

**Molybdän-
und Wolfram-Komplexe
mit dem 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat-Liganden:
Anwendungen in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Kerstin Most
aus Kassel

Göttingen 2003

D7

Referentin: Priv.-Doz. Dr. N. C. Mösch-Zanetti

Korreferent: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 22.01.2004

*Phantasie ist wichtiger als Wissen,
denn Wissen ist begrenzt.*

Albert Einstein

Für meinen Mann
und meine Familie

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2001 bis Dezember 2003 unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. N. C. Mösch-Zanetti am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Frau Priv.-Doz. Dr. N. C. Mösch-Zanetti

danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, ihre unermüdliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, für aufmerksames Korrekturlesen und viele konstruktive Vorschläge, sowie für ihre Freundschaft.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky

danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der Chemikalien, sowie für die interessanten Ablenkungen als Beisitzerin in verschiedenen Prüfungen.

Den Damen und Herren des analytischen Labors, der Spektroskopie- und Serviceabteilungen, insbesondere den Herren W. Zolke, R. Schöne, T. Schuchhardt und Frau A. Rehbein, sowie allen weiteren Institutsangehörigen danke ich für die Unterstützung bei dieser Arbeit. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich E. Alexandropoulos, Dr. F. Dall'Antonia, sowie dem Arbeitskreis von Prof. Magull, insbesondere D. Vidović. Frau Dr. A. C. Stückl danke ich herzlich für die Durchführung und Hilfe bei der Auswertung der DFT-Berechnungen. Herrn J. Schimkowiak und Herrn M. Schlote danke ich für die Bereitstellung des Materials und der Chemikalien.

Allen Mitarbeitern/innen des Arbeitskreises von Prof. Roesky danke ich für das gute Arbeitsklima und die gezeigte Hilfsbereitschaft. Dr. A. Stasch danke ich für aufmerksames Korrekturlesen.

Insbesondere möchte ich mich bei Prof. Magull, sowie bei seinen (Ex-)Mitarbeitern/innen Denis Vidović, Kerstin Meyer, Angela Solfert, Dr. Thomas Labahn und Andreas Vielmäder für die Aufnahme in ihre allmorgentliche Kaffeekunde, sowie für ihre besondere Freundschaft, Hilfe und Support bedanken.

Mein größter Dank allerdings gebührt meinem Ehemann Lars, meinen Eltern Regina und Manfred Most, sowie meinen beiden Schwestern Katrin und Korinna Most, deren Unterstützung über eine finanzielle Hilfe sehr weit hinausreichte. Danke, für's Korrekturlesen, Mutti!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	VI
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	13
3. Ergebnisse und Diskussionen	14
3.1. Molybdän(IV)-Pyrazolat-Komplexe.....	14
3.1.1. Synthese von $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_3(\text{NMe}_2)$ (1) und $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{PzH})(\text{Me}_2\text{Pz})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NHMe})$ (2)	14
3.1.2. Diskussion der Kristallstruktur von 1 und 2	16
3.1.3. Diskussion der C-H-Aktivierung in Komplex 2	21
3.1.4. Synthese von $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_4$ (3).....	22
3.1.5. Diskussion der Kristallstruktur von 3	23
3.1.6. Schlussfolgerung.....	26
3.2. Molybdän(VI)-Pyrazolat-Komplexe.....	28
3.2.1. Synthese von $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (4), $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (5) und $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-BrPz})_2$ (6).....	28
3.2.2. Diskussion der Kristallstruktur von 4	31
3.2.3. Diskussion der Kristallstruktur von 6	32
3.2.4. Synthese von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\mu\text{-O})\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz}) \cdot 2 \text{ THF}$ (7)	35
3.2.5. Diskussion der Kristallstruktur von 7	36

3.2.6.	Reproduktionsversuche der Verbindung 7	39
3.2.7.	Diskussion der Kristallstruktur von 8 und 9	40
3.2.8.	Synthese und Kristallstruktur von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-O})_2\text{MoOCl}_2][(\text{HNEt}_3)]_2$ (10)....	45
3.2.9.	Substitutionsreaktionen der Verbindung 4	48
3.2.9.1.	Umsetzung von 4 mit MeLi: Darstellung von $\text{MoOMe}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (11)	49
3.2.9.2.	Umsetzung von 4 mit $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$	51
3.3.	Wolfram(VI)-Pyrazolat-Komplexe	52
3.3.1.	Darstellung von $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (12)	53
3.3.2.	Umsetzung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit einem Äquivalent $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$	54
3.4.	Sauerstoff-Transfer-Reaktionen.....	56
3.4.1.	Stöchiometrische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen.....	56
3.4.2.	Katalytische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$	60
3.4.3.	Synthesen von reduzierten Molybdän(IV)-Oxo-Spezies.....	67
3.4.4.	Diskussion der Kristallstrukturen von 14 und 15	68
3.4.5.	Elektronische Struktur der Mo(IV)-Oxo-Komplexe	70
3.4.5.1.	Modellierung der Pyrazolat-Koordination	71
3.4.5.2.	Die Rechenmethode	74
3.4.5.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	74
3.5.	Komplexe mit dem O,N,S-Liganden 4-[2-(Methylthio)anilino]-.....	
	3-penten-2-on (NacSach)	84
3.5.1.	Synthese von NacSach (16).....	85

