien wurden mithilfe des *conductor-like screening model* (COSMO)^[137] berechnet.

Die verhältnismäßig komplexe Kristallstruktur von **85** wurde zunächst mithilfe des *Vienna ab initio simulation package* (VASP)^[138] mit dem Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) Austauschkorrelationsfunktional^[139] optimiert. Die Elektron–Ion-Wechselwirkungen wurden dabei durch die *projector augmented wave* (PAW) Methode beschrieben, die ursprünglich von Blöchl^[140b] entwickelt und von Kresse und Joubert^[140a] überarbeitet wurde. Nur die Valenzelektronen wurden explizit berücksichtigt und ein 250 eV *cutoff* des *plane waves* (PW) Basissatzes verwendet. Integrationen in der Brillouin-Zone wurden unter Nutzung des Gamma-Punkts ausgeführt. Anschließend wurde das Tetrakation von **85** aus der optimierten Kristallstruktur ausgeschnitten und für weitere Berechnungen mit dem *TURBOMOLE*-Programmpaket^[127] eingesetzt. Dabei wurden das PBE-Funktional^[139] und der *split valence plus polarization* (SVP) Basissatz (260 Atome!) verwendet.^[130] Die Kristallumgebung wurde durch das COSMO^[137] angenähert und die Rechnungen wurden mithilfe der MARI-J-Methode^[128b,132] mit dem Universal-Hilfsbasissatz beschleunigt. Die topologische Analyse der Elektronendichte^[141] wurde mit dem Programm *DGrid*^[142] vorgenommen.

Die MP2-Rechnungen zu Verbindung **107** erfolgten mit dem RICC2-Modul des *TURBOMOLE*-Programmpakets^[127], wobei die *resolution of identity* (RI) Methode^[128] und ein *quadruple zeta valence plus polarization* (QZVPP) Basissatz verwendet wurden.^[143] Bei allen Endenergien wurde der *basis set supersposition error* (BSSE) mit der *counterpoise correction* (CP) von Boys und Bernardi berichtet.^[144] Die mit der MP2-Methode für den Prozess (III) (vgl. S. 78) berechnete Energie stimmt mit $-35.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gut mit dem DFT+D-Resultat ($-36.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) überein.

4.2 Darstellung der Erdmetallverbindungen mit P_n-Ligandkomplexen

4.2.1 Darstellung von [Tl₂{Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η²-P₂)}₂-{Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)}₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (74)

Eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 23 mg, 0.02 mmol) und zwei Äquivalenten [Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄(μ,η²:η²-P₂)] (**11**; 25 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird die weinrote Lösung mit einer Teflonkapillare unter *n*-Pantan (40 mL) geschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich an der Grenzfläche rote Kristalle von **74**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	34 mg (70 %).
¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ/ppm = 2.03 (s; C ₅ (CH ₃) ₅).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ/ppm = -33.9 (s).
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ/ppm = 11.6 (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 77.7 (br m; C(CF ₃) ₃), 103.0 (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 121.6 (q, ¹ J _{F,C} = 292.5 Hz; CF ₃), 231.6 (s; CO).
¹⁹ F{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ/ppm = -75.6 (s; CF ₃).
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂)	Kationen: <i>m/z</i> (%) = 841.1 (13) [Tl{Cp [*] ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ }] ⁺ , 637.0 (48) [Cp [*] ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ H] ⁺ , 205.0 (100) [Tl] ⁺ . Anionen: <i>m/z</i> (%) = 967.0 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .
IR (KBr)	˜/cm ⁻¹ = 2988 (w sh), 2964 (w), 2919 (w), 2853 (w), 2030 (w sh), 2017 (m sh), 2017 (m), 1991 (m), 1920 (s), 1852 (m), 1829 (m), 1479 (w), 1456 (vw), 1383 (m), 1353 (m), 1301 (s), 1278 (s), 1242 (s), 1220 (vs), 1165 (m), 1134 (vw), 1072 (vw), 1027 (w), 975 (vs), 829 (w), 728 (s), 571 (vw), 558 (vw), 538 (w), 525 (vw), 512 (vw), 466 (vw), 450 (m), 422 (vw).

IR (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2985 (w), 2966 (w), 2914 (w), 2867 (w), 2024 (m), 1995 (s), 1978 (s), 1911 (s), 1853 (m), 1477 (w), 1458 (vw), 1426 (m), 1382 (m), 1352 (m), 1300 (s), 1274 (vs), 1242 (vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1135 (vw), 1071 (vw), 1027 (w), 976 (vs), 832 (w), 561 (vw), 537 (w), 521 (vw), 481 (vw), 449 (m), 419 (vw).

Schmelzpunkt > 200 °C, Zersetzung ab $\vartheta \approx 160$ °C.

4.2.2 Darstellung von [Tl{CpMo(CO)₂($\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1$ -P₃)₃}₃]_n-[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n (75)

Eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 94 mg, 0.08 mmol) und drei Äquivalenten [CpMo(CO)₂(μ,η^3 -P₃)] (**16**; 74 mg, 0.24 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung filtriert und im Vakuum auf ein Volumen von 5 mL eingeengt. Durch Zugabe von *n*-Pantan (30 mL) lässt sich Verbindung **75** als gelber Niederschlag fällen. Das Pulver wird mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet.

Ausbeute 149 mg (89 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 5.35 (s; C₅H₅).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -348.2 (s).

³¹P{¹H}-MAS-NMR δ/ppm = -344.3 (dd, ¹J_{Tl,P} = 984 Hz, 984 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 86.7 (q, ²J_{P,C} = 1.0 Hz; C₅H₅), 121.6 (q, ¹J_{F,C} = 292.0 Hz; CF₃), 221.6 (q, ²J_{P,C} = 2.3 Hz; CO).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -75.6 (s; CF₃).

ESI-MS (CH₂Cl₂) Kationen: *m/z* (%) = 514.8 (4) [Tl{CpMo(CO)₂P₃}]⁺, 205.0 (100) [Tl]⁺.

Anionen: *m/z* (%) = 967.1 (100) [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3137 (w), 3082 (vw), 2966 (w), 2917 (vw), 2850 (vw), 2025 (s), 1989 (s), 1977 (s), 1951 (s), 1422 (w), 1353

(m), 1303 (vs), 1278 (vs), 1242 (vs), 1221 (vs), 1169 (m), 1133 (vw), 1099 (vw), 1084 (vw), 1064 (vw), 1013 (w sh), 1007 (w), 974 (vs), 862 (vw), 826 (m), 797 (w sh); 783 (vw sh), 728 (s), 713 (w sh), 578 (vw), 561 (w), 537 (w), 512 (w sh), 502 (w), 478 (vw sh), 468 (w sh), 446 (m), 415 (vw).

IR (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3116 (vw), 3056 (vw), 2965 (vw), 2004 (s), 1945 (s), 1604 (vw), 1420 (w), 1352 (m), 1301 (s), 1270 (vs), 1241 (vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1097 (w), 1009 (w), 976 (vs), 894 (vw), 824 (m), 668 (w), 562 (w), 537 (w).

Elementaranalyse ber. für C₃₇H₁₅AlF₃₆Mo₃O₁₀P₉Tl (2101.34 g·mol⁻¹): C 21.15, H 0.72; gef.: C 21.06, H 1.13

Schmelzpunkt > 200 °C, Zersetzung ab $\vartheta \approx 160$ °C.

4.2.3 Darstellung von [Tl{Cp^{*}₂Mo₂(μ₄,η³:η³:η¹:η¹-P₃)- (μ,η²:η²-PS)}₂]_n[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n (77)

Eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 70 mg, 0.06 mmol) und zwei Äquivalenten [Cp^{*}₂Mo₂-(μ,η³-P₃)(μ,η²-PS)] (**76**; 74 mg, 0.12 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 5 mL eingeengt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (40 mL) lässt sich Verbindung **77** × CH₂Cl₂ (ein Lösungsmittelmolekül pro Wiederholeinheit) als rotbrauner mikrokristalliner Niederschlag fällen. Dieser wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel im Kristallgitter erhalten bleibt.

Ausbeute 138 mg (92 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 1.92 (s; C₅(CH₃)₅).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -357.6 (ddd, ¹J_{P,P} = 377 Hz, ¹J_{P,P} = 377 Hz, ²J_{P,P} = 21 Hz; P_X), -126.7 (dd, ¹J_{P,P} = 65 Hz, ²J_{P,P} = 20 Hz;

Experimenteller Teil

	P _M), 340.0 (d, $^1J_{P,P} = 378$ Hz, $\omega_{\frac{1}{2}} = 26$ Hz; P _B), 356.7 (ddd, $^1J_{P,P} = 377$ Hz, $^1J_{P,P} = 65$ Hz, $^2J_{P,P} = 8$ Hz; P _A).
³¹P{¹H}-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -351.4$ (br s, $\omega_{\frac{1}{2}} = 1746$ Hz; P _X), -127.9 (br m; P _M), 350.4 (br m; P _A , P _B).
¹³C{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	$\delta/\text{ppm} = 13.7$ (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 105.1 (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 121.7 (q, $^1J_{F,C} = 294.7$ Hz; CF ₃).
¹⁹F{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF ₃).
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂)	Kationen: m/z (%) = 1441.1 (9) [Tl{Cp* ₂ Mo ₂ P ₃ (PS)} ₂] ⁺ , 822.8 (42) [Tl{Cp* ₂ Mo ₂ P ₃ (PS)}] ⁺ , 618.9 (46) [Cp* ₂ Mo ₂ P ₃ (PS)H] ⁺ , 205.0 (100) [Tl] ⁺ . Anionen: m/z (%) = 966.9 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2970$ (w), 2955 (w), 2913 (m), 2851 (w), 1541 (vw), 1481 (w), 1458 (w), 1448 (w), 1425 (w), 1377 (m), 1353 (m), 1302 (s), 1277 (vs), 1242 (vs), 1221 (vs), 1168 (m), 1134 (vw), 1074 (vw), 1026 (m), 975 (vs), 815 (m), 756 (vw), 728 (s), 669 (vw), 560 (w), 537 (w), 447 (m).
IR (CH ₂ Cl ₂)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2975$ (w), 2960 (w), 2912 (m), 2854 (w), 1479 (w), 1462 (w), 1451 (w), 1427 (w), 1377 (m), 1352 (m), 1300 (s), 1275 (vs), 1242 (vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1136 (vw), 1097 (vw), 1071 (vw), 1027 (m), 976 (vs), 896 (m), 832 (w), 561 (w), 537 (w), 446 (m).
Osmometrie (CH ₂ Cl ₂)	Mittlere molare Masse: 1350 g·mol ⁻¹ ± 80 g·mol ⁻¹ .
Elementaranalyse	Ber. für C ₅₇ H ₆₂ AlCl ₂ F ₃₆ Mo ₄ O ₄ P ₈ S ₂ Tl (2492.99 g·mol ⁻¹): C 27.46, H 2.51, S 2.57; gef.: C 27.77, H 2.36, S 2.35.
Schmelzpunkt	> 200 °C, Zersetzung ab $\vartheta \approx 165$ °C.

4.2.4 Darstellung von In[Al{OC(CF₃)₃}₄] (78)

Für die Synthese erweist es sich als notwendig, alle Arbeitsschritte unter strikt inerten Bedingungen durchzuführen, sowie Schlifffett zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird ein speziell angefertigtes Doppelschlenkrohr mit G4-Filterfritte und zwei hochvakuumdichten Glasspindelverschlüssen der Firma J. Young mit Teflondichtring verwendet. Fein verriebenes Li[A] (**45**; 1461 mg, 1.50 mmol) und zwei Äquivalente InCl (451 mg, 3.00 mmol, Überschuss) werden in der Argon-Handschuhbox in einen Arm des Doppelschlenkrohrs eingewogen. Anschließend wird das Schlenkrohr direkt an eine Destillationsapparatur mit Telfonspindelventilen und einer 10⁻³ mbar Vakuumlinie ansekuriert. Frisch destilliertes und sorgfältig entgastes CH₂Cl₂ (ca. 20 mL) wird in das Schlenkrohr auf die Seite mit den eingewogenen Edukten überführt. Nach nochmaligem Entgasen im Vakuum, wird die Reaktionsmischung unter dem Lösungsmitteldampf belassen und fünf Tage bei 40 °C in einem starken Ultraschallbad beschallt. Danach wird die gelbe Suspension über Nacht bei –28 °C aufbewahrt, um mögliche Reste von nicht reagiertem Li[A] auszufällen. Das lösliche Produkt wird schließlich kalt auf die andere Seite des Schlenkrohrs filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man Verbindung **78** in Form eines stark luft- und wasserempfindlichen farblosen bis schwach gelben Pulvers.

Ausbeute	1408 mg (87 %, bezogen auf Li[A]).
¹³C{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 79.4 (br m; <u>C</u> (CF ₃) ₃), 121.6 (q, ¹ J _{F,C} = 292.5 Hz; CF ₃).
¹⁹F{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = –75.6 (s; CF ₃).
²⁷Al-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 33.7 ppm (s; [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] [–]).
ESI-MS (CH ₃ CN)	Kationen: <i>m/z</i> (%) = 237.9 (1) [In(CH ₃ CN) ₃] ⁺ , 196.9 (8) [In(CH ₃ CN) ₂] ⁺ , 155.9 (100) [In(CH ₃ CN)] ⁺ , 114.9 (66) [In] ⁺ . Anionen: <i>m/z</i> (%) = 966.8 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] [–] .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ /cm ^{–1} = 1626 (vw), 1357 (vs), 1314 (vs), 1291 (vs), 1207 (vs), 1170 (s), 1154 (m), 1123 (m), 972 (vs), 833 (w), 756 (vw), 727 (vs), 561 (m), 536 (m), 447 (m)
Schmelzpunkt	162 °C.

4.2.5 Darstellung von $[\text{In}_4\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_6 \cdot \{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_4$ (85)

Eine Lösung aus In[A] (**78**; 87 mg, 0.08 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**10**; 79 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (12 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird die rote Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit einer Teflonkapillare unter *n*-Pentan (40 mL) geschichtet. Innerhalb von fünf Tagen bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von **85** \times 4 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \times 2 \text{C}_5\text{H}_{12}$. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 \times 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse alle Lösungsmittelmoleküle aus dem Kristallgitter entfernt werden.

Ausbeute	146 mg (88 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.35$ (s; C_5H_5).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -47.1$ (br s, $\omega_{1/2} = 88$ Hz).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 183 K)	$\delta/\text{ppm} = -51.9$ (br s, $\omega_{1/2} = 3474$ Hz).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -55.3$ (br s, $\omega_{1/2} = 2835$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 79.4$ (br m; $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_3$), 87.6 (s; C_5H_5), 121.6 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 292.0$ Hz; CF_3), 223.8 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 495.8 (43) $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]^+$, 156.1 (100) $[\text{In}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 115.2 (76) $[\text{In}]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3126$ (w), 2962 (vw), 2924 (vw), 2852 (vw), 1960 (s), 1918 (s sh), 1424 (w), 1353 (m), 1302 (vs), 1278 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1169 (m), 1065 (w), 1013 (w), 974 (vs), 829 (m), 755 (w), 728 (s), 560 (m), 536 (m), 518 (m), 487 (m), 445 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115$ (w), 2959 (vw), 2931 (vw), 2871 (vw), 1981 (s), 1966(s), 1941(s), 1352 (m), 1300 (s), 1286 (s), 1242

(vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1135 (vw), 1063 (vw), 1012 (w), 976 (vs), 829 (m), 562 (m), 536 (m), 523 (m), 491 (w), 445 (m).

Elementaranalyse Ber. für $C_{176}H_{80}Al_4F_{144}In_4Mo_{16}O_{48}P_{16}$ ($8296.13\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 25.48, H 0.97; gef.: C 25.18, H 0.99.

Schmelzpunkt 180 °C (Zersetzung).

4.2.6 Darstellung von $[In\{CpCr(CO)_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-P_3)\}_3]_n \cdot [Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_n$ (89)

Eine Lösung aus In[A] (78; 108 mg, 0.10 mmol) und drei Äquivalenten $[CpCr(CO)_2(\mu,\eta^3-P_3)]$ (14; 80 mg, 0.30 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert. Durch Zugabe von *n*-Pentan (25 mL) lässt sich Verbindung 89 als leuchtend rotes Pulver ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 143 mg (76 %).

1H -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 4.97$ (s; C_5H_5).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -287.9$ (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR $\delta/\text{ppm} = -287.3$ (br s, $\omega_{1/2} = 1229$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 79.3$ (br m; $\underline{C}(CF_3)_3$), 86.0 (s; C_5H_5), 121.6 (q, $^1J_{F,C} = 292.3$ Hz; CF_3), 233.0 (s; CO).

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).

ESI-MS (CH_2Cl_2) Kationen: m/z (%) = 380.7 (13) $[In\{CpCr(CO)_2P_3\}]^+$.

Anionen: m/z (%) = 966.9 (100) $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3145$ (vw), 2963 (vw), 2923 (vw), 2853 (vw), 2013 (s), 1964 (s), 1429 (w), 1353 (m), 1303 (vs), 1279 (vs), 1242 (vs), 1220 (vs), 1168 (m), 974 (vs), 848 (w), 727 (s), 596 (vw), 557 (m), 536 (w), 485 (vw), 445 (w).

IR (CH₂Cl₂)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115 \text{ (vw), } 2960 \text{ (vw), } 2919 \text{ (vw), } 2851 \text{ (vw), }$ $1990 \text{ (s), } 1936 \text{ (s), } 1352 \text{ (w), } 1301 \text{ (m), } 1279 \text{ (vs), } 1241 \text{ (vs), }$ $1224 \text{ (vs), } 1168 \text{ (w), } 976 \text{ (vs), } 843 \text{ (w), } 569 \text{ (w), } 538 \text{ (vw), }$ 492 (w).
Osmometrie (CH₂Cl₂)	Mittlere molare Masse: $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für C ₃₇ H ₁₅ AlCr ₃ F ₃₆ InO ₁₀ P ₉ (1880.02 g·mol ⁻¹): C 23.64, H 0.80; gef.: C 23.70, H 0.94.
Schmelzpunkt	$> 200 \text{ }^\circ\text{C}$; Zersetzung ab $\approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.7 Darstellung von [In{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}_n-[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n] (90)

Eine Lösung aus In[A] (**78**; 87 mg, 0.08 mmol) und drei Äquivalenten [CpMo(CO)₂(μ,η³-P₃)] (**16**; 74 mg, 0.24 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und im Vakuum auf ein Volumen von ca. 5 mL eingeengt. Die Lösung wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (15 mL) überschichtet. Innerhalb von fünf Tagen bildet sich Verbindung **90** in Form gelber Nadeln. Die stark luft-, wasser- und temperaturempfindlichen Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	88 mg (55 %).
¹H-NMR (CD₂Cl₂)	$\delta/\text{ppm} = 5.40 \text{ (s; C}_5\text{H}_5)$.
³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂)	$\delta/\text{ppm} = -347.5 \text{ (s)}$.
¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂)	$\delta/\text{ppm} = 86.9 \text{ (q; } ^2J_{\text{P,C}} = 0.9 \text{ Hz; C}_5\text{H}_5), \quad 121.7 \text{ (q, } ^1J_{\text{F,C}} = 292.3 \text{ Hz; CF}_3)$, 221.0 (q; $^2J_{\text{P,C}} = 2.4 \text{ Hz}$; CO).
ESI-MS (CH₂Cl₂)	Kationen: $m/z \text{ (%) = 426.7 (51) [In}\{CpMo(CO)_2P_3\}]^+, 311.8 (8) [CpMo(CO)_2P_3H]^+, 114.8 (100) [In]^+$. Anionen: $m/z \text{ (%) = 967.1 (100) [Al}\{OC(CF_3)_3\}_4]^+$.

Experimenteller Teil

IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3137 (w), 2966 (vw), 2919 (vw), 2851 (vw), 2026 (s), 1972 (s), 1424 (w), 1353 (m), 1303 (s), 1279 (vs), 1241 (vs), 1219 (vs), 1168 (m), 1065 (vw), 1012 (vw), 974 (vs), 830 (m), 755 (vw), 727 (s), 552 (w), 537 (w), 501 (m), 468 (m), 411 (m), 409 (w).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3115 (w), 3057 (w), 2988 (w), 2907 (vw), 2004 (vs), 1945 (vs), 1394 (vw), 1352 (s), 1300 (vs), 1277 (vs), 1242 (vs), 1225 (vs), 1167 (m), 1135 (vw), 1074 (vw), 1028 (m), 1009 (w), 976 (vs), 867 (w), 825 (m), 561 (m), 537 (m), 517 (m), 481 (m), 460 (m), 447 (m), 417 (w).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{AlF}_{36}\text{InMo}_3\text{O}_{10}\text{P}_9$ ($2012.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 22.09, H 0.75; gef.: C 21.59, H 0.97.

4.2.8 Darstellung von $[\text{In}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\}_3]_{\text{n}}\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{\text{n}}$ (91)

Eine farblose Lösung aus In[A] (78; 108 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer grünen Lösung aus drei Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (24; 104 mg, 0.30 mmol) in Toluol (10 mL) überschichtet. Im Durchmischungsbereich wird eine Farbänderung nach rotbraun beobachtet. Innerhalb von fünf Tagen bildet sich Verbindung 91 in Form kristalliner brauner Stäbe. Um die Kristallisation zu vervollständigen, wird die Reaktionsmischung weitere sieben Tage bei 2 °C aufbewahrt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	173 mg (82 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	δ/ppm = 1.38 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	δ/ppm = 168.5 (s).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-MAS-NMR}$	δ/ppm = 164.7 (br s, $\omega_{\perp} = 669$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	δ/ppm = 10.7 (s; $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 79.4 (br m; $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_3$), 92.9 (s; $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.7 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 292.3$ Hz; CF_3).

Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 460.7 (100) $[\text{In}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]^+$, 346.7 (32) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{H}]^+$, 114.9 (34) $[\text{In}]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2966$ (w), 2919 (w), 2851 (vw), 1481 (w), 1449 (vw), 1430 (vw), 1379 (w), 1351 (w), 1302 (s), 1279 (vs), 1240 (vs), 1217 (vs), 1165 (m), 1022 (w), 976 (vs), 829 (w), 728 (s), 560 (vw), 536 (w), 438 (w).
Osmometrie (CH_2Cl_2)	Mittlere molare Masse: $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{AlF}_{36}\text{Fe}_3\text{InO}_4\text{P}_{15}$ ($2119.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 26.06, H 2.14; gef.: C 26.03, H 2.10.
Schmelzpunkt	$> 200^\circ\text{C}$.

4.2.9 Darstellung von $[\text{Ga}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\}_3]_n$ - $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (92)

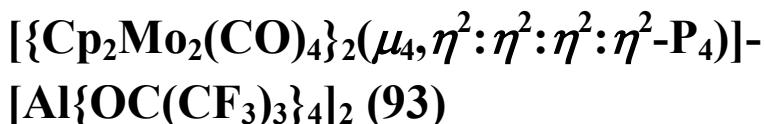
Eine Lösung aus $[\text{Ga}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**51**; 127 mg, 0.10 mmol) und drei Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**24**; 104 mg, 0.30 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird 3 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Durch Zugabe von *n*-Pentan (60 mL) lässt sich Verbindung **92** in Form eines hellbraunen mikrokristallinen Niederschlags ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	186 mg (90 %).
^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.37$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 172.2$ (s).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = 169.4$ (br s, $\omega_{\text{v}_2} = 161 \text{ Hz}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 10.6$ (s; $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 80.1 (br m; $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_3$), 92.8 (s; $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.6 (q, $^1J_{\text{F},\text{C}} = 298.5 \text{ Hz}$; CF_3).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).

Experimenteller Teil

ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 414.9 (5) $[\text{Ga}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]^+$, 347.0 (100) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{H}]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2974 (vw), 2916 (w), 2852 (vw), 1480 (w), 1458 (vw), 1449 (vw), 1430 (vw), 1377 (m), 1352 (m), 1302 (vs), 1279 (vs), 1241 (vs), 1219 (vs), 1166 (m), 1136 (vw), 1073 (vw), 1023 (m), 975 (vs), 829 (w), 756 (vw), 728 (s), 669 (vw), 561 (w), 537 (w), 442 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2978 (vw), 2963 (vw), 2914 (w), 2850 (vw), 1479 (w), 1450 (vw), 1427 (w), 1377 (m), 1352 (m), 1300 (vs), 1278 (vs), 1241 (vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1135 (vw), 1073 (vw), 1023 (m), 976 (vs), 832 (w), 561 (w), 537 (w).
Osmometrie (CH_2Cl_2)	Mittlere molare Masse: $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{AlF}_{36}\text{Fe}_3\text{GaO}_4\text{P}_{15}$ ($2074.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 26.63, H 2.19; gef.: C 26.18, H 2.05.
Schmelzpunkt	> 200 °C.

4.3 Darstellung des *catena*-Phosphor-Dikations



Eine Lösung aus $[\text{Ga}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**51**; 101 mg, 0.08 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**10**; 79 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 wird 3 h bei RT gerührt. Nach Filtration wird die rote Lösung im Vakuum auf ca. 10 mL eingeengt und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (20 mL) überschichtet. Innerhalb von drei Monaten bilden sich bei 2 °C einige rote Kristalle der Verbindung **93**.

Ausbeute	Einzelne Kristalle.
-----------------	---------------------

Cyclovoltammetrie (10; 300 K, 200 mV·s⁻¹)	1. Oxidation pseudoreversibel (EC Mechanismus): Maximum der anodischen Stromwelle: 0.24 V Maximum der kathodischen Stromwelle: -0.21 V 2. und 3. Oxidation irreversibel, Maxima bei 0.81 V und 1.09 V.
IR-SEC (10; C₂H₄Cl₂)	Neu auftretende Wellenzahlmaxima in cm ⁻¹ beim Anlegen einer geeigneten positiven Spannung: 2053, 2044, 2028. Berechnete Werte $\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹ (Intensität I/%): 2048 (45.7), 2040 (100), 2024 (49.7).

4.4 Darstellung der Münzmetallverbindungen mit P_n-Ligandkomplexen

4.4.1 Darstellung von [Ag{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)Mo(CO)₃}₂]-[BF₄] (95)

Eine Lösung aus Ag[BF₄] (18 mg, 0.09 mmol) und [Cp*Fe(μ,η⁵-P₅)Mo(CO)₃] (94; 95 mg, 0.18 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird bei RT 1 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die tiefrote Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pantan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von 95. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	69 mg (62 %).
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 1.36 (s; C ₅ (CH ₃) ₅).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 25.2 (s, $\omega_{1/2}$ = 28 Hz).
¹³C{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 9.8 (br sext, ³ J _{P,C} = 1.8 Hz; C ₅ (CH ₃) ₅), 89.0 (br s; C ₅ (CH ₃) ₅), 214.3 (br sext, ² J _{P,C} = 2.2 Hz; CO).
¹⁹F{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = -151.7 (br s, $\omega_{1/2}$ = 84 Hz; CF ₃).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹ = 2957 (vw), 2906 (w), 2852 (vw), 1963 (vs), 1955 (vs), 1892 (vs), 1880 (vs), 1477 (w), 1447 (vw), 1427 (w),

1376 (w), 1309 (w), 1242 (m), 1209 (w), 1155 (w), 1124 (w), 1071 (w), 1020 (m), 986 (w), 600 (w), 584 (w), 557 (w), 544 (w), 493 (m), 477 (w), 440 (w).

Elementaranalyse Ber. für $C_{26}H_{30}AgBF_4Fe_2Mo_2O_6P_{10}$ ($1246.46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 25.05, H 2.43; gef.: C 25.81, H 2.54.

4.4.2 Darstellung von $[Ag\{Cp^*Fe(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-P_5)Mo(CO)_3\}_2]-[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (96)

Eine Lösung aus $[Ag(CH_2Cl_2)][A]$ (49; 104 mg, 0.09 mmol) und zwei Äquivalenten $[Cp^*Fe(\mu,\eta^5-P_5)Mo(CO)_3]$ (94; 95 mg, 0.18 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 1 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die tiefrote Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von 96. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der im Vakuum auf 5 mL eingeengten Mutterlauge fällt bei Zugabe von *n*-Pentan (45 mL) weiteres Produkt als rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird ebenfalls abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute Kristalle: 143 mg, Niederschlag: 11 mg; gesamt: 154 mg (80 %).

1H -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 1.34$ (s; $C_5(CH_3)_5$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 30.1$ (s, $\omega_{\perp} = 4$ Hz).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 183 K) $\delta/\text{ppm} = 30.3$ (s, $\omega_{\perp} = 6$ Hz).

$^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR $\delta/\text{ppm} = 28.3$ (br s, $\omega_{\perp} = 93$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 9.7$ (br sext, $^3J_{P,C} = 1.8$ Hz; $C_5(\underline{CH}_3)_5$), 79.4 (br m; $\underline{C}(CF_3)_3$), 90.3 (s; $\underline{C}_5(CH_3)_5$), 121.6 (q, $^1J_{F,C} = 292.1$ Hz; CF_3), 213.9 (br sext, $^2J_{P,C} = 1.6$ Hz; CO).

$^{13}C\{^1H\}$ -MAS-NMR $\delta/\text{ppm} = 9.0$ (br s; $C_5(\underline{CH}_3)_5$), 92.5 (br s; $\underline{C}_5(CH_3)_5$), 122.3 (q, $^1J_{F,C} = 337.4$ Hz; CF_3), 215.1 (br s; CO).

Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1159.0 (7) $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^+$, 527.9 (27) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$, 499.9 (100) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.2 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2962$ (vw), 2918 (w), 2851 (vw), 1980(vs), 1928 (vs), 1914 (vs), 1543 (vw), 1480 (w), 1450 (w), 1428 (w), 1381 (m), 1353 (m), 1301 (vs), 1277 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1165 (m), 1136 (vw), 1075 (vw), 1021 (m), 974 (vs), 833 (w), 799 (vw), 755 (vw), 727 (s), 587 (m), 559 (w), 538 (m), 492 (w), 476 (w), 444 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2984$ (vw), 2959 (vw), 2915 (vw), 2849 (vw), 1993(vs), 1970 (vs), 1934 (s), 1902 (vs), 1478 (w), 1448 (vw), 1426 (m), 1379 (m), 1352 (m), 1300 (vs), 1277 (vs), 1242 (vs), 1225 (vs), 1167 (m), 1136 (vw), 1072 (vw), 1022 (m), 976 (vs), 833 (vw), 600 (w), 587 (w), 559 (w), 538 (w), 494 (w), 476 (vw), 444 (m).
Osmometrie (CH_2Cl_2)	Mittlere molare Masse: $1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{AgAlF}_{36}\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_{10}$ ($2126.79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 23.72, H 1.42; gef.: C 23.73, H 1.44.
Schmelzpunkt	$> 200^\circ\text{C}$.

4.4.3 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (97)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)]\text{[A]}$ (**48**; 92 mg, 0.08 mmol) und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**94**; 84 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die tiefrote Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pantan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei 2°C rote Kristalle von **97**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3×2 mL) ge-

Experimenteller Teil

waschen und im Vakuum getrocknet (5 h, 10^{-3} mbar). Ein halbes Äquivalent *n*-Pentan lässt sich dabei laut Elementaranalyse nicht mehr entfernen

Ausbeute	93 mg (55 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.38$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 31.7$ (s, $\omega_{\perp} = 41$ Hz).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 9.71$ (br s; $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 90.5 (s; $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.6 (q, $^1J_{\text{F},\text{C}} = 291.4$ Hz; CF_3), 212.9 (br s; CO).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1114.6 (1) $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]^+$, 527.9 (100) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$, 499.9 (94) $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2962$ (vw), 2919 (w), 2854 (vw), 1993(vs), 1961(vs), 1923 (vs), 1910 (vs), 1479 (w), 1451 (w), 1428 (w), 1381 (m), 1353 (m), 1302 (vs), 1277 (vs), 1241 (vs), 1220 (vs), 1166 (m), 1139 (vw), 1072 (vw), 1021 (m), 974 (vs), 833 (w), 756 (vw), 728 (vs), 586 (w), 561 (w), 537 (m), 492 (w), 475 (w), 443 (m).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{AlCuF}_{36}\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_{10} \times 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ ($2118.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 25.23, H 1.71; gef.: C 25.36, H 1.73.

4.4.4 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)\}_2 \cdot \{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (98)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (48; 57 mg, 0.05 mmol) und zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (10; 50 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (25 mL) wird bei RT 3 h gerührt und anschließend filtriert. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei -28°C rote Kristalle von $98 \times 4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$. Weitere Verbindung 98 lässt sich durch Zugabe von *n*-Pentan (45 mL) aus der im Vakuum auf 8 mL eingeengten Mutterlauge als roter Nie-

Experimenteller Teil

derschlag gewinnen. Kristalle und Niederschlag werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel komplett aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute	Kristalle: 42 mg, Niederschlag: 17 mg; ges.: 59 mg (58 %).
^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.37$ (s; C_5H_5).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -83.1$ (br m).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2 , 183 K)	$\delta/\text{ppm} = -229.9$ (br m), -101.9 (br m), -90.8 (br d, $J = 458$ Hz), -82.7 (br m), -74.3 bis -59.8 (br m).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -100.8$ (br m, $^1J_{\text{Cu,P}} \approx 878$ Hz, 2 P), -75.2 (br s, $\omega_{1/2} \approx 1092$ Hz, 1 P), -58.5 (br s, $\omega_{1/2} \approx 962$ Hz, 2 P).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 88.4$ (s; C_5H_5), 121.7 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 291.7$ Hz; CF_3), 221.9 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1055.7 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3131$ (w), 2962 (vw), 2930 (vw), 2857 (vw), 2275 (vw), 2187 (vw), 1990 (vs), 1952 (vs), 1542 (vw), 1509 (vw), 1423 (w), 1353 (m), 1302 (vs), 1277 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1169 (m), 1066 (w), 1014 (w), 974 (vs), 829 (m), 756 (vw), 728 (s), 606 (vw), 560 (m), 537 (m), 519 (m), 489 (m), 453 (m), 444 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3114$ (vw), 3055 (vw), 2986 (vw), 2023 (m), 1991 (s), 1947 (s), 1909 (w sh), 1421 (w), 1352 (w), 1300 (s), 1268 (vs), 1241 (vs), 1224 (vs), 1167 (w), 976 (vs), 896 (vw), 831 (w), 561 (w), 537 (vw), 518 (w).
Osmometrie (CH_2Cl_2)	Mittlere molare Masse: $3200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{88}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{F}_{72}\text{Mo}_8\text{O}_{24}\text{P}_8$ ($4045.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 26.13, H 1.00; gef.: C 26.18, H 0.87.

Schmelzpunkt > 200 °C; Zersetzung ab ≈ 180 °C.

4.4.5 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)\}_2 \cdot \{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{BF}_4]_2$ (99)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (48; 19 mg, 0.06 mmol) und zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (10; 60 mg, 0.12 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (2 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (15 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von 99 \times 4 CH_2Cl_2 . Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel komplett aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute 58 mg (85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 5.32$ (s; C_5H_5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -49.1$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 87.5$ (s; C_5H_5), 227.8 (s; CO).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 683.7 (29) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$, 599.7 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$
Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115$ (w), 3081 (vw), 2957 (vw), 2938 (vw), 2853 (vw), 2272 (vw), 1989 (vs sh), 1973 (vs), 1934 (vs), 1913 (vs), 1420 (w), 1372 (w), 1358 (vw), 1284 (vw), 1269 (vw), 1107 (m sh), 1082 (m), 1049 (m), 1038 (m), 1011 (m), 928 (vw), 917 (vw), 861 (w), 827 (m), 736 (w), 702 (vw), 561 (m), 523 (m), 489 (m), 458 (m), 448 (m).

Elementaranalyse Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{Mo}_8\text{O}_{16}\text{P}_8$ ($2284.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 29.44, H 1.76; gef.: C 29.57, H 2.11.

4.4.6 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2 \cdot \{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (100)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**48**; 114 mg, 0.10 mmol) und $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3-\text{P}_3)]$ (**14**; 53 mg, 0.20 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 1 h im Dunkeln gerührt und anschließend durch eine G4-Filterfritte filtriert. Durch Zugabe von *n*-Pentan (60 mL) lässt sich aus der orangen Lösung Verbindung **100** ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Alternativ lässt sich **100** $\times 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in kristalliner Form (rote Plättchen) gewinnen, indem man die filtrierte Reaktionslösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet und eine Woche bei 2 °C lagert. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel vollständig aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute	126 mg (81 %, Niederschlag).
^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.23$ (s; C_5H_5).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -288.4$ (s).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2 , 183 K)	$\delta/\text{ppm} = -309.3$ (br s, 2 P), -231.5 (br s, 1 P).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -297.9$ (br m, $^1J_{\text{Cu},\text{P}} \approx 1050$ Hz, 2 P), -292.4 (br s, $\omega_{1/2} \approx 633$ Hz, 2 P), -285.3 (br s, $\omega_{1/2} \approx 1076$ Hz, 4 P), -274.3 (br s, $\omega_{1/2} \approx 822$ Hz, 4 P).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 89.2$ (s; C_5H_5), 121.7 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 291.6$ Hz; CF_3), 227.6 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.5$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Anionen: m/z (%) = 966.9 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3132$ (w), 2959 (vw), 2918 (vw), 2850 (vw), 2048 (s), 2026 (s), 2013 (s), 1992 (s), 1969 (s), 1430 (w), 1353 (m), 1303 (vs), 1278 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1167 (m), 1133 (w sh), 1119 (w), 1069 (vw), 1015 (vw), 974 (vs), 854

(m), 833 (w), 755 (vw), 727 (s), 590 (w), 555 (m), 537 (m), 524 (m), 485 (w), 445 (m).

IR (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3114 (w), 2018 (vs), 1973 (vs), 1427 (w), 1352 (m), 1300 (vs), 1276 (vs), 1242 (vs), 1224 (vs), 1167 (m), 1136 (vw sh), 1118 (vw sh), 1067 (vw), 1013 (vw), 976 (vs), 852 (m), 833 (w), 594 (w), 558 (m), 536 (w), 527 (w), 487 (w), 447 (w).

Elementaranalyse Ber. für C₆₀H₂₀Al₂Cr₄Cu₂F₇₂O₁₆P₁₂ (3125.42 g·mol⁻¹): C 23.06, H 0.64; gef.: C 23.00, H 0.72.

4.4.7 Darstellung von [Cu₂{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η²-P₃)}₂-{CpMo(CO)₂(μ,η³:η²-P₃)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (**101**)

Eine Lösung aus [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] (**48**; 172 mg, 0.15 mmol) und [CpMo(CO)₂(η³-P₃)] (**16**; 62 mg, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die orange Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare vorsichtig mit *n*-Pantan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei 2 °C orange-gelbe Kristalle von **101**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und bei 40 °C (Wasserbad) im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 111 mg (67 %, bezogen auf **16**).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 5.53 (s; C₅H₅).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -339.9 (s).

³¹P{¹H}-MAS-NMR (CD₂Cl₂, 183 K) δ/ppm = -363.3 (br s, 2 P), -283.6 (br s, 1 P).

³¹P{¹H}-MAS-NMR δ/ppm = -342.5 (br s, ω_{\perp} = 1850 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 79.5 (br m; C(CF₃)₃), 88.8 (s; C₅H₅), 121.7 (q, ¹J_{F,C} = 292.9 Hz; CF₃), 217.0 (br q, ²J_{P,C} = 2.0 Hz; CO).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -75.5 (s; CF₃).

Experimenteller Teil

¹H-MJ-DOSY-NMR (CD ₂ Cl ₂ , TMS)	Hydrodynamisches Volumen V_H (Kation) = 1088 Å ³ ; Diffusionskoeffizient $D = (9.22 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$ m ² ·s ⁻¹ .
¹⁹F-MJ-DOSY-NMR (CD ₂ Cl ₂ , TMS)	Diffusionskoeffizient $D = (10.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-10}$ m ² ·s ⁻¹ .
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂)	Kationen: m/z (%) = 682.7 (100) [Cu{CpMo(CO) ₂ P ₃ } ₂] ⁺ . Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3129$ (vw), 2959 (vw), 2920 (vw), 2851 (vw), 2059 (s), 2037 (s), 2019 (s), 1979 (s), 1424 (w), 1384 (w), 1353 (m), 1303 (vs), 1278 (vs), 1241 (vs), 1219 (vs), 1165 (m), 1132 (w sh), 1065 (vw), 1012 (vw), 974 (vs), 836 (m), 755 (vw), 727 (s), 560 (w), 537 (m), 498 (w), 486 (w), 468 (w), 442 (m).
Elementaranalyse	Ber. für C ₆₀ H ₂₀ Al ₂ Cu ₂ F ₇₂ Mo ₄ O ₁₆ P ₁₂ (3301.22 g·mol ⁻¹): C 21.83, H 0.61; gef.: C 21.71, H 0.85.

4.4.8 Darstellung von [Cu{CpMo(CO)₂(μ,η³:η²-P₃)₃}- [Al{OC(CF₃)₃}₄] (102)

Eine Lösung aus [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] (**48**; 114 mg, 0.10 mmol) und [CpMo(CO)₂(η³-P₃)] (**16**; 108 mg, 0.35 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die orange Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pantan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von drei Wochen bilden sich bei 2 °C orange-braune Kristalle von **102**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	134 mg (68 %, bezogen auf 48).
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	$\delta/\text{ppm} = 5.48$ (s; C ₅ H ₅).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	$\delta/\text{ppm} = -342.4$ (s).
¹³C{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	$\delta/\text{ppm} = 79.6$ (br m; C(CF ₃) ₃), 88.0 (s; C ₅ H ₅), 121.7 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 291.8$ Hz; CF ₃), 218.7 (br s; CO).

Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 966.6 (100) $[\text{Cu}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3\}]_2$ $\{\text{CpMo}(\text{CO})\text{P}_3\}^+$, 938.6 (52) $[\text{Cu}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3\}$ $\{\text{CpMo}(\text{CO})\text{P}_3\}_2]^+$ Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3133$ (w), 3117 (vw sh), 3091 (vw sh), 2963 (vw), 2921 (vw), 2852 (vw), 2038 (vs), 1999 (vs), 1424 (w), 1384 (vw), 1352 (m), 1303 (vs), 1279 (vs), 1241 (vs), 1218 (vs), 1168 (m), 1134 (w sh), 1109 (vw sh), 1064 (vw), 1011 (w), 975 (vs), 829 (m), 755 (vw), 728 (s), 550 (w), 537 (w), 498 (m), 469 (w), 451 (m sh), 438 (m), 408 (vw).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{AlCuF}_{36}\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{P}_9$ ($1960.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 22.67, H 0.77; gef.: C 22.59, H 0.94.

4.4.9 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2]_n$ - $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (103)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{A}]$ (**48**; 114 mg, 0.10 mmol) und $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2-(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**17**; 76 mg, 0.20 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird die orange Lösung durch eine G4-Filterfritte filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich bei 2 °C orange Kristalle von **103**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	113 mg (63 %).
^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 2.06$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -325.8$ (br s, $\omega_{\perp} = 172$ Hz).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 12.2$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 104.2 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.6 (q, $^1J_{\text{F},\text{C}} = 293.3$ Hz; CF_3), 220.8 (br s; CO).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).

Experimenteller Teil

ESI-MS (CH₂Cl₂)	Kationen: m/z (%) = 823.0 (100) [Cu{Cp*Mo(CO) ₂ P ₃ } ₂] ⁺ . Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2978 (w), 2922 (w), 2857 (vw), 2033 (vs), 2015 (s), 1973 (vs), 1541 (vw), 1479 (w), 1456 (w), 1416 (w), 1385 (m), 1353 (m), 1303 (vs), 1278 (vs), 1242 (vs), 1218 (vs), 1167 (m), 1134 (w sh), 1072 (vw), 1030 (w), 975 (vs), 832 (w), 756 (vw), 728 (s), 560 (w), 537 (m), 490 (m), 463 (m), 445 (m).
IR (CH₂Cl₂)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2967 (vw), 2918 (vw), 2872 (vw), 2023 (vs), 1960 (vs), 1477 (m), 1453 (w), 1386 (m), 1352 (m), 1304 (vs), 1279 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1158 (w), 1027 (w), 974 (s), 832 (m), 559 (s), 537 (s), 499 (s), 467 (s), 447 (s).
Elementaranalyse	Ber. für C ₄₀ H ₃₀ AlCuF ₃₆ Mo ₂ O ₈ P ₆ (1790.87 g·mol ⁻¹): C 26.83, H 1.69; gef.: C 26.88, H 1.66.

4.4.10 Darstellung von [Cu₂{Cp*Fe(μ_3 , η^5 : η^1 : η^1 -P₅)₄]-[Al{OC(CF₃)₃}₄] (104)

Eine farblose Lösung aus [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] (**48**; 114 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer grünen Lösung aus zwei Äquivalenten [Cp*Fe(η^5 -P₅)] (**24**; 69 mg, 0.20 mmol) in Toluol (10 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung wird die nunmehr rote Lösung filtriert. Anschließend wird die Mischung zunächst mit Toluol (2 mL) und dann mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet. Innerhalb von drei Wochen bilden sich bei RT braune Kristalle von **104**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	92 mg (53 %).
¹H-NMR (CD₂Cl₂)	δ/ppm = 1.33 (s; C ₅ (CH ₃) ₅).
³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂)	δ/ppm = 142.7 (s).
³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 183 K)	δ/ppm = 98.3 (br m), 114.4 (br m), 153.5 (br m), 165.0 (br t, $^1J_{\text{P,P}}$ = 427 Hz).

Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = 104.0$ (br s, $\omega_{\perp} \approx 2158 \text{ Hz}$, 6 P), 105.7 (br m, $^1J_{\text{Cu},\text{P}} \approx 1400 \text{ Hz}$, 2 P), 125.7 (br m, $^1J_{\text{Cu},\text{P}} \approx 1400 \text{ Hz}$, 6 P), 139.7 (br s, $\omega_{\perp} \approx 2241 \text{ Hz}$, 3 P), 169.54 (br s, $\omega_{\perp} \approx 1613 \text{ Hz}$, 2 P), 185.8 (br s, $\omega_{\perp} \approx 1618 \text{ Hz}$, 1 P).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD₂Cl₂)	$\delta/\text{ppm} = 10.8$ (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 94.6 (s; C ₅ (CH ₃) ₅), 121.7 (q, $^1J_{\text{F},\text{C}} = 291.2 \text{ Hz}$; CF ₃).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD₂Cl₂)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF ₃).
ESI-MS (CH₂Cl₂)	Kationen: m/z (%) = 754.8 (100) [Cu(Cp*FeP ₅) ₂] ⁺ , 408.9 (35) [Cu(Cp*FeP ₅)] ⁺ . Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2977$ (w), 2918 (w), 2851 (vw), 2016 (vw), 1968 (vw), 1479 (m), 1450 (m), 1429 (m), 1379 (m), 1353 (s), 1302 (vs), 1278 (vs), 1242 (vs), 1219 (vs), 1169 (s), 1074 (w), 1022 (m), 974 (vs), 833 (m), 756 (vw), 728 (vs), 560 (m), 537 (m), 446 (m).
IR (CH₂Cl₂)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2979$ (vw), 2915 (vw), 2841 (vw), 1479 (w), 1450 (vw), 1427 (vw), 1378 (w), 1352 (m), 1300 (s), 1279 (vs), 1241 (vs), 1224 (vs), 1167 (w), 1072 (vw), 1022 (w), 976 (vs), 834 (w), 561 (vw), 537 (w), 489 (w).
Osmometrie (CH₂Cl₂)	Mittlere molare Masse: $1200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Elementaranalyse	Ber. für C ₇₂ H ₆₀ Al ₂ Cu ₂ F ₇₂ Fe ₄ O ₈ P ₂₀ (3445.04 g·mol ⁻¹): C 25.10, H 1.76; gef.: C 25.19, H 1.84.

4.4.11 Darstellung von [Cu₃{Cp*₂Mo₂(μ₄,η³:η³:η¹:η¹-P₃)- (μ,η²:η²-PS)}₃(η²-C₇H₈)₂]_n[Al{OC(CF₃)₃}₄]_{3n} (105)

Eine farblose Lösung aus [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] (**48**; 69 mg, 0.06 mmol) in CH₂Cl₂ (7 mL) wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer rotvioletten Lösung aus [Cp*₂Mo₂(μ,η³-P₃)(μ,η²-PS)] (**76**; 74 mg, 0.12 mmol, Überschuss) in Toluol (7 mL) überschichtet. Innerhalb von vier Wochen bilden sich bei RT Kristalle der Verbindung **105** × CH₂Cl₂ ×

Experimenteller Teil

$3\text{ C}_7\text{H}_8$. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan ($3 \times 2\text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	33 mg (30 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 2.10$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.34 (s; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 7.18 (m; <i>o,p-C₆H₅CH₃</i>), 7.24 (m; <i>m-C₆H₅CH₃</i>).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -361.7$ (br s, $\omega_{1/2} \approx 2161\text{ Hz}$; P_X), -125.0 (br s, $\omega_{1/2} \approx 2204\text{ Hz}$; P_M), 312.5 (br m; P_A , P_B).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 14.7$ (s; $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 21.5 (s; $\text{C}_6\text{H}_5\underline{\text{CH}}_3$), 108.6 (s; $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 121.6 (q, ${}^1J_{\text{F},\text{C}} = 292.9\text{ Hz}$; CF_3), 125.6 (s; <i>p-C₆H₅CH₃</i>), 128.5 (s; <i>m-C₆H₅CH₃</i>), 129.3 (s; <i>o-C₆H₅CH₃</i>), 138.4 (s; <i>ipso-C₆H₅CH₃</i>).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1300.0 (48) $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]^+$, 680.7 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]^+$, 618.8 (46) $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\text{H}]^+$. Anionen: m/z (%) = 966.9 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.

4.4.12 Darstellung von $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_n$ (106)

Eine grüne Lösung aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ (24; 104 mg, 0.30 mmol) in Toluol (20 mL) wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer farblosen Lösung aus CuCl (59 mg, 0.60 mmol) in CH_3CN (20 mL) überschichtet. Nach fünf Tagen Diffusionszeit wird eine rotbraune Färbung und die transiente Bildung von Verbindung 41 beobachtet. Innerhalb von drei Wochen Reaktionszeit lösen sich alle Kristalle von 41 wieder auf und ausschließlich braune Kristalle von 106 bilden sich im unteren Bereich des Reaktionsgefäßes. Die plättchenförmigen Kristalle von 106 werden abfiltriert, mit *n*-Pantan ($3 \times 2\text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	118 mg (88 %, bezogen auf 24).
-----------------	--------------------------------

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = 75.8$ (dd, $^1J_{\text{P}_3,\text{P}_4} = 422$ Hz, $^1J_{\text{P}_3,\text{P}_2} = 552$ Hz; P3), 84.4 (dd, $^1J_{\text{P}_5,\text{P}_4} = 425$ Hz, $^1J_{\text{P}_5,\text{P}_1} = 529$ Hz; P5), 106.7 (m, $^1J_{\text{P}_1,\text{P}_2} = 416$ Hz, $^1J_{\text{P}_1,\text{P}_5} = 529$ Hz, $^1J_{\text{Cu},\text{P}_1} = 746$ Hz; P1), 117.5 (m, $^1J_{\text{P}_2,\text{P}_1} = 416$ Hz, $^1J_{\text{P}_2,\text{P}_3} = 552$ Hz, $^1J_{\text{Cu},\text{P}_2} =$ 801 Hz; P2), 135.6 (m, $^1J_{\text{P}_4,\text{P}_3} = 422$ Hz, $^1J_{\text{P}_4,\text{P}_5} = 425$ Hz, $^1J_{\text{Cu},\text{P}_4} = 535$ Hz; P4).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2972$ (w), 2953 (w), 2907 (w), 2854 (w), 1478 (vs), 1453 (w), 1428 (m), 1373 (vs), 1262 (vw), 1159 (vw), 1101 (vw), 1072 (w), 1026 (s), 1011 (m), 875 (vw), 800 (vw), 669 (vw), 588 (vw), 531 (m), 510 (s), 460 (w), 436 (m), 413 (w).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClCuFeP}_5$ ($444.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 26.99, H 3.40; gef.: C 26.67, H 3.03.

4.4.13 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2 @ [(\text{CuCl})_{10}\{\text{Cp}^*\text{Fe}-(\mu_6,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3-\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3]_2$ (107)

Eine grüne Lösung aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (24; 104 mg, 0.30 mmol) in Toluol (20 mL) wird mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer farblosen Lösung aus CuCl (15 mg, 0.15 mmol) in CH_3CN (20 mL) überschichtet. Innerhalb von vier Tagen bilden sich im Bereich der ehemaligen Phasengrenze braune Kristalle der Verbindung **107** \times x C_7H_8 \times y CH_3CN . Die simultane Bildung von Kristallen von **106** im unteren Bereich des Reaktionsgefäßes kann, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, nicht vollständig vermieden werden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3×2 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und so gut wie möglich mechanisch voneinander getrennt (das Nebenprodukt **106** kann aufgrund der optischen Ähnlichkeit der Kristalle nicht vollständig abgetrennt werden). Beim Trocknen verlieren die Kristalle laut Elementaranalyse (im Rahmen der durch die Verunreinigung mit **106** begrenzten Genauigkeit) alle Lösungsmittelmoleküle bis auf etwa zwei Toluolmoleküle pro Formeleinheit.

Ausbeute 15 mg (24 %, bezogen auf CuCl).

Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = 153.0$ (br s; $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]_{\text{Wirt}}$, 172.5 (br s; $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]_{\text{Gast}}$.
CSI-MS (CH₃CN)	Kationen, Einstellung I (NS 50): m/z (%) = 2727.4 (12) $[(\text{CuCl})_{12}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4\text{P}_5]^+$, 2627.4 (44) $[(\text{CuCl})_{11}-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4\text{P}_5]^+$, 2535.5 (100) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_{11}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2435.6 (60) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_{10}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2337.7 (31) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_9(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2239.8 (15) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_8-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2139.9 (9) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_7(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2040.0 (8) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_6(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 1989.8 (13) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_9-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_3]^+$, 1890.9 (14) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_8(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_3]^+$, 1843.0 (6) $[\text{Cu}_2(\text{CuCl})_{15}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_6]^{2+}$, 1793.0 (5) $[\text{Cu}_2(\text{CuCl})_{14}-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_6]^{2+}$, 1744.5 (6) $[\text{Cu}_2(\text{CuCl})_{13}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_6]^{2+}$; Einstellung II (NS 20): m/z (%) = 2625.5 (100) $[(\text{CuCl})_{11}-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4\text{P}_5]^+$, 2528.5 (50) $[(\text{CuCl})_{10}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4\text{P}_5]^+$, 2237.8 (80) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_8(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 2040.1 (33) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_6(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_4]^+$, 1786.5 (13) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_7-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_3]^+$, 1694.1 (44) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_6(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_3]^+$, 1596.2 (31) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_5(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_3]^+$, 754.8 (47) $[\text{Cu}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$; Einstellung III (NS 20): m/z (%) = 1044.5 (22) $[(\text{CuCl})_2(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2\text{P}_5]^+$, 952.6 (100) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_2-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$, 944.6 (51) $[(\text{CuCl})(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2\text{P}_5]^+$, 854.7 (5) $[\text{Cu}(\text{CuCl})(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$, 606.7 (8) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_2(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]^+$; Einstellung IV (NS 3): m/z (%) = 854.7 (19) $[\text{Cu}(\text{CuCl})-(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$, 754.8 (100) $[\text{Cu}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$, 606.7 (3) $[\text{Cu}(\text{CuCl})_2(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]^+$.
ESI-MS (CH₃CN)	Anionen: m/z (%) = 332.6 (5) $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$, 232.7 (12) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$, 135.0 (100) $[\text{CuCl}_2]^-$.
Elementaranalyse	Ber. für C ₂₁₄ H ₃₁₆ Cl ₂₀ Cu ₂₀ Fe ₂₀ P ₁₀₀ (9083.15 g·mol ⁻¹): C 28.30, H 3.51; gef.: C 28.42, H 3.70.

4.4.14 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-}(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (110)

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (38 mg, 0.12 mmol) und einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2\text{-P}_2)]$ (**10**; 60 mg, 0.12 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH_3CN (5 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird über eine Teflonkapillare eine Lösung aus einem Äquivalent 4,4'-Bipyridin (**108**; 19 mg, 0.12 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (2 mL) und CH_3CN (1 mL) zugegeben und die Mischung eine weitere Stunde bei RT gerührt. Danach wird durch eine G4-Filterfritte filtriert und die nunmehr klare rote Lösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pantan (25 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von Verbindung **110** \times 2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \times \text{C}_7\text{H}_8$. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 \times 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut NMR-Spektroskopie das Lösungsmittel annähernd vollständig aus dem Kristallgitter entfernt werden kann. Neben den Kristallen von Verbindung **110** bilden sich als Nebenprodukt weiterhin gelbe Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n[\text{BF}_4]_n$. Diese werden so gut wie möglich mechanisch aussortiert.

Ausbeute	48 mg (50 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.31$ (s; C_5H_5), 7.71 (m; H^3bipy), 8.68 (m; H^2bipy).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	$\delta/\text{ppm} = -51.7$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 87.5$ (s; C_5H_5), 122.8 (s; C^3bipy), 146.3 (s; C^4bipy), 151.6 (s; C^2bipy), 226.4 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -151.7$ (s).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1247.2 (1) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2\text{-}(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 1056.9 (18) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 599.9 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3112$ (w), 2956 (vw), 2923 (vw), 2852 (vw), 1982 (vs), 1938 (vs), 1908 (vs), 1605 (m), 1559 (vw), 1533 (w), 1488 (w), 1414 (m), 1385 (vw), 1359 (vw), 1284 (vw), 1219 (w), 1082 (s), 1052 (s), 1010 (m), 855 (w sh), 837 (m sh),

817 (m), 731 (w), 633 (w), 564 (m), 520 (m), 485 (m), 459 (m), 447 (m).

IR (CH₃CN) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3112 \text{ (vw), } 1964 \text{ (vs), } 1915 \text{ (vs), } 1603 \text{ (w), } 1592 \text{ (w), } 1220 \text{ (vw), } 1065 \text{ (m), } 1013 \text{ (w sh), } 838 \text{ (w sh), } 824 \text{ (w sh), } 816 \text{ (w sh), } 808 \text{ (m), } 754 \text{ (w), } 745 \text{ (vw), } 632 \text{ (vw), } 607 \text{ (vw), } 567 \text{ (w), } 534 \text{ (w), } 526 \text{ (w), } 497 \text{ (w), } 465 \text{ (w).}$

4.4.15 Darstellung von [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄-}($\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ -P₂)₂($\mu,\eta^1:\eta^1$ -C₁₂H₁₀N₂)₂]_n[BF₄]_{2n} (111)

Eine Lösung aus [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] (19 mg, 0.06 mmol) und einem Äquivalent [Cp₂Mo₂(CO)₄($\mu,\eta^2:\eta^2$ -P₂)] (**10**; 30 mg, 0.06 mmol) in einer Mischung aus CH₂Cl₂ (5 mL) und CH₃CN (2 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit einer Lösung aus einem Äquivalent *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**109**; 11 mg, 0.06 mmol) in Toluol (5 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich gelbe Kristalle der Verbindung **111** × 1.5 CH₂Cl₂. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel vollständig aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute 38 mg (76 %).

¹H-NMR (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = 5.31 \text{ (s; C}_5\text{H}_5\text{), } 7.41 \text{ (s; H}^5\text{bipy), } 7.52 \text{ (m; H}^3\text{bipy), } 8.58 \text{ (m; H}^2\text{bipy).}$

³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = -43.5 \text{ (s).}$

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = 87.4 \text{ (s; C}_5\text{H}_5\text{), } 122.3 \text{ (s; C}^3\text{bipy), } 131.5 \text{ (s; C}^5\text{bipy), } 144.7 \text{ (s; C}^4\text{bipy), } 151.3 \text{ (s; C}^2\text{bipy).}$

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = -150.6 \text{ (s).}$

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3106 \text{ (w), } 3059 \text{ (vw), } 2919 \text{ (w), } 2850 \text{ (w), } 1993 \text{ (vs), } 1923 \text{ (vs), } 1607 \text{ (vs), } 1559 \text{ (w), } 1542 \text{ (vw), } 1502 \text{ (w), } 1473 \text{ (vw), } 1459 \text{ (vw), } 1422 \text{ (w), } 1385 \text{ (vw), } 1353 \text{ (vw), }$

1303 (vw), 1284 (vw), 1270 (vw), 1221 (vw), 1208 (vw),
 1158 (vw), 1100 (m sh), 1080 (m), 1074 (m), 1054 (s), 1037
 (m), 1014 (m), 987 (w), 870 (vw), 853 (w), 837 (m), 819
 (m), 736 (w), 730 (w), 698 (w), 563 (m), 554 (m), 520 (m),
 485 (m), 459 (m), 446 (m).

Elementaranalyse Ber. für $C_{26}H_{20}BCuF_4Mo_2N_2O_4P_2$ ($1657.27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
 C 37.69, H 2.43, N 3.38; gef.: C 38.29, H 2.60, N 3.17.

4.4.16 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-}(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4)]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (113)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (19 mg, 0.06 mmol) und zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-P}_2)]$ (10; 30 mg, 0.06 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (2 mL) wird bei RT 20 min gerührt. Anschließend wird über eine Teflonkapillare eine Lösung aus tape (112; 8 mg, 0.03 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (2 mL) zugegeben, was zu einer sofortigen Farbvertiefung führt. Diese Mischung wird 1 h bei RT gerührt. Danach wird durch eine G4-Filterfritte filtriert und die nunmehr klare dunkelrote Lösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit Toluol (25 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei 2 °C rote Kristalle von Verbindung 113 × 2 CH_3CN . Neben den Kristallen von Verbindung 113 bilden sich weiterhin farblose Kristalle des Edukts $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$. Diese können jedoch problemlos durch dreifaches Waschen mit CH_2Cl_2 entfernt werden. Die so gereinigten Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet. Das im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittel bleibt laut Elementaranalyse bei diesem Prozess erhalten.

Ausbeute 24 mg (49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = 1.95$ (s, 3 H; CH₃CN), 5.31 (s; C₅H₅), 8.42 (d,
 $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz; H³_{tape}), 9.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz; H²_{tape}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = -49.8$ (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 89$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD₃CN) $\delta/\text{ppm} = 87.5$ (s; C₅H₅).

Experimenteller Teil

ESI-MS (CH₃CN)	Kationen: m/z (%) = 1056.6 (56) [Cu{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ } ₂] ⁺ , 599.8 (100) [Cu{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ }](CH ₃ CN)] ⁺ . Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) [BF ₄] ⁻ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ = 3130 (vw), 3109 (w), 3098 (w), 3074 (vw), 2954 (vw), 2920 (vw), 2851 (vw), 2242 (vw), 2018 (m sh), 1990 (vs), 1978 (vs), 1923 (vs), 1598 (w), 1561 (vw), 1419 (w), 1398 (w), 1387 (w), 1357 (vw), 1308 (w), 1280 (w sh), 1263 (vw), 1227 (w), 1211 (w), 1156 (w), 1140 (w sh), 1124 (m), 1080 (s), 1065 (s), 1056 (s), 1034 (s), 1012 (m), 944 (vw), 885 (w), 870 (w), 837 (m), 830 (m), 561 (m), 519 (s), 485 (m), 457 (s), 449 (m), 429 (w).
IR (CH₃CN)	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ = 3099 (vw), 2924 (vw), 1982 (m sh), 1963 (vs), 1912 (vs), 1245 (vw), 1122 (w sh), 1100 (m), 1086 (m), 1074 (s), 1066 (s), 1009 (vw), 997 (vw), 857 (w), 838 (w), 825 (w), 572 (w), 535 (w), 499 (w), 483 (w), 464 (w), 454 (w).
Elementaranalyse	Ber. für C ₂₄ H ₁₇ BCuF ₄ Mo ₂ N ₃ O ₄ P ₂ (815.59 g·mol ⁻¹): C 35.34, H 2.10, N 5.15; gef.: C 35.30, H 2.16, N 5.15.

4.4.17 Darstellung von [Cu₄{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η¹:η¹-P₂)₂-(μ,η¹:η¹-C₁₀H₈N₂)₄(CH₃CN)₄]_n[BF₄]_{4n} (114)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] (47 mg, 0.150 mmol) und einem Äquivalent [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**24**; 26 mg, 0.075 mmol) in einer Mischung aus CH₂Cl₂ (10 mL) und CH₃CN (10 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird über eine Teflonkapillare eine Lösung aus 4,4'-bipy (**108**; 12 mg, 0.075 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei RT gerührt und danach filtriert. Kristalle der Verbindung **114** × 5 CH₂Cl₂ werden durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in die hellgrüne Lösung erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum bei 40 °C (Wasserbad) getrocknet, wobei laut Elementaranalyse etwa zwei CH₂Cl₂-Moleküle pro Formeleinheit erhalten bleiben.

Ausbeute	40 mg (47 %).
^1H-NMR (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 1.42$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.95 (s; CH_3CN), 7.68 (m; H^3_{bipy}), 8.69 (m; H^2_{bipy}).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 150.5$ (s).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 11.0$ (s; $\text{C}_5(\underline{\text{CH}}_3)_5$), 92.6 (s; $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.5 (s; C^3_{bipy}), 146.2 (s; C^4_{bipy}), 151.6 (s; C^2_{bipy}).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 755.0 (16) $[\text{Cu}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_2]^+$, 565.1 (13) $[\text{Cu}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^+$, 450.0 (100) $[\text{Cu}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)-(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3101$ (vw), 3065 (vw), 2971 (vw), 2916 (w), 2851 (vw), 2448 (vw), 2311 (vw), 2276 (w), 1605 (vs), 1533 (m), 1489 (m), 1478 (m), 1414 (s), 1377 (m), 1324 (vw), 1285 (vw), 1222 (m), 1069 (vs), 1022 (vs), 915 (w), 869 (w), 853 (vw), 811 (s), 730 (w), 710 (vw), 687 (vw), 664 (vw), 633 (m), 596 (w), 574 (w), 550 (w), 522 (m), 507 (w), 487 (w), 463 (w), 440 (w), 419 (vw).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{P}_{10}$ ($2252.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 37.33, H 3.49, N 7.46; gef.: C 37.92, H 3.67, N 6.94.

4.5 Darstellung der mehrkernigen Metall(I)-komplexe mit Phosphanliganden

4.5.1 Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})][\text{PF}_6]_2$ (116a)

Eine Lösung aus $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (38 mg, 0.15 mmol) und **69** (55 mg, 0.15 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (9 mL) und CH_3CN (1 mL) wird bei RT 3 h im Dunkeln gerührt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag von **116a** \times 3 CH_2Cl_2 , der durch Filtration abgetrennt wird. Der Niederschlag wird mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum

Experimenteller Teil

getrocknet, wobei laut Elementaranalyse ein CH₂Cl₂-Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit erhalten bleibt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in diese Lösung weiteres Produkt in kristalliner Form erhalten. Die Kristalle werden ebenfalls abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	82 mg (82 %).
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 1.75–1.86 (br m, 4 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.93–2.02 (br m, 4 H; C=CCH ₂ CH ₂), 2.83–2.93 (br m, 4 H; C=CH ₂), 3.12–3.21 (br m, 4 H; C=CCH ₂), 7.26 (br dd, ³ J _{H,H} = 7.4 Hz, 7.4 Hz, 4 H; <i>m</i> -Ph), 7.36–7.44 (br m, 10 H; H ⁵ -Py, <i>o,p</i> -Ph), 7.76 (br d, ³ J _{H,H} = 8.0 Hz, 4 H; H ³ -Py), 7.96 (br ddd, ³ J _{H,H} = 7.8 Hz, 7.8 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.5 Hz, 4 H; H ⁴ -Py), 8.50 (br d, ³ J _{H,H} = 4.9 Hz, 4 H, H ⁶ -Py).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = -143.9 (sept, ¹ J _{P,F} = 713 Hz; PF ₆), 13.9 (br t, ¹ J _{Ag,P} = 218 Hz; P _{Phosphol}).
¹³C{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 22.2 (s; C=CCH ₂ CH ₂), 28.7 (dd, ³ J _{P,C} = 2.7 Hz, ⁵ J _{P,C} = 2.7 Hz; C=CCH ₂), 123.7 (m; <i>ipso</i> -Ph), 124.2 (s; C ⁵ -Py), 126.0 (s; C ³ -Py), 130.2 (dd, ³ J _{P,C} = 5.8 Hz, ⁵ J _{P,C} = 5.8 Hz; <i>m</i> -Ph), 132.9 (s; <i>p</i> -Ph), 133.8 (dd, ² J _{P,C} = 8.9 Hz, ⁴ J _{P,C} = 8.9 Hz; <i>o</i> -Ph), 139.6 (dd, ¹ J _{P,C} = 21.4 Hz, ³ J _{P,C} = 21.4 Hz; C ^α), 139.6 (s; C ⁴ -Py), 151.6 (s; C ⁶ -Py), 152.7 (dd, ² J _{P,C} = 6.0 Hz, ⁴ J _{P,C} = 6.0 Hz; C ² -Py), 153.7 (dd, ² J _{P,C} = 6.1 Hz, ⁴ J _{P,C} = 6.1 Hz; C ^β).
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂)	Kationen: <i>m/z</i> (%) = 845.2 (100) [Ag(C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂] ⁺ , 475.0 (12) [Ag(C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)] ⁺ , 369.1 (90) [C ₂₄ H ₂₂ N ₂ P] ⁺ . Anionen: <i>m/z</i> (%) = 145.0 (100) [PF ₆] ⁻ .
Elementaranalyse	Ber. für C ₄₉ H ₄₄ Ag ₂ Cl ₂ F ₁₂ N ₄ P ₄ (1327.43 g·mol ⁻¹): C 44.34, H 3.34, N 4.22; gef.: C 44.39, H 4.12, N 4.12.

4.5.2 Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ (**117a**) und $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ (**117b**)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (18 mg, 0.07 mmol) und drei Äquivalenten **69** (37 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei RT 3 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Pantan (2×3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **117** \times $2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \times \text{C}_5\text{H}_{12}$ (das Lösungsmittel lässt sich laut Elementaranalyse bei 10^{-3} mbar/5 h nicht entfernen) in Form eines gelben Pulvers. Kristalle der Verbindungen **117a** \times THF und **117b** \times $3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ können durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine THF-Lösung (**117a**) bzw. eine CH_2Cl_2 -Lösung (**117b**) von **117** gezüchtet werden.

Ausbeute 41 mg (66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 0.97\text{--}1.16$ (br s, 2 H; C=CCH₂CH₂), 1.21–1.39 (br s, 2 H; C=CCH₂CH₂), 1.40–1.58 (br s, 2 H; C=CCH₂CH₂), 1.61–1.95 (br m, 6 H; C=CCH₂CH₂), 2.04–2.30 (br s, 4 H; C=CCH₂), 2.31–2.48 (br m, 2 H; C=CCH₂), 2.64–2.87 (br s, 2 H; C=CH₂), 2.89–3.14 (br m, 4 H; C=CCH₂), 6.71 (br s, 4 H; Ph), 6.94 (br m, 4 H; Ph), 7.00–7.34 (br m, 13 H; H⁵-Py, Ph), 7.40 (br s, 2 H; H³-Py), 7.63 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 4 H; H³-Py), 7.71–7.98 (br m, 8 H; H⁴-Py, H⁶-Py), 8.17–8.45 (br m, 4 H; H⁶-Py).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -143.8$ (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 711$ Hz; PF₆), 4.4–14.8 (br m; P_{Phosphol}).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 22.1$ (s; C=CCH₂CH₂), 22.5 (s; C=CCH₂CH₂), 28.2 (s; C=CCH₂), 28.6 (s; C=CCH₂), 123.6 (s; C⁵-Py), 123.8 (s; C⁵-Py), 125.5 (br s; C³-Py), 126.1 (s; C³-Py), 128.9 (br s; Ph), 129.5 (s; Ph), 130.5 (br s; Ph), 131.2 (br s; Ph), 131.9 (br s; Ph), 133.5 (m; Ph), 138.3–139.3 (br m; C⁴-Py, C⁶-Py),

	140.2 (m; C ^α), 142.0 (m; C ^α), 149.7–151.8 (m; C ² -Py), 150.9 (s; C ⁶ -Py), 153.3 (m; C ^β), 153.9 (m; C ^β).
ESI-MS (CH₂Cl₂)	Kationen: <i>m/z</i> (%) = 845.3 (53) [Ag(C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂] ⁺ , 660.3 (100) [Ag ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₃] ²⁺ . Anionen: <i>m/z</i> (%) = 145.0 (100) [PF ₆] [−] .
Elementaranalyse	Ber. für C ₇₉ H ₇₉ Ag ₂ Cl ₄ F ₁₂ N ₆ P ₅ (1852.93 g·mol ^{−1}): C 51.21, H 4.30, N 4.54; gef.: C 51.20, H 4.45, N 4.51.

4.5.3 Darstellung von [Ag₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)- (μ,η²:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)]- [Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (**118**)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten [Ag(CH₂Cl₂)][A] (**49**; 70 mg, 0.06 mmol) und drei Äquivalenten **69** (33 mg, 0.09 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird bei RT 20 h im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung im Vakuum auf ein Volumen von *ca.* 2 mL eingeengt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (50 mL) lässt sich Verbindung **118** als gelber Niederschlag ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	78 mg (80 %).
¹H-NMR (CD₂Cl₂)	δ/ppm = 0.97–1.17 (br s, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.19–1.37 (br s, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.39–1.59 (br s, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.60–1.94 (br m, 6 H; C=CCH ₂ CH ₂), 2.03–2.28 (br m, 4 H; C=CCH ₂), 2.29–2.47 (br m, 2 H; C=CCH ₂), 2.63–2.86 (br m, 2 H; C=CH ₂), 2.88–3.11 (br m, 4 H; C=CCH ₂), 6.67 (br s, 4 H; Ph), 6.80–6.99 (br m, 4 H; Ph), 6.99–7.33 (br m, 13 H; H ⁵ -Py, Ph), 7.33–7.47 (br m, 2 H; H ³ -Py), 7.60 (br d, ³ J _{H,H} = 7.7 Hz, 4 H; H ³ -Py), 7.68–7.96 (m, 8 H; H ⁴ -Py, H ⁶ -Py), 8.12–8.42 (br m, 4 H; H ⁶ -Py).
³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂)	δ/ppm = 5.1–15.2 (br m; P _{Phosphol}).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 22.1$ (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 22.4 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 28.2 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 28.5 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 123.6 (s; $\text{C}^5\text{-Py}$), 123.7 (s; $\text{C}^5\text{-Py}$), 126.1 (br s; $\text{C}^3\text{-Py}$), 128.9 (s; Ph), 129.5 (br s; Ph), 130.5 (br s; Ph), 131.9 (s; Ph), 132.1 (br s; Ph), 133.0 (m; Ph), $137.8\text{--}139.2$ (br m; $\text{C}^4\text{-Py}$, $\text{C}^6\text{-Py}$), 139.0 (s; $\text{C}^4\text{-Py}$), 150.7 (s; $\text{C}^6\text{-Py}$), 154.0 (m; C^β).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 845.2 (8) $[\text{Ag}(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]^+$, 660.3 (100) $[\text{Ag}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_3]^+$, 369.0 (19) $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}]^+$.

4.5.4 Darstellung von $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)][\text{PF}_6]_2$ (120)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (35 mg, 0.14 mmol), zwei Äquivalenten **69** (52 mg, 0.14 mmol) und einem Äquivalent dppm (**119**; 27 mg, 0.07 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei RT 3 h im Dunkeln gerührt. Kristalle der Verbindung **120** \times 4 CH_2Cl_2 werden durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in diese Lösung erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 \times 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel vollständig aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute $76 \text{ mg (67 \%)}.$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.67\text{--}1.78$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), $1.99\text{--}2.08$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), $2.39\text{--}2.49$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 2.96 (br m, 2 H; CH_2 dppm), $3.12\text{--}3.23$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 6.87 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 7.4 Hz, 4 H; <i>m</i> -Ph), 6.99 (br m; Ph dppm), $7.14\text{--}7.23$ (br m; <i>o</i> -Ph, <i>p</i> -Ph, Ph dppm), 7.28 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 5.3 Hz, 4 H; $\text{H}^5\text{-Py}$), 7.66 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 4 H; $\text{H}^3\text{-Py}$), 7.86 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 7.8 Hz, 4 H; $\text{H}^4\text{-Py}$), 8.55 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 4 H; $\text{H}^6\text{-Py}$).
--	--

Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -144.4$ (sept, $^1J_{\text{P},\text{F}} = 711 \text{ Hz}$, 2 P; PF_6), 4.9–8.5 (m, 2 P; P_{dppm}), 13.1 (tdd, $^1J_{\text{Ag},\text{P}} \approx 130 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P},\text{P}} \approx 65 \text{ Hz}$, 2 P; $\text{P}_{\text{Phosphol}}$).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 22.7$ (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 25.3 (t, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 12.5 \text{ Hz}$; CH_2 dppm), 28.4 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2$), 124.0 (s; C^5 -Py), 126.1 (s; C^3 -Py), 129.4 (m; Ph_{dppm}), 129.6 (dd, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 5.0 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{P},\text{C}} = 5.0 \text{ Hz}$; m-Ph), 131.6 (s; Ph_{dppm}), 132.0–132.3 (m; p-Ph, Ph_{dppm}), 133.9 (dd, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{P},\text{C}} = 8.0 \text{ Hz}$; o-Ph), 139.1 (s; C^4 -Py), 143.3 (dd, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 17.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 16.5 \text{ Hz}$; C^α), 151.0 (s; C^6 -Py), 151.8 (dd, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 5.1 \text{ Hz}$, 5.1 Hz; C^β), 153.5 (dd, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 6.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{P},\text{C}} = 6.2 \text{ Hz}$; C^2 -Py).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1481.6 (3) $[\text{Ag}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)(\text{PF}_6)]^+$, 1113.2 (1) $[\text{Ag}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)(\text{PF}_6)]^+$, 845.2 (10) $[\text{Ag}(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]^+$, 668.3 (100.0) $[\text{Ag}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)]^{2+}$. Anionen: m/z (%) = 144.7 (100) $[\text{PF}_6]^-$.
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{73}\text{H}_{64}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_6$ (1626.85 g·mol $^{-1}$): C 53.89, H 3.97, N 3.44; gef.: C 53.70, H 4.25, N 3.28.

4.5.5 Darstellung von $[\text{Au}_2(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]-[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (122a)

Eine Lösung aus (THT)AuCl (32 mg, 0.10 mmol) und **69** (37 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 117 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) zugegeben und weitere 20 h gerührt. Danach wird die Lösung vom gebildeten grauweißen TlCl Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (20 mL) zur fahlgelben Lösung lässt sich Verbindung **122a** als hellgelber Niederschlag fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 96 mg (63 %).

Experimenteller Teil

^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 0.13\text{--}0.26$ (br m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂ ^(II)), 1.19–1.30 (br m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂ ^(I)), 1.41–1.52 (br m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂ ^(I)), 1.60–1.70 (br m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂ ^(II)), 2.17–2.29 (br m, 2 H; C=CCH ₂ ^(I)), 2.33–2.45 (br m, 2 H; C=CCH ₂ ^(I)), 2.71–2.81 (br m, 2 H; C=CCH ₂ ^(II)), 2.86–2.97 (br m, 2 H; C=CCH ₂ ^(II)), 7.25 (br d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 2 H; H ^{3(I)} -Py), 7.28 (br dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Hz, 5.1 Hz, 2 H; H ^{5(II)} -Py), 7.48 (br ddd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 7.7 Hz, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 2.7$ Hz, 4 H; <i>m</i> -Ph), 7.54–7.63 (br m, 8 H; <i>o,p</i> -Ph, H ^{3(II)} -Py), 7.78–7.86 (br m, 4 H; H ^{5(I)} -Py, H ^{4(II)} -Py), 8.08 (br dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 7.7 Hz, 2 H; H ^{4(I)} -Py), 8.46 (br d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 4.3$ Hz, 2 H; H ^{6(II)} -Py), 8.71 (br d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 5.2$ Hz, 2 H; H ^{6(I)} -Py).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 41.3$ (s).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 21.2$ (s; C=CCH ₂ CH ₂ ^(I)), 21.5 (s; C=CCH ₂ CH ₂ ^(II)), 28.2 (br m; C=CCH ₂ ^(I)), 29.5 (br m; C=CCH ₂ ^(II)), 78.7–80.1 (br m; $\underline{\text{C}}(\text{CF}_3)_3$), 120.5 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 65.9$ Hz; <i>ipso</i> -Ph), 121.6 (q, $^1J_{\text{F},\text{C}} = 293.4$ Hz; CF ₃), 124.1 (s; C ^{3(II)} -Py), 124.5 (s; C ^{5(II)} -Py), 126.6 (s; C ^{5(I)} -Py), 128.6 (s; C ^{3(I)} -Py), 130.4 (m; <i>m</i> -Ph), 131.5 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 61.8$ Hz; C ^{α(I)}), 134.0 (m; <i>o</i> -Ph), 134.3 (s; <i>p</i> -Ph), 138.1 (s; C ^{4(II)} -Py), 138.4 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 71.3$ Hz; C ^{α(II)}), 142.7 (s; C ^{4(I)} -Py), 150.0 (m; C ^{2(II)} -Py), 150.1 (s; C ^{6(II)}), 150.4 (m; C ^{β(II)}), 152.4 (s; C ^{6(I)} -Py), 153.6 (m; C ^{2(I)} -Py), 158.8 (m; C ^{β(I)}).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF ₃).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 2097.8 (3) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (C ₁₆ AlF ₃₆ O ₄)] ⁺ , 1165.5 (9) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ Cl] ⁺ , 1129.5 (9) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(C ₂₄ H ₂₀ N ₂ P)] ⁺ , 565.1 (100.0) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂] ²⁺ . Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻ .

4.5.6 Darstellung von $[\text{Au}_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$ (122b)

Eine Lösung aus (THT)AuCl (48 mg, 0.15 mmol) und **69** (55 mg, 0.15 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (38 mg, 0.15 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (4.5 mL) und CH_3CN (0.5 mL) zugegeben und weitere 20 h gerührt. Danach wird die Lösung vom gebildeten farblosen AgCl Niederschlag durch Filtration abgetrennt und im Vakuum auf ein Volumen von ca. 8 mL eingengegt. Durch Zugabe von *n*-Pantan (30 mL) lässt sich Verbindung **122b** als hellgelber Niederschlag fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pantan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 75 mg (70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 0.21\text{--}0.39$ (br s, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{II})}$), 1.10–1.27 (br s, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{I})}$), 1.43–1.57 (br m, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{I})}$), 1.58–1.71 (br s, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{II})}$), 2.16–2.31 (br m, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{I})}$), 2.36–2.52 (br m, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{I})}$), 2.71–2.86 (br m, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{II})}$), 2.89–3.04 (br m, 2 H; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{II})}$), 7.26 (br m, 4 H; $\text{H}^{3(\text{I})}\text{-Py}$, $\text{H}^{5(\text{II})}\text{-Py}$), 7.48 (br m, 4 H; *m*-Ph), 7.54 (br m, 2 H; *p*-Ph), 7.60–7.72 (br m, 6 H; *o*-Ph, $\text{H}^{3(\text{II})}\text{-Py}$), 7.83 (br m, 4 H; $\text{H}^{5(\text{I})}\text{-Py}$, $\text{H}^{4(\text{II})}\text{-Py}$), 8.06 (br m, 2 H; $\text{H}^{4(\text{I})}\text{-Py}$), 8.48 (br s, 2 H; $\text{H}^{6(\text{II})}\text{-Py}$), 8.83 (br s, 2 H; $\text{H}^{6(\text{I})}\text{-Py}$).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -143.9$ (sept, $^1J_{\text{P},\text{F}} = 712$ Hz; PF_6), 41.2 (s; $\text{P}_{\text{Phosphol}}$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 21.3$ (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{I})}$), 21.7 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2^{(\text{II})}$), 28.2 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{I})}$), 29.5 (s; $\text{C}=\text{CCH}_2^{(\text{II})}$), 121.1 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 65.6$ Hz; *ipso*-Ph), 124.1 (br s; $\text{C}^{3(\text{II})}\text{-Py}$, $\text{C}^{5(\text{II})}\text{-Py}$), 126.7 (s; $\text{C}^{5(\text{I})}\text{-Py}$), 128.5 (s; $\text{C}^{3(\text{I})}\text{-Py}$), 130.3 (m; *m*-Ph), 132.0 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 60.7$ Hz; $\text{C}^{\alpha(\text{I})}$), 133.9 (s; *p*-Ph), 134.4 (m; *o*-Ph), 137.9 (s; $\text{C}^{4(\text{II})}\text{-Py}$), 138.0 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 69.2$ Hz; $\text{C}^{\alpha(\text{II})}$), 142.5 (s; $\text{C}^{4(\text{I})}\text{-Py}$), 150.1 (s; $\text{C}^{6(\text{II})}\text{-Py}$), 150.5 (br m; $\text{C}^{2(\text{II})}\text{-Py}$),

151.0 (br m; C^{β(II)}), 153.0 (s; C^{6(I)}-Py), 153.3 (br m; C^{2(I)}-Py), 158.4 (br m; C^{β(I)}).

ESI-MS (CH ₂ Cl ₂)	Kationen: <i>m/z</i> (%) = 1275.4 (2) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (PF ₆)] ⁺ , 1165.4 (25) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ Cl] ⁺ , 1129.4 (35) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P)(C ₂₄ H ₂₀ N ₂ P)] ⁺ , 565.2 (100.0) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂] ²⁺ . Anionen: <i>m/z</i> (%) = 1565.4 (1) [Au ₂ (C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P) ₂ (PF ₆) ₃] ⁻ , 144.9 (100) [PF ₆] ⁻ .
--	--

4.5.7 Darstellung von [Tl(*η*⁶-C₇H₈)(*η*²-C₂₄H₂₁N₂P)₂]-[Al{OC(CF₃)₃}₄] (123)

Eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 53 mg, 0.045 mmol) und zwei Äquivalenten **69** (33 mg, 0.09 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird 20 h bei RT gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit Toluol (15 mL) überschichtet und nach vollständiger Diffusion langsam im Vakuum auf ein Volumen von 8 mL eingeengt. Innerhalb von vier Wochen bilden sich bei -28 °C gelbe Kristalle von **123** × C₇H₈. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut ¹H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse die Hälfte der nicht koordinierenden Toluolmoleküle entfernt werden kann.

Ausbeute 61 mg (66 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ /ppm = 1.42–1.59 (br m, 4 H; C=CCH₂CH₂), 1.74–1.91 (br m, 4 H; C=CCH₂CH₂), 2.34 (br s, 4.5 H; C₆H₅CH₃), 2.49–2.65 (br m, 4 H; C=CCH₂), 3.00–3.19 (br m, 4 H; C=CCH₂), 7.03–7.13 (br m; H⁵-Py, *m*-Ph), 7.13–7.28 (br m; *o,p*-Ph, C₆H₅CH₃), 7.52 (br d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 4 H; H³-Py), 7.71 (br ddd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 4 H; H⁴-Py), 8.53 (br d, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 4 H; H⁶-Py).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ /ppm = 44.8 (br s, $\omega_{\%}$ = 15 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ /ppm = 21.5 (s; C₆H₅CH₃), 22.8 (s; C=CCH₂CH₂), 28.9 (d; ³J_{P,C} = 2.2 Hz; C=CCH₂), 121.6 (q, ¹J_{F,C} = 292.6 Hz; CF₃),

Experimenteller Teil

122.0 (s; C⁵-Py), 124.3 (d, ³J_{P,C} = 5.6 Hz; C³-Py), 125.5 (s; p-C₆H₅CH₃), 128.5 (s; m-C₆H₅CH₃), 129.1 (s; o-C₆H₅CH₃), 129.3 (d, ³J_{P,C} = 9.3 Hz; m-Ph), 130.0 (m; ipso-Ph), 130.4 (s; p-Ph), 133.6 (d, ²J_{P,C} = 15.9 Hz; o-Ph), 137.5 (s; C⁴-Py), 143.4 (d, ¹J_{P,C} = 13.9 Hz; C^α), 149.4 (d, ²J_{P,C} = 10.1 Hz; C^β), 149.8 (s; C⁶-Py), 154.5 (d, ²J_{P,C} = 15.0 Hz; C²-Py).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) –75.6 (s; CF₃).

ESI-MS (CH₂Cl₂) Kationen: *m/z* (%) = 941.3 (100) [Tl(C₂₄H₂₁N₂P)₂]⁺, 369.0 (9) [C₂₄H₂₂N₂P]⁺. Anionen: *m/z* (%) = 967.0 (100) [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻.

Elementaranalyse Ber. für C_{74.5}H₅₄AlF₃₆N₄O₄P₂Tl (2046.53 g·mol⁻¹): C 43.72, H 2.66, N 2.74; gef.: C 44.01, H 2.62, N 2.65.

4.5.8 Darstellung von [Tl₂(μ,η⁶:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂-(η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (124)

Eine Lösung aus Tl[A] (**50**; 59 mg, 0.05 mmol) und zwei Äquivalenten **69** (37 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird die gelbe Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 2.5 mL eingeengt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (10 mL) lässt sich Verbindung **124**‘ als gelbes Pulver ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 71 mg (74 %).

Die spektroskopischen Daten von **124** in CH₂Cl₂- bzw. CD₂Cl₂-Lösung sind mit Ausnahme der fehlenden Toluol-Signale identisch mit denen von Verbindung **123**.

Elementaranalyse Ber. für C₁₂₈H₈₄Al₂F₇₂N₈O₈P₄Tl₂ (3816.64 g·mol⁻¹): C 40.28, H 2.22, N 2.94; gef.: C 40.20, H 2.21, N 2.87.

4.5.9 Darstellung von $[\text{Tl}_2(\mu,\eta^2:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{PF}_6)-(\mu,\eta^2:\eta^1-\text{PF}_6)]_n$ (125)

Eine Lösung aus $\text{Tl}[\text{PF}_6]$ (35 mg, 0.10 mmol) und zwei Äquivalenten **69** (74 mg, 0.20 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (1 mL) wird 20 h bei RT gerührt. Gelbe Kristalle von **125** werden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan-Dämpfen in diese Lösung erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	46 mg (64 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.55\text{--}1.65$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), $1.80\text{--}1.89$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), $2.65\text{--}2.74$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2$), $3.13\text{--}3.22$ (br m, 4 H; $\text{C}=\text{CCH}_2$), $7.06\text{--}7.12$ (br m, 8 H; $\text{H}^5\text{-Py}$, <i>m</i> -Ph), 7.18 (br m, 2 H; <i>p</i> -Ph), 7.26 (br m, 4 H; <i>o</i> -Ph), 7.52 (br d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 8.0$ Hz, 4 H; $\text{H}^3\text{-Py}$), 7.68 (br ddd, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 7.7 Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 1.7$ Hz, 4 H; $\text{H}^4\text{-Py}$), 8.53 (br d, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 4.7$ Hz, 4 H; $\text{H}^6\text{-Py}$).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -143.6$ (sept, $^1J_{\text{P},\text{F}} = 713$ Hz; PF_6), 37.0 (br s, $\omega_{\text{v}_2} = 95$ Hz; P _{Phosphol}).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 23.0$ (s; $\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 29.0 (d; $^3J_{\text{P},\text{C}} = 1.5$ Hz $\text{C}=\text{CCH}_2$), 121.8 (s; $\text{C}^5\text{-Py}$), 124.3 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.3$ Hz; $\text{C}^3\text{-Py}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 8.0$ Hz; <i>m</i> -Ph), 130.1 (s; <i>p</i> -Ph), 130.8 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 4.1$ Hz; <i>ipso</i> -Ph), 133.8 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.3$ Hz; <i>o</i> -Ph), 137.2 (s; $\text{C}^4\text{-Py}$), 143.7 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 11.5$ Hz; C^α), 149.4 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 10.1$ Hz; C^β), 149.7 (s; $\text{C}^6\text{-Py}$), 155.0 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.2$ Hz; $\text{C}^2\text{-Py}$).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	-71.8 (d, $^1J_{\text{P},\text{F}} = 713$ Hz; PF_6).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_4\text{Tl}_2$ ($1435.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 40.16, H 2.95, N 3.90; gef.: C 40.15, H 3.08, N 3.87.