3.5.2.	Diskussion der Kristallstruktur von 16	86
3.5.3.	Synthese von NacSacLi (17).....	88
3.5.4.	Synthese von MoO ₂ (NacSac) ₂ (18).....	88
3.5.5.	Synthese von Ti(NMe ₂) ₂ (NacSac) ₂ (19)	92
3.5.6.	Diskussion der Kristallstruktur von 19	93
4.	Zusammenfassung und Ausblick	97
5.	Experimenteller Teil.....	112
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden.....	112
5.1.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	112
5.1.2.	Messmethoden.....	112
5.2.	Ausgangsverbindungen	114
5.3.	Darstellung der Molybdän(IV)-Pyrazolat-Komplexe	115
5.3.1.	Darstellung von Mo(<i>t</i> -Bu ₂ Pz) ₃ (NMe ₂) (1)	115
5.3.2.	Darstellung von Mo(Me ₂ PzH)(Me ₂ Pz) ₃ (η ² -CH ₂ NHMe) (2).....	116
5.3.3.	Darstellung von Mo(<i>t</i> -Bu ₂ Pz) ₄ (3)	116
5.4.	Darstellung der Molybdän(VI)-Pyrazolat-Komplexe	117
5.4.1.	Darstellung von MoO ₂ Cl(η ² - <i>t</i> -Bu ₂ Pz) (4)	117
5.4.2.	Darstellung von MoO ₂ (η ² - <i>t</i> -Bu ₂ Pz) ₂ (5)	118
5.4.3.	Darstellung von MoO ₂ (η ² - <i>t</i> -Bu ₂ -4-BrPz) ₂ (6)	119
5.4.4.	Darstellung von MoO ₂ (η ² - <i>t</i> -Bu ₂ Pz)(μ-O)MoO ₂ (η ² - <i>t</i> -Bu ₂ Pz) · 2 THF (7)	120
5.4.5.	Reproduktionsversuche der Verbindung 7	120

5.4.6.	Darstellung von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-O})_2\text{MoOCl}_2][(\text{HNEt}_3)]_2$ (10).....	121
5.4.7.	Substitutionsreaktionen der Verbindung 4	122
5.4.7.1.	Umsetzung von 4 mit MeLi, Darstellung von $\text{MoOMe}_2(t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (11)	122
5.4.7.2.	Umsetzung von 4 mit $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$	122
5.5.	Darstellung der Wolfram(VI)-Pyrazolat-Komplexe.....	123
5.5.1.	Darstellung von $\text{WO}_2(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (12).....	123
5.5.2.	Darstellung von $(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2\text{Cl}_3\text{W}(\mu\text{-O})\text{WCl}_3(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (13).....	123
5.6.	Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit den Komplexen 4 und 5	124
5.6.1.	Stöchiometrische Reaktionen.....	124
5.6.1.1.	Allgemeine Vorschrift des NMR-Experiments mit 4 und 5	124
5.6.1.2.	UV-Experiment mit 5	125
5.6.2.	Katalytische Reaktionen mit 5 als Katalysator.....	125
5.6.2.1.	GC-MS-Untersuchungen.....	125
5.6.2.2.	NMR-Experiment mit 5 , Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k	126
5.6.3.	Katalytische Reaktion mit 12 als Katalysator.....	126
5.6.3.1.	Vorversuch: NMR-Experiment mit 12	126
5.6.4.	Darstellung von $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PEt}_3)_2$ (14)	127
5.6.5.	Darstellung von $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PMe}_3)_2$ (15).....	127
5.7.	Darstellung von NacSac-Komplexen mit den Elementen Mo und Ti	128
5.7.1.	Verbesserte Darstellung von NacSacH (16).....	128
5.7.2.	Darstellung von NacSacLi (17).....	129

5.7.3.	Darstellung von $\text{MoO}_2(\text{NacSac})_2$ (18).....	130
5.7.4.	Darstellung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NacSac})_2$ (19)	130
6.	Behandlung und Entsorgung der Abfälle.....	132
7.	Kristallographischer Anhang	133
7.1.	Kristall und Verfeinerungsdaten von 1	133
7.2.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 2	134
7.3.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 3	135
7.4.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 4	136
7.5.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 6	137
7.6.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 7	138
7.7.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 8	139
7.8.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 9	140
7.9.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 10	142
7.10.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 14	142
7.11.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 15	143
7.12.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 16	144
7.13.	Kristall- und Verfeinerungsdaten von 19	145
8.	Literaturverzeichnis	146

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonato
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
br	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl
d	Tag(e)
δ	chemische Verschiebung
$\Delta H^\#$	Reaktionsenthalpie
$\Delta S^\#$	Reaktionsentropie
DME	Dimethoxyethan
E_a	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
eq.	Äquivalent
evtl.	eventuell
exc.	Überschuss (excess)
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
°(C)	Grad (Celsius)
H _{al.}	aliphatische H-Atome
H _{ar.}	aromatische H-Atome
h	Stunde(n)
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz

η	Haptizität
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Ligand
M	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
μ	verbrückt
NMR	Kernmagnetische Resonanz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	organischer Rest (wird jeweils definiert)
Schmp.	Schmelzpunkt/Schmelzbereich
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-Rest
Z	Zahl der Moleküle in der Elementarzelle des betreffenden Kristalls
Zersp.	Zersetzungspunkt/Zersetzungsbereich

1. Einleitung

Durch den großen Einsatzbereich der Molybdän- und Wolfram-Komplexe in den unterschiedlichsten Gebieten der Chemie erklärt sich das immer stärker werdende Interesse an der Synthese und strukturellen Aufklärung derartiger Verbindungen. Ein Schwerpunkt liegt dabei in der Synthese und Untersuchung von *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Verbindungen des Typs (*cis*-[MO₂(L-L)₂], M = Mo, W), wobei es sich meistens um Chelate mit L-L = bidentater, monoanionischer Ligand handelt (Abb. 1).