4.5.10 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}-(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_2$ (126)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (50 mg, 0.16 mmol) und einem Äquivalent **69** (29 mg, 0.08 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**10**; 40 mg, 0.08 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) zugegeben und weitere 6 h gerührt. Danach wird die rote Lösung filtriert und im Vakuum auf ein Volumen von ca. 6 mL eingeengt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (20 mL) lässt sich Verbindung **126** als roter Niederschlag fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und bei 40°C (Wasserbad) im Vakuum getrocknet. Laut Elementaranalyse enthält der Niederschlag nach der Trocknung noch zwei CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle pro Komplex **126** (bei der Röntgenstrukturanalyse nicht getrockneter Kristalle werden drei Moleküle gefunden).

Ausbeute	92 mg (81 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.55\text{--}1.70$ (m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.83–1.97 (m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 2.20 (s; CH ₃ CN), 2.60–2.77 (m, 2 H; C=CCH ₂), 3.05–3.18 (m, 2 H; C=CCH ₂), 5.38 (s, 10 H; C ₅ H ₅), 7.30 (m, 3 H; Ph), 7.42 (m, 2 H; Ph), 7.53 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, 6.2 Hz, 2 H; H ⁵ -Py), 7.82 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2 H; H ³ -Py), 8.03 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 2 H; H ⁴ -Py), 8.97 (br s, 2 H; H ⁶ -Py).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -135.4$ (br d, $^1J_{\text{P,P}} = 96$ Hz, 2 P; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ -P ₂]), 9.6 (br t, $^1J_{\text{P,P}} = 95$ Hz, 1 P; P _{Phosphol}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2 , 178 K)	$\delta/\text{ppm} = -125.3$ (br m, $\omega_{\text{v}_2} \approx 4000$ Hz, 2 P; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ -P ₂]), 7.3 (br t, $^1J_{\text{P,P}} = 100$ Hz, 1 P; P _{Phosphol}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -139.4$ (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 4520$ Hz, [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -109.4 (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 5190$ Hz, [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), 6.0 (br s, $\omega_{\text{v}_2} = 2602$ Hz; P _{Phosphol}).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 2.5$ (s; CH ₃ CN), 22.0 (s; C=CCH ₂ CH ₂), 28.2 (d; $^3J_{\text{P,C}} = 4.9$ Hz; C=CCH ₂), 88.8 (s; C ₅ H ₅), 119.2 (CH ₃ CN),

Experimenteller Teil

124.1 (s; C⁵-Py), 125.2 (d, ³J_{P,C} = 4.9 Hz; C³-Py), 129.9 (d, ³J_{P,C} = 10.8 Hz; m-Ph), 132.3 (s; p-Ph), 132.8 (d, ²J_{P,C} = 14.7 Hz; o-Ph), 139.6 (s; C⁴-Py), 151.7 (d, ²J_{P,C} = 14.7 Hz; C²-Py), 152.2 (s; C⁶-Py), 152.7 (d, ²J_{P,C} = 9.8 Hz; C^β), 221.4 (s; CO).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -151.8 (s).

ESI-MS (CH₂Cl₂) Kationen: *m/z* (%) = 1079.1 (3) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}](BF₄)⁺, 951.4 (3) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P)₂(BF₄)]⁺, 496.1 (59) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}]²⁺, 482.1 (10) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂(CO)₃P₂}]²⁺, 468.0 (8) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂(CO)₂P₂}]²⁺, 454.1 (6) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂(CO)P₂}]²⁺, 440.1 (2) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P){Cp₂Mo₂P₂}]²⁺, 432.2 (100) [Cu₂(C₂₄H₂₁N₂P)₂]⁺.
Anionen: *m/z* (%) = 87.1 (100) [BF₄]⁻.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3115 (w), 2944 (w), 2870 (w), 2005 (m), 1979 (vs), 1928 (vs), 1596 (m), 1562 (vw), 1466 (m), 1438 (m), 1420 (w), 1376 (w), 1306 (vw), 1282 (vw), 1164 (w), 1081 (s), 1054 (s), 839 (w), 818 (w), 773 (w), 751 (w), 691 (vw), 562 (w), 521 (m), 493 (w), 483 (w), 456 (m), 448 (w), 421 (w).

IR (CH₂Cl₂) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3116 (vw), 3068 (w), 2951 (w), 2871 (vw), 2016 (m), 1988 (vs), 1948 (s), 1906 (w), 1597 (w), 1561 (vw), 1465 (m), 1439 (w), 1421 (w), 1305 (vw), 1287 (vw), 1160 (w), 1060 (s), 895 (vw), 835 (w), 775 (w), 753 (w), 560 (w), 520 (w), 486 (w), 456 (w), 441 (w), 420 (vw).

Elementaranalyse Ber. für C₄₄H₄₁B₂Cl₄Cu₂F₈Mo₂N₄O₄P₃ (1417.15 g·mol⁻¹): C 37.29, H 2.92, N 3.95; gef.: C 37.27, H 2.95, N 4.03.

Schmelzpunkt Zersetzung ab $\vartheta \approx 137^\circ\text{C}$.

4.5.11 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}-(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$ (127)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (50 mg, 0.16 mmol), einem Äquivalent dppm (**119**; 31 mg, 0.08 mmol) und einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4-(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$ (**10**; 40 mg, 0.08 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei RT 20 h gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und mit *n*-Pentan (90 mL) versetzt, was zur Bildung eines orangen Niederschlags von Verbindung **127** führt. Die Suspension wird zwei Tage bei -28°C aufbewahrt, um die Fällung zu vervollständigen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und bei 40°C (Wasserbad) im Vakuum getrocknet. Laut Elementaranalyse enthält der Niederschlag nach der Trocknung noch ein CH_2Cl_2 -Molekül pro Komplex **127**, während die Verbindung in einkristalliner Form ohne weitere Lösungsmittelmoleküle vorliegt.

Ausbeute	74 mg (67 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 2.19$ (s; CH_3CN), 3.38 (t, ${}^2J_{\text{P},\text{H}} = 9.9$ Hz, 2 H; CH_2 dppm), 5.42 (s, 10 H; C_5H_5), 7.34 (dd, ${}^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.2$ Hz, 7.2 Hz, 8 H; <i>m</i> -Ph), 7.43 (m, 12 H; <i>o,p</i> -Ph),.
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -113.4$ (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 297$ Hz; $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$), -8.1 (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 202$ Hz; dppm).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 2.6$ (s; CH_3CN), 26.9 (t, ${}^1J_{\text{P},\text{C}} = 18.2$ Hz; CH_2 dppm), 88.7 (s; C_5H_5), 119.8 (s; CH_3CN), 129.6 (d, ${}^3J_{\text{P},\text{C}} = 4.6$ Hz; <i>m</i> -Ph ^(I)), 129.6 (d, ${}^3J_{\text{P},\text{C}} = 4.7$ Hz; <i>m</i> -Ph ^(II)), 130.6 (m; <i>ipso</i> -Ph), 131.7 (s; <i>p</i> -Ph), 133.0 (d, ${}^2J_{\text{P},\text{C}} = 7.4$ Hz; <i>o</i> -Ph ^(I)), 133.0 (d, ${}^2J_{\text{P},\text{C}} = 7.5$ Hz; <i>o</i> -Ph ^(II)), 221.1 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = -151.7$ (s).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 983.3 (5) $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{BF}_4)]^+$, 931.3 (7) $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$, 696.2 (2) $[\text{Cu}_2(\text{dppm})_2-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^{2+}$, 599.9 (14) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}-(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 524.7 (2) $[\text{Cu}_2(\text{dppm})\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]$.

Experimenteller Teil

$(CH_3CN)]^{2+}$, 488.2 (14) $[Cu(dppm)(CH_3CN)]^+$, 468.7 (100)
 $[Cu_2(dppm)_2(CH_3CN)]^{2+}$, 447.2 (20) $[Cu_2(dppm)_2]^{2+}$.
 Anionen: m/z (%) = 87.3 (100) $[BF_4]^-$.

IR (KBr)	$\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3115$ (w), 3055 (vw), 3005 (vw), 2964 (vw), 2937 (vw), 2278 (w), 2007 (s), 1984 (vs), 1926 (vs), 1485 (w), 1437 (m), 1423 (w), 1374 (w), 1338 (vw), 1311 (vw), 1284 (vw), 1189 (w), 1082 (s), 1060 (vs), 1037 (s), 1008 (m), 926 (vw), 873 (w), 840 (m), 774 (w), 752 (m), 741 (m), 699 (m), 669 (w), 561 (w), 519 (m), 487 (m), 454 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3114$ (w), 3066 (w), 3006 (w), 2938 (w), 2311 (w), 2281 (w), 2255 (vw), 1990 (vs), 1954 (vs), 1814 (vw), 1667 (vw), 1587 (vw), 1575 (vw), 1485 (w), 1437 (m), 1427 (w), 1370 (w), 1333 (vw), 1308 (vw), 1290 (vw), 1188 (w), 1096 (s), 1059 (vs), 1038 (s), 1015 (m), 1001 (m), 941 (w), 921 (vw), 899 (w), 839 (m), 789 (w), 558 (w), 518 (m), 508 (m), 488 (w), 454 (m), 443 (m), 424 (w).
Elementaranalyse	Ber. für $C_{46}H_{43}B_2Cu_2Cl_2F_8Mo_2N_3O_4P_4$ ($1389.25\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 39.77, H 3.12, N 3.02; gef.: C 39.18, H 3.35, N 3.19.

4.5.12 Darstellung von $[Cu_3\{Cp_2Mo_2(CO)_4\cdot(\mu_5,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}\{(\mu_3,\eta^1:\eta^1:\eta^1-C_{32}H_{29}P_3)(CH_3CN)_5\}\cdot[BF_4]_3$ (129a) und $[Cu_3\{Cp_2Mo_2(CO)_4\cdot(\mu_5,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-P_2)\}\{(\mu_3,\eta^1:\eta^1:\eta^1-C_{32}H_{29}P_3)(CH_3CN)_4\cdot(\eta^1-BF_4)\}][BF_4]_2$ (129b)

Eine Lösung aus drei Äquivalenten $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ (113 mg, 0.36 mmol) und einem Äquivalent dpmp (128; 61 mg, 0.12 mmol) in CH_2Cl_2 (12 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus einem Äquivalent $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu,\eta^2:\eta^2-P_2)]$ (10; 60 mg, 0.12 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) zugegeben und weitere 20 h gerührt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (60 mL) zu dieser Lösung lässt sich Verbindung 129 als oranger Niederschlag fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an 129a beträgt 100 mg (74%).

Experimenteller Teil

schen und bei 40 °C (Wasserbad) im Vakuum getrocknet. Verbindung **129a** lässt sich in kristalliner Form erhalten, indem die Reaktionslösung mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Pantan (30 mL) überschichtet wird. **129b** kann kristallisiert werden, indem man das Lösungsmittel kontrolliert langsam verdampfen lässt. Die Kristalle werden ebenfalls abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und bei 40 °C (Wasserbad) im Vakuum getrocknet. Beim Trocknen verlieren die Kristalle von **129a** einen Acetonitrilliganden und sind in der Elementaranalyse nicht von **129b** unterscheidbar.

Ausbeute	168 mg (87 %, Niederschlag).
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = 2.26 (s; CH ₃ CN), 2.95 (br m, 2 H; CH ₂ _{dpmpl}), 3.61 (br m, 2 H; CH ₂ _{dpmpl}), 5.47 (br s, 10 H; C ₅ H ₅), 6.91–7.07 (br m, 6 H; <i>m</i> -Ph), 7.08–7.32 (br m, 9 H; <i>o,p</i> -Ph), 7.51 (br m, 10 H; <i>o,m,p</i> -Ph).
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂) (CD ₂ Cl ₂ , 203 K)	δ /ppm = 2.24 (br s; CH ₃ CN), 2.42 (br s; CH ₃ CN), 2.93 (br m; CH ₂ _{dpmpl}), 3.60 (br s; CH ₂ _{dpmpl}), 4.96 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 5.62 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 6.67–7.89 (br m, 25 H; Ph).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ /ppm = -139.4 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 223 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -11.5 (br t, $\omega_{1/2} \approx$ 66 Hz, ² J _{P,P} = 140 Hz; P _{dpmpl}), -5.5 (br m; P _{dpmpl, terminal}).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 223 K)	δ /ppm = -156.2 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 1300 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -121.7 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 1300 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -14.2 (br t, $\omega_{1/2} \approx$ 98 Hz, ² J _{P,P} = 137 Hz, 1 P; P _{dpmpl}), -8.7 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 740 Hz, 2 P; P _{dpmpl, terminal}).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 203 K)	δ /ppm = -156.5 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 1100 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -125.0 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 1100 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -14.4 (br m; P _{dpmpl, terminal} , P _{dpmpl}), -5.9 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 434 Hz; P _{dpmpl, terminal}).
³¹P{¹H}-MAS-NMR	δ /ppm = -135.5 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 4900 Hz; [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂]), -11.7 (br s, $\omega_{1/2} \approx$ 4700 Hz; P _{dpmpl}).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 2.8$ (s; $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$), 29.0 (m; CH_2 dppm), 89.6 (s; C_5H_5), 121.9 (s; $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{N}$), 126.8 (d, ${}^1J_{\text{P},\text{C}} = 38.7$ Hz; <i>ipso</i> -Ph ^(I)), 127.6 (d, ${}^1J_{\text{P},\text{C}} = 38.0$ Hz; <i>ipso</i> -Ph ^(II)), 129.2 (d, ${}^3J_{\text{P},\text{C}} = 9.0$ Hz; <i>m</i> -Ph ^(II-a)), 129.5 (d, ${}^3J_{\text{P},\text{C}} = 10.2$ Hz; <i>m</i> -Ph ^(I)), 129.9 (d, ${}^3J_{\text{P},\text{C}} = 8.7$ Hz; <i>m</i> -Ph ^(II-b)), 131.4 (s; <i>p</i> -Ph ^(II-b)), 131.7 (d, ${}^2J_{\text{P},\text{C}} = 13.7$ Hz; <i>o</i> -Ph ^(II-b)), 132.1 (s; <i>p</i> -Ph ^(II-a)), 132.4 (s; <i>p</i> -Ph ^(I)), 133.4 (d, ${}^2J_{\text{P},\text{C}} = 15.7$ Hz; <i>o</i> -Ph ^(I)), 134.1 (d, ${}^2J_{\text{P},\text{C}} = 15.6$ Hz; <i>o</i> -Ph ^(II-a)), 219.7 (br s; CO).
$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -150.9$ (s).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1067.2 (3) $[\text{Cu}(\text{dpmp})-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$, 760.2 (2) $[\text{Cu}_2(\text{dpmp})(\text{BF}_4)]^+$, 610.2 (100) $[\text{Cu}(\text{dpmp})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 599.9 (13) $[\text{Cu}-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 569.2 (72) $[\text{Cu}(\text{dpmp})]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.2 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3116$ (w), 3056 (vw), 3006 (vw), 2938 (vw), 2850 (vw), 2680 (vw), 2311 (vw), 2279 (w), 1997 (vs), 1957 (vs), 1587 (vw), 1574 (vw), 1485 (w), 1437 (m), 1422 (w), 1372 (w), 1336 (vw), 1310 (vw), 1284 (vw), 1191 (w), 1161 (w), 1082 (vs), 1057 (vs), 1038 (vs), 1000 (s), 842 (w), 787 (m), 742 (m), 695 (m), 555 (w), 516 (m), 483 (m), 450 (m).
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3114$ (w), 3063 (vw), 3001 (vw), 2937 (vw), 2313 (vw), 2283 (w), 1999 (vs), 1963 (vs), 1813 (vw), 1587 (vw), 1575 (vw), 1523 (vw), 1485 (w), 1437 (m), 1428 (w), 1370 (w), 1336 (vw), 1308 (vw), 1286 (vw), 1190 (vw), 1099 (vs), 1060 (vs), 1038 (vs), 1000 (m), 941 (vw), 841 (w), 786 (m), 555 (w), 515 (m), 483 (m), 451 (m), 442 (m), 421 (w).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{B}_3\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_5$ ($1617.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 40.09, H 3.18, N 3.46; gef.: C 39.76, H 3.13, N 3.41.

4.6 Darstellung der Metallaparacyclophane

4.6.1 Darstellung von $[\text{Ag}_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{[BF}_4\text{]}_4$ (132)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (27 mg, 0.14 mmol) und zwei Äquivalenten **69** (52 mg, 0.14 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 15 min im Dunkeln gerührt. Danach wird ein Äquivalent 4,4'-Bipyridin (**108**; 11 mg, 0.07 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (3 mL) zugegeben und die Mischung für weitere 12 h gerührt. Kristalle der Verbindung **132** × 10 CH_2Cl_2 werden durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in diese Lösung erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei laut Elementaranalyse das Lösungsmittel vollständig aus dem Kristallgitter entfernt werden kann.

Ausbeute	55 mg (61 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 1.80\text{--}1.93$ (br m, 8 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.94–2.04 (br m, 8 H; C=CCH ₂ CH ₂), 2.94–3.12 (br m, 8 H; C=CCH ₂), 3.18–3.30 (br m, 8 H; C=CCH ₂), 7.01–7.37 (br m, H _{arom}), 7.43 (br s, 8 H; <i>o</i> -Ph), 7.84 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 8 H; H ³ -Py), 7.95 (br dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 8 H; H ⁴ -Py), 8.46 (br s, 8 H; H ⁶ -Py).
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 8.6$ (br t, $^1J_{\text{Ag,P}} = 195$ Hz, P _{Phosphol}).
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2$)	$\delta/\text{ppm} = 22.6$ (s; C=CCH ₂ CH ₂), 28.7 (s; C=CCH ₂), 122.9 (br s; C ³ _{bipy}), 124.0 (s; C ⁵ -Py), 126.1 (s; C ³ -Py), 129.8 (m; <i>m</i> -Ph), 132.4 (s; <i>p</i> -Ph), 133.9 (br m; <i>o</i> -Ph), 139.2 (s; C ⁴ -Py), 150.8 (s; C ² _{bipy}), 151.1 (s; C ⁶ -Py), 152.8 (br m; C ² -Py), 153.6 (br m; C ^β).
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{116}\text{H}_{100}\text{Ag}_4\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_{12}\text{P}_4$ (2564.74 g·mol ⁻¹): C 54.32, H 3.93, N 6.55; gef.: C 54.38, H 4.15, N 5.93.

4.6.2 Darstellung von $[\text{Ag}_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{[PF}_6\text{]}_4$ (133)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (56 mg, 0.22 mmol) und zwei Äquivalenten **69** (81 mg, 0.22 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) wird bei RT 15 min im Dunkeln gerührt. Danach wird ein Äquivalent 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethin (**130**; 20 mg, 0.11 mmol), gelöst in CH_2Cl_2 (3 mL), zugegeben und die Mischung für weitere 3 h gerührt. Mit Hilfe einer Teflonkapillare wird die Lösung anschließend mit Toluol (25 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich gelbe Kristalle von **133** \times 11 CH_2Cl_2 . Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3 \times 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 81 mg (52 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 1.72$ (br m, 8 H; C=CCH₂CH₂), 1.98 (br m, 8 H; C=CCH₂CH₂), 2.71–2.94 (br m, 8 H; C=CCH₂), 3.09–3.29 (br m, 8 H; C=CCH₂), 7.10–7.44 (br m, H_{arom.}), 7.77 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 8 H; H³-Py), 7.95 (br ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 7.8 Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 8 H; H⁴-Py), 8.47 (br d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz 8 H; H⁶-Py).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -144.4$ (sept, $^1J_{\text{P,F}} = 711$ Hz, 4 P; PF₆), 11.6 (br t, $^1J_{\text{Ag,P}} = 209$ Hz, 4 P; P_{Phosphol}).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 22.4$ (s; C=CCH₂CH₂), 28.5 (s; C=CCH₂), 124.1 (s; C⁵-Py), 126.6 (s; C³-Py), 129.9 (m; *m*-Ph), 132.6 (s; *p*-Ph), 133.7 (m; *o*-Ph), 139.4 (s; C⁴-Py), 150.3 (s; C²_{bipy-ethin}), 151.1 (br s; C⁶-Py), 152.6 (br m; C²-Py), 153.0 (br m; C^β).

4.6.3 Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]\text{[BF}_4\text{]}_4$ (134)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{[BF}_4\text{]}$ (50 mg, 0.16 mmol), einem Äquivalent **69** (29 mg, 0.08 mmol) und einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-P}_2)]$ (**10**; 40 mg, 0.08 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH₃CN (2 mL) wird bei RT 3 h gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und mit Hilfe einer Teflonkapillare

mit einer Lösung aus einem Äquivalent *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**109**; 15 mg, 0.08 mmol) in Toluol (10 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich bei 2 °C orange Kristalle von Verbindung **134** × 6 CH₂Cl₂. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	61 mg (64 %).
¹H-NMR (CD ₃ CN)	δ /ppm = 1.40 (br s, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.80 (m, 2 H; C=CCH ₂ CH ₂), 1.96 (s; CH ₃ CN), 2.90 (br s, 2 H; C=CCH ₂), 3.64 (m, 2 H; C=CCH ₂), 7.13–7.38 (br m, 7 H; Ph, H ⁵ -Py), 7.41 (s, 2 H; H ⁵ bipye), 7.52 (m, 4 H; H ³ bipye), 7.58 (br s, 2 H; H ³ -Py), 7.83 (ddd, ³ J _{H,H} = 3.9 Hz, 3.9 Hz, ⁴ J _{H,H} = 1.4 Hz, 2 H; H ⁴ -Py), 8.33 (br s, 2 H; H ⁶ -Py), 8.56 (m, 4 H; H ² bipye).
³¹P{¹H}-NMR (CD ₃ CN)	δ /ppm = 9.6 (br s; P _{Phosphol}).
¹⁹F{¹H}-NMR (CD ₃ CN)	δ /ppm = -150.6 (s).

4.6.4 Darstellung von [Cu₄{Cp₂Mo₂(CO)₄-(μ , η^2 : η^2 : η^2 : η^1 -P₂)₂(μ , η^2 : η^2 -C₂₄H₂₁N₂P)₂-(μ , η^1 : η^1 -C₁₆H₁₀N₂)₂][BF₄]₄ (**136**)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] (50 mg, 0.16 mmol) und einem Äquivalent **69** (29 mg, 0.08 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird bei RT 10 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus einem Äquivalent [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)] (**10**; 40 mg, 0.08 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugegeben und weitere 3 h gerührt. Danach wird ein Äquivalent *trans*-1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen (**135**; 18 mg, 0.08 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (4 mL), zugegeben. Die Mischung wird schließlich für weitere 20 h bei RT gerührt und durch eine G4-Filterfritte filtriert. Kontrolliertes langsames Einengen im Vakuum bis zur Bildung erster Kristallkeime (ca. drei Tage) und anschließendes Lagern bei 2 °C führt zur Bildung dunkelroter Kristalle von Verbindung **136** × 5 CH₂Cl₂. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	28 mg (22 %).
-----------------	---------------

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$-MAS-NMR	$\delta/\text{ppm} = -149.0 \text{ bis } -70.0 \text{ (br m; } [\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]),$ 7.3 (br s, $\omega_{\text{v}_2} \approx 1821 \text{ Hz; P}_{\text{Phosphol}}).$
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: $m/z \text{ (\%)} = 1026.9 \text{ (40) } [\text{Cu}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}\text{Cl}]^+,$ 926.9 (20) $[\text{Cu}(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+,$ 899.2 (82) $[\text{Cu}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{Cl}]^+,$ 799.2 (74) $[\text{Cu}(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]^+,$ 495.5 (22) $[\text{Cu}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})-\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^{2+},$ 432.1 (100) $[\text{Cu}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2]^{2+},$ 369.0 (40) $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}]^+.$ Anionen: $m/z \text{ (\%)} = 87.0 \text{ (100) } [\text{BF}_4]^-.$
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115 \text{ (w), } 2943 \text{ (w), } 2872 \text{ (vw), } 2241 \text{ (m), } 2228 \text{ (m), } 2009 \text{ (s sh), } 1982 \text{ (vs), } 1941 \text{ (vs), } 1600 \text{ (s), } 1561 \text{ (vw), } 1508 \text{ (vw), } 1464 \text{ (s), } 1438 \text{ (m), } 1420 \text{ (m), } 1336 \text{ (vw), } 1306 \text{ (w), } 1284 \text{ (vw), } 1179 \text{ (w), } 1162 \text{ (w), } 1083 \text{ (vs), } 1055 \text{ (vs), } 840 \text{ (m), } 776 \text{ (m), } 749 \text{ (w), } 692 \text{ (w), } 671 \text{ (vw), } 643 \text{ (vw), } 605 \text{ (vw), } 562 \text{ (m), } 520 \text{ (m), } 487 \text{ (m), } 455 \text{ (m), } 419 \text{ (w).}$

4.7 Darstellung der P_n -Ligandkomplexe

4.7.1 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (15)^[16a,19]

Kristallines $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**139**; 1900 mg, 3.50 mmol) wird in einem 100 mL Rundkolben in Toluol (25 mL) gelöst. Mit einer Teflonkapillare wird zu dieser Lösung eine Lösung aus frisch sublimiertem P_4 (434 mg, 3.50 mmol) in Toluol (25 mL) gegeben und das Gemisch an einem Rückflusskühler 3.5 h bei 90 °C (Ölbad) gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird in CH_2Cl_2 (10 mL) aufgenommen, mit Kieselgel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit im Vakuum getrocknet. Anschließend wird das präadsorbierte Produktgemisch auf eine mit Kieselgel und *n*-Hexan gefüllte Säule aufgetragen. Verbindung **15** lässt sich mit *n*-Hexan als stark luftempfindliche gelbe Bande eluieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt zur nochmaligen Aufreinigung aus *n*-Pantan umkristallisiert.

Ausbeute 438 mg (28 %, bezogen auf P_4).

4.7.2 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^5\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**94'**)^[101]

Eine Lösung aus kristallinem $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**24**; 752 mg, 2.17 mmol, 1.2 Äquivalente) in CH_2Cl_2 (30 mL) wird über eine Teflonkapillare zu einer Lösung aus frisch hergestelltem und aus CH_3CN umkristallisiertem $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (**140**; 548 mg, 1.81 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) gegeben. Die Mischung wird 90 min bei RT gerührt, wobei bereits Verbindung **94'** in Form mikrokristalliner Plättchen anfällt. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pantan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei -28°C innerhalb von drei Tagen selektiv weiteres Produkt **94'** aus, das auf analoge Weise isoliert und getrocknet wird.

Ausbeute 462 mg (49 %, bezogen auf **140**).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 9.7$ (s).

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2957$ (vw), 2918 (w), 2851 (vw), 2074 (vw), 2026 (vw), 1963 (vs), 1955 (vs), 1894 (vs), 1881 (vs), 1475 (w), 1446 (vw), 1428 (w), 1376 (w), 1261 (vw), 1246 (vw), 1021 (w), 801 (vw), 601 (m), 557 (w), 494 (m), 441 (w), 410 (vw).

Für alle weiteren analytischen Daten von **94/94'** siehe Literatur [101]!

5 Kristallographischer Teil

5.1 Instrumente und Methoden

Die Einkristallröntgenbeugungsexperimente wurden in Regensburg, Rennes (Frankreich) und Prag (Tschechische Republik) mit Cu- K_{α} ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) oder Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) durchgeführt. In Regensburg kamen zwei Diffraktometer mit κ -Geometrie der Firma Oxford Diffraction zum Einsatz. Das Oxford Diffraction Gemini R Ultra ist mit einer Cu- K_{α} und einer Mo- K_{α} -Feinfokus-Röntgenquelle sowie einem Ruby CCD-Detektor ausgestattet. Das Oxford Diffraction SuperNova besitzt eine Microsource-Cu- K_{α} -Röntgenquelle und einen hochempfindlichen Atlas CCD-Detektor. In Prag wurde an einem Oxford Diffraction Gemini A Ultra mit Atlasdetektor gemessen. Die Oxford Diffraction Geräte sind mit N₂-Kühlsystemen von Oxford Cryosystems versehen, einem CryoJet bei den Gemini Geräten und einem Cryostream600 am SuperNova Gerät. Für die Datenerfassung in Rennes wurde ein APEX II Bruker-AXS Diffraktometer eingesetzt.

Die Auswahl und ggf. Bearbeitung der Kristalle erfolgte in Mineralöl oder FOMBLIN (Perfluorpolyetheröl, Aldrich). Zur Anbringung auf dem Goniometerkopf wurden Glas-Kapillaren mit selbstgezogenen Klebstoffspitzen oder Nylon Schleifen der Firma Hampton Research verwendet. Im kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers frieren die Öle aus und fixieren so die Position der Kristalle. In mehreren Fällen wurden die Kristalle bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Dazu wurde eine spezielle Kühlapparatur verwendet, bei der von einer regelbaren elektrischen Heizung in einem Flüssigstickstoff-Vorratsgefäß ein Strom von kaltem Stickstoff erzeugt wird. Dieser kühlt ein Vorlagegefäß mit GALDEN (niederviskoses fluoriertes Öl, Solvay Solexis), in dem die Kristalle gehandhabt werden können. Das Arbeiten bei tiefer Temperatur ermöglicht zum einen das Aufsetzen von stark thermisch empfindlichen Kristallen oder Kristallen, die bei sehr tiefer Temperatur gezüchtet wurden. Zum anderen verhindert es, dass leichtflüchtige Lösungsmittelmoleküle (z. B. CH₂Cl₂) aus dem Kristallgitter verloren gehen. Dies ist insbesondere für sehr große Koordinationsverbindungen und die supramolekularen metallorganisch-organischen Netzwerke von Bedeutung, die oft große Hohlräume aufweisen, welche in der Regel mit Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Gehen diese Moleküle partiell verloren, so kann sich die Mosaizität der Kristalle erhöhen. Die Folgen sind in der

Regel schwächere und diffusere Reflexe bei großen Beugungswinkeln. Im Extremfall bricht das Kristallgitter völlig zusammen.

Für die Integration und Datenreduktion der Datensätze von den Oxford Diffraction Geräten wurde das *CrysAlisPro*^[145] Softwarepacket von Oxford Diffraction verwendet. In Rennes kamen das *DENZO* Programm des KappaCCD Softwarepaket^[146] für die Indizierung, Lorentzkorrektur und Integration sowie das *SCALEPACK* Programm^[147] für das Merging zum Einsatz.

Die Strukturlösungen in Deutschland und Frankreich wurde mit direkten Methoden mit den Programmen *SHELXS*^[148] und *SIR97*^[149] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 mit dem Programm *SHELXL*^[148] bzw. der für sehr große Moleküle modifizierten Variante *SHELXH*.^[148] Die in Prag gemessene Kristallstruktur wurde mit *charge flipping* Methoden mit dem Programm *Superflip*^[150] gelöst. Verfeinert wurde sie mit Hilfe der Software *JANA2006*.^[151] Alle Atome außer Wasserstoff wurden – sofern nicht anders erwähnt – mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell in idealisierten Positionen platziert und isotrop verfeinert.

Die Messungen, Strukturlösungen und Strukturverfeinerungen wurden überwiegend vom Autor selbst durchgeführt. Für die Fälle, bei denen weitere Personen beteiligt waren, ist dies in Kapitel 5.3 erwähnt. Das Kapitel 5.3 enthält zu jeder kristallographisch charakterisierten Verbindung eine Übersichtstabelle und eine kurze Erläuterung zu Kristallzucht, Verfeinerung und ggf. Besonderheiten. Für eingesetzte *least square restraints* werden die in *SHELXL*^[148]-Befehlen üblichen Abkürzungen verwendet: *EADP* (gleiche anisotrope Auslenkungsparameter/ADPs), *DANG* (vorgegebener Winkel), *DELU* (ähnliche ADPs in Bindungsrichtung), *DFIX* (vorgegebener Abstand), *ISOR* (isotropere ADPs), *SADI* (gleicher Abstand), *SIMU* (ähnliche ADPs). Die vollständigen Strukturdaten sind dieser Arbeit aus Platzgründen in elektronischer Form beigefügt. Die CD im Buchrücken enthält für jede Verbindung eine Datei im CIF-Format (*Crystallographic Information File*) sowie für alle Strukturen, die vom Autor bearbeitet wurden, zusätzlich ein Prüfprotokoll des checkCIF-Dienstes der *International Union of Crystallography* (IUCr) im PDF-Format. Alle Abbildungen von Molekül- und Festkörperstrukturen wurden mit der *SCHAKAL 99*-Software^[152] von Dr. Egbert Keller (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.) erstellt.

5.2 Besondere Aspekte der Röntgenstrukturanalyse von Verbindungen mit dem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion

Die Einkristalluntersuchung von Verbindungen mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ stellt in vielerlei Hinsicht eine Herausforderung dar. Oftmals zeigen Systeme mit diesem Anion eine starke Tendenz, bei Kristallisierungsversuchen ölartige Flüssigkeiten zu bilden. Ist eine Kristallzucht bei sehr tiefer Temperatur nötig, können die Kristalle meist nur mit der oben beschriebenen Tieftemperaturanlage gehandhabt werden.

Das annähernd sphärische $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion ist in vielen Fällen fehlgeordnet.^[43b] Aufgrund der sehr geringen Wechselwirkung mit seiner Umgebung sind die energetischen Barrieren für die Rotation einzelner CF_3 -Gruppen und ganzer $(\text{CF}_3)_3\text{CO}$ -Arme vermutlich klein. Selbst bei tiefer Messtemperatur (100 K) lassen sich diese Effekte oft nicht „einfrieren“. Auch unterschiedliche Orientierungen des gesamten Anions von einer Elementarzelle zur nächsten sind ohne größeren Konflikt mit der näheren Umgebung möglich (vgl. S. 198). Mit guten Datensätzen, die verlässliche Daten bei großen Beugungswinkelwinkeln enthalten (hohes I/σ , geringe Mosaizität), kann die Fehlordnung teilweise verfeinert werden. In anderen Fällen kommt sie durch große anisotrope Auslenkungsparameter, insbesondere der F-Atome, zum Ausdruck. Nicht zuletzt wegen Korrelationseffekten bei den teils sehr nahe beieinander liegenden Atompositionen ist für die Verfeinerung der Fehlordnung meist eine relativ große Anzahl an *least square restraints* notwendig.

Eine weitere Schwierigkeit stellt die Kristallqualität dar. Ungewöhnlich häufig weisen die Kristalle mit $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen bei großen θ -Winkeln nur sehr schwache und diffuse Reflexe auf. Dies führt in Verbindung mit den großen Elementarzellabmessungen häufig zu langen Messzeiten bis hin zu mehreren Tage. Die Verwendung großer Kristalle kann dieses Problem nur bedingt lösen, denn hieraus ergeben sich nicht selten Schwierigkeiten bei der Absorptionskorrektur (wegen der Zelldimensionen findet die weiche, stärker absorbierende $\text{Cu}-K_\alpha$ -Strahlung Verwendung). Ferner lässt sich zuweilen eine systematische Verzwillingung der Kristalle beobachten. Es muss daher immer ein Kompromiss gefunden werden zwischen Größe und Qualität eines Kristalls.

5.3 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen

5.3.1 $[\text{Tl}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3,\eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)\}_2\{\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4-(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (74)

Tabelle 16: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 74.

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{AlF}_{36}\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Tl}$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2444.11		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 14.5298(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.820(3)^\circ$	
	$b = 16.4844(5) \text{ \AA}$	$\beta = 84.986(3)^\circ$	
	$c = 18.4998(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 88.705(3)^\circ$	
	$V = 4279.5(3) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	$0.137 \times 0.091 \times 0.021$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.897		
$F(000)$	2372		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	10.231		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 16$	$-16 \leq k \leq 19$	$-21 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.05 \leq \theta \leq 66.93$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	40547/14773		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12262		
Restraints/Parameter	971/1295		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.054		
R_{int}	0.0333		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0656/0.1877		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0753/0.1964		
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.037/-0.924		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **74** lassen sich wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben erhalten. Eine der beiden $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ -Einheiten zeigt eine interessante Fehlordnung (Abbildung 74). Drei separate Orientierungen mit teilweise überlappenden Positionen für die CO- und Cp^* -Liganden wurden identifiziert. Die zugehörigen Lagebesetzungs faktoren wurden zu 71 % (Lage A), 19 % (Lage B) und 10 % (Lage C) frei verfeinert. Für die dritte Lage mit 10 % Besetzung konnte lediglich das Mo_2P_2 -Gerüst verfeinert werden. Daraus ergibt sich eine zu geringe Gesamtzahl an C-, H- und O-Atomen. In Tabelle 16 sind die Summenformel und alle betroffenen Parameter für die tatsächliche Zusammensetzung angegeben.

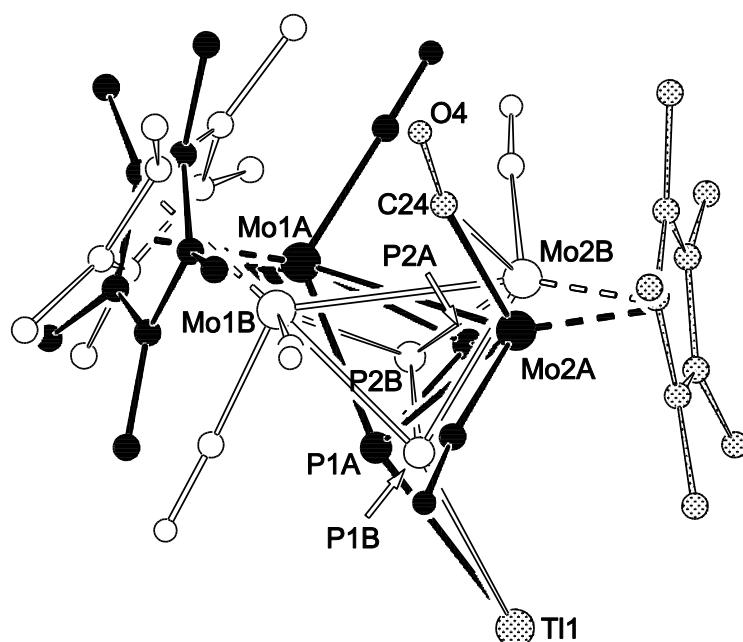


Abbildung 74: Darstellung des fehlgeordneten $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ -Fragments in der Kristallstruktur von **74**. Die dritte Orientierung des zentralen Mo_2P_2 -Tetraeders und die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ion weist ebenfalls eine Lagefehlordnung mit zwei unterschiedlichen Positionen für das gesamte Anion auf (Abbildung 75). Die zugehörigen Lagebesetzungen wurden zu 53 % (Lage B) und 47 % (Lage A) verfeinert. Die individuelle Fehlordnung von Teilen des Anions, die auf Rotation um O–C- und C–C-Bindungen zu-

rückzuführen ist, konnte nicht mehr im Einzelnen aufgelöst werden. Sie spiegelt sich in verhältnismäßig großen anisotropen Auslenkungsparametern wider.

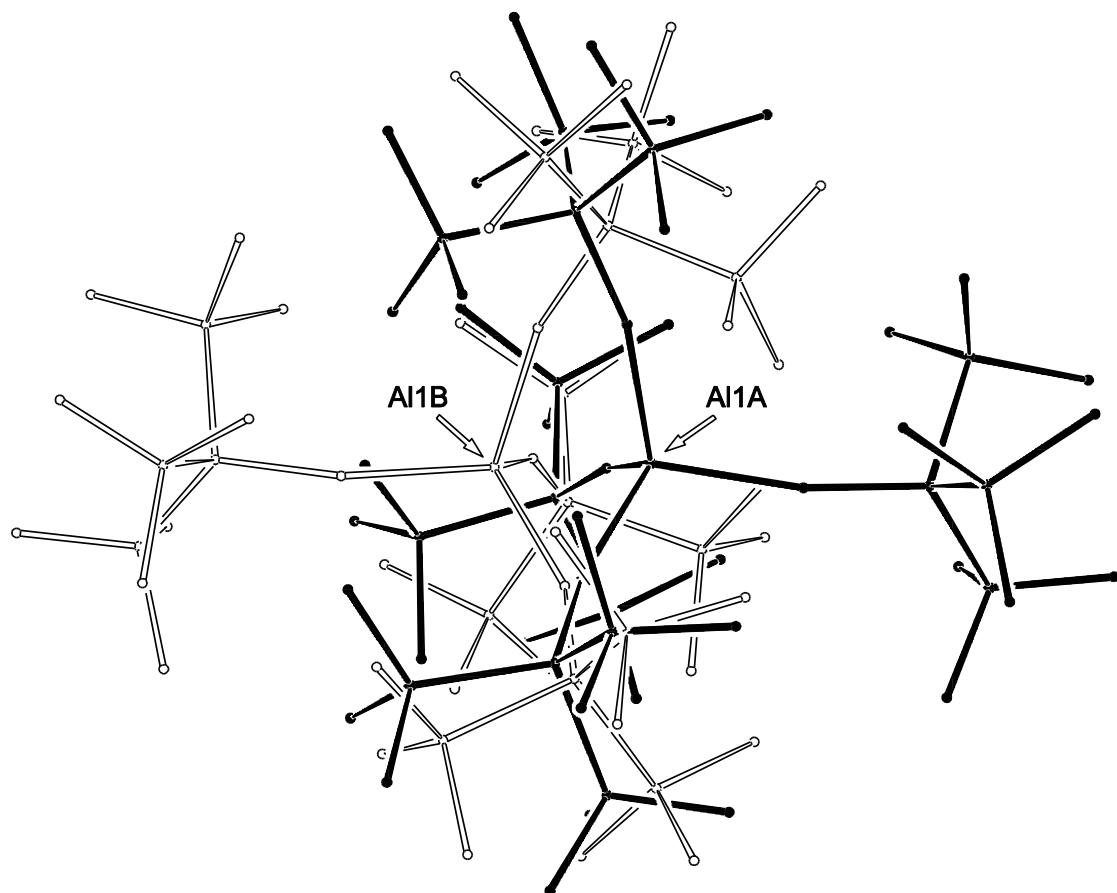


Abbildung 75: Fehlordnung des $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anions in der Kristallstruktur von 74 in Stabdarstellung.

Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Teile der Struktur wurden mehrere *SADI*, *DFIX*, *DANG*, *ISOR* und *EADP restraints* verwendet. Die Cp*-Liganden des fehlgeordneten Fragments wurden als starre Gruppen (*AFIX 106*) verfeinert.

5.3.2 $[\text{Ti}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_3]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (75)

Tabelle 17: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 75.

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{AlF}_{36}\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{P}_9\text{Tl}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2101.34	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/m$	
Elementarzelle	$a = 18.7735(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.7735(11) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.0369(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
	$V = 3063.5(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße /mm	$0.248 \times 0.155 \times 076$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.278	
$F(000)$	1992	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	13.752	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-20 \leq h \leq 22$ $-21 \leq k \leq 21$ $-11 \leq l \leq 11$	
Messbereich θ°	$4.71 \leq \theta \leq 64.77$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	6499/1813	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1449	
Restraints/Parameter	121/261	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.063	
R_{int}	0.0317	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0455/0.1122	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0571/0.1185	
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.005/-1.268	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von 75 kristallisieren aus CH_2Cl_2 bei -28°C innerhalb von drei Wochen. Die $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ -Einheiten des kationischen Koordinationspolymers zeigen eine Fehlordnung um eine Spiegelebene, wobei die Atome

Mo1, P1, C3, C4, O1 und H3 auf speziellen Lagen auf dem Symmetrieelement liegen (Abbildung 76a).

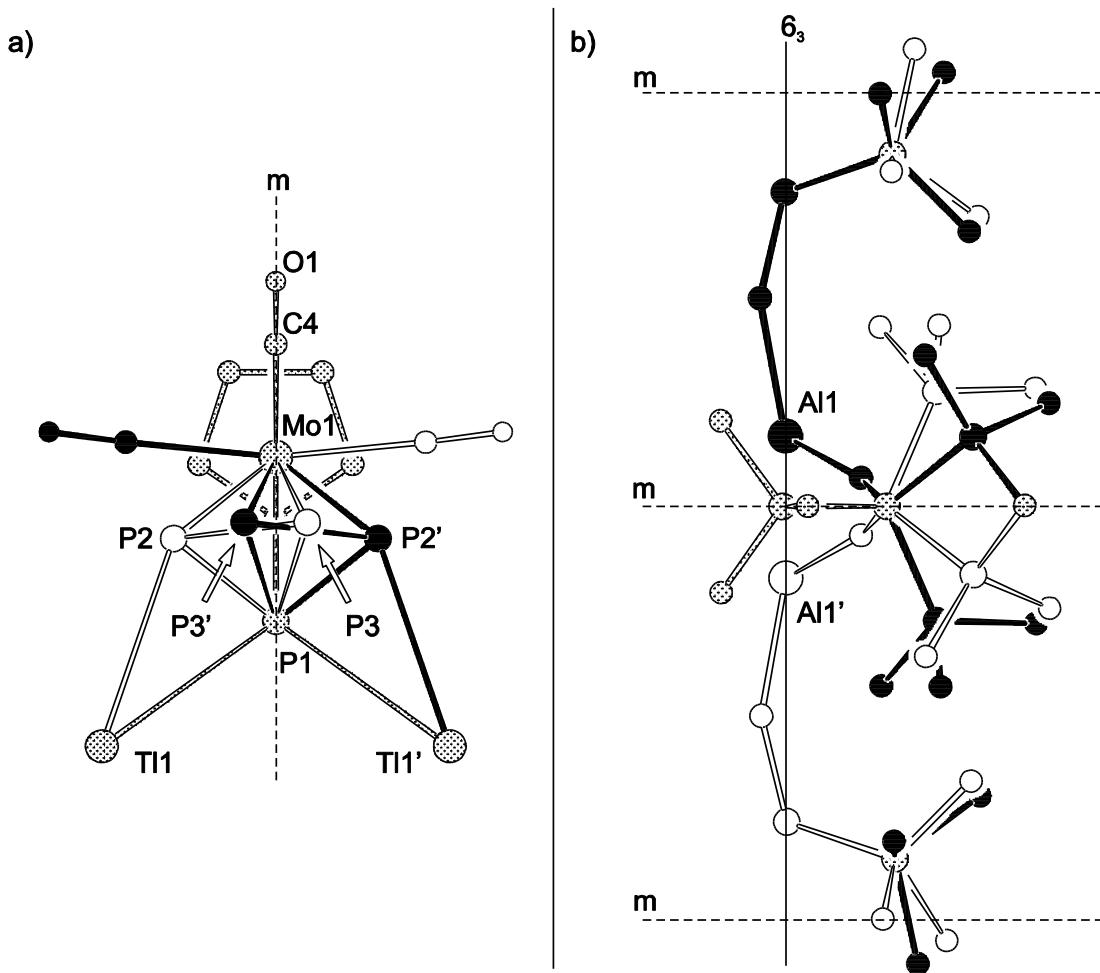


Abbildung 76: Fehlordnung a) der $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ -Einheit (ohne H-Atome; C3 verdeckt) und b) des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anions in der Kristallstruktur von 75 (Blickrichtung senkrecht zur kristallographischen *c*-Richtung). Zur besseren Übersicht ist nur ein Drittel des fehlgeordneten Anions dargestellt; die übrigen Teile sind symmetriäquivalent und werden kristallographisch durch 120 °-Drehung um die 6₃-Achse generiert.

Die $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen weisen eine sehr komplexe Lagefehlordnung entlang einer 6₃-Schraubenachse mit senkrechten Spiegelebenen auf (Abbildung 76b). Zusätzlich wird eine Rotationsfehlordnung von CF₃-Gruppen (Rotation um C–C-Bindung) gefunden. Letztere wurde mit zwei Positionen und Lagebesetzungsfaktoren von 65 % und 35 % ver-

feinert. Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Anionen wurden mehrere *SADI*, *DFIX*, *DANG* und *ISOR restraints* verwendet.

5.3.3 $[\text{Tl}\{\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\mu_4,\eta^3:\eta^3:\eta^1:\eta^1\text{-P}_3)(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-PS})\}_2]_{\text{n}} \cdot [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{\text{n}}$ (77)

Tabelle 18: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 77 \times CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₇ H ₆₂ AlCl ₂ F ₃₆ Mo ₄ O ₄ P ₈ S ₂ Tl	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2492.99	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Elementarzelle	$a = 38.9470(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.3778(2) \text{ \AA}$	$\beta = 113.475(2)^\circ$
	$c = 31.5972(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 16229.1(5) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	8	
Kristallfarbe	violett	
Kristallgröße /mm	0.225 \times 0.055 \times 0.017	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.041	
$F(000)$	9664	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	12.510	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-40 \leq h \leq 46$ $-16 \leq k \leq 15$ $-36 \leq l \leq 37$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.05 \leq \theta \leq 66.70$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	29513/13971	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9850	
Restraints/Parameter	128/1045	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.043	
R_{int}	0.0347	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0548/0.1499	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0745/0.1608	
max./min. Restelektronendichte /e \cdot \AA $^{-3}$	1.827/-1.400	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von $77 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisieren aus CH_2Cl_2 bei -28°C innerhalb von einer Woche. Die asymmetrische Einheit enthält neben zwei an Tl^+ koordinierenden $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{P}_3)(\text{PS})]$ -Komplexen und einem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion ein CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmolekül. Die Position der Schwefel- und Phosphoratome in den P-S-Hanteln der symmetrieunabhängigen $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{P}_3)(\text{PS})]$ -Komplexe stellt röntgenographisch ein Problem dar. Wegen des geringen Strukturfaktorbeitrags eines einzelnen Elektrons lassen sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schweratomen wie Molybdän und der vielatomigen Aluminatanionen P und S im Röntgenbeugungsexperiment nicht eindeutig unterscheiden. Aufgrund minimal besserer Gütefaktoren bei der Verfeinerung ($wR_{2\text{ all}}$ 16.08 % versus 16.14 % bei je einer konkreten Orientierung) wurde eine Beschreibung gewählt, bei der die beiden möglichen Orientierungen jeweils statistisch (50 %, fixiert) auftreten. Dabei wurden *SADI* und *EADP restraints* verwendet.

Zwei $(\text{CF}_3)_3\text{CO}$ -Arme des Aluminatanions wurden durch Verwendung von *SADI* und *DFIX restraints* mit idealisierten CF_3 -Gruppen verfeinert. Einige C- und F-Atome dieser Gruppen wurden ferner mit *ISOR* und *DELU restraints* verfeinert, um unrealistisch prolate Auslenkungsparameter zu vermeiden.

5.3.4 $[\text{In}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (78')

Tabelle 19: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 78'.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_8\text{AlF}_{40}\text{InO}_4$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1310.14		
Messtemperatur T/K	90(1)		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	$Pbca$		
Elementarzelle	$a = 18.5884(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 20.3265(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 20.6636(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 7807.5(2) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	8		
Kristallfarbe	farblos		
Kristallgröße /mm	$0.670 \times 0.340 \times 0.190$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.229		

$F(000)$	5040
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.858
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini A Ultra
Indexbereich hkl	$-25 \leq h \leq 25$ $-25 \leq k \leq 27$ $-27 \leq l \leq 27$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.81 \leq \theta \leq 28.72$
Gemessene/unabhängige Reflexe	78460/9605
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6202
Restraints/Parameter	0/667
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.945
R_{int}	0.0475
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0357/0.0781
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0694/0.0838
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.222/-1.036

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **78'** ($= 78 \times 2$ 1,2-F₂C₆H₄) kristallisieren bei -28°C aus einer bis zum Erreichen einer ölichen Konsistenz im Vakuum eingeengten *o*-F₂C₆H₄ Lösung. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Michal Dušek und Michael Bodensteiner in Prag (Tschechische Republik) durchgeführt. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Die Messung wurde hochredundant (gesamte Ewaldkugel, *P1*) bei sehr niedriger Temperatur (90 K) durchgeführt, um einen optimalen Datensatz für die Verfeinerung des Aluminatanions zur Verfügung zu haben.

5.3.5 [In₄{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)₂}₆{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η¹-P₂)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₄ (85)

Tabelle 20: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **85** \times 2 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₇₈ H ₈₄ Al ₄ Cl ₄ F ₁₄₄ In ₄ Mo ₁₆ O ₄₈ P ₁₆
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	8466.01
Messtemperatur T/K	100(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>

Elementarzelle	$a = 35.7454(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.1292(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 38.5910(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 26387.8(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm	$0.506 \times 0.234 \times 0.078$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.131	
$F(000)$	16240	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11.708	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-42 \leq h \leq 38$ $-22 \leq k \leq 22$ $-45 \leq l \leq 46$	
Messbereich θ°	$3.37 \leq \theta \leq 69.24$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	136100/24448	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	17387	
Restraints/Parameter	475/1910	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.075	
R_{int}	0.0552	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0849/0.2520	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1035/0.2648	
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.250/-1.642	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von $85 \times 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ lassen sich wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält eine Hälfte der kationischen Koordinationsverbindung, d.h. zwei In^1 -Ionen und vier $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ -Liganden. Die zweite Hälfte wird kristallographisch von einer zweizähligen Drehachse in kristallographischer b -Richtung erzeugt. Diese zweizählige metrische Symmetrie ist nur mit einer Fehlordnung zweier der vier Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ in der asymmetrischen Einheit möglich. Beide fehlgeordneten Positionen sind jedoch nicht unabhängig voneinander: Eine Orientierung der CO-Liganden in der einen Hälfte ist nur in Kombination mit der jeweils anderen in der zweiten Hälfte möglich. Die Besetzungszahlen der beiden Lagen eines $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ -Komplexes verfeinerten sich daher auf zweimal exakt 50 % (Abbildung 77a). Die Lage-

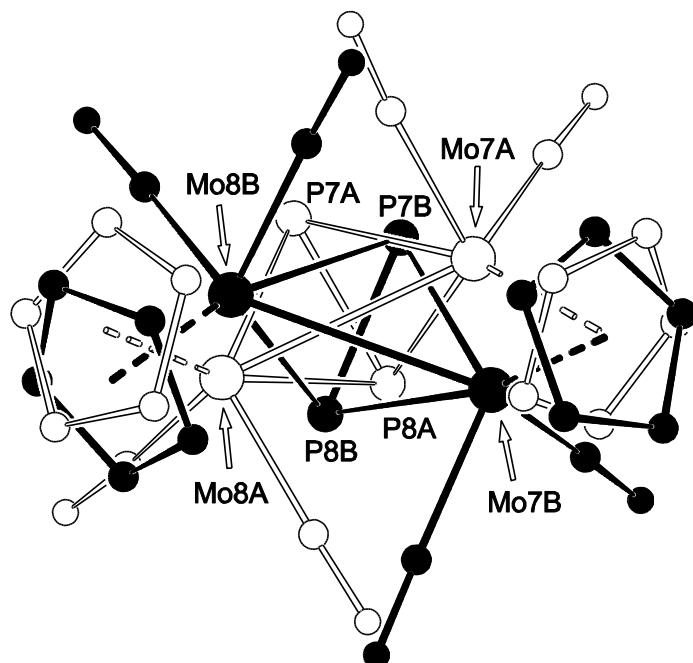
besetzung für die CO-Liganden des zweiten fehlgeordnete $[Cp_2Mo_2(CO)_4P_2]$ -Komplexes müssen in Folge ebenfalls bei 50 % liegen, während für dessen Mo₂P₂-Gerüst und Cp-Liganden eine 75:25 Fehlordnung identifiziert wurde (Abbildung 77b). Tests auf pseudomeroedrische Verzwilligung waren negativ und die Fehlordnung war auch vorhanden, wenn die Struktur in niedriger symmetrischen Raumgruppen gelöst wurde. Mehrere Messungen von Kristallen aus verschiedenen Ansätzen lieferten alle dasselbe Resultat. Weiterhin war bei der Inspektion des reziproken Beugungsgitters kein Anzeichen einer falschen Elementarzellaufstellung festzustellen. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei der gefundenen Fehlordnung um eine echte physikalische Eigenschaften der Kristalle handelt. Für die Verfeinerung der Fehlordnung mussten mehrere *SADI*, *DFIX* und *DANG restraints* verwendet werden, um eine sinnvolle Geometrie der fehlgeordneten Fragmente aufrecht zu erhalten. Die Cp- und einige der CO-Liganden dieser Teile der Festkörperstruktur wurden mit gleichen Auslenkungsparametern verfeinert (*EADP*). Ferner wurden die Cp-Liganden eines der nicht fehlgeordneten $[Cp_2Mo_2(CO)_4P_2]$ -Komplexe mit idealisierter Geometrie (*DFIX*, *SADI*) und ähnlichen Auslenkungsparametern (*SIMU*) verfeinert.

Die beiden $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit zeigen ebenfalls Anzeichen von Fehlordnung. In diesem Fall konnten jedoch keine gut modellierbaren separaten Positionen gefunden werden, weshalb sich die Fehlordnung in relativ großen Auslenkungsparametern widerspiegelt. Für die Verfeinerung der Anionen waren eine Reihe von *SADI*, *DFIX*, *ISOR* und *SIMU restraints* nötig.

Neben der kationischen Koordinationsverbindung und den zwei Anionen ist ein CH₂Cl₂-Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden, welches mit *SADI restraints* für C–Cl-Abstände und *SIMU restraints* für die Auslenkungsparameter verfeinert wurde. Außerdem wurden Hinweise auf ein *n*-Pantan-Molekül gefunden, eine Verfeinerung gelang aber aufgrund einer Fehlordnung um eine spezielle Lage nicht. Daher wurde die Elektronendichte dieses Moleküls sowie weitere nicht zuordenbare Elektronendichte in Bereichen um Inversionszentren (vermutlich ein weiteres fehlgeordnetes CH₂Cl₂-Molekül) mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden die Mittelpunkte und die Größen der Lücken sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Der Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren

wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Tabelle 21 fasst die Ergebnisse der *SQUEEZE*^[153]-Behandlung zusammen.

a)



b)

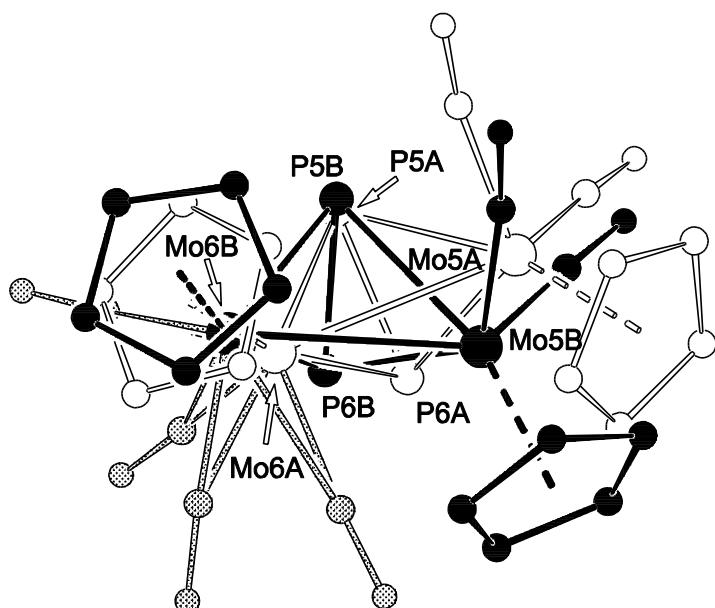


Abbildung 77: Fehlordnung der $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ -Einheiten in der Kristallstruktur von 85. Die Lagebesetzungen betragen a) 50 % für beide Lagen, b) 75 % (Lage A) und 25 % (Lage B); die grau gerasterten CO-Liganden in b) zeigen abweichend hierzu Lagebesetzungen von 50 %. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Tabelle 21: SQUEEZE-Ergebnisse ($P1$ Elementarzelle) für die Struktur von **85**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0, 0, 0	154	30	CH ₂ Cl ₂ (?)
0, 0.269, 0.25	113	31	C ₅ H ₁₂ (?)
0, 0, 0.5	154	30	CH ₂ Cl ₂ (?)
0, 0.731, 0.75	113	27	C ₅ H ₁₂ (?)
0.5, 0.5, 0	154	29	CH ₂ Cl ₂ (?)
0.5, 0.5, 0.5	154	30	CH ₂ Cl ₂ (?)
0.5, 0.769, 0.25	112	32	C ₅ H ₁₂ (?)
0.5, 0.231, 0.75	112	27	C ₅ H ₁₂ (?)

5.3.6 [In{CpCr(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}₃[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n (89)

Tabelle 22: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **89**.

Summenformel	C ₃₇ H ₁₅ AlCr ₃ F ₃₆ InO ₁₀ P ₉		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1880.02		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppe	$P6_1$		
Elementarzelle	$a = 18.2485(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 18.2485(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 30.7963(3)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
	$V = 8881.44(16)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	6		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	0.561 × 0.097 × 0.092		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.109		
$F(000)$	5460		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11.508		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-22 \leq h \leq 22$	$-22 \leq k \leq 19$	$-37 \leq l \leq 37$
Messbereich θ°	$3.14 \leq \theta \leq 70.82$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	58299/11252		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11070		

Restraints/Parameter	1/875
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.030
Flack-Parameter	0.284(4)
R_{int}	0.0385
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0411/0.1072
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0417/0.1080
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.038/-0.660

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **89** lassen sich erhalten, indem man eine CH₂Cl₂-Lösung von **89** mit Hilfe einer Teflonkapillare vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet und eine Woche bei 2 °C aufbewahrt. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert, wobei sich ein Verhältnis der Zwillingsskomponenten von 72:28 ergab. Die Friedelpaare wurden hierfür bei Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen.

5.3.7 [In{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}₃]_n[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n (90)

Tabelle 23: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **90**.

Summenformel	C ₃₇ H ₁₅ AlF ₃₆ InMo ₃ O ₁₀ P ₉	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2012.16	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/m$	
Elementarzelle	$a = 18.59063(18) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.59063(18) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.20330(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
	$V = 3053.93(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße /mm	1.017 × 0.083 × 0.071	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.188	
$F(000)$	1928	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11.804	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	

Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 22$ $-20 \leq k \leq 17$ $-12 \leq l \leq 12$
Messbereich θ°	$4.76 \leq \theta \leq 66.59$
Gemessene/unabhängige Reflexe	16953/1903
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1812
Restraints/Parameter	113/243
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.164
R_{int}	0.0307
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0907/0.2030
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0945/0.2045
max./min. Restelektronendichte / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.274/-1.266

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **90** lassen sich wie in Abschnitt 4.2.7 beschrieben erhalten. Die $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ -Einheiten des kationischen Koordinationspolymers zeigen eine Fehlordnung um eine Spiegelebene, wobei die Atome Mo1, P1, P2, C5 und H5 auf speziellen Lagen auf dem Symmetrieelement liegen (Abbildung 78).

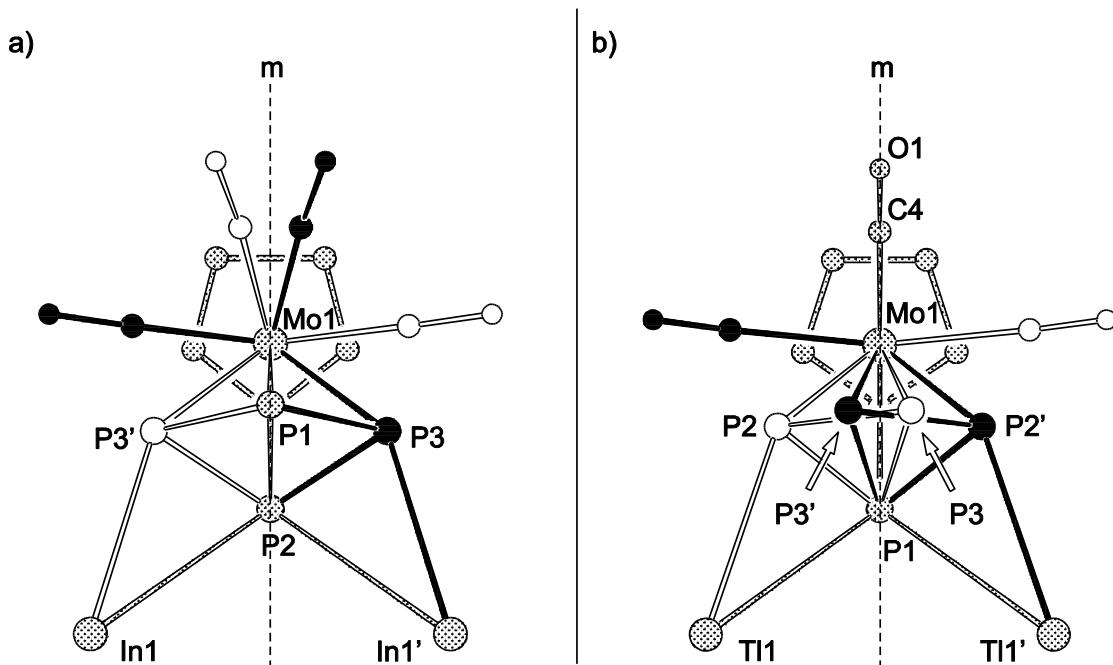


Abbildung 78: Vergleich der Fehlordnung der $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ -Einheiten in den Kristallstrukturen von a) **90** und b) **75** (ohne H-Atome; C5 (**90**) und C3 (**75**) verdeckt).

Die $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen weisen eine sehr komplexe Lagefehlordnung entlang einer 6_3 -Schraubenachse mit senkrechten Spiegelebenen auf. Sie entspricht weitgehend der für Verbindung **75** beschriebenen Fehlordnung (vgl. Abbildung 76b, S. 200), jedoch mit dem Unterschied, dass in der Kristallstruktur von **90** keine Rotationsfehlordnung um C–C-Bindungen auftritt. Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Anionen wurden mehrere *SADI*, *DFIX*, *DANG* und *ISOR restraints* verwendet.

5.3.8 $[\text{In}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1-\text{P}_5)\}_3]_{\text{n}}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{\text{n}}$ (91)

Tabelle 24: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **91**.

Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{AlF}_{36}\text{Fe}_3\text{InO}_4\text{P}_{15}$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2119.72		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	trigonal		
Raumgruppe	$P31c$		
Elementarzelle	$a = 19.3692(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 19.3692(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 11.3398(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$	
	$V = 3684.34(4) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	braun		
Kristallgröße /mm	$0.640 \times 0.070 \times 0.060$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.911		
$F(000)$	2084		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11.548		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 22$		
	$-22 \leq k \leq 22$		
	$-12 \leq l \leq 13$		
Messbereich θ°	$3.90 \leq \theta \leq 66.67$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	21258/4118		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4051		
Restraints/Parameter	1/325		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.033		
Flack-Parameter	−0.010(4)		
R_{int}	0.0568		

$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0249/0.0587
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0257/0.0591
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.419/-0.317

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **91** lassen sich wie in Abschnitt 4.2.8 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P31c*. Daher wurden die Friedelpaare bei der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. Die Struktur wurde mit zwei Zwillingskomponenten verfeinert, deren Anteile sich zu 57 % und 43 % ergaben. Als Zwillingsgesetz wurde die Matrix (0 -1 0; -1 0 0; 0 0 1) verwendet.

5.3.9 [Ga{Cp*Fe(μ_3 , η^5 : η^5 : η^1 -P₅}]_n[Al{OC(CF₃)₃}₄]_n (92)

Tabelle 25: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **92**.

Summenformel	C ₄₆ H ₄₅ AlF ₃₆ Fe ₃ GaO ₄ P ₁₅		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2074.62		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	trigonal		
Raumgruppe	<i>P31c</i>		
Elementarzelle	$a = 19.3395(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 19.3395(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 11.4546(6)$ Å	$\gamma = 120^\circ$	
	$V = 3710.2(3)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	braun		
Kristallgröße /mm	0.323 × 0.036 × 0.027		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.857		
$F(000)$	2048		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9.429		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-22 \leq h \leq 21$ $-22 \leq k \leq 22$ $-13 \leq l \leq 13$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.64 \leq \theta \leq 65.04$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	19180/4207		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3696		

Restraints/Parameter	1/319
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.019
Flack-Parameter	-0.006(5)
R_{int}	0.0533
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0346/0.0837
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0407/0.0862
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.623/-0.570

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **92** lassen sich wie in Abschnitt 4.2.9 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P31c$. Daher wurden die Friedelpaare bei der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen.

5.3.10 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\}_2(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-P}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (93)

Tabelle 26: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **93**.

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{F}_{72}\text{Mo}_4\text{O}_{16}\text{P}_4$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2926.36		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/n$		
Elementarzelle	$a = 15.4622(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 21.5487(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90.820(2)^\circ$	
	$c = 27.0717(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 9019.1(4) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	4		
Kristallfarbe	violett		
Kristallgröße /mm	$0.266 \times 0.137 \times 0.086$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.155		
$F(000)$	5640		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.295		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 17$		
	$-23 \leq k \leq 24$		
	$-31 \leq l \leq 30$		

Messbereich θ°	$3.27 \leq \theta \leq 62.44$
Gemessene/unabhängige Reflexe	29435/14305
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9040
Restraints/Parameter	4/1423
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.057
R_{int}	0.0447
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0711/0.1879
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1050/0.2067
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	2.878/-0.823

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **93** lassen sich wie in Abschnitt 4.3 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes wurde von Dr. Eugenia Peregypkina und Dr. Alexander Virovets durchgeführt, die Strukturlösung und -verfeinerung vom Autor. Bei der Raumgruppe wurde, um ungünstige Korrelationseffekte zu vermeiden, die nicht-standardmäßige Aufstellung $P2_1/n$ anstatt der Standardaufstellung $P2_1/c$ gewählt. Dadurch wurde ein β -Winkel nahe 90° erreicht.

Die $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen zeigen Anzeichen von Fehlordnung bzw. hoher thermischer Mobilität, die sich in relativ großen anisotropen Auslenkungsparametern widerspiegeln.

5.3.11 $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]\text{[BF}_4]$ (95)

Tabelle 27: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **95**.

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{AgBF}_4\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_6\text{P}_{10}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1246.46	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 8.7702(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.5995(3) \text{ \AA}$	$\beta = 116.205(1)^\circ$
	$c = 19.5513(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 4092.21(10) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	dunkelrot	
Kristallgröße /mm	$0.241 \times 0.165 \times 0.119$	

Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.023
$F(000)$	2432
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	18.417
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 10$ $-32 \leq k \leq 29$ $-15 \leq l \leq 23$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.02 \leq \theta \leq 70.09$
Gemessene/unabhängige Reflexe	16649/7769
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7380
Restraints/Parameter	0/479
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.103
R_{int}	0.0232
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0355/0.0938
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0372/0.0949
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	3.703/-1.013

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **95** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben erhalten. Im finalen Modell verbleibt eine relativ hohe positive Restelektronendichte von $3.70 \text{ e}^- \text{ } 0.89 \text{ \AA}$ entfernt von Ag1. Dabei handelt es sich vermutlich nicht um ein Anzeichen einer weiteren Position eines fehlgeordneten Fragments. Mit großer Wahrscheinlichkeit resultiert dieses Maximum aus Absorptionseffekten, die sich nur mit begrenzter Präzision korrigieren lassen. Im vorliegenden Fall wurde eine analytische Absorptionskorrektur mit einem flächenangepassten Kristallmodell auf Basis der Gleichungen von Clark und Reid^[155] durchgeführt.

5.3.12 $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ **(96)**

Tabelle 28: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **96**.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{AgAlF}_{36}\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_{10}$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2126.79
Messtemperatur T/K	100(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$

Elementarzelle	$a = 19.6554(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.6564(9) \text{ \AA}$	$\beta = 98.912(9)^\circ$
	$c = 36.745(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 6890.0(10) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm	$0.318 \times 0.204 \times 0.022$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.050	
$F(000)$	4128	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	12.144	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 23$ $-7 \leq k \leq 11$ $-41 \leq l \leq 43$	
Messbereich θ°	$3.06 \leq \theta \leq 66.59$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	26678/12100	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10079	
Restraints/Parameter	0/947	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.153	
R_{int}	0.0444	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0520/0.1743	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0677/0.1875	
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.634/-1.693	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **96** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben erhalten. Die Kristallstruktur weist kleinere Lücken auf (36 \AA^3), die aber laut *PLATON/SQUEEZE*^[153,154] keine signifikante Elektronendichte enthalten.

5.3.13 $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (97)

Tabelle 29: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **97**.

Summenformel	$\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{F}_{72}\text{Fe}_4\text{Mo}_4\text{O}_{20}\text{P}_{20}$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	4164.94
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 32.1751(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.2014(2) \text{ \AA}$ $\beta = 99.675(1)^\circ$ $c = 35.8672(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 13880.5(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	rot
Kristallgröße /mm	$0.121 \times 0.112 \times 0.018$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.993
$F(000)$	8112
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	10.170
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)
Indexbereich hkl	$-34 \leq h \leq 38$ $-14 \leq k \leq 14$ $-42 \leq l \leq 37$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.06 \leq \theta \leq 66.68$
Gemessene/unabhängige Reflexe	50356/24417
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15220
Restraints/Parameter	0/1894
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.934
R_{int}	0.0589
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0613/0.1629
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0891/0.1730
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.362/-3.477

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **97** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben erhalten. Mit Hilfe des Programms *PLATON*^[154] wurde Elektronendichte in einer für Lösungsmittelmoleküle zugänglichen Lücke gefunden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein CH_2Cl_2 -Molekül, welches um ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Es konnte jedoch kein befriedigendes Modell verfeinert werden. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden die Mittelpunkte und die Größen der Lücken sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Der Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücken:

Tabelle 30: SQUEEZE-Ergebnisse (P1 Elementarzelle) für die Struktur von **97**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.5, 0.5, 0	182	48	CH ₂ Cl ₂ (?)
0.5, 0, 0.5	182	48	CH ₂ Cl ₂ (?)

5.3.14 [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η²-P₂)₂}₂{Cp₂Mo₂(CO)₄- (μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (98)

Tabelle 31: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **98** × 4 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₉₂ H ₄₈ Al ₂ Cl ₈ Cu ₂ F ₇₂ Mo ₈ O ₂₄ P ₈		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	4385.25		
Messtemperatur T/K	110(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$C2/c$		
Elementarzelle	$a = 29.608(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 14.382(5)$ Å	$\beta = 111.924(5)^\circ$	
	$c = 35.671(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 14091(6)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	4		
Kristallfarbe	orange		
Kristallgröße /mm	0.235 × 0.146 × 0.031		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.067		
$F(000)$	8464		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9.782		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-33 \leq h \leq 32$	$-16 \leq k \leq 16$	$-40 \leq l \leq 34$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.67 \leq \theta \leq 62.17$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	24503/10747		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7936		
Restraints/Parameter	42/973		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.999		
R_{int}	0.0546		

$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0667/0.1759
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0840/0.1856
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.612/-1.031

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **98** × 4 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.4 beschrieben erhalten. Die Kristallstruktur von **98** × 4 CH₂Cl₂ weist Lücken auf (94 Å³). Diese enthalten laut Untersuchung mit den Programmen *PLATON/SQUEEZE*^[153,154] keine signifikante Elektronendichte und resultieren vermutlich aus der Packung der sehr großen Anionen.

5.3.15 [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η²-P₂)}₂{Cp₂Mo₂(CO)₄-(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)}₂][BF₄]₂ (99)

Tabelle 32: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **99** × 4 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₆₀ H ₄₈ B ₂ Cl ₈ Cu ₂ F ₈ Mo ₈ O ₁₆ P ₈		
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	2624.59		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 12.5970(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 81.688(4)^\circ$	
	$b = 13.6463(7) \text{ \AA}$	$\beta = 67.192(5)^\circ$	
	$c = 14.4682(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.492(4)^\circ$	
	$V = 2118.0(2) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	1		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	0.337 × 0.144 × 0.097		
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	2.058		
$F(000)$	1268		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14.309		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 16$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.31 \leq \theta \leq 58.93$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	11501/6036		

Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5113
Restraints/Parameter	0/505
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.026
R_{int}	0.0372
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0396/0.1042
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0483/0.1088
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.080/-0.734

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **99** × 4 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.5 beschrieben erhalten. Das Beugungsbild der Kristalle von **99** × 4 CH₂Cl₂ zeigte bei großen θ -Winkeln nur mehr sehr schwache und diffuse Reflexe. Daher wurde die Messung lediglich bis zu einer Auflösung von 0.9 Å durchgeführt. Dennoch konnte die Kristallstruktur ohne Probleme gelöst und verfeinert werden.

5.3.16 [Cu₂{CpCr(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)}₂{CpCr(CO)₂-(μ,η³:η²-P₃)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (**100**)

Tabelle 33: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **100** × 2 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₆₂ H ₂₄ Al ₂ Cl ₄ Cr ₄ Cu ₂ F ₇₂ O ₁₆ P ₁₂		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3295.31		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/n$		
Elementarzelle	$a = 11.5633(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 17.2944(4)$ Å	$\beta = 92.536(2)^\circ$	
	$c = 26.1148(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 5217.3(2)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	0.334 × 0.246 × 0.111		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.098		
$F(000)$	3200		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	8.373		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 9$		

	$-20 \leq k \leq 17$
	$-31 \leq l \leq 31$
Messbereich θ°	$3.07 \leq \theta \leq 66.84$
Gemessene/unabhängige Reflexe	23309/9157
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7805
Restraints/Parameter	42/897
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.103
R_{int}	0.0339
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0537/0.1508
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0605/0.1563
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	2.257/-1.224

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **100** × 2 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben erhalten. Bei der Raumgruppe wurde, um ungünstige Korrelationseffekte zu vermeiden, die nicht-standardmäßige Aufstellung $P2_1/n$ anstatt der Standardaufstellung $P2_1/c$ gewählt. Dadurch wurde ein β -Winkel nahe 90° erreicht. In der asymmetrischen Einheit der Struktur von **100** befindet sich ein CH₂Cl₂-Molekül, das über zwei Positionen fehlgeordnet verfeinert wurde. Die Auslenkungsparameter der beiden C-Atomlagen wurden dabei als äquivalent verfeinert (*EADP*). Für die Lagebesetzungs faktoren ergab sich ein Verhältnis von 77 % zu 23 %.

Des Weiteren ist auch eine (CF₃)₃C-Gruppe des [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anions fehlgeordnet. Sie wurde mit zwei separaten Positionen und einer Lagebesetzung von 59 % bzw. 41 % verfeinert. Um eine sinnvolle Geometrie des fehlgeordneten Fragments aufrecht zu erhalten, wurden die C–F-Bindungslängen fixiert (*DFIX*) und die C–C- und C–F-Abstände als gleich verfeinert (*SADI*). Die Auslenkungsparameter für die beiden Positionen der Fehl- ordnung wurden mit Hilfe von EADP *restraints* ebenso als gleich vorgegeben.

5.3.17 [Cu₂{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η²-P₃)₂{CpMo(CO)₂(μ,η³:η²-P₃)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (101)

Tabelle 34: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **101**.

Summenformel	C ₆₀ H ₂₀ Al ₂ Cu ₂ F ₇₂ Mo ₄ O ₁₆ P ₁₂
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3301.22
Messtemperatur T/K	100(1)

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 16.2779(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.2983(1) \text{ \AA}$ $\beta = 119.808(1)^\circ$ $c = 31.1713(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 4974.33(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm	$0.722 \times 0.170 \times 0.107$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.204
$F(000)$	3176
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	8.301
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-20 \leq h \leq 20$ $-14 \leq k \leq 13$ $-30 \leq l \leq 38$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.13 \leq \theta \leq 73.20$
Gemessene/unabhängige Reflexe	41681/9836
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9598
Restraints/Parameter	0/757
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.074
R_{int}	0.0430
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0373/0.1009
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0382/0.1026
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.158/-0.789

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **101** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben erhalten. Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung verliefen problemlos.

5.3.18 $[\text{Cu}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu,\eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (102)

Tabelle 35: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **102**.

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{15}\text{AlCuF}_{36}\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{P}_9$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1960.57
Messtemperatur T/K	100(3)

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
Elementarzelle	$a = 17.9349(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.9349(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 20.9310(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 5830.7(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm	$0.213 \times 0.058 \times 0.050$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.233
$F(000)$	3776
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9.653
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 10$ $-20 \leq k \leq 20$ $-18 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.54 \leq \theta \leq 65.07$
Gemessene/unabhängige Reflexe	12428/6568
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5918
Restraints/Parameter	105/604
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.032
R_{int}	0.0292
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0458/0.1134
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0523/0.1187
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.884/-0.583

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **102** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.8 beschrieben erhalten. Bei der Analyse der Beugungsdaten wurde eine merohedrische Verzwilligung festgestellt. Für die Verfeinerung wurde als Zwillingsgesetz die Matrix $(-1 \ 0 \ 0; \ 0 \ -1 \ 0; \ 0 \ 0 \ 1)$ in der tatsächlichen Raumgruppe $P\bar{3}$ verwendet. Die Anteile der zwei Zwillingskomponenten verfeinerten sich zu 54 % und 46 %.

Eines der zwei Aluminatanionen zeigt eine Rotationsfehlordnung durch Rotation um O-C-Bindungen. Diese wurde mit je zwei Positionen für die betroffenen C-Atome verfeinert. Für die Lagebesetzungsfaktoren ergaben sich dabei Werte von 53 % und 47 %, sowie 58 % und 42 %. Um eine stabile und sinnvolle Verfeinerung der Anionen zu

erreichen, wurden einige *SADI*, *DFIX*, *SIMU* und *ISOR restraints* verwendet. Dennoch zeigen die Atome der Anionen zum Teil große Unterschiede in den thermischen Auslenkungsparametern, da unterschiedliche Bereiche der Anionen in verschiedener Weise von deren thermischer Bewegung betroffen sind – die Al-Atome im Zentrum beispielsweise sehr viel weniger als die terminalen F-Atome an der Peripherie.

5.3.19 $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3,\eta^3:\eta^2:\eta^1\text{-P}_3)\}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (103)

Tabelle 36: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 103.

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{AlCuF}_{36}\text{Mo}_2\text{O}_8\text{P}_6$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1790.87	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 9.9741(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 33.8250(3) \text{ \AA}$	$\beta = 94.134(1)^\circ$
	$c = 17.7309(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 5966.38(9) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm	$0.429 \times 0.181 \times 0.044$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.994	
$F(000)$	3496	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.982	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 10$ $-39 \leq k \leq 38$ $-17 \leq l \leq 20$	
Messbereich θ°	$3.62 \leq \theta \leq 65.08$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	28463/10132	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9606	
Restraints/Parameter	564/1009	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.100	
R_{int}	0.0348	

$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.1020/0.2556
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1047/0.2574
max./min. Restelektronendichte / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.821/-1.407

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **103** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.9 beschrieben erhalten. Bei der Raumgruppe wurde, um ungünstige Korrelationseffekte zu vermeiden, die nicht-standardmäßige Aufstellung $P2_1/n$ anstatt der Standardaufstellung $P2_1/c$ gewählt. Dadurch wurde ein β -Winkel nahe 90° erreicht. Einer der Cp^* -Liganden in der asymmetrischen Einheit ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Abbildung 79). Diese wurden mit starrer Geometrie (*AFIX* 109) und mit ähnlichen Auslenkungsparametern (*SIMU*) verfeinert. Es ergaben sich Lagebesetzungen von 58 % und 42 %.

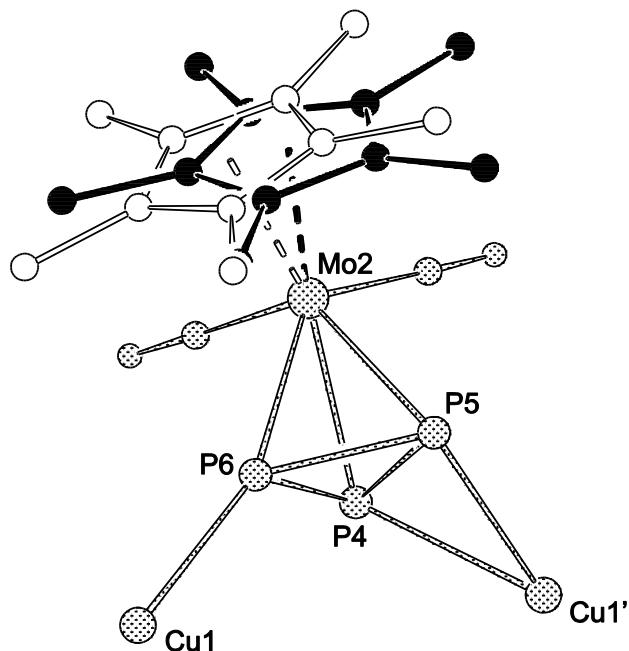


Abbildung 79: Ausschnitt der Kristallstruktur von **103**, der die Fehlordnung des Cp^* -Liganden verdeutlicht (zur besseren Übersicht ohne Wasserstoffatome).

Das Aluminatanion zeigt ebenso Fehlordnung. Die Rotationsfehlordnung durch Rotation um eine O–C-Bindung wurde mit je zwei Positionen für die betroffenen C- und F-Atome verfeinert. Für die Lagebesetzungs faktoren ergaben sich dabei Werte von 73 % und 27 %. Die weitere Fehlordnung konnte nicht zufriedenstellend durch separate Positionen modelliert werden.

liert werden und spiegelt sich daher in relativ großen Auslenkungsparametern wider. Um eine stabile und sinnvolle Verfeinerung des Anions zu erreichen, wurden einige *SADI*, *DFIX*, *SIMU* und *ISOR restraints* verwendet.

5.3.20 $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (104)

Tabelle 37: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 104.

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{F}_{72}\text{Fe}_4\text{O}_8\text{P}_{20}$ ^[a]	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3445.04 ^[a]	
Messtemperatur T/K	105(1)	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Elementarzelle	$a = 17.5130(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.7843(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 32.5894(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 12433.1(3) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	braun	
Kristallgröße /mm	$0.572 \times 0.222 \times 0.179$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.842 ^[a]	
$F(000)$	6768 ^[a]	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	8.041 ^[a]	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 19$ $-24 \leq k \leq 24$ $-36 \leq l \leq 35$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.44 \leq \theta \leq 60.02$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	59244/18417	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16105	
Restraints/Parameter	6/573	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.076	
Flack-Parameter	0.164(5)	
R_{int}	0.0834	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0682/0.1865	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0727/0.1903	
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.446/-0.488	

[a] Daten für die vollständige Verbindung inklusive Anionen.

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **104** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.10 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert als racemischer Zwilling in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Anteile der Zwillingskomponenten wurden zu 84 % und 16 % verfeinert. Die Friedelpaare wurden hierzu bei der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. Einer der vier Cp^* -Liganden in der asymmetrischen Einheit wurde als starre Gruppe (*AFX 109*) und unter Verwendung eines *SIMU restraints* (ähnliche Auslenkungsparameter für C23 und C28) verfeinert.

Die zwei $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit wurden zwar zweifelsfrei identifiziert (Positionen der zentralen Al-Atome und einzelner $(CF_3)_xCO$ -Orientierungen), aber deren Fehlordnung erwies sich als derart ausgeprägt, dass mit den vorhandenen Daten keine Verfeinerung möglich war. Eine Symmetrierniedrigung zur monoklinen Aufstellung $P2_1$ verbesserte die Situation der Anionenfehlordnung nicht, während das Gerüst des kationischen Teils der Struktur stets problemlos gefunden werden konnte. Daher wurden die Anionen „herausgerechnet“ und ihre Elektronendichte wurde mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin bestimmt (Tabelle 38). Die Zahl der Elektronen wurde dabei mit 4224 pro Elementarzelle jedoch deutlich unterschätzt. Der Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berechnet.

Tabelle 38: *SQUEEZE*-Ergebnisse (P1 Elementarzelle) für die Struktur von **104**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen / \AA^3	Elektronen	Inhalt
-0.030, -0.004, 0.077	7472	4224	$8 \times [Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$

Trotz des beträchtlichen Anteils der Anionen an der Gesamtstruktur und der eher schlechten Einschätzung der Elektronenzahl verbesserten sich die Gütefaktoren der Verfeinerung nach der *SQUEEZE*-Behandlung deutlich: $R_1 = 7.27 \%$, $wR_2 = 19.03 \%$ (alle Daten) im Vergleich zu $R_1^\circ = 15.26 \%$, $wR_2^\circ = 39.87 \%$. Ferner ließen sich auf diese Weise auch die C-Atome des kationischen Koordinationspolymers anisotrop verfeinern. Daher erscheint der drastische Einsatz des *SQUEEZE*-Programms^[153] im Falle der Verbindung **104** als gerechtfertigt.

5.3.21 $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}^*\}_2\text{Mo}_2(\mu_4,\eta^3:\eta^3:\eta^1:\eta^1-\text{P}_3)(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{PS})\}_{3-}(\eta^2-\text{C}_7\text{H}_8)_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{3n}$ (105)

Tabelle 39: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **105** \times 3 C₇H₈ \times CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₄₄ H ₁₃₂ Al ₃ Cl ₂ Cu ₃ F ₁₀₈ Mo ₆ O ₁₂ P ₁₂ S ₃	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	5492.48	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Elementarzelle	$a = 17.7899(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 25.2753(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 43.8178(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 19702.5(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm	0.480 \times 0.294 \times 0.177	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.852	
$F(000)$	10816	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.397	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 20$ $-28 \leq k \leq 29$ $-50 \leq l \leq 52$	
Messbereich θ°	$3.20 \leq \theta \leq 66.62$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	79908/33776	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	29502	
Restraints/Parameter	1019/2337	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.538	
Flack-Parameter	0.500(15)	
R_{int}	0.0295	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1392/0.3274	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1464/0.3389	
max./min. Restelektronendichthe /e \cdot \AA $^{-3}$	10.050/-1.364	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **105** \times 3 C₇H₈ \times CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.11 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert als racemischer Zwilling in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Anteile der

Zwillingskomponenten wurden zu je 50 % verfeinert. Die Friedelpaare wurden hierzu bei der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein CH₂Cl₂- und fünf Toluol-Lösungsmittelmoleküle. Zwei der Toluolmoleküle koordinieren dabei an Cu und sind so Teil des polykationischen Koordinationspolymers. Das CH₂Cl₂-Molekül wurde mit *SADI* (gleicher Abstand) und *ISOR* (isotropere Auslenkungsparameter) *restraints* verfeinert. Die Toluolmoleküle wurden als starre Gruppen mit idealisierter Geometrie (*AFIX*, *SADI*, *FLAT*) und gleichen Auslenkungsparametern (*EADP*) vorgegeben.