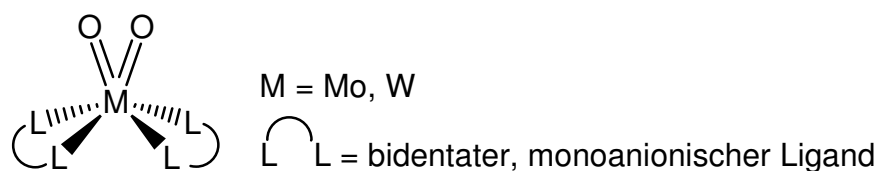
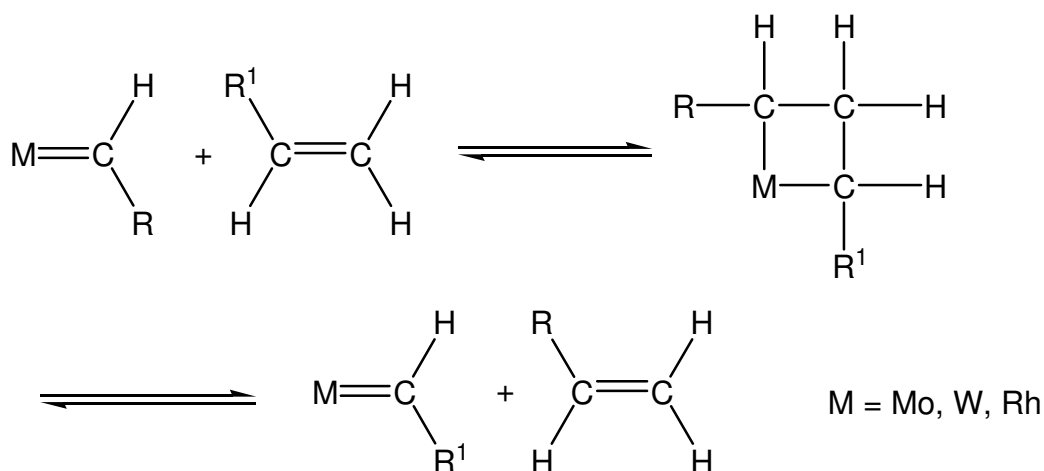


Abbildung 1: Die *cis*-[MO₂(L-L)₂]-Einheit

Die Sauerstoffatome stehen in diesen Komplexen *cis* zueinander, da so die größtmögliche O(p_π) → Mo(d_π) Wechselwirkung erreicht werden kann.^[1] Molybdän- und Wolfram-Komplexe allgemein stellen wichtige Katalysatoren in industriellen Prozessen dar,^[2-11] wobei *cis*-Dioxo-Molybdän- und *cis*-Dioxo-Wolfram-Komplexe eine bedeutende Rolle für Sauerstoff-Transfer-Reaktionen in biologischen Systemen spielen.^[12-17]

Molybdän und Wolfram in industriellen Reaktionen

Eine bedeutende technische Anwendung von Molybdän- und Wolfram-Komplexen liegt in der Olefin-Metathese (Schema 1).^[9] So werden z. B. Molybdän-Komplexe in dem Philips-Triolefin-Prozess und Wolfram-Komplexe in dem Norsorex-Prozess eingesetzt.^[18,19]



Schema 1: Ablauf der Olefinmetathese nach dem Chauvin-Mechanismus^[20]

Die gebräuchlichsten Katalysatorsysteme, die bei der Olefinmetathese eingesetzt werden, basieren auf den Chloriden, Oxiden oder Oxychloriden des Molybdäns, Wolframs oder Rheniums, die im Gemisch mit EtAlCl₂ oder R₄Sn (R = Ph, Me; Bu) und Ethanol oder Phenol verwendet werden.^[21] Das Anwendungsspektrum der Olefinmetathese im Bereich der organischen Synthese wurde aber vor allem durch die Synthese stabiler Alkyldenmetallverbindungen (Metall = Mo, W) deutlich erweitert. Die ersten Katalysatoren dieser Art wurden von OSBORN und Mitarbeitern (Abb. 2A) sowie von SCHROCK und Mitarbeitern (Abb. 2B) synthetisiert.^[22-32]

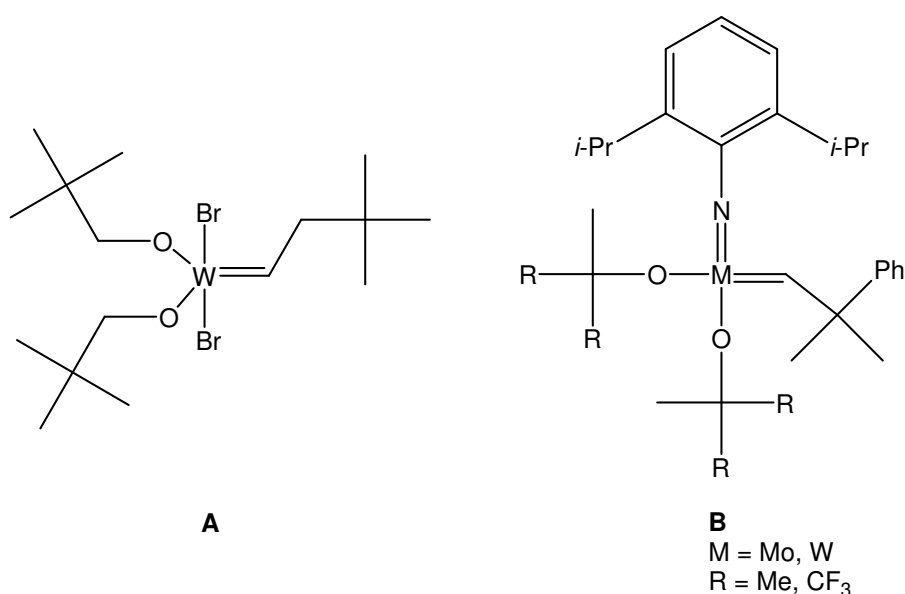
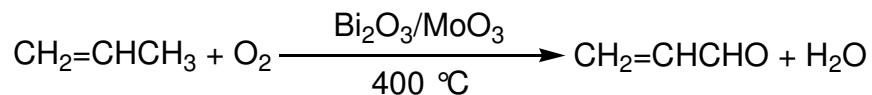


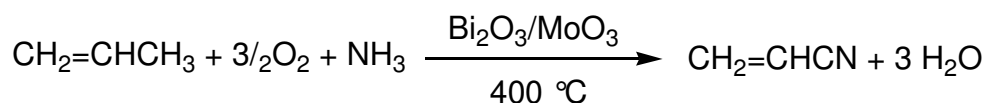
Abbildung 2: Ausgewählte Mo- und W-Katalysatoren für die Olefinmetathese

Eine weitere wichtige Rolle in industriellen Prozessen spielen die Oxide des Molybdäns und Wolframs, so werden sie z. B. bei der selektiven Oxidation von Propen zu Acrolein eingesetzt (Gl. 1).^[33]



Gleichung 1: Oxidation von Propen zu Acrolein

Hierbei werden eine Mischung aus Sauerstoff und Propen über einen Bismut-Molybdän-Katalysator geleitet. Ein weiteres Beispiel für eine technisch wichtige Reaktion stellt die Ammonoxidation des Propens dar, wodurch jährlich ca. 4000 Tonnen Acrylnitril produziert werden (Gl. 2).^[4,33,34] Bei diesem Prozess werden eine Mischung aus Sauerstoff, Propen und Ammoniak über einen Bismut-Molybdän-Katalysator geleitet (SOHIO-Prozess).



Gleichung 2: SOHIO-Prozess

Spezielles Interesse an Mo(VI)-Oxo-Komplexen erwachte besonders in den späten 1960er Jahren, als ARCO und Halcon Patente über die Olefin-Epoxidierung katalysiert durch Mo(VI)-Komplexe in homogener Phase vorlegten.^[35,36] Ein immenser Forschungsaufwand konzentriert sich heutzutage auf die Entwicklung neuer Katalysatoren und Methoden zur Epoxidierung von Olefinen. Der Grund dafür liegt darin, dass immer noch etwa die Hälfte der vier Millionen Tonnen Propylenoxid, die die Chemische Industrie jährlich produziert, nach dem Chlorhydrin-Prozess gewonnen wird, trotz der hohen Kosten und der geringen Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens.^[37] Diperoxokomplexe des Molybdäns [$\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{LL}'$] (z.B.: L = OPR_3 , R = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, L' = H_2O), abgeleitet von den Pionierarbeiten von MIMOUN und

Mitarbeitern, sowie von SHARPLESS und Mitarbeitern, wurden von der Arbeitsgruppe von SUNDERMEYER, BRINGMANN und KIEFER für die Katalyse in einem Zweiphasensystem für die Epoxidierung maßgeschneidert.^[38-40] Des Weiteren wurde eine erfolgreiche Strategie zur Epoxidierung von Olefinen mit Molybdän-Oxo-Komplexen kürzlich von der BASF patentiert.^[41] Die Arbeit von SUNDERMEYER BRINGMANN und KIEFER, sowie die Patente der BASF umfassen auch die analogen Wolframkomplexe.

Molybdän und Wolfram in biologischen Systemen

In biologischen Systemen wird Molybdän in zwei wesentlichen Formen gefunden: einerseits als Bestandteil der stickstofffixierenden Nitrogenasen,^[42,43] wo es als Fe/Mo Cofaktor vorkommt und andererseits als mononukleares, aktives Zentrum in so genannten Oxotransferasen (Molybdoenzyme),^[12-15,17] die eine Reihe von Zwei-Elektronen-Redoxreaktionen, bzw. Sauerstoff-Transfer-Reaktionen katalysieren. Mononukleare wolframhaltige Enzyme sind auch bekannt. Sie kommen hauptsächlich in einigen thermophilen Bakterien vor, bei denen Wolfram Molybdän als aktivierende Komponente zu ersetzen scheint.^[16] In den letzten Jahren sind die Kristallstrukturen mehrerer Molybdoenzyme und wolframhaltiger Enzyme bestimmt worden.^[16,17,44-49] Das aktive Reaktionszentrum stellt in allen Fällen ein mononukleares Metallzentrum dar, an das ein bzw. zwei Sauerstoffatome sowie ein bzw. zwei Pterinliganden binden. Letztere besitzen eine Dithiolenfunktionalität, welche im eigentlichen Sinne an das Metallatom koordiniert (Abb. 3). Zur optimalen Modellierung solcher aktiver katalytischer Zentren hat sich die Forschung bis heute hauptsächlich auf die Variation der Liganden L-L in den *cis*-Dioxo-Metall(VI)-Komplexen ($[cis-[MO_2(L-L)_2]$, M = Mo, W) konzentriert.^[12-16] Die Natur der Liganden ist von entscheidender Wichtigkeit für den Erfolg einer katalytischen Reaktion. Durch

geeignete Wahl der Ligandensysteme L-L können einerseits Beiträge zur mechanistischen Frage gemacht werden, andererseits können neue, effizientere Katalysatoren entwickelt werden. Der Ligand muss im Hinblick auf die Sauerstoff-Transfer-Reaktionen in der Lage sein, sowohl die oxidierte Form ($cis-[MoO_2(L-L)_2]$), als auch die reduzierte Form ($[MoO(L-L)_2]$) des Molybdäns zu stabilisieren (Schema 2).^[13,15] Die Natur wählt in der ersten Koordinationssphäre des Molybdäns Schwefel-Donor-Liganden (Abb. 3).^[15,16,44-49]

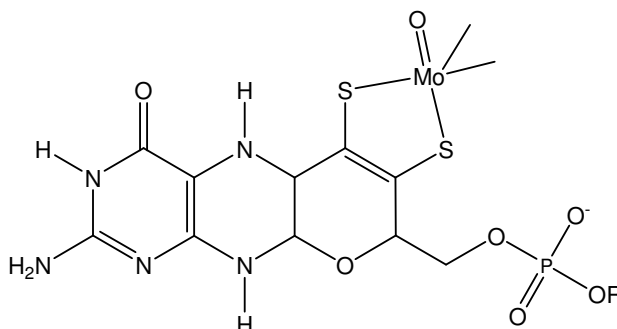


Abbildung 3: Minimaler Strukturausschnitt eines Molybdopterin-Molybdän-Cofaktors

Aus diesem Grund wurden insbesondere bidentate, auf S,S-basierende Systeme, wie die von HOLM und Mitarbeitern synthetisierten L-NS₂-Liganden (Abb. 4A) und Dithiolene (Abb. 4B) eingesetzt um Modellverbindungen für Sauerstoff-Transfer-Reaktionen (stöchiometrisch und katalytisch) zu synthetisieren.^[50-62]