Eines der P₄S-Mitteldecks erwies sich bei der Verfeinerung als deutlich verzerrt von der üblichen Geometrie. *Restraints* für 1,2- und 1,3-Abstände (*DFIX*, *DANG*) wurden für eine realistischere Form verwendet. Die P- und S-Atome der Mitteldecks aller Liganden können nicht unterschieden werden; die Zuordnung ist demzufolge als willkürlich zu betrachten. Eine Verfeinerung der Lagebesetzungen mit P und S ist bei der Größe der Struktur und der Qualität des Datensatzes nicht angemessen.

Für die Verfeinerung der drei symmetrieunabhängigen [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anionen wurde eine Reihe von *SADI restraints* herangezogen. Die Fehlordnung der Anionen, die sicherlich existiert, konnte nicht verfeinert werden. Sie spiegelt sich daher in relativ großen anisotropen Auslenkungsparametern der (CF₃)₃CO-Gruppen wider. In diesem Zusammenhang mussten einige *ISOR restraints* verwendet werden, um unrealistisch große, prolate oder oblate Auslenkungen bei der Verfeinerung zu vermeiden.

Im finalen Modell der Festkörperstruktur verbleibt eine verhältnismäßig große positive Restelektronendichte von 10.05 e⁻ 1.09 Å von Mo₂ entfernt. Wahrscheinlich resultiert dieses Maximum aus Absorptionseffekten, die sich nur mit begrenzter Präzision korrigieren lassen. Im vorliegenden Fall fand eine Absorptionskorrektur durch Gaussintegration an einem flächenangepassten Kristallmodell Verwendung.

5.3.22 [CuCl{Cp*Fe($\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -P₅)}]_n (106)

Tabelle 40: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **106**.

Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ ClCuFeP ₅		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	444.92		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	tetragonal		
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$		
Elementarzelle	$a = 12.0416(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 12.0416(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 21.5976(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 3131.66(7) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	8		
Kristallfarbe	braun		
Kristallgröße /mm	0.564 × 0.334 × 0.147		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.887		
$F(000)$	1776		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.943		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 18$	$-18 \leq k \leq 18$	$-33 \leq l \leq 33$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.30 \leq \theta \leq 33.73$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	30799/6225		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5664		
Restraints/Parameter	0/168		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.040		
Flack-Parameter	−0.004(7)		
R_{int}	0.0298		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0256/0.0585		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0297/0.0594		
max./min. Restelektronendichte /e·\AA ^{−3}	0.708/−0.424		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **106** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.12 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$. Die Friedelpaare wurden deshalb bei der Auf-

nahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. Die Torsionswinkel der Methylgruppen des Cp*-Liganden wurden frei verfeinert.

5.3.23 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]_2 @ [(\text{CuCl})_{10}\{\text{Cp}^*\text{Fe}-$
 $(\mu_6,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4,\eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_3-$
 $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3,\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-P}_5)\}_3]_2$ (107)

Tabelle 41: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **107** \times 4 C₇H₈.

Summenformel	C ₁₁₄ H ₁₆₆ Cl ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₁₀ P ₅₀	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	4633.47	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 21.3242(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.9244(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90.508(1)^\circ$
	$c = 33.3967(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 19173.7(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	braun	
Kristallgröße /mm	0.239 \times 0.147 \times 0.120	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.605	
$F(000)$	9280	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	12.548	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-24 \leq h \leq 24$ $-27 \leq k \leq 30$ $-38 \leq l \leq 37$	
Messbereich $\theta/^\circ$	2.64 $\leq \theta \leq 62.15$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	66326/28827	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	22057	
Restraints/Parameter	142/1681	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.043	
R_{int}	0.0425	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0619/0.1448	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0812/0.1520	
max./min. Restelektronendichte /e \cdot \text{\AA} $^{-3}$	1.337/-1.399	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **107** × 4 C₇H₈ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.13 beschrieben erhalten. Das endohedrale Pentaphosphafrocenmolekül ist über zwei Position fehlgeordnet (Abbildung 80).

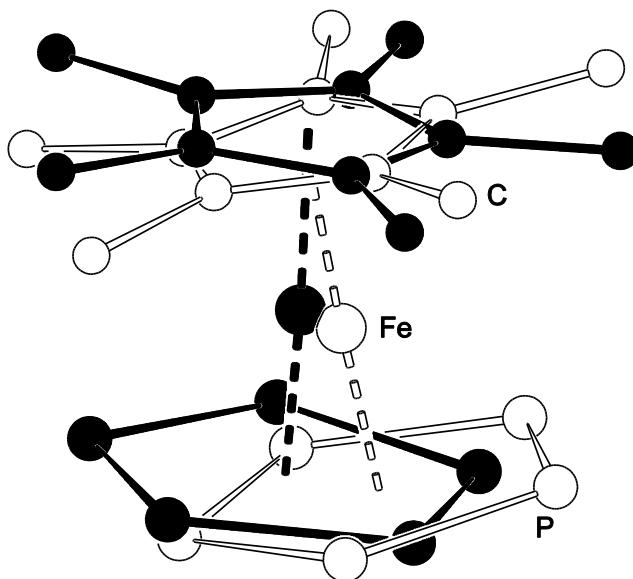


Abbildung 80: Fehlordnung des endohedralen [Cp*FeP₅]-Komplexes in der Kristallstruktur von **107** (Lage A weiß, Lage B schwarz). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Diese Fehlordnung wurde mit Hilfe von *restraints* für die Geometrie (*SADI*, *FLAT*) und Auslenkungsparameter (*EADP*) modelliert. Die Lagebesetzungs faktoren wurden zu 68 % (Lage A) und 32 % (Lage B) verfeinert. Zudem waren für die Verfeinerung der Cp*-Liganden im Grundgerüst vereinzelt *EADP* und *ISOR restraints* nötig, um unrealistische Auslenkungsparameter zu vermeiden.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Toluol-Lösungsmittelmoleküle, die beide über zwei Positionen fehlgeordnet sind. Für die Lagebesetzungs faktoren ergaben sich Werte von 71 % und 29 % bzw. 57 % und 43 %. Beide Toluolmoleküle wurden mit jeweils gleichen (*EADP*) isotropen Auslenkungsparametern und *restraints* für die 1,2- und 1,3-Abstände (*DFIX*, *DANG*, *SADI*) sowie für eine flache Geometrie (*FLAT*) verfeinert. Ferner fanden sich Spuren weiterer Toluol und CH₃CN-Lösungsmittelmoleküle in der Restelektronendichthe karte. Eine zufriedenstellende Verfeinerung dieser Moleküle war

wegen ausgeprägter Fehlordnung nicht möglich. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden die Mittelpunkte und die Größen der Lücken sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Der Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücken:

Tabelle 42: *SQUEEZE*-Ergebnisse (*P1* Elementarzelle) für die Struktur von **107**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.351, 0, 0.5	1387	177	CH ₃ CN/C ₇ H ₈ (?)
0.542, 0.5, 0	1387	179	CH ₃ CN/C ₇ H ₈ (?)

5.3.24 [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)}\$_{2}\$-(μ,η¹:η¹-C₁₀H₈N₂)₂]\$_n\$[BF₄]_{2n} (110)

Tabelle 43: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **110** {× C₇H₈ × 2 CH₂Cl₂}.

Summenformel	C ₄₈ H ₃₆ B ₂ Cu ₂ F ₈ Mo ₄ N ₄ O ₈ P ₄ {C ₅₇ H ₄₈ B ₂ Cl ₄ Cu ₂ F ₈ Mo ₄ N ₄ O ₈ P ₄ }	
Molare Masse <i>M/g·mol</i> ⁻¹	1605.17 {1867.14}	
Messtemperatur <i>T/K</i>	100(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c	
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.6968(4) Å	α = 90 °
	<i>b</i> = 17.9465(5) Å	β = 114.481(3) °
	<i>c</i> = 29.5927(10) Å	γ = 90 °
	<i>V</i> = 7103.6(4) Å ³	
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm	0.423 × 0.345 × 0.210	
Röntgenographische Dichte <i>ρ/Mg·m</i> ⁻³	1.501 {1.746}	
<i>F</i> (000)	3136 {3672}	
Absorptionskoeffizient <i>μ/mm</i> ⁻¹	7.680 {9.132}	
Wellenlänge <i>λ/Å</i>	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich <i>hkl</i>	<i>h</i> ≤ 16	
		-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21

	$-31 \leq l \leq 34$
Messbereich θ°	$3.28 \leq \theta \leq 66.89$
Gemessene/unabhängige Reflexe	53040/12364
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10070
Restraints/Parameter	114/721
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.073
R_{int}	0.0498
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0595/0.1630
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0693/0.1689
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.929/-2.840

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **110** lassen sich wie in Abschnitt 4.4.14 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Die $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen in den Hohlräumen des polykationischen Netzwerks zeigen relativ große anisotrope Auslenkungsparameter. Sie wurden mit einigen *SADI* und *ISOR restraints* verfeinert.

Zusätzlich zu den Anionen findet sich eine hohe diffuse Restelektronendichte, die wahrscheinlich von zwei stark fehlgeordneten CH_2Cl_2 -Molekülen und einem ebenso fehlgeordnetem Toluol-Molekül stammt. Es gelang jedoch nicht, sinnvolle Positionen für die Lösungsmittelmoleküle zu verfeinern. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden die Mittelpunkte und die Größen der Lücken sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Die gefundene Elektronenzahl von 607 passt in etwa für zwei CH_2Cl_2 und ein Toluol pro asymmetrischer Einheit (theoretischer Wert: 536 e⁻). In Tabelle 43 sind die Daten für diese wahrscheinliche Zusammensetzung in geschweiften Klammern mit angegeben. Der Beitrag der Elektronen in den Lücken zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit eingerechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücken:

Tabelle 44: *SQUEEZE*-Ergebnisse (*P1* Elementarzelle) für die Struktur von **110**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.25, 0.282, 0.25 -0.25, 0.659, 0.75	986 986	303 304	4 CH_2Cl_2 , 2 C_7H_8 4 CH_2Cl_2 , 2 C_7H_8

5.3.25 $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (111)

Tabelle 45: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **111** × 2 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₂₇ H ₂₂ BCl ₂ CuF ₄ Mo ₂ N ₂ O ₄ P ₂		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	913.55		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 11.4693(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 69.285(3)^\circ$	
	$b = 12.0694(4) \text{ \AA}$	$\beta = 68.390(4)^\circ$	
	$c = 14.7956(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 88.436(3)^\circ$	
	$V = 1768.53(14) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	orange		
Kristallgröße /mm	0.465 × 0.241 × 0.189		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.715		
$F(000)$	896		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9.154		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffaktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)		
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 18$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.46 \leq \theta \leq 70.06$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	12778/6632		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6091		
Restraints/Parameter	0/406		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.043		
R_{int}	0.0247		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0517/0.1485		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0544/0.1512		
max./min. Restelektronendichte /e·\AA ⁻³	1.883/-1.337		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **111** × 2 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.15 beschrieben erhalten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben der halben Wiederholeinheit von **111** (die zweite Hälfte wird kristallographisch durch ein Inversionszentrum erzeugt) ein CH₂Cl₂-Lösungsmittelmolekül. Ferner wurde

mit Hilfe des Programms *PLATON*^[154] Elektronendichte in einer für Lösungsmittelmoleküle zugänglichen Lücke gefunden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein weiteres CH₂Cl₂-Molekül, welches um ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Es konnte jedoch kein befriedigendes Modell verfeinert werden. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Der Beitrag zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücke:

Tabelle 46: *SQUEEZE*-Ergebnisse (*P1* Elementarzelle) für die Struktur von **111**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.5, 0.5, 0.5	222	52	CH ₂ Cl ₂ (?)

5.3.26 [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)}₂- (μ,η²:η²-C₁₆H₈N₄)]_n[BF₄]_{2n} (113)

Tabelle 47: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **113** × 2 CH₃CN.

Summenformel	C ₂₄ H ₁₇ BCuF ₄ Mo ₂ N ₃ O ₄ P ₂		
Molare Masse <i>M/g·mol⁻¹</i>	815.59		
Messtemperatur <i>T/K</i>	100(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	<i>P2/c</i>		
Elementarzelle	<i>a</i> = 22.8474(4) Å	<i>α</i> = 90 °	
	<i>b</i> = 13.3251(2) Å	<i>β</i> = 108.928(2) °	
	<i>c</i> = 19.0375(4) Å	<i>γ</i> = 90 °	
	<i>V</i> = 5482.45(18) Å ³		
Formeleinheiten <i>Z</i>	8		
Kristallfarbe	schwarz		
Kristallgröße /mm	0.196 × 0.078 × 0.037		
Röntgenographische Dichte <i>ρ/Mg·m⁻³</i>	1.976		
<i>F(000)</i>	3184		
Absorptionskoeffizient <i>μ/mm⁻¹</i>	9.976		
Wellenlänge <i>λ/Å</i>	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		

Indexbereich hkl	$-25 \leq h \leq 26$ $-15 \leq k \leq 15$ $-22 \leq l \leq 22$
Messbereich θ°	$3.90 \leq \theta \leq 66.61$
Gemessene/unabhängige Reflexe	11454/4778
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4164
Restraints/Parameter	0/373
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.036
R_{int}	0.0196
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0247/0.0646
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0295/0.0665
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.856/-0.521

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **113** × 2 CH₃CN lassen sich wie in Abschnitt 4.4.16 beschrieben erhalten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte der Wiederholeinheit des polykationischen Koordinationspolymers. Die zweite Hälfte des tape-Brückenliganden wird kristallographisch durch eine zweizählige Drehachse erzeugt, die zweite Hälfte des Cu₂P₄-Sechsring durch ein Inversionszentrum. Zusätzlich zeigt die asymmetrische Einheit ein nicht fehlgeordnetes [BF₄]⁻-Anion und ein CH₃CN-Lösungsmittelmolekül.

5.3.27 [Cu₄{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η¹:η¹-P₂)₂(μ,η¹:η¹-C₁₀H₈N₂)₄-}·(CH₃CN)₄n[BF₄]_{4n} (114)

Tabelle 48: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **114** × 5 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₇₃ H ₈₄ B ₄ Cl ₁₀ Cu ₄ F ₁₆ Fe ₂ N ₁₂ P ₁₀		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2506.86		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 14.3882(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.063(2)^\circ$	
	$b = 15.8072(3) \text{ \AA}$	$\beta = 93.522(2)^\circ$	
	$c = 22.5059(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 91.974(2)^\circ$	
	$V = 5104.88(18) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	grün		

Kristallgröße /mm	$0.363 \times 0.337 \times 0.152$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.631
$F(000)$	2516
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.675
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 18$ $-24 \leq l \leq 26$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.08 \leq \theta \leq 66.72$
Gemessene/unabhängige Reflexe	44255/17818
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15278
Restraints/Parameter	211/1311
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.066
R_{int}	0.0255
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0448/0.1288
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0509/0.1324
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.111/-1.579

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von $114 \times 5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ lassen sich wie in Abschnitt 4.4.17 beschrieben erhalten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je eine Hälfte von zwei Wiederholeinheiten des polykationischen Koordinationspolymers. Die jeweils andere Hälfte wird kristallographisch durch Inversionszentren erzeugt. Außerdem enthält die asymmetrische Einheit vier $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen und fünf CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle. Zwei der Anionen und eines der Lösungsmittelmoleküle sind fehlgeordnet. Sie wurden mit jeweils zwei Positionen verfeinert. Die Lagebesetzungsfaktoren ergaben sich zu 59 % und 41 % (B2, F5 bis F8), 52 % und 48 % (B3, F9 bis F12) sowie 83 % und 17 % (C4S, Cl7, Cl8). Für die Verfeinerung dieser Fehlordnung wurden mehrere *SADI* und *SIMU restraints* verwendet.

5.3.28 [Ag₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)][PF₆]₂
(116a)

Tabelle 49: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **116a** × 3 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₁ H ₄₆ Ag ₂ Cl ₆ F ₁₂ N ₄ P ₄	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1495.24	
Messtemperatur T/K	100(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/a$	
Elementarzelle	$a = 9.1777(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 52.808(4) \text{ \AA}$	$\beta = 98.209(2)^\circ$
	$c = 11.4270(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 5481.5(8) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße /mm	0.300 × 0.100 × 0.050	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.812	
$F(000)$	2976	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.207	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069	
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$ $-68 \leq k \leq 55$ $-14 \leq l \leq 14$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.70 \leq \theta \leq 27.56$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	30286/12405	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10041	
Restraints/Parameter	0/721	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.110	
R_{int}	0.0371	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0686/0.1679	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0859/0.1760	
max./min. Restelektronendichte /e·\AA ⁻³	1.158/-1.973	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **116a** × 3 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem dikationischen Kom-

plex und zwei $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen noch drei CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle. Eines davon ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Bei der Verfeinerung dieser Fehlordnung wurden lediglich die C- und Cl-Atome berücksichtigt (Lagebesetzung Cl2, Cl3 je 50 %). Alle Werte in Tabelle 49 beziehen sich daher auf die um zwei Wasserstoffatome ärmere Zusammensetzung.

5.3.29 $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$ (117a)

Tabelle 50: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 117a \times THF.

Summenformel	$\text{C}_{76}\text{H}_{71}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{OP}_5$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1682.98		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 14.480(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 79.357(6)^\circ$	
	$b = 16.574(2) \text{ \AA}$	$\beta = 76.143(6)^\circ$	
	$c = 16.629(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.852(6)^\circ$	
	$V = 3569(1) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	$0.300 \times 0.180 \times 0.120$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.566		
$F(000)$	1708		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.743		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffaktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 18$ $-21 \leq k \leq 21$ $-21 \leq l \leq 21$		
Messbereich θ°	$3.31 \leq \theta \leq 27.53$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	30237/16326		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12543		
Restraints/Parameter	0/929		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.015		
R_{int}	0.0414		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0509/0.1295		

R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0708/0.1434
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.223/-1.226

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **117a** × THF lassen sich wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält neben der Koordinationsverbindung **117a** noch ein THF-Lösungsmittelmolekül. Ein F-Atom der [PF₆]⁻-Anionen wurde über zwei Positionen fehlgeordnet verfeinert. Es wurde ein Modell mit je 50 % Besetzung für die Lagen des fehlgeordneten Atoms gewählt.

5.3.30 [Ag₂(μ , η^2 : η^1 -C₂₄H₂₁N₂P)(μ , η^1 : η^1 -C₂₄H₂₁N₂P)₂][PF₆]₂ (**117b**)

Tabelle 51: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **117b** × 3 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₅₀ H ₁₃₂ Ag ₄ Cl ₁₂ F ₂₄ N ₁₂ P ₁₀		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3725.26		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 13.3340(7)$ Å	$\alpha = 104.688(2)$ °	
	$b = 23.4669(12)$ Å	$\beta = 97.116(2)$ °	
	$c = 26.9237(13)$ Å	$\gamma = 105.632(2)$ °	
	$V = 7679.0(7)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	0.200 × 0.150 × 0.100		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.611		
$F(000)$	3748		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.900		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 16$	$-30 \leq k \leq 30$	$-30 \leq l \leq 35$
Messbereich $\theta/^\circ$	$0.80 \leq \theta \leq 27.54$		

Gemessene/unabhängige Reflexe	89024/35118
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	22208
Restraints/Parameter	0/1951
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.051
R_{int}	0.0549
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0611/0.1600
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1126/0.1967
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	2.124/-1.919

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **117b** × 3 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.5.2 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieeunabhängige Komplexe **117b** und sechs CH₂Cl₂-Lösungsmittelmoleküle. Drei der Lösungsmittelmoleküle zeigen eine Fehlordnung. Bei der Verfeinerung dieser Fehlordnung wurde ein Modell mit je 50 % Besetzung für die Lagen der fehlgeordneten Atome gewählt. Lediglich die C- und Cl-Atome wurden dabei berücksichtigt. Alle Werte in Tabelle 51 beziehen sich daher auf die um sechs Wasserstoffatome ärmere Zusammensetzung.

5.3.31 [Ag₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η²:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)- (μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (118)

Tabelle 52: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **118** × C₇H₈ × 1.83 CH₂Cl₂.

Summenformel	C _{112.84} H _{74.66} Ag ₂ Al ₂ Cl _{3.67} F ₇₂ N ₆ O ₈ P ₃		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3503.00		
Messtemperatur T/K	150(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 19.722(2)$ Å	$\alpha = 93.750(6)$ °	
	$b = 20.4756(13)$ Å	$\beta = 116.191(10)$ °	
	$c = 21.0194(19)$ Å	$\gamma = 112.277(8)$ °	
	$V = 6765.4(11)$ Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	0.409 × 0.078 × 0.043		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.720		

$F(000)$	3466
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.565
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-23 \leq h \leq 21$ $-23 \leq k \leq 23$ $-24 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.97 \leq \theta \leq 25.14$
Gemessene/unabhängige Reflexe	47509/18884
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12853
Restraints/Parameter	190/2099
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.078
R_{int}	0.0348
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0914/0.2633
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.1235/0.2864
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.706/-2.241

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **118** × C₇H₈ × 1.83 CH₂Cl₂ lassen sich durch Überschichtung einer CH₂Cl₂-Lösung von **118** mit Toluol (Teflonkapillare) und anschließender Lagerung bei -28 °C erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Eugenia Peresypkina und Dr. Alexander Virovets durchgeführt. Wegen Softwarefehlern auf der Stufe der Strategiefindung wurde bezüglich einer Auflösung von 0.85 Å lediglich ein zu 78 % vollständiger Datensatz erreicht. Die asymmetrische Einheit enthält neben der dikationischen Koordinationsverbindung und zwei [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anionen noch ein Toluol- und 1.83 CH₂Cl₂-Lösungsmittelmoleküle. Die ungerade Zahl der CH₂Cl₂-Moleküle ergibt sich aus drei Lagen die einmal voll, einmal halb und einmal zu einem Drittel besetzt sind. Das C-Atom der halb besetzten Lage wurde zudem fehlgeordnet über zwei Positionen verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 3:1.

Eine Rotationsfehlordnung der Anionen durch Rotation um C–O-Bindungen konnte in fünf von acht Fällen durch zusätzliche C- und F-Positionen teilweise verfeinert werden. Dabei ergaben sich Besetzungszahlenverhältnisse von 1:1, 3:2 und 2:1. Die sicherlich vorhandene Fehlordnung der restlichen (CF₃)₃CO-Gruppen konnte nicht aufgelöst werden und kommt deshalb in relativ großen Auslenkungsparametern zum Ausdruck.

5.3.32 $[\text{Ag}_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)]\text{[PF}_6\text{]}_2$ (120)

Tabelle 53: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **120** {**120** \times 4 CH₂Cl₂}.

Summenformel	C ₇₃ H ₆₄ Ag ₂ F ₁₂ N ₄ P ₆ {C ₇₇ H ₇₂ Ag ₂ Cl ₈ F ₁₂ N ₄ P ₆ }	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1626.85 {1966.55}	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$P\bar{4}$	
Elementarzelle	$a = 23.7788(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.7788(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 15.3445(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 8676.26(8) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallgröße /mm	0.393 \times 0.358 \times 0.124	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.245 {1.506}	
$F(000)$	3288 {3960}	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5.207 {7.526}	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 19$ $-26 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.63 \leq \theta \leq 58.93$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	16304/10876	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8680	
Restraints/Parameter	0/862	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.994	
Flack-Parameter	0.057(7)	
R_{int}	0.0336	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0461/0.1178	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0565/0.1215	
max./min. Restelektronendichthe /e \cdot \AA $^{-3}$	0.647/-0.461	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **120** lassen sich wie in Abschnitt 4.5.4 beschrieben erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}$. Ein Großteil der Friedelpaare wurde deshalb bei

der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. Der untersuchte Kristall zeigte bei großen θ -Winkeln nur sehr schwache Reflexintensitäten. Wegen schlechten I/σ -Werten und geringer Datenvollständigkeit wurden die Daten für $\theta > 57.90^\circ$ bei der Verfeinerung nicht verwendet. Der ermittelte Flackparameter zeigt eine hinreichend kleine Standardabweichung, weicht aber leicht von Null ab. Die Bestimmung der absoluten Struktur kann dennoch als zuverlässig betrachtet werden.

Die Hälfte der $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen befindet sich auf speziellen Lagen: Die Anionen um P6 liegen auf zweizähligen Drehachsen, die Anionen um P7 und P8 auf Drehinversionsachsen, wobei die P-Atome P7 und P8 jeweils auf den Inversionszentren liegen. Das Anion in der asymmetrischen Einheit, das sich nicht auf einer speziellen Lage befindet, wurde mit äquivalenten anisotropen Auslenkungsparametern (*EADP*) für die jeweils gegenüberliegenden F-Atome verfeinert.

Neben der dikationischen Koordinationsverbindung und den Anionen wurden in der Restelektronendichtheckarte Hinweise auf CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle gefunden. Aufgrund starker Fehlordnung konnten jedoch keine befriedigenden Modelle für diese erstellt werden. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Die gefundene Elektronenzahl von 667 passt gut für vier CH_2Cl_2 pro asymmetrischer Einheit (theoretischer Wert: 672 e⁻). In Tabelle 53 sind die Daten für diese wahrscheinliche Zusammensetzung in geschweiften Klammern mit angegeben. Der Beitrag der Elektronen in der Lücke zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücke:

Tabelle 54: *SQUEEZE*-Ergebnisse (P1 Elementarzelle) für die Struktur von **120**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.007, 0.183, 0.5	2612	667	16 CH_2Cl_2

5.3.33 $[\text{Au}_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (122a)

Tabelle 55: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **122a** \times CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₈₁ H ₄₄ Al ₂ Au ₂ Cl ₂ F ₇₂ N ₄ O ₈ P ₂		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3149.94		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 15.183(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.396(3)^\circ$	
	$b = 16.172(2) \text{ \AA}$	$\beta = 99.795(3)^\circ$	
	$c = 22.857(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 109.095(3)^\circ$	
	$V = 5214(3) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	0.120 \times 0.080 \times 0.040		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.006		
$F(000)$	3036		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	3.093		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Difffraktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 19$ $-20 \leq k \leq 20$ $-28 \leq l \leq 27$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.29 \leq \theta \leq 26.45$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	42439/21152		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16000		
Restraints/Parameter	8/1613		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.053		
R_{int}	0.0476		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0701/0.1787		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0930/0.1966		
max./min. Restelektronendichte /e \cdot \AA $^{-3}$	2.873/-2.340		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **122a** \times CH₂Cl₂ lassen sich bei RT durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung von **122a** erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt. Die Strukturverfeinerung nahmen Dr. Eugenia Peresypkina und Dr. Alexander Virovets vor. In der asymmetrischen Einheit

befindet sich neben der dicationischen Koordinationsverbindung und zwei $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anionen noch ein CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmolekül.

Beide Anionen weisen eine Fehlordnung auf. Diese konnte jedoch nur für eine $(\text{CF}_3)_3\text{OC}$ -Gruppe in separate Positionen aufgelöst werden. Ein Modell mit zwei jeweils zu 50 % besetzten Lagen wurde hierfür gewählt. Bei den restlichen Gruppen der Anionen drückt sich die Fehlordnung in verhältnismäßig großen anisotropen Auslenkungsparametern aus.

5.3.34 $[\text{Tl}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)(\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (123)

Tabelle 56: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 123 \times C₇H₈.

Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{58}\text{AlF}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Tl}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2092.58	
Messtemperatur T/K	100(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Elementarzelle	$a = 9.6229(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.3032(2) \text{ \AA}$	$\beta = 91.045(1)^\circ$
	$c = 36.1442(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 8103.79(12) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	4	
Kristallfarbe	blassgelb	
Kristallgröße /mm	$0.289 \times 0.239 \times 0.187$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.715	
$F(000)$	4136	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5.541	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 26$ $-41 \leq l \leq 41$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.09 \leq \theta \leq 62.38$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	33548/12511	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11802	
Restraints/Parameter	885/1566	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.048	
R_{int}	0.0199	

$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0516/0.1253
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0541/0.1270
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	3.228/-1.491

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **123** × C₇H₈ lassen sich wie in Abschnitt 4.5.7 beschrieben erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält ein koordinierendes und ein nicht koordinierendes Toluol-Molekül. Letzteres ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die beiden Lagen wurden mit Hilfe von *restraints* für gleiche Abstände (*SADI*) innerhalb des Sechsringes mit einer Besetzung von 67 % und 33 % verfeinert.

Das [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anion zeigt ebenso eine ausgeprägte Fehlordnung (Abbildung 81). Für jede der vier (CF₃)₃CO-Gruppen wurden zwei Positionen verfeinert (Lagebesetzungen: 51 % und 49 %, 63 % und 37 % sowie zweimal 54 % und 46 %). Zu diesem Zwecke

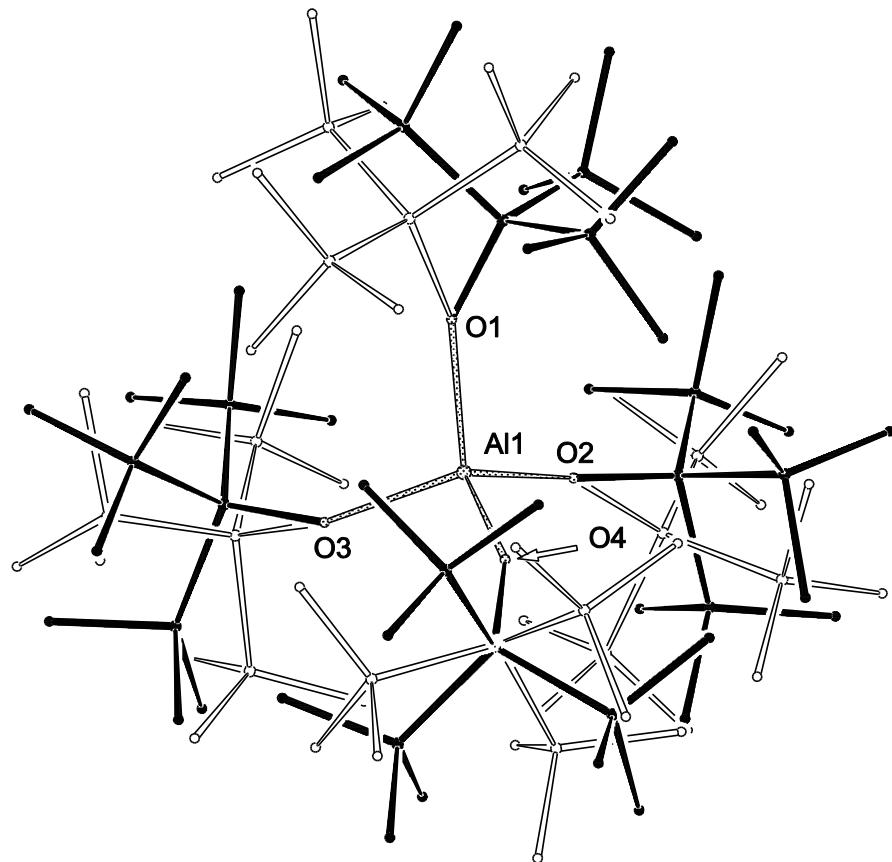


Abbildung 81: Fehlordnungen des [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anions in der Kristallstruktur von **123** in Stabdarstellung.

war eine relativ große Anzahl an *least-square-restraints* vonnöten: Für alle C–C- und C–F-Bindungen wurden *DFIX restraints* verwendet. Die Abstände zwischen den F-Atomen der CF₃-Gruppen und zwischen den C-Atomen der (CF₃)₃C-Gruppen wurden als gleich (*SADI*) verfeinert. Die Anordnung der vier O-Atome wurde mit *SADI restraints* als regelmäßiges Tetraeder vorgegeben. Des Weiteren wurden mehrere starke und schwache *restraints* für die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome des Anions eingesetzt, um eine unrealistische ob- bzw. prolate Form und negative Ellipsoidachsen zu vermeiden.

5.3.35 [Tl₂(μ,η⁶:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂]-[Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (124)

Tabelle 57: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 124.

Summenformel	C ₆₄ H ₄₂ AlF ₃₆ N ₄ O ₄ P ₂ Tl		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1908.32		
Messtemperatur T/K	120(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 11.3378(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 111.9840(11)^\circ$	
	$b = 17.5125(4) \text{ \AA}$	$\beta = 91.1627(12)^\circ$	
	$c = 18.9823(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 98.9673(10)^\circ$	
	$V = 3439.48(15) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	farblos		
Kristallgröße /mm	0.200 × 0.200 × 0.200		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.842		
$F(000)$	1868		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.557		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 14$		
	$-22 \leq k \leq 22$		
	$-20 \leq l \leq 24$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.76 \leq \theta \leq 27.53$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	48350/15786		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15103		
Restraints/Parameter	12/1121		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.027		

R_{int}	0.0239
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0200/0.0517
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0213/0.0524
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.970/-0.515

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **124** lassen sich bei RT durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung von **124** erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt, die Strukturverfeinerung vom Autor. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte der Koordinationsverbindung **124**, die zweite Hälfte wird kristallographisch von einem Inversionszentrum generiert.

Das [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻-Anion in der asymmetrischen Einheit zeigt eine Fehlordnung einer (CF₃)₃C-Gruppe. Diese wurde mit Hilfe von *DFIX* und *SADI restraints* für die C–C-Bindungen mit einer Lagebesetzung von 59 % und 41 % verfeinert. Ferner musste ein *EADP restraint* eingesetzt werden (C52A, C52B), um negative Ellipsoidachsen zu vermeiden.

5.3.36 [Tl₂(μ,η²:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η²:η²-PF₆)(μ,η²:η¹-PF₆)]_n (125)

Tabelle 58: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **125**.

Summenformel	C ₄₈ H ₄₂ F ₁₂ N ₄ P ₄ Tl ₂		
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	1435.50		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	<i>P</i> ̄1		
Elementarzelle	<i>a</i> = 10.8581(2) Å	α = 91.335(2) °	
	<i>b</i> = 12.5163(2) Å	β = 91.937(2) °	
	<i>c</i> = 18.3704(3) Å	γ = 102.785(2) °	
	<i>V</i> = 2432.10(7) Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	blassgelb		
Kristallgröße /mm	0.410 × 0.150 × 0.060		
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	1.960		
<i>F</i> (000)	1376		

Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14.583
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-20 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.41 \leq \theta \leq 66.64$
Gemessene/unabhängige Reflexe	37915/8341
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7663
Restraints/Parameter	0/631
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.033
R_{int}	0.0398
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0362/0.0940
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0394/0.0963
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.985/-2.117

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **125** lassen sich wie in Abschnitt 4.5.9 beschrieben erhalten. Strukturlösung und -verfeinerung verliefen problemlos.

5.3.37 $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-P}_2)\}-$ $(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ (**126**)

Tabelle 59: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **126** $\{\text{126} \times 3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2\}$.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_3$ $\{\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{F}_8\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_3\}$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1247.27 {1503.03}		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 13.8598(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.539(4)^\circ$	
	$b = 13.9687(9) \text{ \AA}$	$\beta = 76.183(4)^\circ$	
	$c = 17.3480(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 76.205(4)^\circ$	
	$V = 3122.1(4) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	$0.400 \times 0.300 \times 0.200$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.327 {1.598}		

Kristallographischer Teil

$F(000)$	1236 {1488}
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.200 {1.463}
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 19$
Messbereich $\theta/^\circ$	$1.79 \leq \theta \leq 26.39$
Gemessene/unabhängige Reflexe	41160/12598
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9804
Restraints/Parameter	36/624
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.094
R_{int}	0.0568
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0649/0.1932
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0777/0.2039
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	3.405/-1.272

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **126** lassen sich bei RT durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung von **126** erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt, die Strukturverfeinerung vom Autor. Der Cyclohexylenrest des Phospholliganden weist eine Fehlordnung über zwei Positionen auf (Abbildung 82). Diese wurde mit *SIMU restraints* für die fehlgeordneten C-Atome verfeinert. Für die Lagebesetzungen ergaben sich Werte von 51 % und 49 %.

Neben der Verbindung **126** wurden in der asymmetrischen Einheit Hinweise auf drei CH₂Cl₂-Lösungsmittelmoleküle gefunden. Aufgrund starker Fehlordnung konnten jedoch keine befriedigenden Modelle für diese erstellt werden. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Die gefundene Elektronenzahl von 252 passt exakt für drei CH₂Cl₂-Moleküle pro asymmetrischer Einheit. In Tabelle 59 sind die Daten für diese wahrscheinliche Zusammensetzung in geschweiften Klammern mit angegeben. Der Beitrag der Elektronen in der Lücke zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit einberechnet. Es ergaben sich für die Lücke die in Tabelle 60 angegebenen Daten.

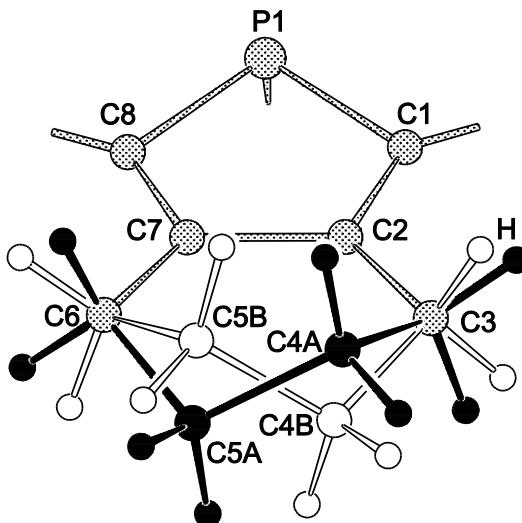


Abbildung 82: Ausschnitt des Phospholliganden in der Kristallstruktur von **126**, der die Fehlordnung des Cyclohexylenrests verdeutlicht.

Tabelle 60: SQUEEZE-Ergebnisse ($P\bar{1}$ Elementarzelle) für die Struktur von **126**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen / \AA^3	Elektronen	Inhalt
0.068, 0.413, 0.5	979	252	6 CH_2Cl_2

5.3.38 $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}-$ $(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$ (127)

Tabelle 61: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **127**.

Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{Mo}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_4$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1304.29		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 11.1795(3) \text{\AA}$	$\alpha = 101.365(2)^\circ$	
	$b = 12.7224(3) \text{\AA}$	$\beta = 90.710(2)^\circ$	
	$c = 19.4919(6) \text{\AA}$	$\gamma = 109.057(2)^\circ$	
	$V = 2560.19(13) \text{\AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	orange		
Kristallgröße /mm	$0.308 \times 0.131 \times 0.091$		

Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.692
$F(000)$	1296
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.682
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$
Messbereich $\theta/^\circ$	$4.20 \leq \theta \leq 62.38$
Gemessene/unabhängige Reflexe	19941/7802
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6952
Restraints/Parameter	374/631
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.059
R_{int}	0.0293
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0537/0.1566
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0592/0.1618
max./min. Restelektronendichte $/e\cdot\text{\AA}^{-3}$	3.631/-2.277

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **127** lassen sich bei RT durch langsame Diffusion von *n*-Pantan-Dämpfen in eine CH₂Cl₂-Lösung von **127** erhalten. Die Hälfte der [BF₄]⁻-Anionen ist um Inversionszentren fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde mit Hilfe von *DFIX restraints* für B–F-Bindungen und *SADI restraints* für die Abstände der F-Atome verfeinert. Außerdem wurden die anisotropen Auslenkungsparameter der B- und F-Atome als gleich verfeinert (*EADP*). Die Torsionswinkel der CH₃-Gruppen der CH₃CN-Liganden wurden frei verfeinert.

5.3.39 [Cu₃{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₅,η²:η²:η²:η¹:η¹-P₂)}- (μ₃,η¹:η¹:η¹-C₃₂H₂₉P₃)(CH₃CN)₅][BF₄]₃ (129a)

Tabelle 62: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **129a** × 3 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₉ H ₆₀ B ₃ Cl ₆ Cu ₃ F ₁₂ Mo ₂ N ₅ O ₄ P ₅
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1913.63
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Elementarzelle	$a = 15.7104(3) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$

	$b = 12.8337(4) \text{ \AA}$	$\beta = 107.871(2)^\circ$
	$c = 19.6145(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 3763.91(16) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm	$0.467 \times 0.359 \times 0.174$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.689	
$F(000)$	1904	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.225	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 18$ $-15 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 23$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.96 \leq \theta \leq 68.26$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	24336/11524	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11471	
Restraints/Parameter	31/922	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.054	
Flack-Parameter	-0.006(5)	
R_{int}	0.0186	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0279/0.0739	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0281/0.0741	
max./min. Restelektronendichte /e·\AA ⁻³	0.815/-0.669	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **129a** × 3 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.5.12 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Die Verbindung kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P2₁*. Ein Großteil der Friedelpaare wurde deshalb bei der Aufnahme des Datensatzes als unabhängig gemessen. Die absolute Struktur wurde in diesem Fall sehr zuverlässig bestimmt, da der Flackparameter eine sehr kleine Standardabweichung aufweist und selbst im Rahmen von zweimal der Standardabweichung gleich Null ist.

Einer der fünf Acetonitrilliganden von Verbindung **129a** zeigt eine Fehlordnung über zwei Positionen. Deren Lagebesetzung wurde zu je 50 % verfeinert. Ein [BF₄]⁻-Anion weist eine Rotationsfehlordnung durch Rotation um eine B–F-Bindung auf. Die Anionen-

fehlordnung wurde mit zwei Positionen für die drei betroffenen F-Atome und Lagebesetzungen von 70 % und 30 % verfeinert. Bei der Modellierung der Fehlordnung wurden einige *SADI* und *EADP restraints* verwendet sowie ein *ISOR restraint* (N1A, N1B).

Neben der kationischen Koordinationsverbindung und drei $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen befinden sich drei CH_2Cl_2 -Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sind nicht fehlgeordnet und können aufgrund der hohen Qualität des Datensatzes problemlos verfeinert werden.

5.3.40 $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_5,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}-(\mu_3,\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{P}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_4(\eta^1-\text{BF}_4)][\text{BF}_4]_2$ (129b)

Tabelle 63: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung 129b.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{B}_3\text{Cu}_3\text{F}_{12}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_5$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1617.80		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$		
Elementarzelle	$a = 21.779(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.0427(10) \text{ \AA}$	$\beta = 120.057(5)^\circ$	
	$c = 25.1275(17) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 6177.8(9) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	4		
Kristallfarbe	orange		
Kristallgröße /mm	$0.200 \times 0.040 \times 0.010$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.739		
$F(000)$	3216		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.624		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-25 \leq h \leq 27$	$-16 \leq k \leq 16$	$-31 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.44 \leq \theta \leq 26.56$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	26197/12668		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6826		
Restraints/Parameter	60/788		

<i>Goodness-of-fit S (F²)</i>	0.972
<i>R_{int}</i>	0.0793
<i>R₁/wR₂ (I > 2σ(I))</i>	0.0553/0.1209
<i>R₁/wR₂ (alle Reflexe)</i>	0.1451/0.1534
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.353/-1.207

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **129b** lassen sich wie in Abschnitt 4.5.12 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frankreich) durchgeführt, die Strukturverfeinerung vom Autor. Bei der Verfeinerung wurden einige *SIMU* und *DELU restraints* verwendet, um unrealistisch oblate und prolate Auslenkungsparameter zu vermeiden.

5.3.41 [Ag₄(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂-(μ,η¹:η¹-C₁₀H₈N₂)₂][BF₄]₄ (132)

Tabelle 64: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **132** × 10 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₂₆ H ₁₂₀ Ag ₄ B ₄ Cl ₂₀ F ₁₆ N ₁₂ P ₄		
Molare Masse M/g·mol ⁻¹	3413.95		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>		
Elementarzelle	<i>a</i> = 16.8441(2) Å	<i>α</i> = 90 °	
	<i>b</i> = 21.6479(3) Å	<i>β</i> = 92.799(1) °	
	<i>c</i> = 19.3995(2) Å	<i>γ</i> = 90 °	
	<i>V</i> = 7065.38(15) Å ³		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	0.548 × 0.543 × 0.232		
Röntgenographische Dichte ρ/Mg·m ⁻³	1.605		
<i>F</i> (000)	3424		
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	1.043		
Wellenlänge λ/Å	0.71069		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich <i>hkl</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 26		
	-31 ≤ <i>k</i> ≤ 33		

	$-30 \leq l \leq 27$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.11 \leq \theta \leq 33.73$
Gemessene/unabhängige Reflexe	67051/27393
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	18240
Restraints/Parameter	4/978
Goodness-of-fit $S(F^2)$	0.923
R_{int}	0.0364
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0398/0.0893
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0715/0.0952
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.343/-1.551

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **132** × 10 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.6.1 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. Bei der Raumgruppe wurde, um ungünstige Korrelationseffekte zu vermeiden, die nicht-standardmäßige Aufstellung $P2_1/n$ anstatt der Standardaufstellung $P2_1/c$ gewählt. Dadurch wurde ein β -Winkel nahe 90 ° erreicht. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte der Koordinationsverbindung **132**, die zweite Hälfte wird kristallographisch von einem Inversionszentrum generiert. Eines der beiden [BF₄]⁻-Anionen in der asymmetrischen Einheit zeigt eine Fehlordnung. Diese wurde mit zwei Positionen für das komplette Anion und Lagebesetzungs faktoren von 50 % (frei verfeinert) beschrieben.

Von den fünf CH₂Cl₂-Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit sind vier fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde jeweils mit zwei Positionen für das entsprechende Molekül modelliert. Die Lagebesetzungen wurden zu 53 % und 47 %, 52 % und 48 % sowie zweimal 71 % und 29 % verfeinert. Bei der Beschreibung der Fehlordnung mussten die Abstände von vier C–Cl-Bindungen fixiert werden (*DFIX*) und die fehlgeordneten Positionen von drei C-Atomen mit gleichen Auslenkungsparametern verfeinert werden (*EADP*).