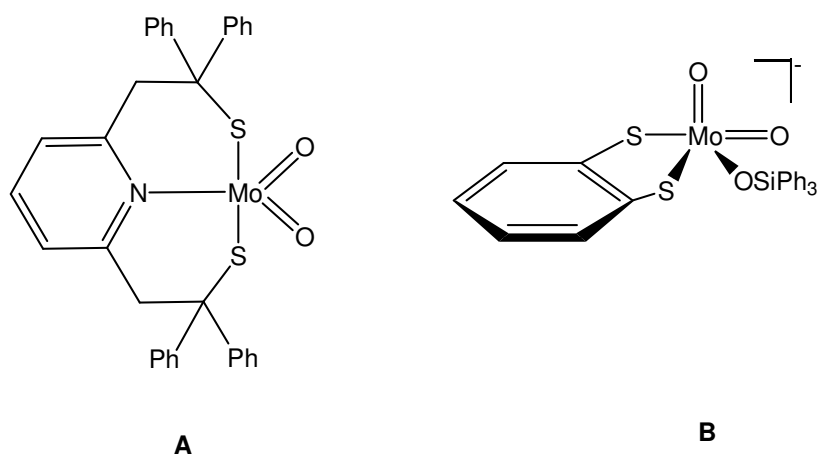


Abbildung 4: Beispiele für die von HOLM und Mitarbeitern synthetisierten Molybdän-Komplexe

Durch die Substitution der Donor-Atome in der Koordinationssphäre des Molybdäns könnte die Frage geklärt werden, warum die Natur Schwefel-Donoren wählt. Deshalb wurden auf N,O und N,S-basierende Liganden, sowie eine Reihe von tridentaten SCHIFF Basen verwendet, um das aktive Zentrum zu modellieren (Beispiele in Abb. 5A, B und C).^[63-75] Diese Modellverbindungen erlauben die Simulation und Untersuchung eines enzymatischen Katalysezyklus für die Sauerstoff-Übertragung von Dimethylsulfoxid (DMSO) auf das nicht physiologisch aktive Triphenylphosphan (Schema 2).

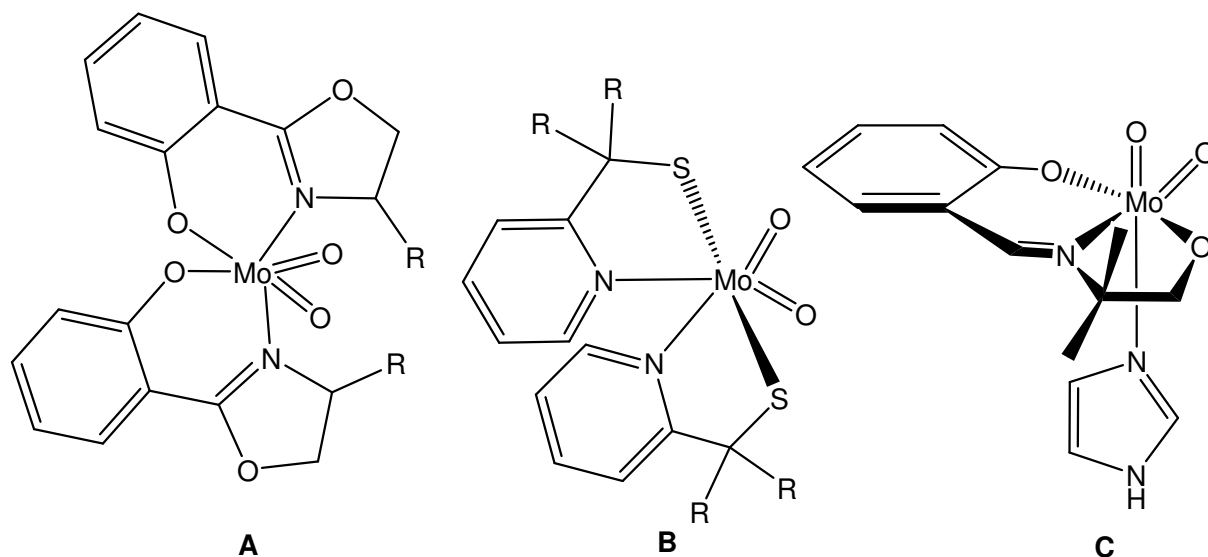
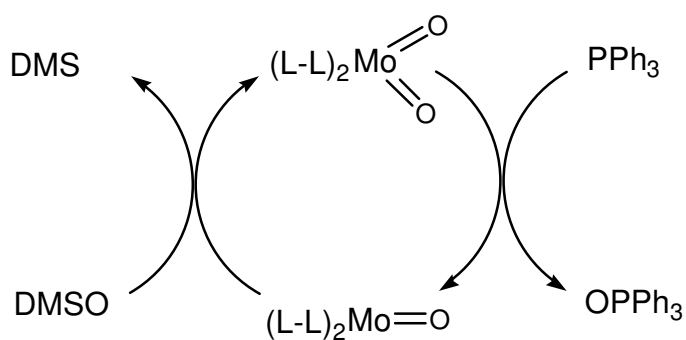


Abbildung 5: Ausgewählte Modellverbindungen mit N,O-, N,S-Liganden und SCHIFF Basen



Schema 2: Schematische Darstellung eines Enzym-analogen Katalysezyklus

Erstaunlicherweise wurden in weit geringerem Maße *cis*-[MO₂(L-L)₂]-Systeme untersucht (M = Mo, W), in denen L-L ausschließlich N,N-Donor Liganden darstellen, obwohl Amido-Liganden aufgrund HSAB zu stabilen Komplexen mit frühen Übergangsmetallen führen sollten und Stickstoff-Donoren in der Natur weit verbreitet sind. Neben den ausführlich von ENEMARK und Mitarbeitern untersuchten [MoO₂]²⁺-Komplexen mit Tris(pyrazolyl)borat N-Donor Liganden (Abb. 6A), wurden nur zwei weitere anionische N,N-Liganden in Bezug auf die *cis*-[MO₂]²⁺-Einheit (M = Mo, W) untersucht (Abb. 6B und C).^[76-82] Erstere eignen sich als funktionelle Modelle für Oxotransferasen, mit welchen interessante mechanistische Aspekte aufgeklärt werden konnten.^[79,83,84] Letztere wurden nicht in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen eingesetzt.

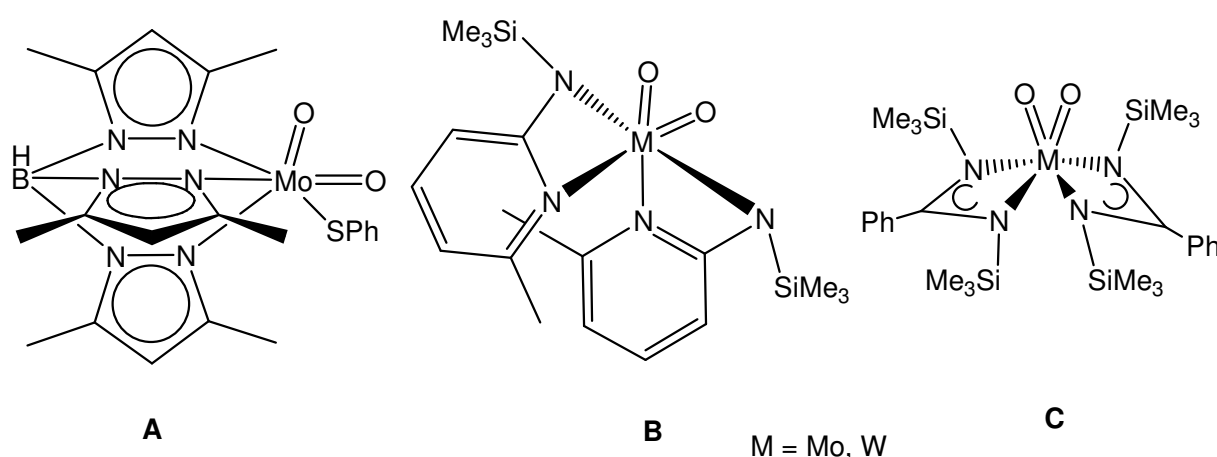


Abbildung 6: Komplexe der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Einheit mit N,N-Liganden

Das Ligandensystem

Anionische Stickstoff-Liganden sind bisher nur wenig zur Stabilisierung von Metall-Oxo-Verbindungen untersucht worden. Das ist umso erstaunlicher, da die harten Stickstoff-Donoren mit harten Metallzentren zu stabilen M-N Bindungen führen sollten. Interessante Stickstoff-Ligandensysteme stellen die in Abbildung 7 dargestellten Pyrazole dar.^[85-89]

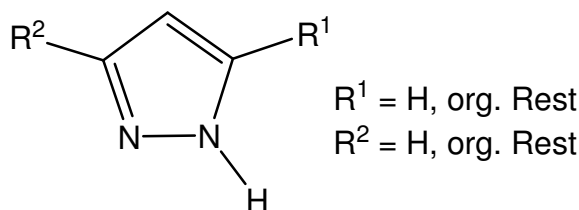


Abbildung 7: Prinzipieller Aufbau von Pyrazolen

Aufgrund der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sind Pyrazole prinzipiell zur Ausbildung koordinativer Bindungen zu Metallen befähigt. Von neutralen Pyrazolen, wie 1H-Pyrazol, koordiniert nur das Stickstoffatom in 2-Stellung an das Metall.^[90-92] Die durch Deprotonierung leicht zugänglichen mono-anionischen Pyrazolate können mit beiden Stickstoffatomen an Metalle binden und zeichnen sich durch eine Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten aus. In Abbildung 8 sind einige der prinzipiellen Bindungsmöglichkeiten dargestellt, allerdings werden immer wieder neue Bindungsarten des Pyrazolat-Liganden gefunden, was ihn besonders für zukünftige Forschungen interessant macht.

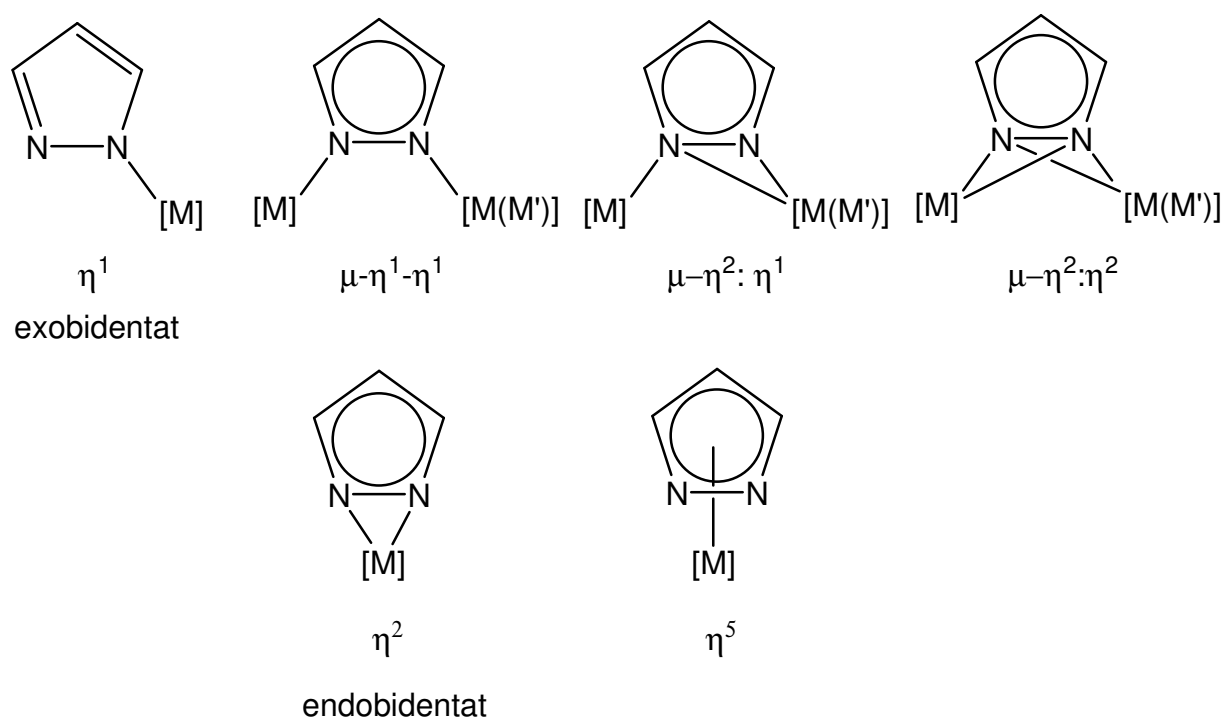


Abbildung 8: Auswahl bekannter Koordinationen von Pyrazolaten ([M] = Metallfragment)