5.3.42 $[\text{Ag}_4(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2\text{-}(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{[PF}_6\text{]}_4$ (133)

Tabelle 65: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **133** $\{\times 11 \text{CH}_2\text{Cl}_2\}$.

Summenformel	$\text{C}_{120}\text{H}_{100}\text{Ag}_4\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_8$ $\{\text{C}_{131}\text{H}_{108}\text{Ag}_4\text{Cl}_{22}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_8\}$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2845.36 {3765.44}		
Messtemperatur T/K	100(2)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 13.676(1) \text{\AA}$	$\alpha = 87.832(3)^\circ$	
	$b = 15.285(1) \text{\AA}$	$\beta = 72.812(3)^\circ$	
	$c = 18.349(1) \text{\AA}$	$\gamma = 87.074(3)^\circ$	
	$V = 3659(2) \text{\AA}^3$		
Formeleinheiten Z	1		
Kristallfarbe	gelb		
Kristallgröße /mm	$0.200 \times 0.140 \times 0.100$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.291 {1.709}		
$F(000)$	1428 {1876}		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.690 {1.101}		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	0.71069		
Diffraktometer	APEX II Bruker-AXS		
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 16$		
	$-19 \leq k \leq 19$		
	$-22 \leq l \leq 22$		
Messbereich $\theta/^\circ$	$1.16 \leq \theta \leq 26.41$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	46899/14911		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11858		
Restraints/Parameter	0/789		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.079		
R_{int}	0.0446		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0451/0.1213		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0559/0.1265		
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.361/-1.437		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **133** $\times 11 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ lassen sich wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben erhalten. Die Aufnahme des Datensatzes sowie die Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Christophe Lescop in Rennes (Frank-

reich) durchgeführt. Ein Cyclohexylenrest und ein koordinierender Pyridylrest der Phospholliganden zeigen eine Fehlordnung. Beide Fehlordnungen wurden durch je zwei Positionen beschrieben mit Lagebesetzungen von zweimal 50 % (Pyridylgruppe) sowie 81 % und 19 % (Cyclohexylengruppe; vgl. die Beschreibung einer analogen Fehlordnung auf S. 252!).

In der asymmetrischen Einheit wurden elf CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle gefunden, die wegen starker Fehlordnung jedoch nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnten. Daher wurde die Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Die Elektronenzahl wurde dabei mit den gefundenen 317 e⁻ deutlich unterschätzt (theoretischer Wert für elf CH_2Cl_2 : 462 e⁻). In Tabelle 65 sind die Daten für die tatsächliche Zusammensetzung in geschweiften Klammern mit angegeben. Der Beitrag der Elektronen in der Lücke zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit eingerechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücke:

Tabelle 66: *SQUEEZE*-Ergebnisse ($P1$ Elementarzelle) für die Struktur von **133**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen /Å ³	Elektronen	Inhalt
0.033, -0.003, 0.5	1050.5	317.1	11 CH_2Cl_2

5.3.43 $[\text{Cu}_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]-[\text{BF}_4]_4$ (134)

Tabelle 67: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **134**.

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{B}_4\text{Cu}_4\text{F}_{16}\text{N}_{12}\text{P}_2$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1866.89		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 13.0690(3)$ Å	$\alpha = 81.484(2)$ °	
	$b = 14.0653(4)$ Å	$\beta = 88.927(2)$ °	
	$c = 14.5466(4)$ Å	$\gamma = 77.420(2)$ °	
	$V = 2580.73(12)$ Å ³		

Formeleinheiten Z	1
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm	$0.153 \times 0.100 \times 0.057$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.201
$F(000)$	948
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.825
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffaktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 17$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.25 \leq \theta \leq 73.80$
Gemessene/unabhängige Reflexe	20434/10021
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8446
Restraints/Parameter	138/702
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.118
R_{int}	0.0256
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0466/0.1281
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0525/0.1317
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.559/-0.609

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **134** lassen sich wie in Abschnitt 4.6.3 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Hälfte der Koordinationsverbindung **134**, die zweite Hälfte wird kristallographisch von einem Inversionszentrum erzeugt.

Beide $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit zeigen eine Rotationsfehlordnung durch Rotation um B–F-Bindungen. Die Fehlordnung wurde mit je zwei Positionen für die betroffenen drei F–Atome in jedem Anion beschrieben. Die Lagebesetzungs faktoren wurden zu 60 % und 40 % sowie 53 % und 47 % verfeinert. Die *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen-Brückenliganden in der kationischen Koordinationsverbindung weisen ebenfalls eine Fehlordnung über zwei Positionen auf (Abbildung 83). Diese wurde mit Lagebesetzungen von 67 % (Lage A) und 33 % (Lage B) verfeinert. Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Teile der Struktur wurden mehrere *SADI* und *SIMU restraints* verwendet.

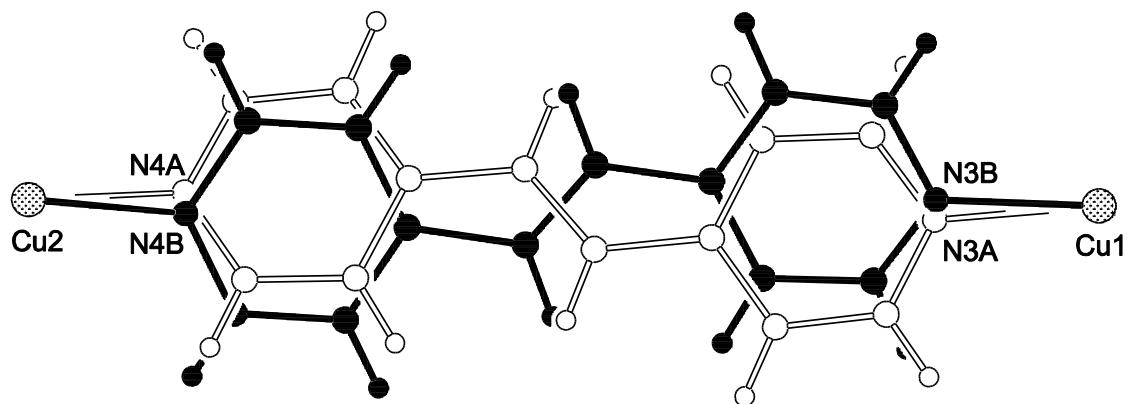


Abbildung 83: Fehlordnung der trans-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen-Brückenliganden in der Kristallstruktur von **134**.

Mit Hilfe des Programms *PLATON*^[154] wurde Elektronendichte in einer für Lösungsmittel zugänglichen Lücke gefunden. Es konnte jedoch kein sinnvolles Molekül in diesem Bereich verfeinert werden. Vermutlich stammt die Elektronendichte von stark fehlgeordneten CH₂Cl₂-Lösungsmittelmolekülen. Die Elektronendichte wurde mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] berücksichtigt. Mit dem *PLATON*-Programmpaket^[154] wurden der Mittelpunkt und die Größe der Lücke sowie die Anzahl der Elektronen darin verfeinert. Die gefundene Elektronenzahl von 263 passt in etwa für drei CH₂Cl₂ pro asymmetrischer Einheit (theoretischer Wert: 252 e⁻). Der Beitrag der Elektronen in der Lücke zu den berechneten Strukturfaktoren wurde über Fourier-Rücktransformation mit dem Programm *SQUEEZE*^[153] mit eingerechnet. Es ergaben sich folgende Daten für die Lücke:

Tabelle 68: *SQUEEZE*-Ergebnisse (P1 Elementarzelle) für die Struktur von **134**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen / Å ³	Elektronen	Inhalt
-0.002, 0.002, 0.5	712	263	6 CH ₂ Cl ₂ (?)

5.3.44 $[\text{Cu}_4\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4,\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^1-\text{P}_2)\}_2-(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2(\mu,\eta^1:\eta^1-\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2][\text{BF}_4]_4$ (136)

Tabelle 69: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **136** \times 5 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₁₃ H ₉₂ B ₄ Cl ₁₀ Cu ₄ F ₁₆ Mo ₄ N ₈ O ₈ P ₆		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3215.47		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 13.1617(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 102.262(2)^\circ$	
	$b = 14.1284(3) \text{ \AA}$	$\beta = 102.025(2)^\circ$	
	$c = 17.5214(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.494(2)^\circ$	
	$V = 3109.21(13) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	1		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	0.244 \times 0.096 \times 0.066		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.717		
$F(000)$	1598		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.337		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra		
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 14$	$-16 \leq k \leq 16$	$-20 \leq l \leq 20$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.64 \leq \theta \leq 62.38$		
Gemessene/unabhängige Reflexe	36417/9733		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8472		
Restraints/Parameter	176/849		
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.038		
R_{int}	0.0346		
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0430/0.1171		
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0500/0.1232		
max./min. Restelektronendichte /e \cdot \AA $^{-3}$	1.739/-2.076		

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **136** \times 5 CH₂Cl₂ lassen sich wie in Abschnitt 4.6.4 beschrieben erhalten. Die Kristalle wurden mit Hilfe der unter 5.1 beschriebenen Apparatur bei tiefer Temperatur ausgewählt und aufgesetzt. In der asymmet-

rischen Einheit befindet sich eine Hälfte der Koordinationsverbindung **136**, die zweite Hälfte wird kristallographisch von einem Inversionszentrum generiert.

Eines der beiden $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit zeigt eine Fehlordnung. Diese wurde mit zwei Positionen für das komplette Anion und Lagebesetzungs faktoren von 74 % und 26 % beschrieben. Der Cyclohexylenrest des Phospholliganden zeigt ebenfalls eine Fehlordnung über zwei Positionen (vgl. die Beschreibung einer analogen Fehlordnung auf S. 252!). Die Lagebesetzungen wurden zu 73 % und 27 % verfeinert.

Neben der Hälfte der kationischen Koordinationsverbindung und zwei Anionen befinden sich 2.5 CH_2Cl_2 -Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Lagebesetzung eines der Lösungsmittelmoleküle von 0.5 resultiert aus einer Fehlordnung um ein Inversionszentrum. Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Teile der Struktur kamen mehrere *SADI* und *SIMU restraints* zum Einsatz.

5.3.45 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)]$, neues Polymorph (**10''**)

Tabelle 70: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **10''**.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	496.04		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2/c$		
Elementarzelle	$a = 13.4258(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 7.3930(1) \text{ \AA}$	$\beta = 126.611(1)^\circ$	
	$c = 19.6321(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
	$V = 1564.17(4) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	4		
Kristallfarbe	rot		
Kristallgröße /mm	$0.333 \times 0.263 \times 0.197$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.106		
$F(000)$	960		
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	15.201		
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178		
Diffraktometer	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)		
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16$		

	$-9 \leq k \leq 9$
	$-23 \leq l \leq 22$
Messbereich $\theta/^\circ$	$4.10 \leq \theta \leq 70.07$
Gemessene/unabhängige Reflexe	8626/2970
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2955
Restraints/Parameter	0/200
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.169
R_{int}	0.0227
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0276/0.0738
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0277/0.0740
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.472/-0.791

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **10''** lassen sich bei 2 °C aus einer Lösung aus **10** in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und *n*-Pantan erhalten. Neben Modifikationen, die in den Raumgruppen *C*2/c und *P*2₁/c kristallisieren, stellt **10''** nunmehr das dritte bekannte Polymorph dieser Verbindung dar. Durch Vergleich der reduzierten Zellen mit dem Programm *LePage*^[156] wurde sichergestellt, dass es sich tatsächlich um unterschiedliche Strukturtypen handelt und nicht nur um unterschiedliche Aufstellungen äquivalenter Elementarzellen.

5.3.46 [Cp^o₂Mo₂(CO)₄(μ,η²:η²-P₂)] (137)

Tabelle 71: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **137**.

Summenformel	C ₂₆ H ₃₄ Mo ₂ O ₄ P ₂		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	664.35		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄		
Elementarzelle	$a = 9.2107(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 87.582(4)^\circ$	
	$b = 12.3099(6) \text{ \AA}$	$\beta = 75.331(4)^\circ$	
	$c = 12.4871(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.746(4)^\circ$	
	$V = 1361.37(12) \text{ \AA}^3$		
Formeleinheiten Z	2		
Kristallfarbe	orange		
Kristallgröße /mm	0.142 × 0.101 × 0.019		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.621		

$F(000)$	672
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	8.893
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.61 \leq \theta \leq 63.68$
Gemessene/unabhängige Reflexe	8204/4428
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4086
Restraints/Parameter	0/317
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.060
R_{int}	0.0279
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0550/0.1270
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0587/0.1295
max./min. Restelektronendichte / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	5.610/-1.818

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **137** lassen sich aus einer *n*-Pantan-Lösung bei -28°C erhalten. Im finalen Modell verbleibt eine relativ hohe positive Restelektronendichte von $5.61 e^-/0.88 \text{\AA}$ entfernt von Mo1. Mit großer Wahrscheinlichkeit resultiert dieses Maximum aus Absorptionseffekten bei der Messung mit Cu- K_α -Strahlung, die sich nur mit begrenzter Präzision korrigieren lassen. Im vorliegenden Fall wurde eine analytische Absorptionskorrektur mit einem flächenangepassten Kristallmodell auf Basis der Gleichungen von Clark und Reid^[155] durchgeführt.

5.3.47 [Cp*Cr(CO)₂(η^3 -P₃)] (15)

Tabelle 72: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **15**.

Summenformel	$C_{12}H_{15}CrO_2P_3$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	336.15		
Messtemperatur T/K	100(1)		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pnma</i>		
Elementarzelle	$a = 8.3283(18) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 13.166(3) \text{\AA}$	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 12.755(3) \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$	

	$V = 1398.6(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm	$0.508 \times 0.339 \times 0.053$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.596
$F(000)$	688
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9.906
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 9$ $-14 \leq k \leq 15$ $-14 \leq l \leq 15$
Messbereich $\theta/^\circ$	$4.83 \leq \theta \leq 66.84$
Gemessene/unabhängige Reflexe	5116/1285
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1219
Restraints/Parameter	0/91
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.069
R_{int}	0.0266
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0248/0.0654
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0259/0.0661
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.294/-0.369

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **15** lassen sich aus einer *n*-Pantan-Lösung bei -28°C erhalten. Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte der Verbindung **15**. Die andere Hälfte wird kristallographisch durch eine Symmetrieebene erzeugt, die durch die Atome Cr1, P2, C1, C4 und H4A verläuft. Die Wasserstoffatome H4A und H4B wurden aus der Elektronendichtekarte lokalisiert und verfeinert.

5.3.48 [Cp*Fe($\mu,\eta^5:\eta^5$ -P₅)Mo(CO)₃], neues Polymorph (94')

Tabelle 73: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **94'**.

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{FeMoO}_3\text{P}_5$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	525.89
Messtemperatur T/K	101(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 15.8694(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

Kristallographischer Teil

	$b = 14.6679(10) \text{ \AA}$	$\beta = 102.587(7)^\circ$
	$c = 15.9594(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 3625.6(5) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	8	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallgröße /mm	$0.208 \times 0.099 \times 0.073$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.927	
$F(000)$	2080	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	16.348	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 18$ $-16 \leq k \leq 17$ $-18 \leq l \leq 16$	
Messbereich θ°	$4.15 \leq \theta \leq 66.75$	
Gemessene/unabhängige Reflexe	10281/3185	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3001	
Restraints/Parameter	0/213	
Goodness-of-fit $S(F^2)$	1.076	
R_{int}	0.0235	
$R_1/wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0237/0.0690	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0255/0.0699	
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.491/-0.880	

Für die Einkristallröntgenbeugung geeignete Kristalle von **94'** lassen sich aus einer CH_2Cl_2 -Lösung bei -28°C erhalten. Die Strukturlösung und -verfeinerung verliefen problemlos. Die Torsionswinkel der CH_3 -Gruppen wurden frei verfeinert. Die vorgestellte Kristallstruktur ist neben der Struktur von Scherer *et al.*^[101] das zweite bekannte Polymorph der Verbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^5\text{-P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$. Durch Vergleich der reduzierten Zellen mit dem Programm *LePage*^[156] wurde sichergestellt, dass es sich tatsächlich um unterschiedliche Strukturtypen handelt und nicht nur um unterschiedliche Aufstellungen äquivalenter Elementarzellen.

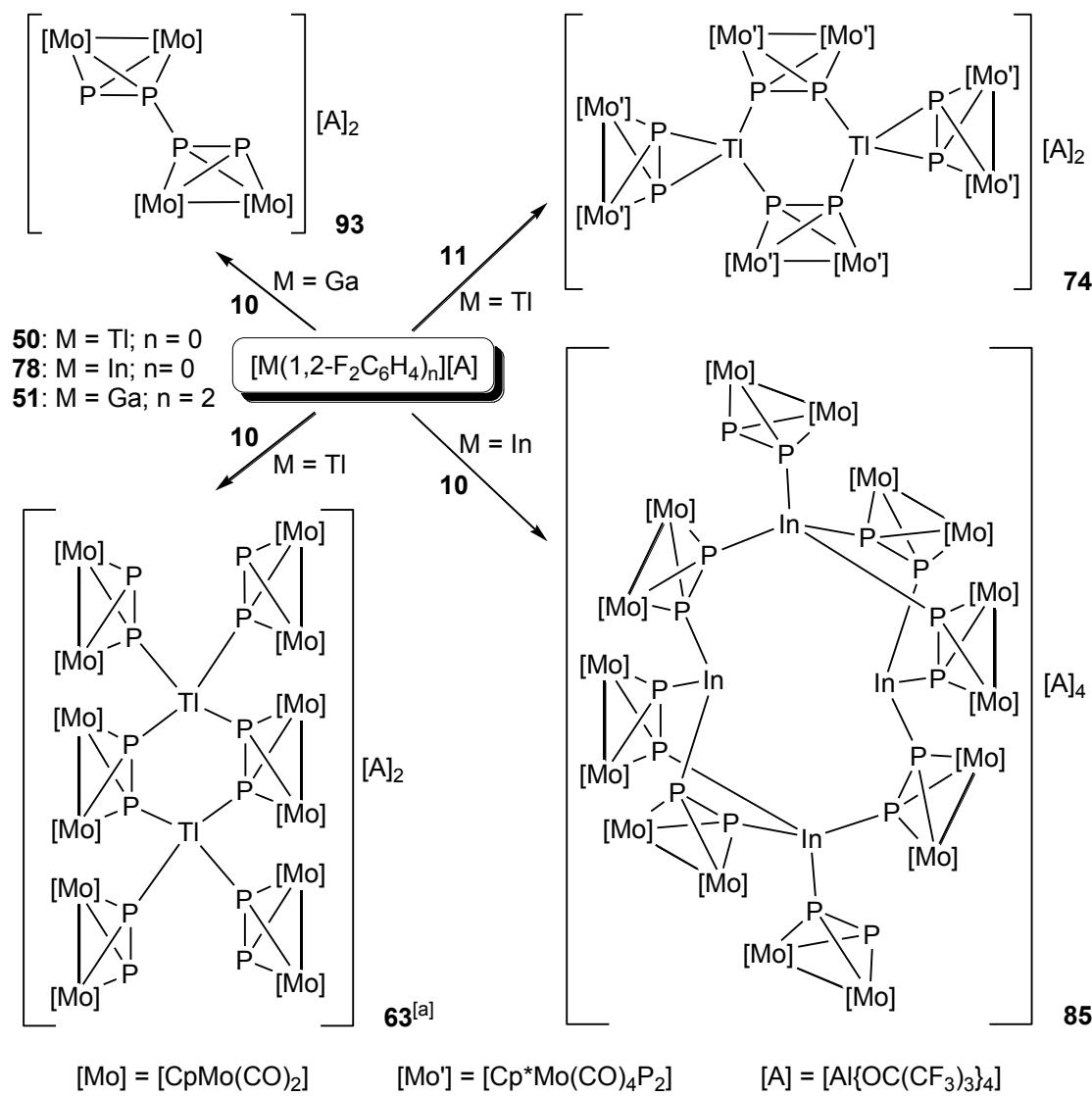
6 Zusammenfassung

6.1 Verbindungen von Kationen der Gruppe 13 mit P_n-Ligandkomplexen

In der Diplomarbeit des Autors wurden die ersten drei Koordinationsverbindungen von Hauptgruppen-Lewis-Säuren mit P_n-Ligandkomplexen dargestellt.^[69b] Diese Klasse von Verbindungen konnte nun um eine ganze Reihe neuer Beispiele erweitert werden. Die Umsetzung des Tl^I-Salzes **50**^[48] des sehr schwach koordinierenden Anions [Al{OC(CF₃)₃}₄]⁻ ([A]⁻) mit dem Komplex [Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄(μ,η²:η²-P₂)] (**11**)^[16] macht den Einfluss der Natur des Cp^R-Substituenten deutlich. Während bei Verwendung des Cp-Analogons (**10**)^[15] ein Komplex der Zusammensetzung Tl₂L₆ erhalten wird (**63**, Schema 10), findet man mit **11** ein Tl₂L₄-Grundgerüst (**74**). Da für das leichtere Erdmetall Indium kein geeigneter Prähursor mit dem Erdmetall in der Oxidationsstufe +I verfügbar war, wurde eine neue In⁺-Ausgangsverbindung **78** mit dem Alkoxyaluminatanion [A]⁻ entwickelt. Die Umsetzung dieses Edukts mit dem Tetrahedrankomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄-(μ,η²:η²-P₂)] (**10**) führt zur Bildung der beispiellosen tetrakationischen Verbindung **85**, bei der vier rautenförmig angeordnete In⁺-Kationen von acht Komplexen **10** koordiniert werden (Schema 10). Beim Versuch einer Umsetzung von einwertigem Gallium mit **10**, wurde das unerwartete dimere Oxidationsprodukt von **10**, [Cp₄Mo₄(CO)₈-(μ,η²:η²:η²:η²-P₄)][A]₂ (**93**), identifiziert. **93** ist das erste Beispiel eines „nackten“, nur an Metallkomplexfragmente gebundenen *catena*-Phosphor-Kations. CV- und IR-SEC-Messungen in Kombination mit DFT-Rechnungen legen nahe, dass **93** nicht nur auf chemischem Wege, sondern auch elektrochemisch generiert werden kann. In den Reaktionen von Tl[A] und In[A] mit den Komplexen [CpM'(CO)₂(η³-P₃)] (M' = Cr, Mo)^[14,15,20] wurde eine Serie eindimensionaler Koordinationspolymere dargestellt (**64**, **75**, **89**, **90**; Schema 11), in denen die *cyclo*-P₃-Ligandkomplexe eine anderweitig nicht bekannte μ-1κP_A:1κP_B:2κP_B-Koordinationsform aufweisen. Mit dem *cyclo*-P₅-Komplex [Cp^{*}Fe(η⁵-P₅)] (**24**)^[25] bilden die Erdmetallkationen Tl⁺, In⁺ und Ga^{+[49]} mit dem Aluminat-Gegenion ebenfalls 1D-Koordinationspolymere (**65**, **91**, **92**; Schema 11), die die Pentaphosphaferrocenkomplexe in einem einzigartigen verbrückenden η⁵:η¹-Koordinationsmodus zeigen. Die Reaktion von Tl[A] mit dem Komplex [Cp^{*}₂Mo₂(CO)₄-(μ,η²:η²-P₂)] (**11**) führt zu einem weiteren 1D-Koordinationspolymeren (**66**), der aus den Tl⁺-Ionen und den Mo^{VI}-Kationen besteht.

Zusammenfassung

$(\mu,\eta^3\text{-P}_3)(\mu,\eta^2\text{-PS})] (76)^{[16b]}$ ergibt die polykationische Koordinationsverbindung **77**. Die Komplexe **76** lassen dabei erstmals eine verbrückende 1,3-Koordination ihrer P_3 -Kette erkennen.

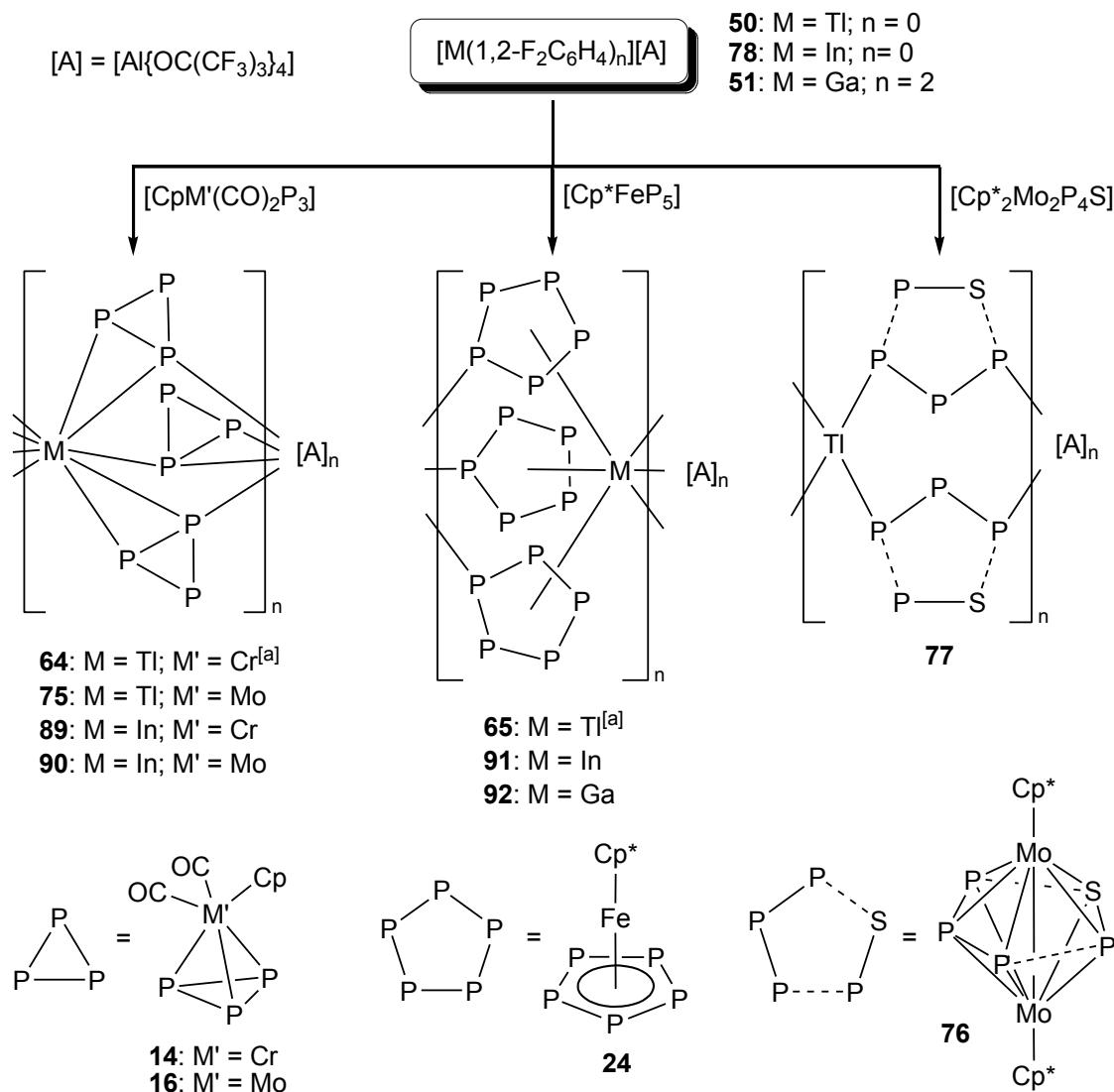


Schema 10: Reaktionen der Erdmetallsalze des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ions mit den Tetraedralkomplexen $[\text{Cp}^R\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**10**: $\text{Cp}^R = \text{Cp}$; **11**: $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$). [a] Ergebnis aus der Diplomarbeit des Autors.^[69b]

Die erwähnten Gallium- und Indiumkomplexe sind die ersten Beispiele für Koordinationsverbindungen von P_n -Ligandkomplexen mit diesen Erdmetallen. Durch das große schwach koordinierende Anion sind die Verbindungen durchgehend im schwachen Dona-

Zusammenfassung

tor-Solvans CH_2Cl_2 löslich. Daher ließen sie sich nicht nur im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und MAS-NMR-Spektroskopie untersuchen. Die gute Löslichkeit erlaubte auch eine ausführliche Charakterisierung mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Dampfdruckosmometrie.



Schema 11: Reaktionen der Erdmetallsalze des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ions mit *cyclo*- P_3 -, *cyclo*- P_5 - und P_4S -Ligandkomplexen. [a] Ergebnisse aus der Diplomarbeit des Autors.^[69b]

Für einige Komplexe wurden zudem DFT-Rechnungen durchgeführt, um ein besseres Verständnis der dynamischen Prozesse in Lösung zu erlangen. Zusammen mit den expe-

rimentellen Daten belegen die Rechnungen, dass beim Auflösen eine Depolymerisation zu monokationischen Spezies stattfindet. Aufgrund sehr schwacher Metall–P-Wechselwirkungen treten schnelle Ligand-Assoziations/Dissoziationsreaktionen auf.

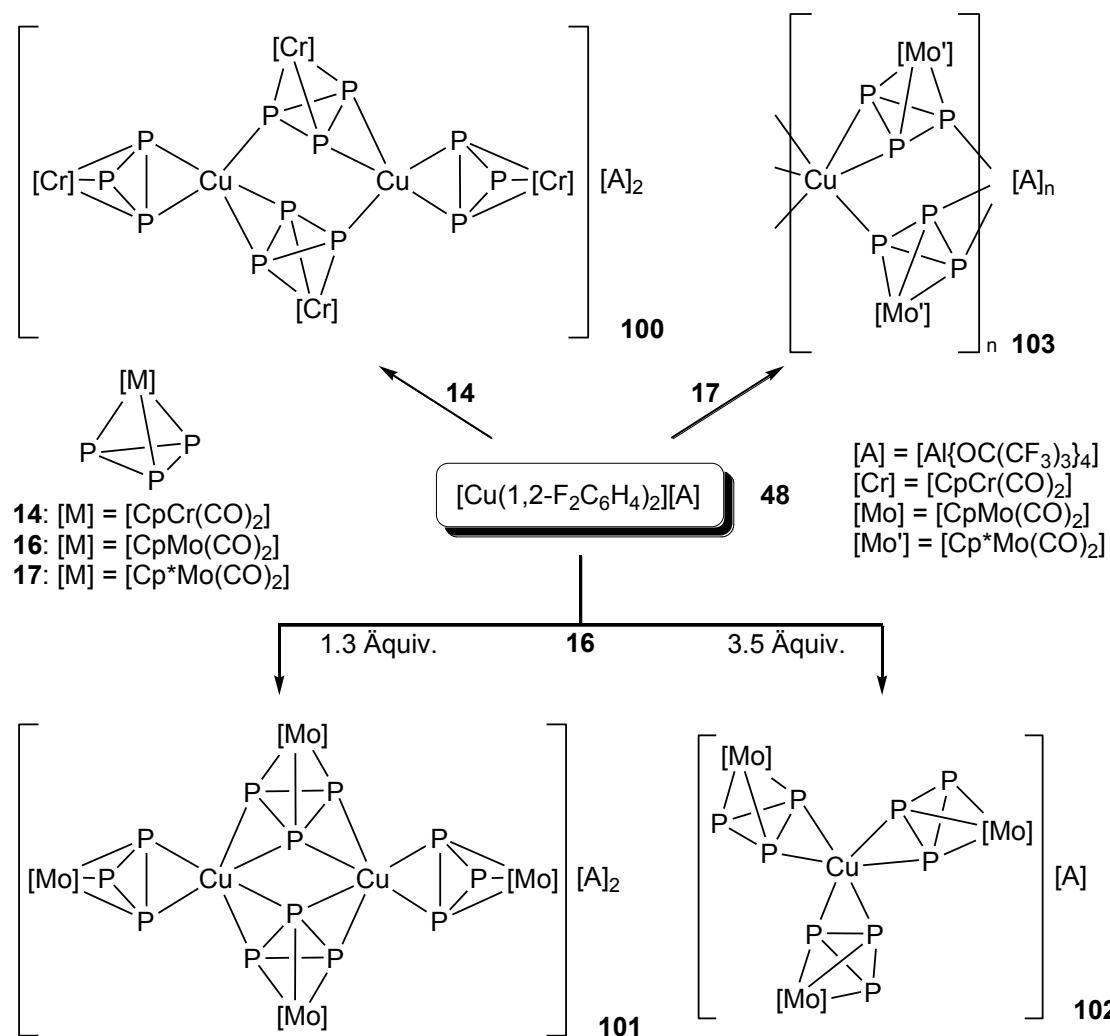
In der ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie wird für die feste Phase ebenfalls ein dynamisches Verhalten in Form einer schnellen Rotation der *cyclo-P_n*-Ringe beobachtet. Bei den Temperaturen der Röntgenbeugungsexperimente (100 K bis 123 K) ist diese Rotationsbewegung allerdings „eingefroren“.

6.2 Verbindungen von Kationen der Gruppe 11 mit P_n-Ligandkomplexen

Anknüpfend an frühere Arbeiten zur Koordinationschemie von P_n-Ligandkomplexen in Verbindung mit Ag[A] (**49**^[44a]; vgl. S. 9)^[61,62] wurde das Reaktionsverhalten dieser Substanzklasse gegenüber dem erst seit kurzem bekannten Cu^I-Präkursor [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][A] (**48**)^[47] untersucht. Der Mo₂P₂-Tetrahedrankomplex **10** reagiert mit dieser Cu⁺-Quelle in ähnlicher Weise wie auch mit Cu^I-Salzen anderer WCAs, nämlich unter Bildung eines Aggregats [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η²-P₂)₂}][A]₂ (**98**) mit zentralem Cu₂P₄-Sechsring und zwei *side-on*-koordinierenden Liganden **10**. Bei Umsetzungen von **48** mit *cyclo-P₃*-Komplexen zeigt sich, dass die Struktur der gebildeten Produkte stark von der Art des Metalls und der Cp^R-Liganden in den *cyclo-P₃*-Ligandkomplexen sowie von der eingesetzten Stöchiometrie abhängig ist (Schema 12). Während mit Ag[A] ausschließlich polymere Verbindungen erhalten wurden, wird mit dem Cu⁺-Ausgangsstoff **48** erstmalig auch die Bildung diskreter mono- und dimetallischer Koordinationsverbindungen beobachtet. Interessant ist der μ,η²:η²-Koordinationsmodus der *cyclo-P₃*-Komplexe **16** in **101** (Schema 12), der in dieser Form bislang nur für *cyclo-As₃*-Komplexe bekannt war. In der Reaktion mit dem Komplex [Cp^{*}₂Mo₂(μ,η³-P₃)(μ,η²-PS)] (**76**) bildet sich ein 1D-Koordinationspolymer (**105**), bei dem die Kupferionen in zwei verschiedenen Koordinationsumgebungen vorliegen (linear bzw. verzerrt tetraedrisch) und z. T. Toluol-Lösungsmittelliganden tragen. Lässt man den Pentaphosphaferrocenkomplex **24** mit dem Cu^I-Edukt **48** reagieren, kann man die Bildung der ebenfalls 1D-polymeren Verbindung **104** (Schema 13) feststellen, die ungewöhnliche propellanartige Wiederholeinheiten besitzt. Der tripeldeckerartige Kom-

Zusammenfassung

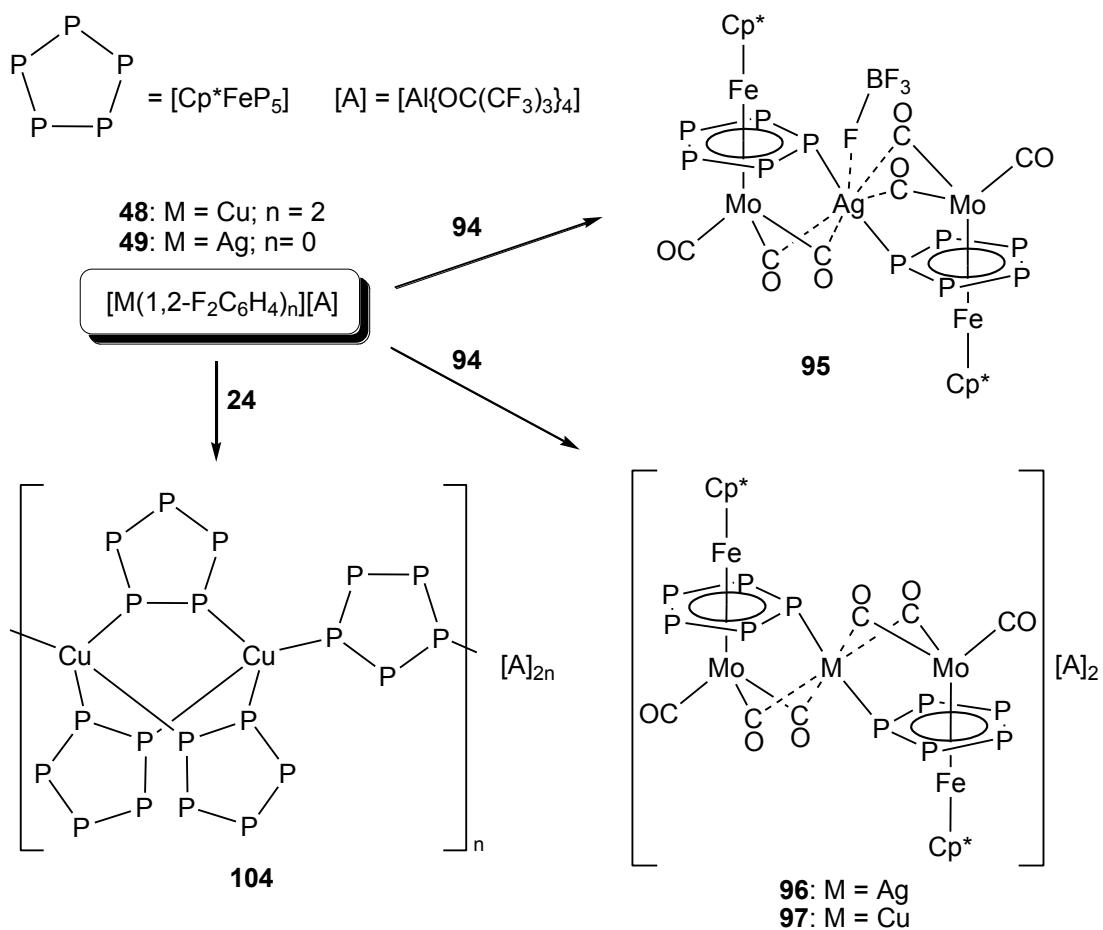
plex **94**,^[101] bei dem die *cyclo-P₅*-Fläche durch ein [Mo(CH₃CN)₃]-Fragment blockiert ist, erweist sich zwar als unreaktiv gegenüber Tl[A], reagiert aber mit den Cu⁺- und Ag⁺-Quellen **48** und **49** zu den Koordinationsverbindungen **96** und **97** (Schema 13). In diesen Verbindungen weisen die *cyclo-P₅*-Mitteldecks eine η^1 -Koordination gegenüber den Münzmetallionen auf. Die Koordinationsumgebung letzterer ist allerdings verzerrt quadratisch pyramidal, da zusätzlich je vier kurze Abstände zu CO-Kohlenstoffatomen gefunden werden. Wird anstatt Ag[A] das Silbersalz mit dem stärker koordinierenden [BF₄]⁻-Anion verwendet (**95**; Schema 13), tritt im Produkt zudem eine Ag···F-Wechselwirkung auf, wodurch die Umgebung des Ag⁺-Ions verzerrt pentagonal bipyramidal wird.



Schema 12: Reaktionen des Cu¹-Salzes des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ -Ions mit *cyclo-P₃*-Ligandkomplexen.

Zusammenfassung

Alle aufgeführten Münzmetallverbindungen mit dem Aluminatanion lösen sich ausgezeichnet im schwach koordinierenden Lösungsmittel CH_2Cl_2 . Wie bei den Verbindungen mit Metallen der Gruppe 13 wurden dynamische Prozesse in Lösung festgestellt, die durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Dampfdruckosmometrie, IR-Spektroskopie und DOSY-NMR-Diffusionsmessungen umfassend experimentell untersucht werden konnten. In Kombination mit DFT-Rechnungen war es so möglich, Modelle zu Ligandenaustauschprozessen und Monomer-Dimer-Gleichgewichten zu formulieren. Die Analyse von $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Daten lieferte zudem Informationen zu P–P- und Cu–P-Kopplungskonstanten der Verbindungen im Festkörper.



Schema 13: Reaktionen der Cu^{I} - und Ag^{I} -Salze des $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ions mit *cyclo-P₅*-Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen.

Zusammenfassung

Das dynamische Verhalten der Systeme Cu^+/P_n -Ligandkomplex erlaubt deren Einsatz als Bausteine für die supramolekulare Selbstanordnung mit organischen Brückenliganden. Aus Mischungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, P_2 - bzw. P_5 -Ligandkomplexen und di-/tetrapotischen Pyridin-Brückenliganden konnten die metallorganisch-organischen Hybridpolymere **110**, **111**, **113** und **114** dargestellt werden (Abbildung 84). Diese Verbindungen zeigen nicht nur interessante ein- und zweidimensionale Strukturmotive. Mit ihrer einfachen und zuverlässigen Synthese weisen sie für die Zukunft auch den Weg in ein neues anwendungsorientiertes Feld der Koordinationschemie mit P_n -Ligandkomplexen: Die organischen Liganden eröffnen nämlich die Möglichkeit, gezielt Funktionalitäten in die Verbindungen mit Phosphorligandkomplexen einzubringen.

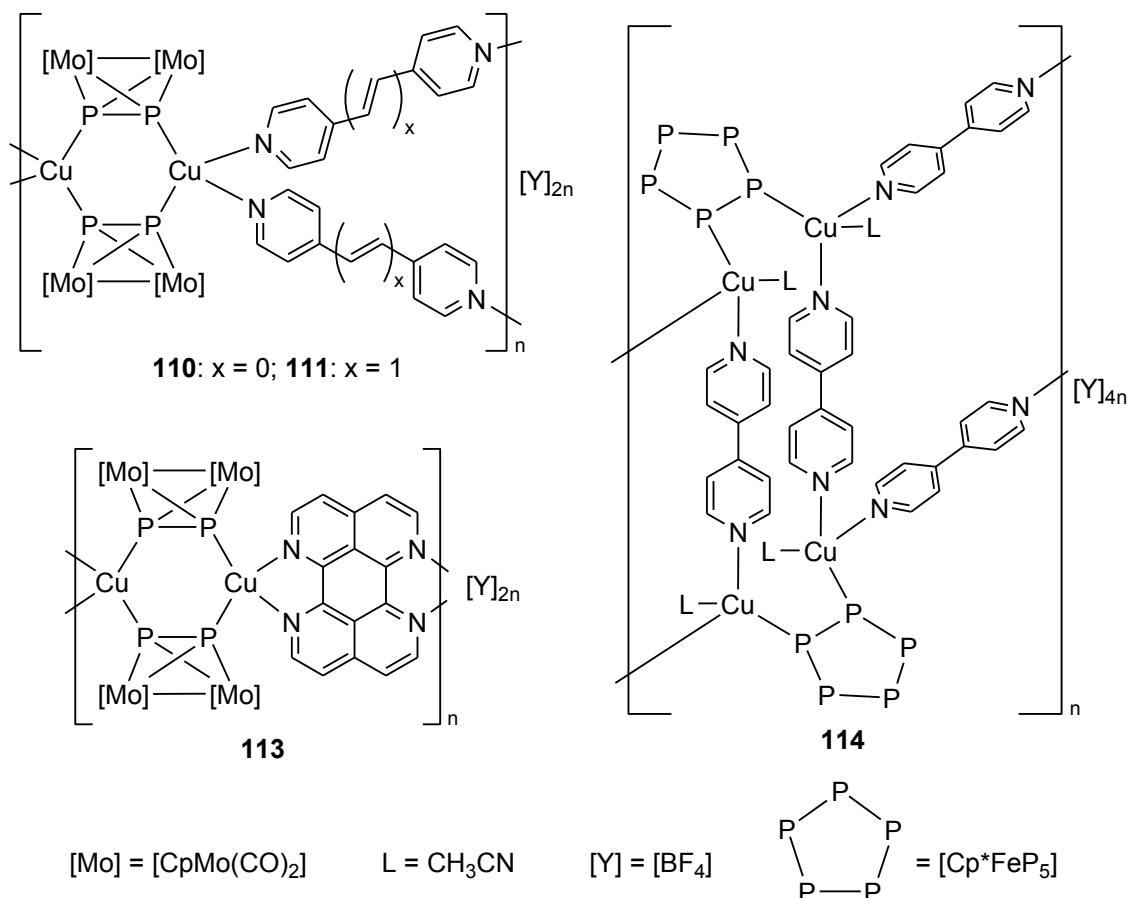


Abbildung 84: Metallorganisch-organische Hybridpolymere mit P_n -Ligandkomplexen.

Des Weiteren gelang es, durch Variation von Lösungsmittel und Stöchiometrie im System $\text{CuCl}/[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ (**24**) das fehlende Glied $[\text{CuCl}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]_n$ (**106**) in der Reihe der 2D-

Koordinationspolymere von **24** mit Kupfer(I)-halogeniden^[36] darzustellen. Bei geschickter Wahl der Reaktionsbedingungen kann zudem das erstaunliche kapselartige Supramolekül $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]_2@[(\text{CuCl})_{10}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_9]_2$ (**107**, Abbildung 85) erhalten werden. **107** besteht aus zwei Halbschalen dreizähliger Symmetrie, die jeweils einen Pentaphosphaferrocen-Komplex umschließen. Die beiden Hälften werden durch schwache Dispersionswechselwirkungen zusammengehalten, so dass sich ein Wirt-Gast-Aggregat mit insgesamt 110 anorganischen Gerüstatomen ergibt. Bei **107** handelt es sich um die erste durch schwache Wechselwirkungen assoziierte kapselförmige Organometallverbindung.