Während $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$, $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$, und η^5 nur auf ein paar Beispiele beschränkt sind,^[93-97] stellt die weitaus am häufigsten gefundene Bindungsart die $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ Brückenbindung dar.^[85-89,98] Der Grund liegt darin, dass die freien Elektronenpaare der beiden N-Atome des Heterozyklus nach außen gerichtet sind. Deshalb ist auch die Koordination beider Stickstoffatome an ein Metall (η^2) sehr ungewöhnlich. Dennoch wurde sie in den letzten Jahren zu einer überwiegenden Koordinations-Variante in Lanthanoid- bzw. Actinoid-, sowie in frühen Übergangsmetall-Komplexen. Der erste kristallographisch charakterisierte η^2 -Pyrazolat-Komplex wurde 1981 mit dem Actinoid Uran von EIGENBROT und RAYMOND realisiert und ist in Abbildung 9 gezeigt.^[99]

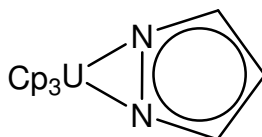


Abbildung 9: Erstes Beispiel eines η^2 -Pyrazolat-Komplexes

Nachdem über mehrere Jahre nur einzelne Beispiele von η^2 -koordinierten Pyrazolaten in Lanthanoid- bzw. Actinoid-Komplexen gefunden wurden,^[100-103] haben vor allem die Arbeiten von DEACON und Mitarbeitern zur Weiterentwicklung dieser Chemie beigetragen. Sie veröffentlichten eine Reihe von Komplexen, die als einzige anionische Liganden η^2 -Pyrazolate aufweisen, z. B. den in Abbildung 10 gezeigten Neodym-Komplex.^[93-95,104-112]

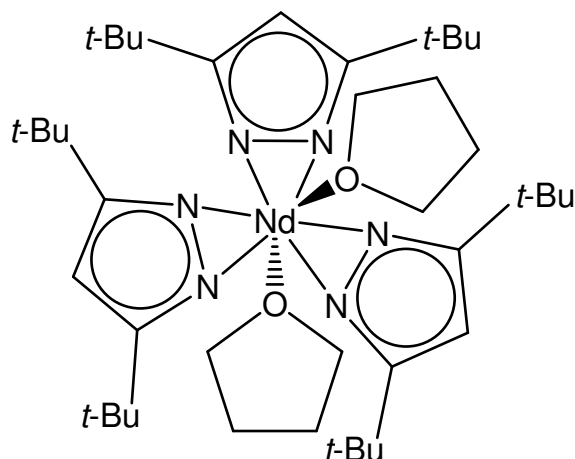


Abbildung 10: η^2 -Pyrazolat-Komplex des Neodyms von DEACON und Mitarbeitern.

Der erste η^2 -Pyrazolat-Komplex mit einem frühen Übergangsmetall wurde 1994 von ERKER und Mitarbeitern synthetisiert (Abb. 11A).^[113] Allerdings existierte bis 1997 nur eine limitierte Zahl von Berichten über η^2 -Pyrazolat-Komplexe mit den Metallen der Gruppen 3 bis 7.^[88,114-116] Jedoch entwickelte sich durch die Entdeckung der in Abbildung 11B gezeigten monomeren Titan-Verbindung durch die Arbeitsgruppe von WINTER eine umfangreiche Koordinationschemie mit η^2 -Pyrazolat-Liganden.^[108,117-123]

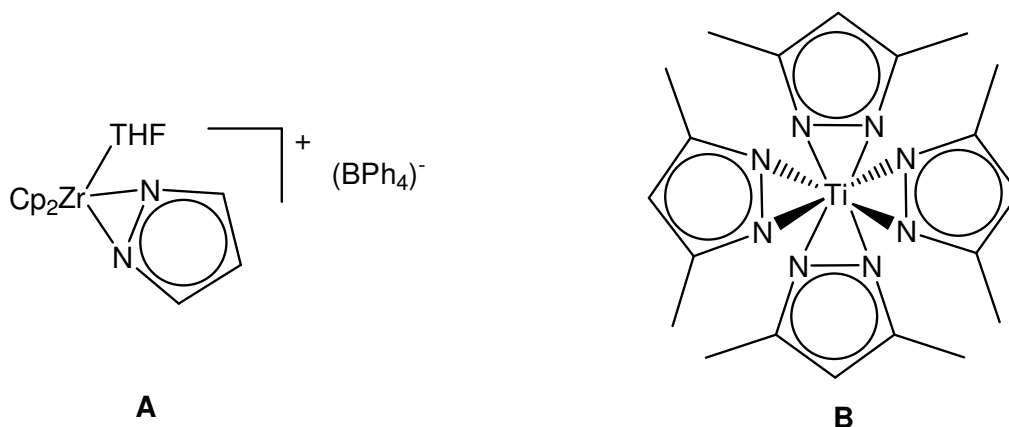


Abbildung 11: Übergangsmetall-Komplexe mit η^2 -Pyrazolat-Liganden

Auch in Hauptgruppenmetall-Pyrazolat-Komplexen wurde die η^2 -Koordination gefunden, obwohl sie hier kein generelles Strukturelement darstellt.^[124-128] Exemplarisch sei dafür der erst 2001 von ROESKY und Mitarbeitern synthetisierte Aluminium- η^2 -Pyrazolat-Komplex (Abb. 12) genannt.^[128]