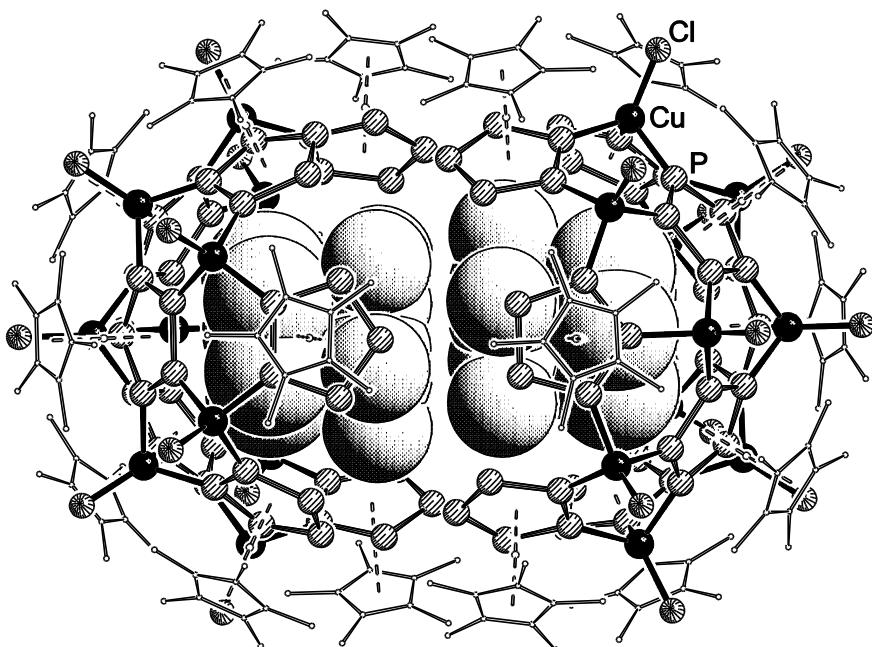


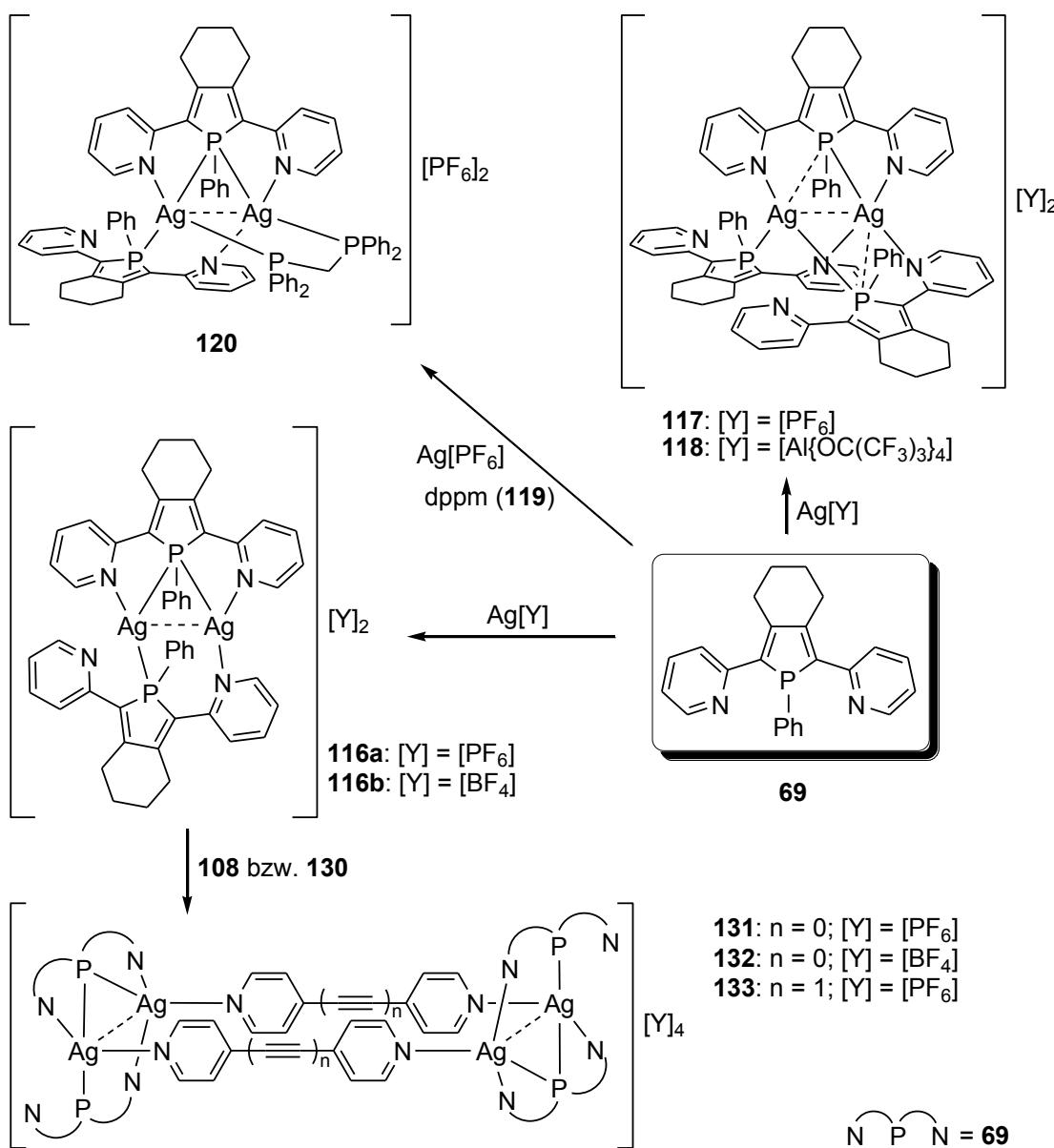
Abbildung 85: Seitenansicht der metallorganischen Nanokapsel **107** aus CuCl und $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ (**24**) mit endohedralem Komplexen **24** (Kalottenmodell). Zur besseren Übersicht sind die $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ -Fragmente dünner dargestellt und die H-Atome nicht abgebildet.

6.3 Mehrkernige Metall(I)-komplexe mit Phosphanliganden

Der 1-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol-Ligand **69**^[74] wurde von der Gruppe um Réau erfolgreich für die Synthese von Palladium-, Platin- und Kupferkomplexen mit verbrückendem Phosphan-Phosphoratom eingesetzt (vgl. Einleitung Abschnitt 1.3). In einem

Zusammenfassung

gemeinsamen PROCOPE-Projekt mit der französischen Arbeitsgruppe gelang es, die Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von **69** auf die höheren Homologen der Gruppe 11 auszuweiten und eine vergleichende Studie innerhalb der Triade Cu^+ , Ag^+ , Au^+ anzustellen. Homodimetallische Silberkomplexe der Zusammensetzungen $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_2$ (**116a,b**), $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_3$ (**117**, **118a,b**) und $\text{Ag}_2(\mathbf{69})_2(\text{dppm})$ (**120**) wurden durch Verwendung unterschiedlicher Stöchiometrien der Edukte erhalten (Schema 14).



Schema 14: Darstellung zweikerniger Ag^+ -Komplexe mit dem Phospholliganden **69** und Folgereaktionen zu Metallaparacyclophanen.

Zusammenfassung

Wichtige Erkenntnisse aus diesen Ergebnissen seien im Folgenden kurz zusammengefasst: Der Koordinationsmodus der Phospholliganden **69** erweist sich als stark abhängig von der Natur der Gegenanionen und den bei der Kristallisation benutzten Lösungsmittelgemischen. **69** besitzt eine flexible Koordinationsfähigkeit und kann je nach Umgebung symmetrisch verbrückend, halbverbrückend oder nicht verbrückend koordinieren, wobei zwischen den einzelnen Formen ein Kontinuum besteht. Eine verbrückende P-Koordination ist auch dann möglich, wenn **69** nicht als N,P,N-Zangenligand fungiert. Zwei bei anderen Metallkationen bislang nicht gefundene Koordinationsmodi, $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{P}:2\kappa\text{N}$ und $1\kappa\text{N}:1,2\kappa\text{P}$, können mit Silber(I) verwirklicht werden. Mit den vorgestellten Silberkomplexen wird die immer noch kleine und exotisch anmutende Familie von Verbindungen mit verbrückenden Phosphanliganden um eine beachtliche Gruppe vergrößert.

Die Umsetzung der Vorläuferverbindung $[\text{AuCl}(\mathbf{69})]$ (**121**)^[116] mit Chloridabstraktionsreagenzien ermöglicht die Darstellung der ersten Goldkomplexe (**122a,b**) mit dem Phospholliganden **69**. In diesen Komplexen weist das Phosphoratom von **69** keine verbrückende Koordination auf, sondern fungiert als klassischer terminaler 2e^- -Donator.

Die Verbindungen **116a,b** können als Klammerkomplexe für die gezielte Darstellung von kationischen Metallaparacyclophanen mit Pyridin-Brückenliganden eingesetzt werden (**131** bis **133**; Schema 14). Der Bildungsmechanismus beruht dabei nicht wie im klassischen *directional bondig approach*^[77] auf der Substitution kinetisch labiler Liganden unter Erhaltung der vorgeformten Geometrie. Die Komplexe **116a,b** verändern hingegen in vorhersagbarer Weise ihre Geometrie, um die zusätzlichen Brückenliganden aufzunehmen. Dies stellt ein neuartiges Synthesekonzept im Bereich der supramolekularen Selbstanordnung dar. Die Metallaparacyclophane selbst zeigen eine erstaunliche Anpassungsfähigkeit bezüglich ihrer Topologie und des Koordinationsmodus der Phospholliganden. Auf diese Weise ist eine flexible Größenänderung von Bindungstaschen für die Gegenanionen je nach deren Platzbedarf möglich. Ferner erzwingt der von den Klammerkomplexen vorgegebene kurze $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand, wie in verwandten Cu^{I} -Komplexen,^[76] eine paarweise intramolekulare $\pi\cdots\pi$ -Stapelung der heteroaromatischen Ringe der Brückenliganden.

Zusammenfassung

Aufbauend auf erste Voruntersuchungen in der Diplomarbeit des Autors^[69b] wurde erstmalig das Koordinationsverhalten von **69** gegenüber einem Hauptgruppen-Elektrophil, Tl^+ , erforscht. Abbildung 86 zeigt die dabei isolierten Verbindungen.

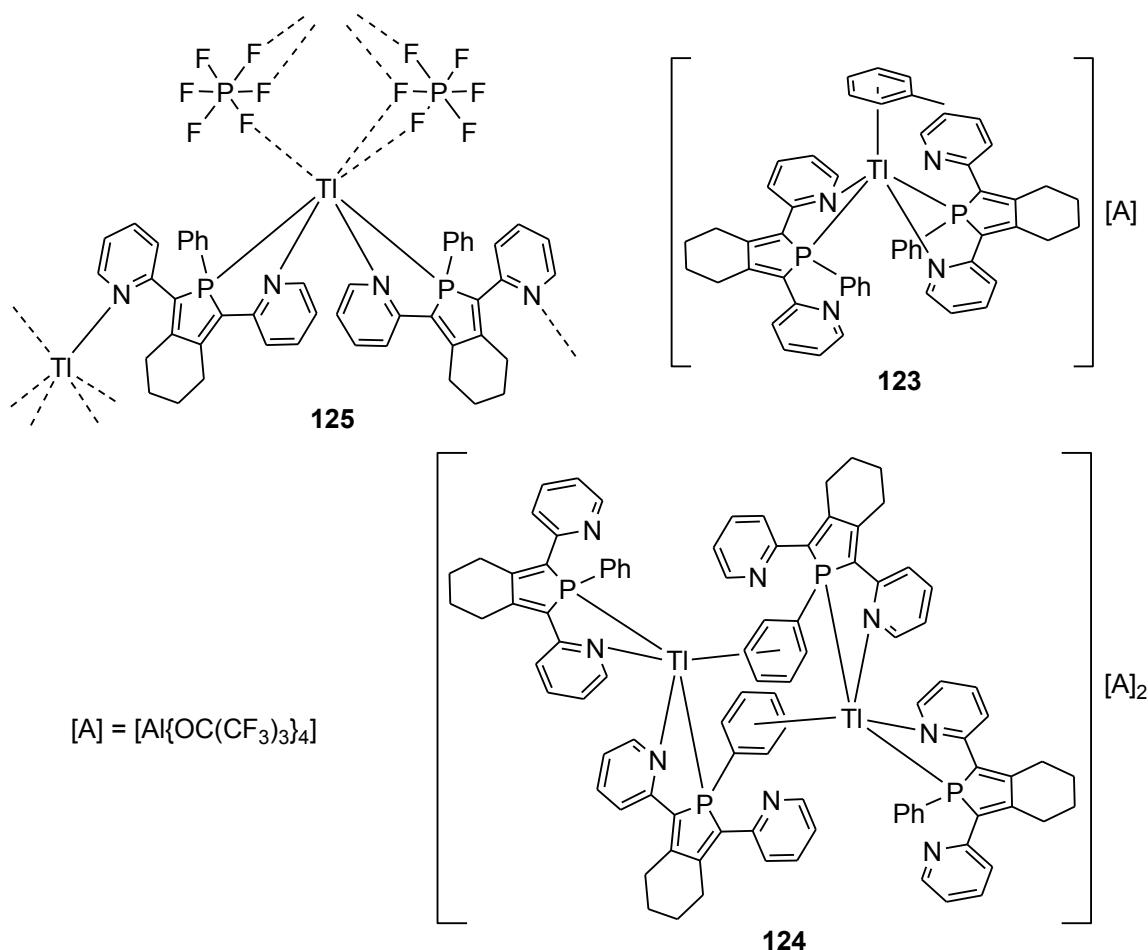
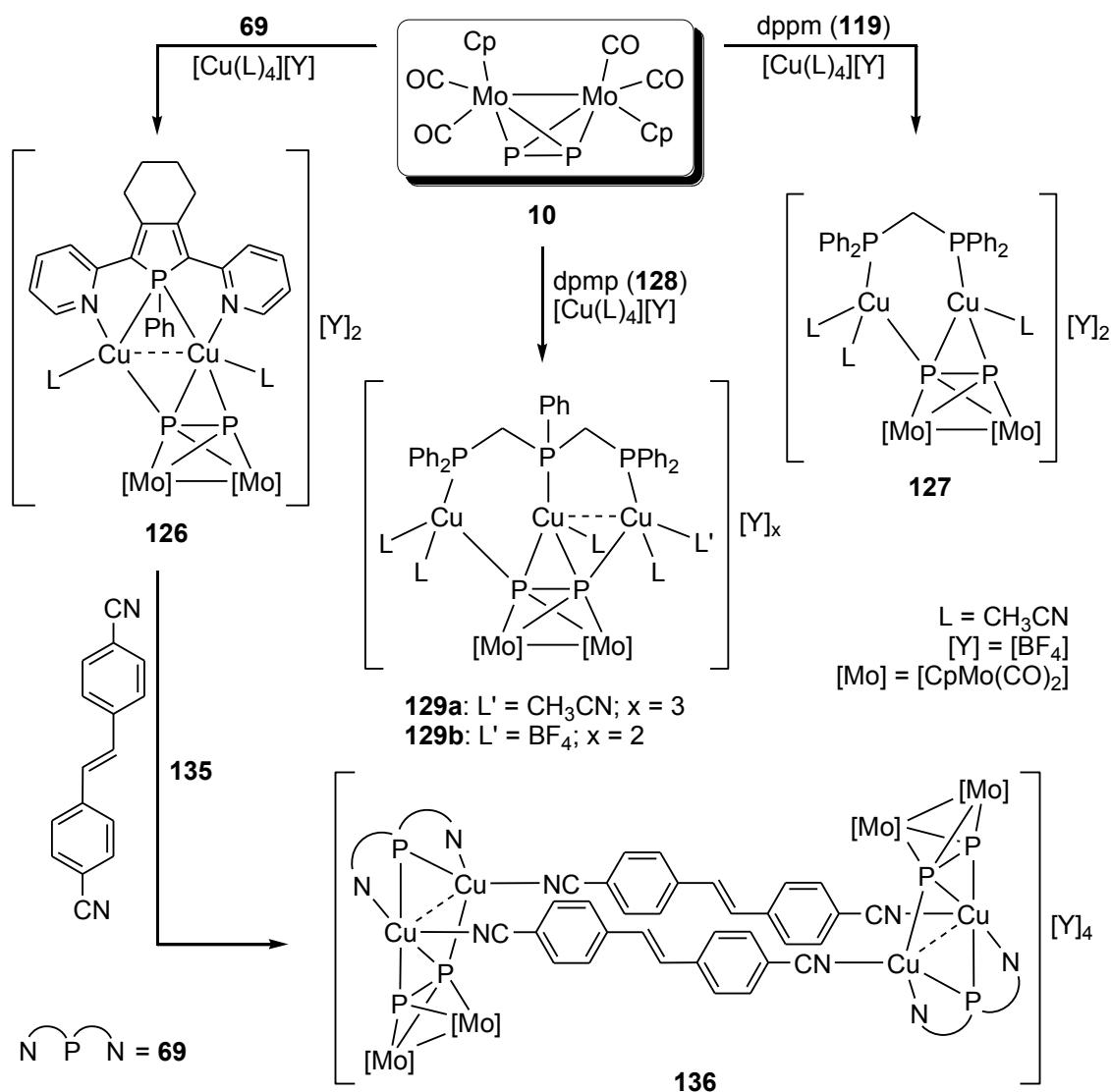


Abbildung 86: Thallium(I)-komplexe mit dem Phospholliganden **69**.

Wiederum üben die verwendeten Gegenionen und Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Produkte aus. Mit $[\text{PF}_6]^-$ bildet sich das 2D-Netzwerk **125** aus durch Anionen verknüpften Zickzack-Strängen. Mit dem sehr schwach koordinierenden Alumination werden hingegen die diskreten Anordnungen **123** und **124** ohne Wechselwirkung mit dem Anion beobachtet. In **123** wird die freie Koordinationsstelle am Tl^+ durch ein Toluol-Lösungsmittelmolekül besetzt. In **124**, bei dessen Synthese keine aromatischen Lösungsmittel anwesend waren, nimmt nach einer Dimerisierung ein Phenylrest des jeweils anderen Monomers die freie Koordinationsstelle ein.

Zusammenfassung

Eine gemeinsame Eigenschaft der Cu^I- und Ag^I-Komplexe mit dem Phospholliganden **69** ist ein sehr kurzer intermetallischer Abstand. Ebenjener ist im Komplex **126** (Schema 15) ausschlaggebend für die Ausbildung eines interessanten neuen Koordinationsmodus des Mo₂P₂-Komplexes **10**.



Schema 15: Darstellung der Verbindungen, die sowohl Phosphanliganden als auch den Mo₂P₂-Komplex **10** enthalten.

Laut DFT-Rechnungen lässt sich diese Koordinationsform als σ -Koordination eines einsamen Elektronenpaares und π -Koordination der P–P-Bindung (3-Zentren-2e⁻-Bindung)

Zusammenfassung

beschreiben. Sie bleibt auch bei einer gewissen Vergrößerung des Cu···Cu-Abstands, der durch Verwendung von dppm anstatt **69** als Klammerligand erreicht werden kann, erhalten (**127**; Schema 15). Erstaunlicherweise lässt sich der neuartige Mo₂P₂-Koordinationsmodus zusätzlich durch eine Koordination des zweiten einsamen Elektronenpaares erweitern, wenn ein drittes vororientiertes Cu⁺-Kation angeboten wird. Diese Situation ist in den Verbindungen **129a,b** (Schema 15) mit dem dpmp-Liganden realisiert. Außerdem kann der dimetallische Kupferkomplex **126** mit seinen kinetisch labilen Acetonitrilliganden als Baustein für den Aufbau der supramolekularen Metallaparacyclophanverbindung **136** (Schema 15) genutzt werden. Dabei bleiben sowohl der kurze Cu···Cu-Abstand als auch der neue Koordinationsmodus von **10** erhalten.

7 Anhang

7.1 DOSY-NMR-Diffusionsmessungen

DOSY-NMR (*diffusion ordered spectroscopy*) bietet die Möglichkeit, schnell und nicht-invasiv Diffusionskoeffizienten in Lösung zu bestimmen. Der Diffusionskoeffizient D einer Verbindung ist abhängig von deren Größe und Gestalt sowie von der Temperatur T und der Viskosität η . Er kann durch eine abgewandelte Form der Stokes-Einstein-Gleichung^[157] beschrieben werden:

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{F c \pi \eta_T r_H} \quad (28)$$

Dabei sind k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, f der Reibungsfaktor, F der Formfaktor ($F = 1$ für sphärische Moleküle), c der Größenfaktor, η_T die mit Hilfe eines internen Standards korrigierte Viskosität der Probe und r_H der hydrodynamische Radius des Analyten. Unter der Annahme einer Kugelform oder ggf. mit Verwendung eines molekülspezifischen Formfaktors F kann das hydrodynamische Volumen V_H mit DOSY-NMR-Spektroskopie experimentell ermittelt werden. Durch einen Vergleich mit dem Kristallvolumen oder mit einem theoretisch berechneten Volumen lässt sich der Aggregationszustand der Verbindung in Lösung abschätzen.

Messprinzip in der DOSY-NMR-Spektroskopie ist eine ortsabhängige Dephasierung der Spins durch einen gepulsten Magnetfeldgradienten $g(z)$.^[158] Fände keine Diffusion statt würde diese Dephasierung durch einen zweiten Gradientenpuls des Pulsprogramms wieder aufgehoben. Durch Diffusion ändert sich jedoch der Ort der untersuchten Kernspins zwischen Anregungs- und Auslesepuls. Dies kann, vereinfacht formuliert, als Abnahme der Signalintensität in Abhängigkeit von der Gradientenstärke detektiert werden.^[158] Bei der praktischen Durchführung wird eine Reihe von 1D-Spektren gemessen, bei der die Gradientenstärke sukzessive erhöht wird, alle anderen Parameter wie Diffusionszeit und die Pulsdauer hingegen konstant gehalten werden. Die Auftragung der Signalintensität gegen die Gradientenstärke ergibt eine sigmoidale Kurve, aus deren Verlauf der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann. Auf diese Weise lässt sich der Intensitätsabfall

durch Relaxation von dem durch Diffusion hervorgerufenem Abfall trennen.^[158a] Durch spezielle Pulsprogramme, wie das für diese Arbeit verwendete nach Müller und Jerschow (MJ-DOSY),^[159] können zudem störende Effekte wie Wärmekonvektion und Eddy-Wirbelströme korrigiert werden.

Bei der Untersuchung der Verbindung **101** wurde zunächst das hydrodynamische Volumen des freien Komplexes $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**16**) bestimmt. Dazu wurde eine ^{31}P -MJ-DOSY-NMR-Messung durchgeführt, da sich im ^1H -NMR-Spektrum das einzige Signal der Verbindung (Cp-Ligand) mit dem des Lösungsmittels überlagert. Tabelle 74 fasst die Ergebnisse der Messung zusammen. Die Kristallstruktur von **16** enthält in ihrer Elementarzelle mit einem Volumen von 2048.1 \AA^3 acht Formeleinheiten **16**. Pro Komplex **16** ergibt sich damit ein Volumen von etwa 256 \AA^3 . Da für diese Abschätzung das Volumen des umgebenden Parallelepipseds verwendet wird, ist davon auszugehen, dass das wahre Volumen des Komplexes geringfügig kleiner ist. Das ermittelte hydrodynamische Volumen von 237 \AA^3 stimmt somit sehr gut mit dem Kristallvolumen überein.

Tabelle 74: Ergebnisse der ^{31}P -MJ-DOSY-Untersuchung von **16**.

T/K	$\eta_T/(\text{mPa}\cdot\text{s})$ ^[a]	$D_{\text{exp}}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$		$V_H/\text{\AA}^3$
		TMS	Analyt	
300	0.404	$2.83\cdot 10^{-9}$	$1.78\cdot 10^{-9}$	237

[a] Basierend auf internem Standard TMS.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Koordinationsverbindung **101** liegt das Signal des Cp-Liganden frei. Folglich konnte der Diffusionskoeffizient D in einer ^1H -MJ-DOSY-NMR-Messung ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 75 zusammengefasst. Bei Verwendung einer Kugelnäherung ergibt sich ein hydrodynamisches Volumen von 1088 \AA^3 . Dieses Volumen passt gut für ein Aggregat aus einem Cu-Kation, zwei Liganden **16** und einem $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion. Die Elementarzelle der Kristallstruktur von **101** enthält zwei Formeleinheiten der dimeren Koordinationsverbindung und besitzt ein Volumen von $4974.33(9) \text{ \AA}^3$. Pro monomerer Einheit mit zwei Liganden ergibt sich folglich ein Volumen von etwa 1244 \AA^3 . Aus oben genannten Gründen wird für das hydrodynamische Volumen ein etwas kleinerer Wert erwartet. Der Vergleich mit dem experimentell bestimmten hydrodynamischen Volumen zeigt deutlich, dass die Verbindung in Lösung als Monomer vorliegt.

Tabelle 75: Ergebnisse der ^1H -MJ-DOSY-Untersuchung von **101**.

T/K	$\eta_T/(\text{mPa}\cdot\text{s})^{[a]}$	$D_{exp}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$		$D_{corr}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})^{[b]}$ Analyt	$V_H/\text{\AA}^3^{[c]}$
		TMS	Analyt		
300	0.425	$2.69\cdot 10^{-9}$	$8.77\cdot 10^{-10}$	$9.22\cdot 10^{-10}$	1088

[a] Basierend auf internem Standard TMS; [b] temperatur- und viskositätskorrigiert, Referenz: Lösung aus **16** bei 300 K; [c] Kugelnäherung.

Ferner wurde für Verbindung **101** der Diffusionskoeffizient des Anions über eine ^{19}F -MJ-DOSY-NMR-Messung bestimmt. Damit sollte gezeigt werden, ob die Verbindung in Lösung als Kontaktionenpaar oder als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der gefundene Wert von $(10.28 \pm 0.6)\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ identisch mit dem über ^1H -MJ-DOSY-NMR ermittelten Wert von $(9.22 \pm 0.6)\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ für den kationischen Komplex. Daraus lässt sich folgern, dass in Lösung überwiegend ein Kontaktionenpaar vorliegt.

7.2 Dampfdruckosmometrie

Die Dampfdruckosmometrie ist eine Methode, die bei bekannter Konzentration die Bestimmung der effektiven Teilchenzahl i bzw. der mittleren molare Masse M/i einer Verbindung in Lösung erlaubt. Zwei Thermistoren befinden sich in einer thermostatisierten und mit Lösungsmitteldampf gesättigten Messkammer. Auf einem Thermistor wird mit einer Spritze ein Tropfen reinen Lösungsmittels aufgetragen, auf den anderen die Probelösung mit dem gelösten Analyten. Der Dampfdruck der Lösung mit dem Analyten ist niedriger als der des reinen Lösungsmittels. Daher kondensiert Lösungsmittel aus der Gasphase auf diesem Tropfen. Die frei werdende Kondensationswärme wird als Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermistoren von einer Messelektronik detektiert. Sie ist proportional zur molalen Konzentration der Probelösung:

$$MW(X) = i \cdot k \cdot \bar{m}(X) = i \cdot k \frac{n(X)}{m_{LM}} = i \cdot k \frac{m(X)}{M(X) \cdot m_{LM}} \quad (29)$$

Dabei ist $MW(X)$ der Messwert für eine Lösung der Substanz X, i die effektive Teilchenzahl, k der Proportionalitätsfaktor und $\bar{m}(X)$ die Molalität der Verbindung X. Nach Umformung kann die mittlere molare Masse wie folgt berechnet werden:

$$\tilde{M}(X) = \frac{M(X)}{i} = \frac{k \cdot m(X)}{MW(X) \cdot m_{LM}} = \frac{k \cdot \bar{c}(X)}{MW(x)} \quad (30)$$

Der Fehler der mittleren molaren Masse beträgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folglich:

$$\Delta \tilde{M}(X) = \left| \frac{\bar{c}(X)}{MW(X)} \right| \Delta k + \left| \frac{k}{MW(X)} \right| \Delta \bar{c}(X) + \left| -\frac{k \cdot \bar{c}(X)}{MW(X)^2} \right| \Delta MW(X) \quad (31)$$

Der erste Term kann für den Fall, dass Δk sehr klein ist, vernachlässigt werden. Der Fehler des Massenanteils des Analyten X in obiger Gleichung kann ebenfalls mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden zu:

$$\Delta \bar{c}(X) = \left| \frac{1}{m_{LM}} \right| \Delta m(X) + \left| -\frac{m(X)}{m_{LM}^2} \right| \Delta m_{LM} \quad (32)$$

Ferner gilt für eine Substanz X und eine Referenzsubstanz R mit bekannter molarer Masse bei idealem Verhalten:

$$\frac{MW(X)}{i \cdot \bar{m}(X)} = \frac{MW(R)}{\bar{m}(R)} = k \quad (33)$$

Um den Proportionalitätsfaktor k zu erhalten und gerätebedingte Störeinflüsse zu berücksichtigen, muss vor der eigentlichen Messung eine Kalibrierreihe mit einer geeigneten Referenzsubstanz durchgeführt werden. Für die vorliegende Arbeit wurden dazu Benzilösungen in CH_2Cl_2 verwendet. Alle Messungen wurden bei 27 °C durchgeführt. Die Resultate der Kalibriermessung sind in Tabelle 76 zusammengefasst, Abbildung 87 zeigt die zugehörige Kalibriergerade.

Anhang

Tabelle 76: Daten der Kalibriermessung für die Osmometrie mit Benzil.

$\bar{m}(R)/mol \cdot kg^{-1}$	$\Delta\bar{m}(R)/mol \cdot kg^{-1}$ ^[a]	$\langle MW(R) \rangle$	Standardabweichung. $\sigma(MW(R))$
0.00105	$1.4 \cdot 10^{-5}$	32	1
0.00500	$4 \cdot 10^{-5}$	138	6
0.00994	$4 \cdot 10^{-5}$	320	10
0.04971	$4 \cdot 10^{-5}$	1400	10
0.10062	$4 \cdot 10^{-5}$	2750	30

[a] Berechnet mit Fehlerfortpflanzungsgesetz; bei den Einwaagen wurde jeweils die letzte Ziffer der verwendeten Waagen als fehlerbehaftet mit ± 1 angenommen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung aller für die vorliegende Arbeit durchgeföhrten osmometrischen Untersuchungen. Alle Messungen wurden in CH_2Cl_2 bei $27^\circ C$ durchgeföhr. Für die Bestimmung der mittleren Messwerte $\langle MW(X) \rangle$ wurden jeweils fünf bis elf Einzelmessungen durchgeföhr. Alle Teile der Messapparatur wurden vor jeder Messung sorgfältig mit Argon gespült.

Tabelle 77: Ergebnisse der osmometrischen Untersuchungen.

X	$\bar{c}(X)/10^{-3}$	$\Delta\bar{c}(X)/10^{-3}$	$\langle MW(X) \rangle$	Standardabw. $\sigma(MW(X))$	$\tilde{M}(X)/g \cdot mol^{-1}$
24	7.0	0.7	570	20	340 ± 50
50	28.7	0.9	630	20	1250 ± 80
77	56	2	1130	20	1350 ± 80
89	12.8	0.8	700	20	500 ± 50
91	3.5	0.4	101	5	1000 ± 200
92	7.9	1.4	391	9	600 ± 100
96	45	2	740	10	1700 ± 100
98	14.3	0.3	125	8	3200 ± 300
104	6.0	0.3	140	6	1200 ± 100

[a] Bei den Einwaagen wurde jeweils die letzte Ziffer der verwendeten Waagen als fehlerbehaftet mit ± 1 angenommen.

Bei der praktischen Durchführung der Messungen wurden teils starke Schwankungen und Drifts der Messwerte beobachtet. Daher wurden Testmessungen an Verbindungen mit bekannter molarer Masse durchgeföhr (vgl. erste und zweite Zeile in Tabelle 77), um die Zuverlässigkeit der Methode zu überprüfen. Für $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (**24**) wurde ein guter

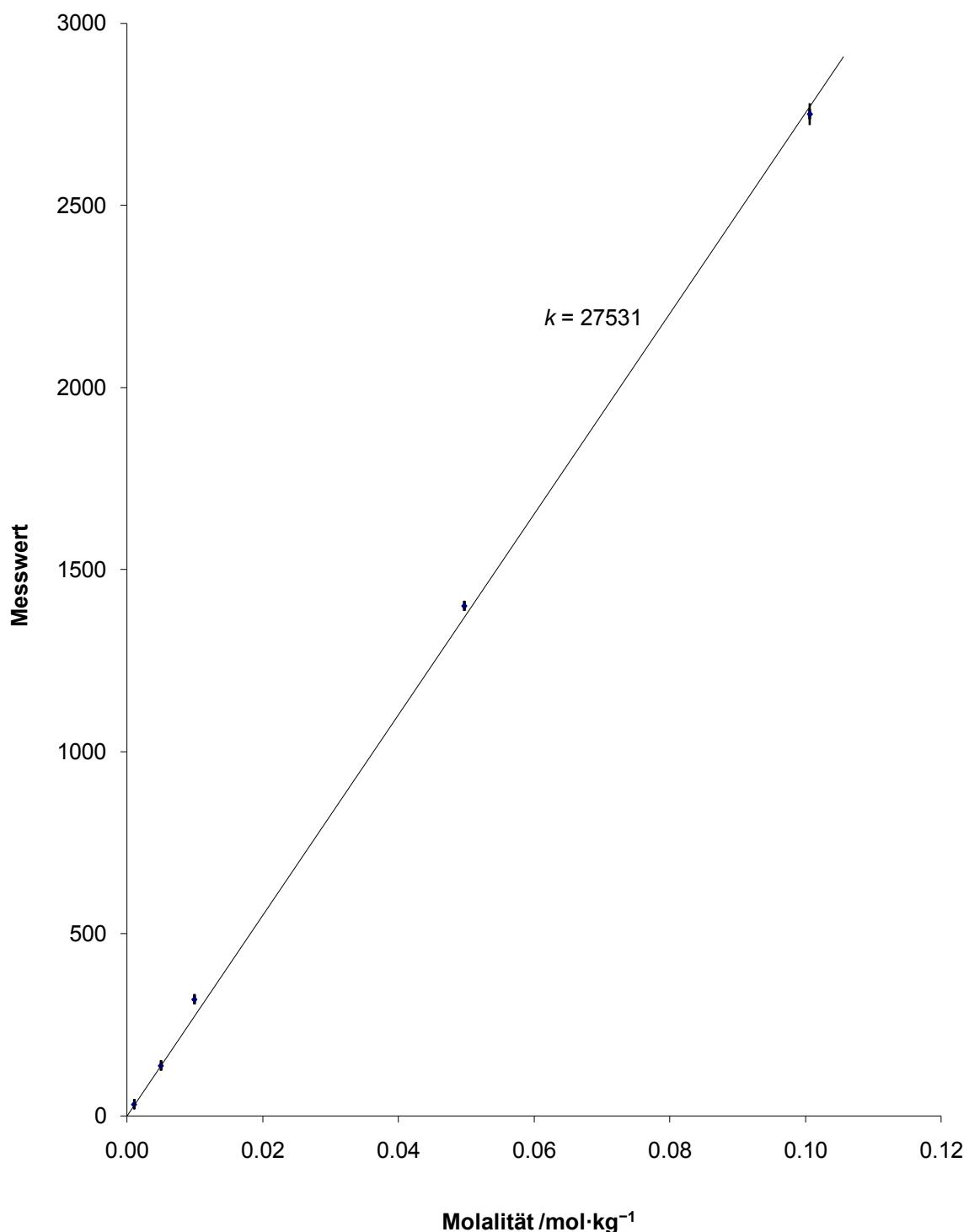


Abbildung 87: Kalibriergerade für die Dampfdruckosmometrie; Kalibriersubstanz: Benzil in CH_2Cl_2 , 27 °C.

Anhang

Wert von $(340 \pm 50) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden; der tatsächliche Wert beträgt $345.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit wurde gezeigt, dass die in Regensburg verwendete Messanordnung für schwach luftempfindliche und nicht dissoziierende Verbindungen geeignet ist. Vermutlich ist jedoch strake Fehlerkompensation vorhanden. Die Untersuchung der ionischen Verbindung $\text{Tl}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**50**) zeigte ferner, dass Salze mit dem schwach koordinierenden $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion in CH_2Cl_2 -Lösung als Ionenpaar vorliegen und osmometrisch wie ein effektives Teilchen wirken (Messwert $(1250 \pm 80) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; realer Wert $1171.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Problematisch bleiben in der Osmometrie Untersuchungen, bei denen das Lösungsmittel an Gleichgewichtsreaktionen mit dem Analyten beteiligt ist. Trotz der geringen Koordinationskraft von CH_2Cl_2 ist dies laut Ergebnissen aus DFT Rechnungen (siehe Kapitel 3) für die Erdmetallkomplexe der Fall. Es ist daher anzunehmen, dass die Ergebnisse dadurch verfälscht werden. Bei den Kupfer- und Silberverbindungen sollte dieser störende Effekt deutlich geringer ausfallen. Ein weiteres Problem ist, dass für die Gleichgewichte mit mehr als einer Dissoziationsstufe die Gleichungen für die Anteile der einzelnen Spezies prinzipiell nicht mehr lösbar sind. Interpretationen der Messwerte können also nur unter der Annahme einer einzigen Zerfallsreaktion erfolgen. Daher sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Schlussfolgerungen aus den dampfdruckosmometrischen Untersuchungen überwiegend qualitativen Charakter besitzen.

7.3 Ausgewählte 2D-NMR-Spektren

Die im Folgenden (Abbildungen 88, 90, 91 und 92) gezeigten 2D-NMR-Spektren der Gold-Phosphol-Verbindung **122a** sollen beispielhaft den Gang der Signalzuordnung für NMR-Spektren von Verbindungen mit dem 1-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol-Ligan- den **69** veranschaulichen. Abbildung 89 enthält eine Übersicht über die Indizierung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome von **69**, die in den folgenden Spektren und im expe- rimentellen Teil dieser Arbeit verwendet wird. Die mit * gekennzeichnet Signale in den ^1H -NMR-Spektren stammen von Lösungsmittelresten (*n*-Pantan, Aceton), vom NMR- Lösungsmittel (CHDCl_2 , CH_2Cl_2) und von Wasserspuren. Aufgenommen wurden die Spektren mit einem Bruker Avance 600 Kryo Spektrometer.

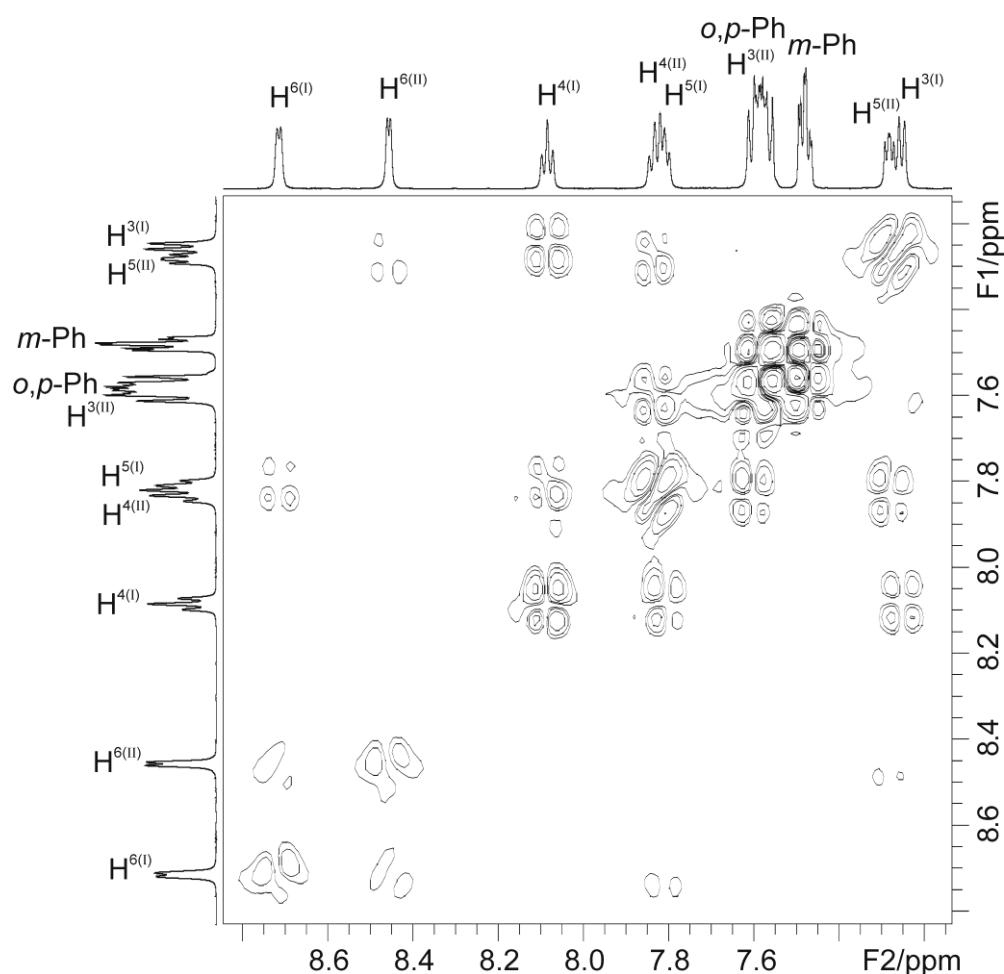


Abbildung 88: Ausschnitt 1 des ^1H -COSY-NMR-Spektrums von **122** in CD_2Cl_2 bei RT.

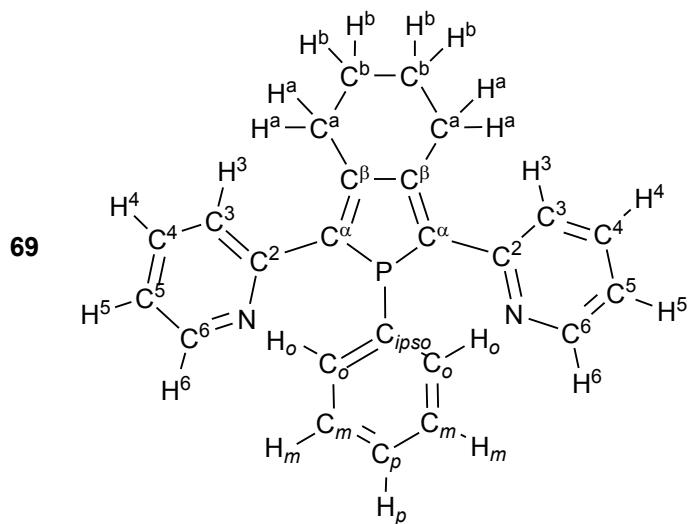


Abbildung 89: Indizierung der H- und C-Atome von **69** für die NMR-Spektroskopie.

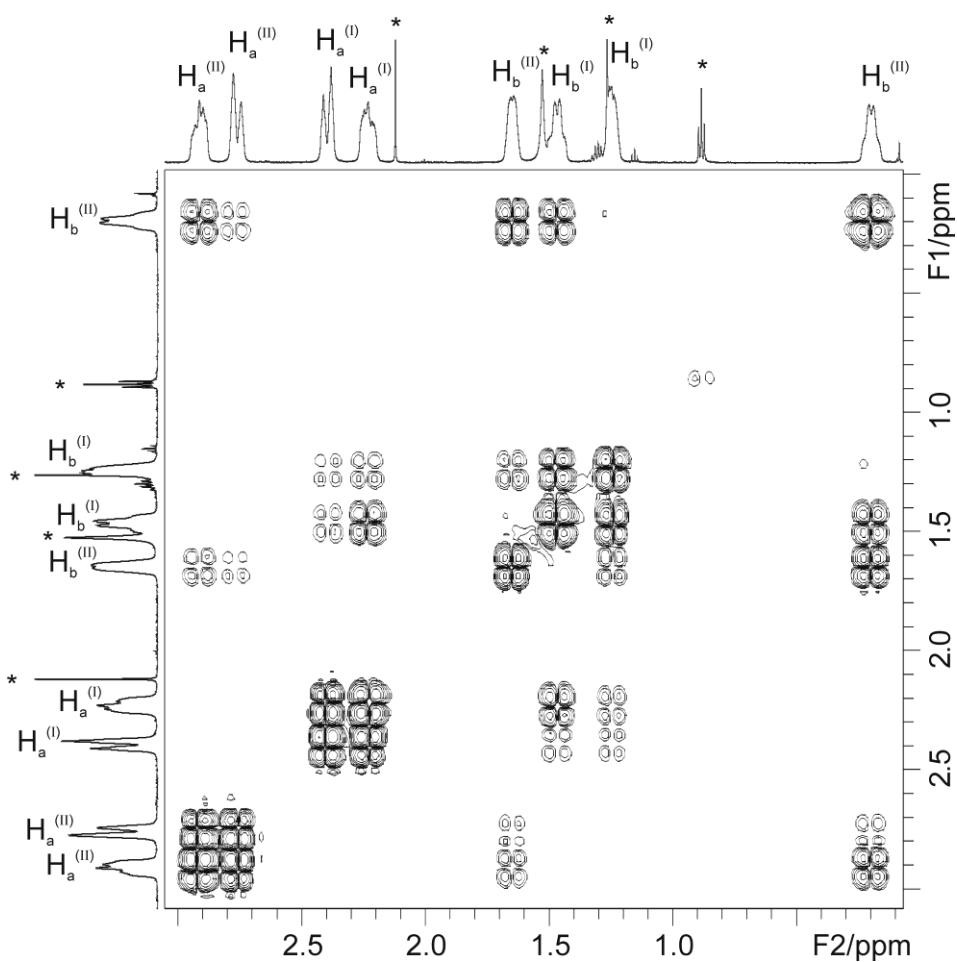


Abbildung 90: Ausschnitt 2 des ^1H -COSY-NMR-Spektrums von **122** in CD_2Cl_2 bei RT.

Anhang

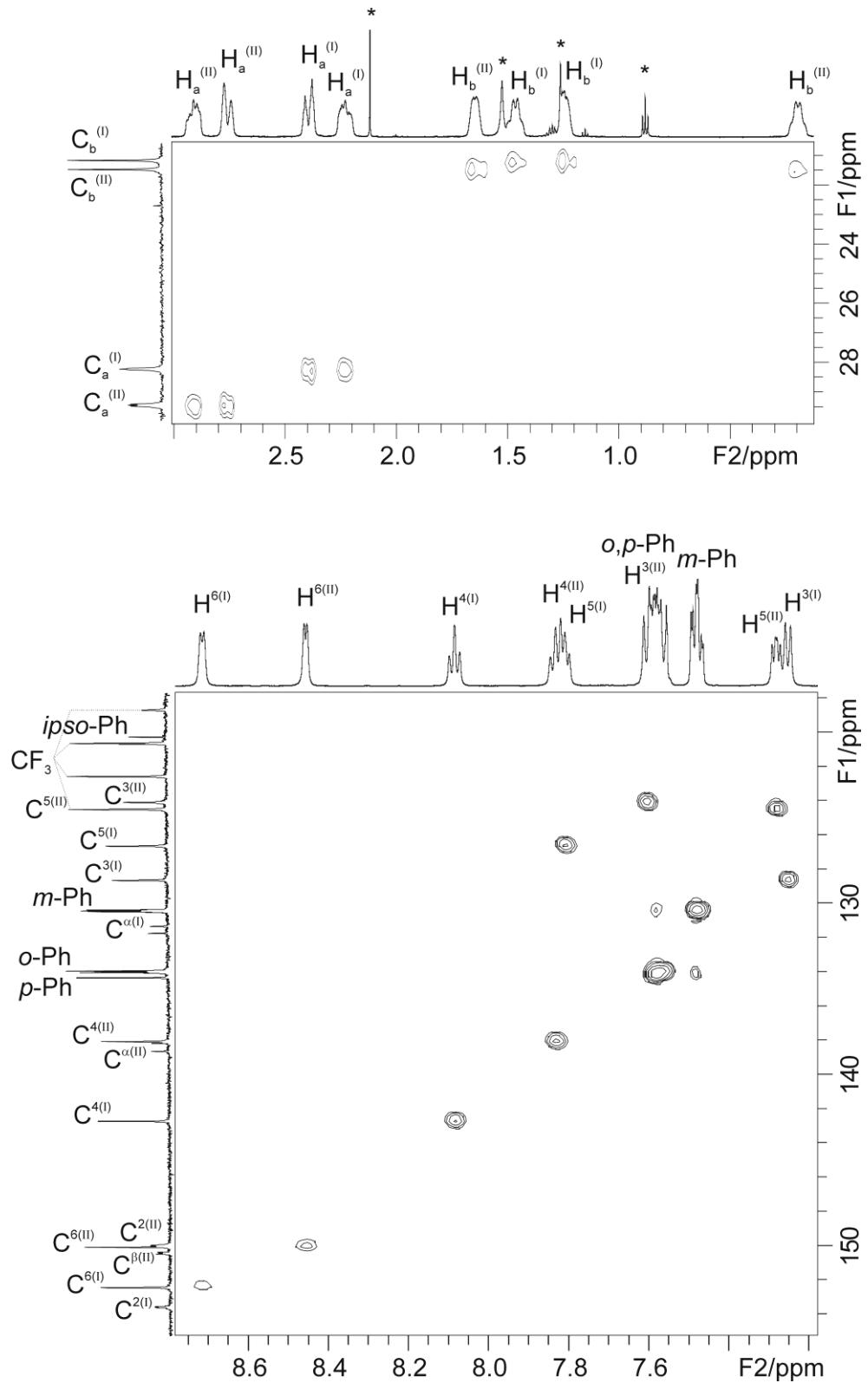


Abbildung 91: Ausschnitte des ^{13}C - ^1H -HSQC-NMR-Spektrums von **122** in CD_2Cl_2 bei RT.

Anhang

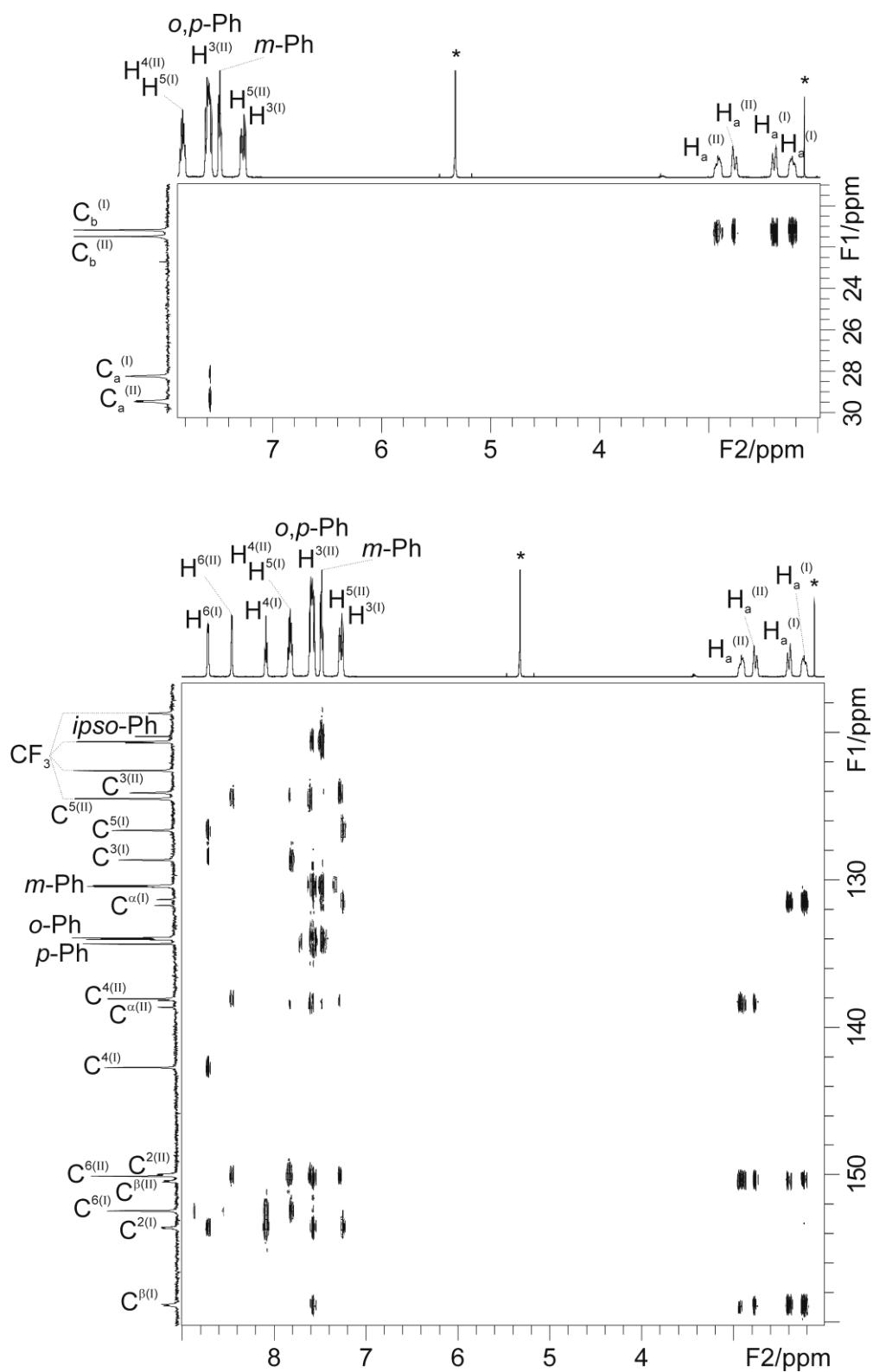


Abbildung 92: Ausschnitte des ^{13}C - ^1H -HMBC-NMR-Spektrums von **122** in CD_2Cl_2 bei RT.

7.4 Liste der verwendeten Abkürzungen

SI-Größen, -Einheiten und -Präfixe sind in folgender Aufstellung nicht gesondert genannt. Abkürzungen zur Indizierung in der Spektroskopie werden auch in Kombination verwendet; so bedeutet z. B. „td“ Triplet von Doublets.

Å	Ångström, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
[A] ⁻	Polyfluor- <i>tert</i> -butoxy-aluminat, [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ⁻
acac	Acetylacetonat, -CH ₃ (CO)CH(CO)CH ₃
a.u.	atomare Einheiten (<i>atomic units</i>)
bipy	4,4'-Bipyridin, C ₁₀ H ₈ N ₂
bipye	<i>trans</i> -1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen, C ₁₂ H ₁₀ N ₂
br (NMR)	breit
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C(CH ₃) ₃
COSY	Korrelationsspektroskopie (<i>correlation spectroscopy</i>)
Cp	Cyclopentadienyl, -C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl, -C ₅ Me ₅
Cp'	<i>tert</i> -Butyl-cyclopentadienyl, -C ₅ H ₄ (CMe ₃)
Cp"	1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, -C ₅ H ₃ (CMe ₃) ₂
Cp""	1,2,4-Tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, -C ₅ H ₂ (CMe ₃) ₃
Cp ^o	1,2-Methyl-4- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl, -C ₅ H ₂ Me ₂ (CMe ₃)
Cp ^{Et}	Tetramethyl-ethyl-cyclopentadienyl, -C ₅ Me ₄ Et
Cp ^R	beliebiger Cp-Rest, -C ₅ H _x R _y (x = 1 bis 5, y = 5-x)
CSI-MS	Kaltspray-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie
Ctr	Schwerpunkt einer Bindung oder eines Ringsystems (<i>centroid</i>)
Cy	Cyclohexyl, C ₆ H ₁₁
d	Dublett (NMR) bzw. als Einheit: Tag
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i>
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan, Ph ₂ P-CH ₂ -PPh ₂
dpmp	Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan, Ph ₂ P-CH ₂ -PhP-CH ₂ -PPh ₂
δ	chemische Verschiebung (NMR)
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie

Anhang

Et	Ethyl, -CH ₂ CH ₃
Et ₂ O	Diethylether
° C	Grad Celsius, 1 °C = 273.15 K
h	Stunde
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz, 1 Hz = 1 s ⁻¹
J	NMR-Kopplungskonstante
IR	Infrarot
IR-SEC	Infrarot-Spektroelektrochemie
L	Ligand bzw. als Einheit: Liter, 1 L = 10 ⁻³ m ³
LMO	lokalisierter Molekülorbital
M	Metall
MAS	Rotation im magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
Me	Methyl, -CH ₃
mbar	Millibar, 1 mbar = 100 Pa = 100 N·m ⁻²
min	Minute
MO	Molekülorbital
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
ν	Wellenzahl
[OTf] ⁻	Triflat, [CF ₃ SO ₃] ⁻
ω _½	Halbwertsbreite
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm	<i>parts per million</i> , 1 ppm = 10 ⁻⁶
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl, -CH(CH ₃) ₂
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
sh (IR)	Schulter
t (NMR)	Triplet
ϑ	Temperatur nach der Celsius-Skala

tape	1,6,7,12-Tetraazaperylen, C ₁₆ H ₈ N ₄
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
THT	Tetrahydrothiophen, C ₄ H ₈ S
vs (IR)	sehr stark
TMS	Tetramethylsilan, SiMe ₄
vw (IR)	sehr schwach
V _H	hydrodynamisches Volumen
w (IR)	schwach
WCA	schwach koordinierendes Anion (<i>weakly coordinating anion</i>)

7.5 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1** [RhClL₂(η^2 -P₄)]
 a L = PPh₃
 b L = P(*m*-CH₃C₆H₄)₃
 c L = P(*p*-CH₃C₆H₄)₃
 d L = AsPh₃
- 2** [(CpCo)₄P₄]
- 3** [Co₂(CO)₆(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 4** [Ni{N(C₂H₄PPh₂)₃}(η^1 -P₄)]
- 5** [K([18]-Krone-6)]₂[Ti(η^5 -P₅)₂]
- 6** [(η^2 -Mes*N=P=P)Nb{N(CH₂'Bu)Ar}₃]
- 7** [Mo{N(C₂H₄NSiMe₃)₃}P]
- 8** [W{N(C₂H₄NSiMe₃)₃}P]
- 9** [Cp₂Cr₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 10** [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 11** [Cp*₂Mo₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 12** [Cp₂W₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 13** [Cp*₂W₂(CO)₄(μ , η^2 : η^2 -P₂)]
- 14** [CpCr(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 15** [Cp*Cr(CO)₂(η^3 -P₃)]

- 16** [CpMo(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 17** [Cp*Mo(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 18** [Cp'Mo(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 19** [Cp"Mo(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 20** [Cp*W(CO)₂(η^3 -P₃)]
- 21** [Cp*V(CO)₂(η^4 -P₄)]
- 22** [Cp*Nb(CO)₂(η^4 -P₄)]
- 23** [Cp"Ta(CO)₂(η^4 -P₄)]
- 24** [Cp*Fe(η^5 -P₅)]
- 25** [Cp^{Et}Fe(η^5 -P₅)]
- 26** [Cp"Fe(η^5 -P₅)]
- 27** [Cp"Fe(η^5 -P₅)]
- 28** [Cp*Ru(η^5 -P₅)]
- 29** [Cp^{Et}Ru(η^5 -P₅)]
- 30** [Cp*Os(η^5 -P₅)]
- 31** [Cp^{Et}Os(η^5 -P₅)]
- 32** [Cu₂{Cp₂M₂(CO)₄(μ_4 , η^2 : η^2 : η^1 : η^1 -P₂)}₂X₂]_n
- a** M = Cr; X = Cl
- b** M = Cr; X = Br
- c** M = Cr; X = I
- d** M = Mo; X = Cl
- e** M = Mo; X = Br
- f** M = Mo; X = I
- 33** [M₂{Cp₂Mo₂(CO)₄)(μ_3 , η^2 : η^2 : η^2 -P₂)}₂{Cp₂Mo₂(CO)₄)(μ_4 , η^2 : η^2 : η^1 : η^1 -P₂)}₂]-[Y]₂
- a** M = Cu; [Y] = [PF₆]
b M = Ag; [Y] = [PF₆]
c M = Ag; [Y] = [SbF₆]
d M = Ag; [Y] = [BF₄]
e M = Ag; [Y] = [ClO₄]
f M = Ag; [Y] = [CF₃SO₃]

- g** M = Ag; [Y] = [Al{OC(CF₃)₃}₄]
- h** M = Au; [Y] = [PF₆]
- 34** [Ag{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)} {η²-(NO₂)}]₂
- 35** [Ag₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)}₃ {μ,η¹:η¹-(NO₃)}]_n[NO₃]_n
- 36** [AuCl{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₃,η²:η²:η¹-P₂)}]
- 37** [Cu₆Br₆{MeC(CH₂PPh₂)₃Co(μ₇,η³:η¹:η¹:η¹:η¹:η¹-P₃)}]₂
- 38** [(Cu₄Br₃)(CuBr){MeC(CH₂PPh₂)₃Ir(μ₄,η³:η²:η¹:η¹-P₃)}]₃[CuBr₂]
- 39** [Cu₂{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η¹:η¹-P₅)}₂Cl₂]_n
- 40** [CuX{Cp*Fe(μ₄,η⁵:η¹:η¹:η¹-P₅)}]_n
- a** X = Br
- b** X = I
- 41** [Cp*FeP₅]@[(CuX)₁₀(Cu₂X₃)₅{Cu(CH₃CN)₂}₅{Cp*Fe-(μ₆,η⁵:η¹:η¹:η¹:η¹-P₅)₁₂}]
- a** X = Cl
- b** X = Br
- 42** C₆₀@[(CuCl)₁₄{Cu₃(μ-Cl)₂(H₂O)₂Cl} {Cu(CH₃CN)Cl}₃{Cu₂(μ-Cl₂)-(CH₃CN)₂}₃{Cp*Fe(μ₆,η⁵:η¹:η¹:η¹:η¹-P₅)₆-{Cp*Fe(μ₆,η⁵:η¹:η¹:η¹-P₅)₆{Cp*Fe(μ₆,η⁵:η¹:η¹-P₅)}}]
- 43** C₂B₁₀H₁₂@[(CuCl)₂₀{Cp*Fe(μ₆,η⁵:η¹:η¹:η¹:η¹-P₅)₁₂}]
- 44** [(CuCl)₈{Cp"Ta(CO)₂(μ₅,η⁴:η¹:η¹:η¹:η¹-P₄)}]₆
- 45** Li[Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 46** K[Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 47** Cs[Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 48** [Cu(1,2-F₂C₆H₄)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 49** Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 50** Tl[Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 51** [Ga(1,2-F₂C₆H₄)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 52** [Ag(η²-S₈)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 53** [Cu(η³-S₁₂)(CH₂Cl₂)][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 54** [Cu(η²-P₄)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 55** [Ag(η²-P₄)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]

- 56** $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 57** $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 58** $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 59** $[\text{Ag}\{\text{CpM(CO)}_2(\mu_3, \eta^3:\eta^1:\eta^1\text{-P}_3)\}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- a** M = Cr
- b** M = Mo
- 60** $[\text{Ag}\{\text{CpM(CO)}_2(\mu_3, \eta^3:\eta^1:\eta^1\text{-P}_3)\}_3]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 61** $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Mo(CO)}_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^1\text{-P}_3)\}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 62** $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^2:\eta^1\text{-P}_5)\}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 63** $[\text{Tl}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\}(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1\text{-P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\}(\mu_3, \eta^2:\eta^2:\eta^1\text{-P}_2)\}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 64** $[\text{Tl}\{\text{CpCr(CO)}_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^1\text{-P}_3)\}_3]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 65** $[\text{Tl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^5:\eta^1\text{-P}_5)\}_3]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 66** $[\text{Pd}_3(\mu, \eta^1:\eta^1\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-PF}_3)(\mu_n\text{-X})]\text{X}$
- a** X = Cl (μ_2)
- b** X = I (μ_3)
- 67** $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PR}_3)\text{L}_2]$
- a** L = acac; R = Me
- b** L = acac; R = Et
- c** L = acac; R = 1 × Ph/2 × Me
- d** L = F₃CCO₂; R = Me
- e** L = H₃CCO₂; R = Me
- f** L = Cl; R = iPr
- g** L = Cl; R = Ph
- h** L = Br; R = Me
- i** L = I; R = Me
- 68** $[\text{PdM}(\mu, \eta^2:\eta^2\text{-C}_{18}\text{H}_{16}\text{RN}_2\text{P})_2][\text{Y}]$
- a** M = Pd; R = Ph; [Y] = [PF₆]
b M = Pd; R = Ph; [Y] = [SbF₆]
c M = Pd; R = Cy; [Y] = [BF₄]
d M = Pt; R = Ph; [Y] = [OTf]

- 69** C₂₄H₂₁N₂P (1-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol)
- 70** [Cu₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(CH₃CN)₄][PF₆]₂
- 71** [Cu₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)(CH₃CN)₂][PF₆]₂
- 72** [Cu₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂][PF₆]₂
- 73** [Cu₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-dppm)(CH₃CN)₂][PF₆]₂
- 74** [Tl₂{Cp*₂Mo₂(CO)₄}(μ₃,η²:η²-P₂)₂{Cp*₂Mo₂(CO)₄-(μ₄,η²:η²:η¹-P₂)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂
- 75** [Tl{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 76** [Cp*₂Mo₂(μ,η³:η³-P₃)(μ,η²:η²-PS)]
- 77** [Tl{Cp*₂Mo₂(μ₄,η³:η³:η¹:η¹-P₃)(μ,η²:η²-PS)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 78, 78'** In[Al{OC(CF₃)₃}₄], [In(1,2-F₂C₆H₄)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 79** [In(1,3,5-Me₃C₆H₃)₂][InBr₄]
- 80** [In{μ,η⁶:η⁶-(C₁₆H₁₆)}][InBr₄]
- 81** [(C₇H₈)₂In₂(C₅Me₅)][{B(C₆F₅)₃}₂OH]
- 82** [In(C₆D₆)][{(CH₃)₃Si}₃ClInI₃]
- 83** [Tl(C₆Me₆)₂][{B(C₆F₅)₃}₂NH₂]
- 84** [Tl(C₆Me₆)][{B(C₆F₅)₃}₂NH₂]
- 85** [In₄{Cp₂Mo₂(CO)₄}(μ₄,η²:η²:η¹:η¹-P₂)₆{Cp₂Mo₂(CO)₄-(μ₃,η²:η²:η¹-P₂)₂}][Al{OC(CF₃)₃}₄]₄
- 86** [In('Bu₂C₂P₃)]
- 87** [In('Bu₃C₃P₂)]
- 88** [InI₃('Pr₃P)]
- 89** [In{CpCr(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 90** [In{CpMo(CO)₂(μ₃,η³:η²:η¹-P₃)₃}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 91** [In{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)₃}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 92** [Ga{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)₃}][Al{OC(CF₃)₃}₄]_n
- 93** [{Cp₂Mo₂(CO)₄}₂(μ₄,η²:η²:η²-P₄)][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂
- 94** [Cp*Fe(μ,η⁵:η⁵-P₅)Mo(CO)₃]
- 95** [Ag{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)Mo(CO)₃}₂][BF₄]
- 96** [Ag{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)Mo(CO)₃}₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 97** [Cu{Cp*Fe(μ₃,η⁵:η⁵:η¹-P₅)Mo(CO)₃}₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]

- 98** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4-(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 99** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4-(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2][\text{BF}_4]_2$
- 100** $[\text{Cu}_2\{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2\{\text{CpCr}(\text{CO})_2(\mu, \eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_2]-[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 101** $[\text{Cu}_2\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^2-\text{P}_3)\}_2\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu, \eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_2]-[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 102** $[\text{Cu}\{\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu, \eta^3:\eta^2-\text{P}_3)\}_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 103** $[\text{Cu}\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu_3, \eta^3:\eta^2:\eta^1-\text{P}_3)\}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 104** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_4]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$
- 105** $[\text{Cu}_3\{\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\mu_4, \eta^3:\eta^3:\eta^1:\eta^1-\text{P}_3)(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{PS})\}_3(\eta^2-\text{C}_7\text{H}_8)_2]_{n-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{3n}$
- 106** $[\text{CuCl}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4, \eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}]_n$
- 107** $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]_2 @ [(\text{CuCl})_{10}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_6, \eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3-\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_4, \eta^5:\eta^1:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_3]_2$
- 108** $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (4,4'-Bipyridin, bipy)
- 109** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (*trans*-1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen, bipyne)
- 110** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{bipy})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 111** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{bipy})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 112** $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4$ (1,6,7,12-Tetraazaperylen, tape)
- 113** $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\}(\mu_4, \eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1-\text{P}_2)\}_2(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{tape})]_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 114** $[\text{Cu}_4\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^5:\eta^1:\eta^1-\text{P}_5)\}_2(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{CH}_3\text{CN})_4]_n[\text{BF}_4]_{4n}$
- 115** $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^2:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 116** $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})][\text{Y}]_2$
- a** $[\text{Y}] = [\text{PF}_6]$
- b** $[\text{Y}] = [\text{BF}_4]$
- 117** $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^x-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})_2][\text{PF}_6]_2$
- a** $x = 2$
- b** $x = 1$
- 118** $[\text{Ag}_2(\mu, \eta^2:\eta^2-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^2:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})(\mu, \eta^1:\eta^1-\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P})]-$

- [Al{OC(CF₃)₃}₄]₂
- 119** Ph₂P-CH₂-PPh₂ (Bis(diphenylphosphino)methan, dpmp)
- 120** [Ag₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)(μ,η¹:η¹-dpmm)][PF₆]₂
- 121** [(AuCl)(η¹-C₂₄H₂₁N₂P)]
- 122** [Au₂(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂][Y]₂
- a** [Y] = [Al{OC(CF₃)₃}₄]
- b** [Y] = [PF₆]
- 123** [Tl(η⁶-C₇H₈)(η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]
- 124** [Tl₂(μ,η⁶:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂
- 125** [Tl₂(μ,η²:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η²:η²-PF₆)(μ,η²:η¹-PF₆)]_n
- 126** [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η²:η¹-P₂)}(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)(CH₃CN)₂]-[BF₄]₂
- 127** [Cu₂{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η²:η¹-P₂)}(μ,η¹:η¹-dpmm)(CH₃CN)₃][BF₄]₂
- 128** Ph₂P-CH₂-PhP-CH₂-PPh₂ (Bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphan, dpmp)
- 129** [Cu₃{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₅,η²:η²:η²:η¹:η¹-P₂)}(μ₃,η¹:η¹:η¹-dpmp)(CH₃CN)_{5-x}-(BF₄)_x][BF₄]_{3-x}
- a** x = 0
- b** x = 1
- 130** C₁₂H₈N₂ (1,2-Di(pyridin-4-yl)ethin)
- 131** [Ag₄(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-bipy)₂][PF₆]₄
- 132** [Ag₄(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-bipy)₂][BF₄]₄
- 133** [Ag₄(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-C₂₄H₂₁N₂P)₂(μ,η¹:η¹-C₁₂H₈N₂)₂][PF₆]₄
- 134** [Cu₄(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂(CH₃CN)₄(μ,η¹:η¹-bipy)₂][BF₄]₄
- 135** C₁₆H₁₀N₂ (*trans*-1,2-Di(4-cyanophenyl)ethen)
- 136** [Cu₄{Cp₂Mo₂(CO)₄(μ₄,η²:η²:η²:η¹-P₂)}₂(μ,η²:η²-C₂₄H₂₁N₂P)₂-(μ,η¹:η¹-C₁₆H₁₀N₂)₂][BF₄]₄
- 137** [Cp^o₂Mo₂(CO)₄(μ,η²:η²-P₂)]
- 138** [Cp^{*}Cr(CO)₂]₂
- 139** [Cp^{*}Cr(CO)₃]₂
- 140** [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃]

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, *de Gruyter*, Berlin, New York **1995**.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178–1195; d) M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107–140; e) O. J. Scherer, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 374–381.
- [3] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082–2084; b) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.
- [4] I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700–711.
- [5] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175–2183.
- [6] A. Vizi-Orosz, G. Pálya, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C25–C26.
- [7] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 469.
- [8] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7012–7016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860–6864.
- [9] E. Urnēžius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von Reagé Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832–834.
- [10] a) P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1091–1096; b) P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4497–4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4425–4427; c) M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Costantini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3931–3937; d) M. Di Vaira, P. Frediani, S. S. Costantini, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Dalton Trans.* **2005**, 2234–2236.
- [11] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [12] S. Umbarkar, P. Sekar, M. Scheer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1135–1137.

- [13] a) N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048; b) M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2492–2496; c) N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2044–2046.
- [14] a) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888–894; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 247–250; c) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956.
- [15] a) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 224–227; b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [16] a) P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399–1401; b) H. Brunner, U. Clement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339–352; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 115–117.
- [17] J. E. Davis, M. C. Klunduk, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 715–719.
- [18] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 443–449.
- [19] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349–350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 363–364.
- [20] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 1761–1763.
- [21] M. Scheer, G. Friedrich, K. Schuster, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 641–643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 593–594.
- [22] M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185–196.
- [23] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 1355–1357.

- [24] O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827–835.
- [25] a) V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin, O. J. Scherer, E. Hey-Hawkins, *Mendeleev Commun.* **2002**, *12*, 1–2; b) M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 280–281; c) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 59.
- [26] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938.
- [27] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112.
- [28] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–73.
- [29] a) N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9524–9535; b) N. A. Piro, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7387–7393; c) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279.
- [30] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372–4386.
- [31] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhang, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2775–2782; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169; c) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786.
- [32] M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295.
- [33] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Chem. Commun.* **1982**, 229–230.
- [34] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 555–559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 554–555.
- [35] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.

- [36] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740.
- [37] a) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. A. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [38] M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387.
- [39] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. P. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049.
- [40] B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475.
- [41] a) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421; b) K. Richter, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 187–196.
- [42] a) C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, A. Schulz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1729–1733; b) M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610–1611; u. a.
- [43] Übersichtsartikel: a) N. Trapp, I. Krossing, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, *57*, 632–634; b) I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721–2744; c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [44] a) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502; b) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503–510 (und Literaturstellen darin).
- [45] Y. Li, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2465–2467.
- [46] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90.
- [47] G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663–6677.

- [48] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1821–1830.
- [49] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3297–3301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3228–3231.
- [50] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386–3401.
- [51] G. Santiso-Quiñones, R. Brückner, C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1153–1157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1133–1137.
- [52] G. Santiso-Quiñones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046–5048.
- [53] H.-C. Tai, I. Krossing, M. Seth, D. V. Deubel, *Organometallics* **2004**, *23*, 2343–2349.
- [54] a) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700–711; b) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604.
- [55] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rüegger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505–9520.
- [56] A. Reisinger, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8445–8449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8295–8298.
- [57] a) M. Gonsior, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2005**, 1203–1213; b) I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500–512, c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544–4547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406–4409.
- [58] a) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685–4693; b) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776–3778.
- [59] a) M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1787–1793; b) I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.

- [60] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966–1976.
- [61] L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Petersykina, A. V. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1578–1587.
- [62] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693.
- [63] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2008**, *27*, 2361–2395; b) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344–4362; c) J. A. J. Pardoe, A. J. Downs, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2–45; d) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682–3703; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532–3552; e) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*–*207*, 285–319.
- [64] a) G. Linti, M. Bühler, K. Y. Monakhov, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2009**, 8071–8078; b) G. Linti, A. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1312–1320; c) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8772–8775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8618–8621; d) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, *311*, 1904–1907; e) M. Bühler, G. Linti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2453–2460; f) B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 383–385; g) N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikwar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–841; h) N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745–2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563–2565.
- [65] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempfer, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; b) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [66] a) M. Halbherr, T. Bollermann, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1922–1925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1878–1881; b) T. Cadenbach,

- C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yusenko, M. Cokoja, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3872–3876; c) T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10789–10796; d) B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207–5210.
- [67] a) N. D. Coombs, W. Clegg, A. L. Thompson, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5449–5451; b) N. D. Coombs, D. Vidovic, J. K. Day, A. L. Thompson, D. D. Le Pevelen, A. Stasch, W. Clegg, L. Russo, L. Male, M. B. Hursthouse, D. J. Willock, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16111–16124.
- [68] a) C. Jones, A. Stasch, G. J. Moxey, P. C. Junk, G. B. Deacon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3593–3599; b) C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, 4395–4408; c) R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857–1869; d) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818–1819.
- [69] a) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; b) S. Welsch, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2007**.
- [70] a) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3937–3942; b) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8592–8593.
- [71] a) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 728–736; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Commun.* **2003**, 1136–1137; c) T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398–2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2301–2303; d) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069–4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909–3011.
- [72] a) F. Leca, C. Lescop, E. Rodriguez-Sanz, K. Costuas, J.-F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4436–4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4362–4365; b) F. Leca, M. Sauthier, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Eur. J.*

- 2003**, *9*, 3785–3795; c) M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 234–237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228–231.
- [73] a) H. Werner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 956–972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 938–954; b) P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2493–2499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2427–2433 (und Literaturstellen darin).
- [74] C. Hay, D. Le Vilain, , V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Commun.* **1999**, 345–346.
- [75] a) J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865–6876; b) B. Nohra, E. Rodriguez-Sanz, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3391–3403.
- [76] a) Y. Yao, W. Shen, B. Nohra, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7143–7163; b) B. Nohra, S. Graule, C. Lescop, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3520–3521.
- [77] a) M. Fujita, M. Tominaga, A. Aoai, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378; b) R. S. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983; c) G. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; d) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759–771; e) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*–*217*, 313–332; f) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [78] J. F. Hinton, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 659–669.
- [79] I. R. Shapiro, D. M. Jenkins, J. C. Thomas, M. W. Day, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2001**, 2152–2153.
- [80] L. J. Gregoriades, G. Balázs, E. Brunner, C. Gröger, J. Wachter, M. Zabel, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 5966–5970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5966–5970.
- [81] M. Pronold, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
- [82] a) B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1551–1555; b) B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1707–1711; c) B. F. T. Cooper, C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2843–2848; d) C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *Angew. Chem.*

- 2005**, *117*, 7619–7622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7453–7456; e) C. L. B. Macdonald, A. M. Corrente, C. G. Andrews, A. Taylor, B. D. Ellis, *Chem. Commun.* **2004**, 250–251.
- [83] B. Buchin, C. Gemel, T. Cadenbach, I. Fernández, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5331–5334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5207–5210.
- [84] J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, J. D. Gorden, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *666*, 3–5.
- [85] A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2839–2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2773–2777.
- [86] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 367–368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 386–388.
- [87] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 265–270.
- [88] a) A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2004**, 2369–2375; b) A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176.
- [89] T. Viefhaus, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 333–334.
- [90] a) Y. Sarazin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 881–894; b) Y. Sarazin, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 1811–1815.
- [91] a) G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, M. D. Francis, J. C. Green, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, J. L. Suter, D. M. Vickers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1715–1721; b) C. Callaghan, G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Organometallics* **1999**, *18*, 793–795.
- [92] S. M. Godfrey, K. J. Kelly, P. Kramkowski, C. A. McAuliffe, R. P. Pritchard, *Chem. Commun.* **1997**, 1001–1002.
- [93] a) W. Uhl, A. Jantschak, W. Saak, M. Kaupp, R. Wartchow, *Organometallics* **1998**, *17*, 5009–5017; b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet.*

- Chem.* **1995**, *493*, C1–C5; c) R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25–28;
- [94] P. J. Brothers, K. Hübler, U. Hübler, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528–2530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2355–2357.
- [95] a) O. T. Beachley Jr., R. Blom, M. R. Churchill, K. Faegri Jr., J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *Organometallics* **1989**, *8*, 346–356; b) O. T. Beachley Jr., J. C. Pazik, T. E. Glassman, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, R. Blom, *Organometallics* **1988**, *7*, 1051–1059; c) O. T. Beachley Jr., M. R. Churchill, J. C. Fettinger, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666–4668.
- [96] C. G. Andrews, C. L. B. Macdonald, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5090–5097.
- [97] F. Chen, G. Ma, G. M. Bernard, R. G. Cavell, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. E. Wasyliesen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5479–5493.
- [98] R. C. Paul, J. K. Puri, K. C. Malhotra, *Chem. Commun.* **1971**, 1031.
- [99] Ausgewählter Übersichtsartikel: C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28–36.
- [100] R. F. Winter, W. E. Geiger, *Organometallics* **1999**, *18*, 1827–1833.
- [101] B. Rink, O. J. Scherer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1011–1016.
- [102] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295–4298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4189–4192.
- [103] T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2088–2097.
- [104] a) S. Hiraoka, M. Kiyokawa, S. Hashida, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 142–147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 138–143; b) O. Oms, T. Jarrosson, L. H. Tong, A. Vaccaro, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5012–5022; c) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6638–6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6488–6491.

- [105] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; b) J. K. Klosterman, Y. Yamauchi, M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1714–1725; c) B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554–1563.
- [106] a) S. Sato, O. Morohara, D. Fujita, Y. Yamauchi, K. Kato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3670–3671; b) K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2544–2545; c) Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 960–966; d) M. Ikemi, T. Kikuchi, S. Matsumura, K. Shiba, S. Sato, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 68–71; e) K. Ghosh, J. Hu, H. S. White, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6695–6697; f) S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6064–6065; g) K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638–1640; h) K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5864–5866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5780–5782; i) S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Science* **2006**, *313*, 1273–1276; j) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739–5743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621–5625.
- [107] Ausgewählter Übersichtsartikel: M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053.
- [108] a) S. Hiraoka, K. Harano, T. Nakamura, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7140–7143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7006–7009; b) S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14368–14369; c) L. S. Kaanumalle, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14366–14367.
- [109] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) J. Rebek Jr., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1660–1668; b) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841.
- [110] a) H. Dube, D. Ajami, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3260–3263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3192–3195; b) H. Dube, M. R. Ams, J. Rebek Jr., *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9984–9985; c) D. Ajami, J. Rebek Jr., *Nature Chem.* **2009**, *1*, 87–90; d) D. Ajami, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6148–6150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6059–6061; e) P. Jin, S. J. Dalgarno, C. Barnes, S. J. Teat, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17262–17263; f) D. Ajami, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9443–9446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9283–9286; g) N. P. Power, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8755 –8758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8601–8604; h) S. J. Dalgarno, S. A. Tucker, D. B. Bassil, J. L. Atwood, *Science* **2005**, *309*, 2037–2039; i) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, *389*, 469–472.
- [111] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; b) A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193–218.
- [112] A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, J. M. Pigga, M. L. K. Langston, T. Liu, R. Prozorov, M. Luban, C. Schröder, W. H. Casey, A. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 524–529; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 514 –519; b) C. Schäffer, H. Bögge, A. Merca, I. A. Weinstock, D. Rehder, E. T. K. Haupt, A. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8195–8200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8051–8056; c) A. Ziv, A. Grego, S. Kopilevich, L. Zeiri, P. Miro, C. Bo, A. Müller, I. A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6380–6382.
- [113] a) Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2848–2849; b) J. M. Breen, W. Schmitt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7010–7014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6904–6908.
- [114] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169–4179; b) S. A. Barnett, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 145–168; c) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Upadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644–3662; d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121.
- [115] K. Zanger, I. M. Armitage, *Metal-Based Drugs* **1999**, Vol. 6, 239–245.

- [116] M. Deponte, S. Uriq, L. D. Arscott, K. Fritz-Wolf, R. Réau, C. Henrold-Mende, S. Koncaveric, M. Meyer, E. Davioud-Charvet, B. P. Ballou, C. H. Williams, K. Becker, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 20628–20637.
- [117] Für eine Übersicht über Tl^I-Aren-Komplexe siehe Literatur [63a]!
- [118] Ausgewählte Beispiele: a) A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907–7911, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729–7733; b) N. Oberbeckmann-Winter, P. Braunstein, R. Welter, *Organometallics* **2004**, *23*, 6311–6318; c) M. C. Comstock, T. Prussak-Wieckowska, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *Organometallics* **1997**, *16*, 4033–4040.
- [119] a) K. I. Nättinen, P. E. N. de Bairo, P. J. Seppala, K. T. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2819–2825; b) B.-K. Koo, L. Bewley, V. Golub, R. S. Rarig, E. Burkholder, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 167–176; c) J. Liu, H.-K. Liu, X.-L. Feng, H.-X. Zhang, Z.-Y. Zhou, A. S. C. Chan, B.-S. Kang, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 674–677; d) H.-K. Liu, J. Hu, T.-W. Wang, X.-L. Yu, J. Liu, B. Kang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3534–3540; e) A. Knoepfler-Mühlecker, B. Scheffter, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2525–2528; f) D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3495–3497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295–3297; g) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1736–1737.
- [120] C. Li, R. Pattacini, R. Graff, P. Braunstein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6962–6965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6856–6859.
- [121] H. V. Ly, M. Parvez, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 345–351.
- [122] a) T. J. Jaeger, M. C. Baird, *Organometallics* **1988**, *7*, 2074–2076; b) R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King Jr., *J. Organomet. Chem.* **1979**, 53–63.
- [123] *1D WIN-NMR 6.2.0.0* (30.06.2000), Bruker Daltonik GmbH.
- [124] *TopSpin 2.0* (21.3.2007), Bruker BioSpin.
- [125] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.

- [126] *Molecular Weight Calculator 6.45* (06.07.2007), M. Monroe, erhältlich unter <http://ncrr.pln.gov/software/>.
- [127] *TURBOMOLE 6.0 (2009)*; eine Entwicklung der *Universität Karlsruhe* und des *Forschungszentrums Karlsruhe*, 1989–2007, seit 2007 *TURBOMOLE GmbH*; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>): a) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [128] a) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [129] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; *erratum*: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [130] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [131] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [132] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [133] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [134] a) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569; b) B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 22–28; c) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [135] a) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518; b) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [136] a) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538; b) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [137] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805.
- [138] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.

- [139] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [140] a) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775; b) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [141] R. Bader, R, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- [142] M. Kohout, *DGrid 4.5*, Radebeul, **2009**.
- [143] a) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; b) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161.
- [144] S. F. Boys, F. Bernardi, *Molec. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [145] *CrysAlisPro 1.171.34.9* (08.12.2009 CrysAlis171.NET) oder früher, Oxford Diffraction Ltd.
- [146] Area-Detector Integration Software; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, **1995**.
- [147] Z. Otwinowski, W. Minor, *Meth. Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.
- [148] *SHELX97*, Programm zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen (*Universität Göttingen*, **1997**): G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [149] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115–119.
- [150] *Superflip*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen durch *charge flipping* in beliebigen Dimensionen: L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [151] *Jana2006*: V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Institut für Physik, *Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik*, Prag, **2006**.
- [152] *SCHAKAL 99* (frei verfügbar unter <http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/Mitarbeiter/Keller/schakal.html>): E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 56–60.
- [153] *SQUEEZE*: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194–201.
- [154] *PLATON*: A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.
- [155] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 887–897.

Literaturverzeichnis

- [156] *LePage* Version 30.10.1990: a) Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.* **1982**, *15*, 255–259; b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **1988**, *21*, 578–579.
- [157] A. Macchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
- [158] a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554; b) C. S. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **1999**, *34*, 203–256; c) T. Brand, E. J. Cabrita, S. Berger, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **2005**, *46*, 159–196.
- [159] A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372–375.

9 **Dank**

Mein Dank gilt:

- Prof. Dr. Manfred Scheer, meinem Doktorvater im besten Sinne des Wortes
- Prof. Dr. Régis Réau, der mir stets angenehme und motivierende Forschungsaufenthalte bei seiner Gruppe in Rennes ermöglichte
- Dr. Marek Sierka, Dr. Gábor Balázs und Dr. Laurence J. Gregoriades für die DFT-Rechnungen
- Dr. Manfred Zabel, Dr. Eugenia Peresypkina, Dr. Alexander Virovets, Dr. Christophe Lescop, Dr. Michal Dušek und Michael Bodensteiner für ihre Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse
- Annette Schramm, Georgine Stühler, Fritz Kastner und Dr. Thomas Burgemeister für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Dr. Christian Gröger für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren
- Dipl. Chem. Matthias Fleischmann und Prof. Dr. Ruth Gschwind für die Durchführung der DOSY-NMR-Untersuchungen
- Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner für die Aufnahme der ESI-Massenspektren
- Dr. Marco Neumaier und Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel für die Aufnahme der CSI-Massenspektren
- dem Trio aus dem mikroanalytischen Labor (Krutina, Baumann, Schüller) für ihre Geduld bei den fluorreichen Elementaranalysen
- Dr. Roland Neueder und Prof. Dr. Werner Kunz für das Überlassen des Dampfdruckosmometers und die Hilfe bei der Auswertung
- Dipl. Chem. Florian Pevny und Prof. Dr. Rainer Winter für die Hilfe bei den elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messungen
- Dipl. Chem. Thomas Brietzke, Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt und Dr. Michael Pronold für die Bereitstellung verschiedener Edukte und Manfred Muschiol, der verlässlichen Quelle für Edukte zu Edukten und sonstigen Kleinkram

Dank

- meinen Praktikanten für ihre tatkräftige präparative Unterstützung, insbesondere: Martin Fleischmann, Maria Eckhardt, Sebastian Maderlehner, Thomas Merz, Vo Loi und Stefan Troppmann
- Dr. Gustavo Santiso-Quiñones und Prof. Dr. Ingo Krossing für wertvolle Informationen rund um die Synthese von Salzen mit dem $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Anion
- den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten sowie der Glasbläserei
- meinen fleißigen Korrekturlesern Gábor und Regina
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die schöne Zeit am AK-Scheer (in Labor-/Büroreihenfolge): Christoph „SMMü“ Schwarzmaier, Christian „Küken“ Graßl, Sebastian „Kathl“ Heinl, Fabi Dielmann, Andreas „Biegi“ Biegerl, Petra Lugauer, Hannes ex-„Rasta“ Krauss, Bastian „Wascht“ Hiltl, Claudia Heindl, Andrea Schindler, Sabine Scheuermayer, Christina „Thomsi“ Thoms, Walter Meier, Patrick Schwarz, Michl Pronold, Susanne Bauer, Conny Dreher, Miriam Eberl, Maria Eckhardt, „Lizzy“ Ederer, Christian Eisenhut, Karin Kilgert, Stefan „Oime“ Almstätter, Markus „Stubi“ Stubenhofer, Michi Seidl, Christian „Kunzi“ Kunz, Ariane „Ari“ Adolf, Andi „Wurzel“ Stauber, Bianca Attenberger, Michael „Bodi“ Bodenstein, Sergey Konchenko, Mikhail Butovskiy, Elena Tarasova, Laurence Gregoriades, Gábor Balázs, Joachim Wachter, Richard Layfield, Manfred Muschiol, Naziha Muschiol, Thomas „Schotti“ Schottenhammer
- der Gruppe von Prof. Réau, insbesondere Dr. Christophe Lescop, für die unvergesslichen Gastaufenthalte in Frankreich
- meiner Familie für die Unterstützung durch dick und dünn.

Ferner bedanke ich mich bei:

- dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) e. V. für die unbürokratische Unterstützung durch ein Promotionsstipendium
- dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Reisekostenübernahme im Rahmen eines gemeinsamen PROCOPE-Projektes
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der COST action CM 0802 PhoSciNet für finanzielle Unterstützung.