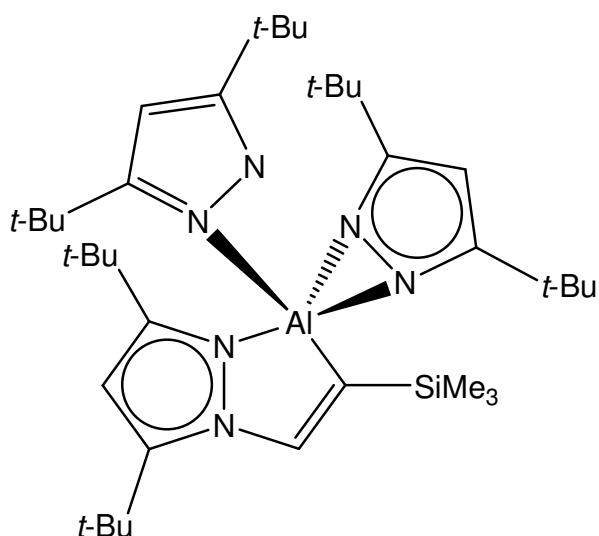


Abbildung 12: Aluminium- η^2 -Pyrazolat-Komplex von ROESKY und Mitarbeitern

Bis vor kurzem war die η^2 -Koordination der Pyrazolate auf Metallionen mit vollständig leeren d-Orbitalen beschränkt. Molekül-Orbital-Berechnungen zeigten, dass leere d-Orbitale wesentlich zur Bevorzugung der η^2 -Bindung im Gegensatz zur η^1 -Bindung beitragen, da aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren am Stickstoff und den leeren Metall-Orbitalen eine Stabilisation stattfindet.^[117] Gefüllte d-Orbitale sollten also destabilisierend durch eine Abstoßung der Elektronenpaare des Stickstoffes wirken. Die Synthese der ersten reduzierten Ti-(III)- η^2 -Pyrazolat-Komplexe (d^1) von MÖSCH-ZANETTI ist daher bemerkenswert (Abb. 13).^[121] Ferner wurden kürzlich Beispiele von Vanadium(III)-, Chrom(III)- und Eisen(III)- η^2 -Pyrazolat-Komplexen mit jeweils d^2 -, d^3 - und d^5 -Elektronenkonfigurationen veröffentlicht.^[122,123]

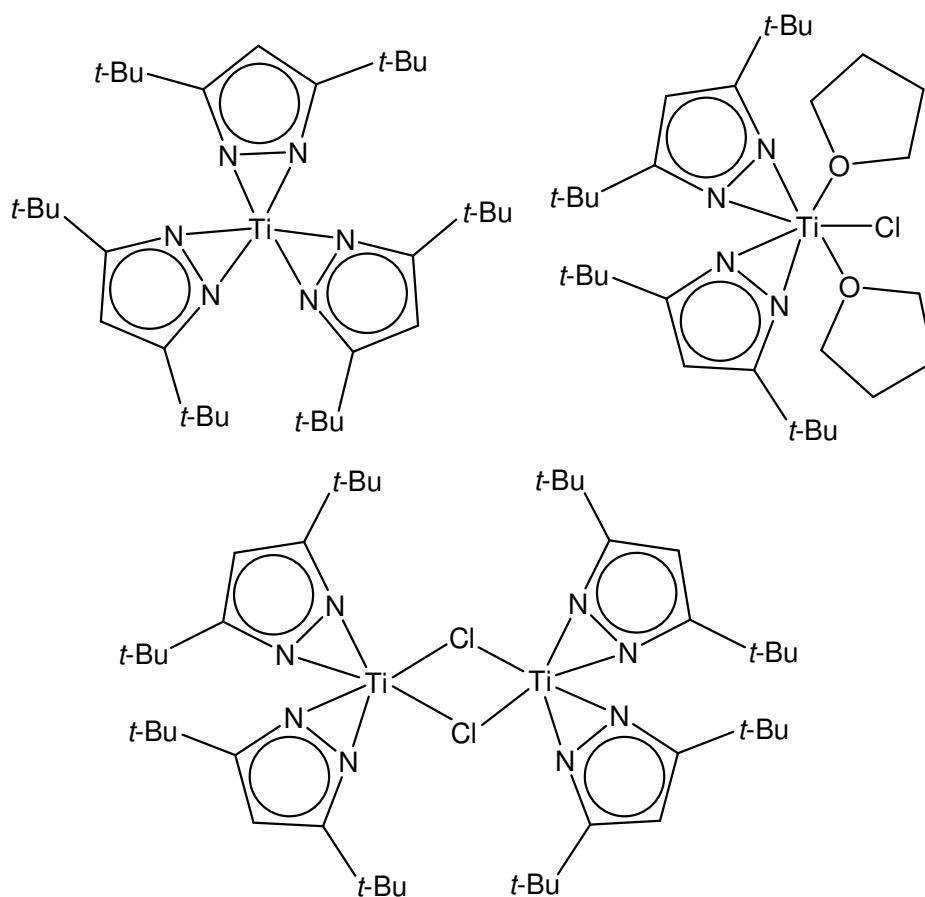


Abbildung 13: Titan(III)- η^2 -Pyrazolat-Komplexe

Als ein Teil unseres Interesses an dem Einfluss von d-Elektronen auf die η^2 -Bindung des Pyrazolats sowie an der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Chemie hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Reaktionen, wurden in dieser Arbeit sowohl Molybdän(IV)-Pyrazolat-Komplexe als auch *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Pyrazolat-Komplexe synthetisiert. Pyrazolat-Komplexe des Molybdäns sind bis auf die oben erwähnten Tris(pyrazolyl)borate keine bekannt. Nur einige wenige Beispiele von Pyrazol-Addukten wurden in der Literatur beschrieben.^[73,92]

2. Aufgabenstellung

2.1. Ziel dieser Arbeit war es zunächst, Molybdän(IV)-Komplexe des 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolats (*t*-Bu₂Pz) sowie des 3,5-Dimethylpyrazolats (Me₂Pz) herzustellen und anhand von Kristallstrukturanalysen eine Aussage zu treffen, ob auch in Molybdänkomplexen mit gefüllten d-Orbitalen die η^2 -Koordination bevorzugt wird und inwiefern sterische Faktoren Einfluss auf die η^2 -Koordination haben.

2.2. Des Weiteren sollten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Komplexe des *t*-Bu₂Pz hergestellt werden. Ziel war es, diese Verbindungen hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Reaktionen, sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch zu untersuchen und eine Aussage über die thermodynamischen Parameter dieser Reaktionen zu treffen.

2.3. Neben dem *t*-Bu₂Pz sollte noch ein weiterer Ligand, 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSach), eingesetzt werden, um *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe zu synthetisieren.

3. Ergebnisse und Diskussionen

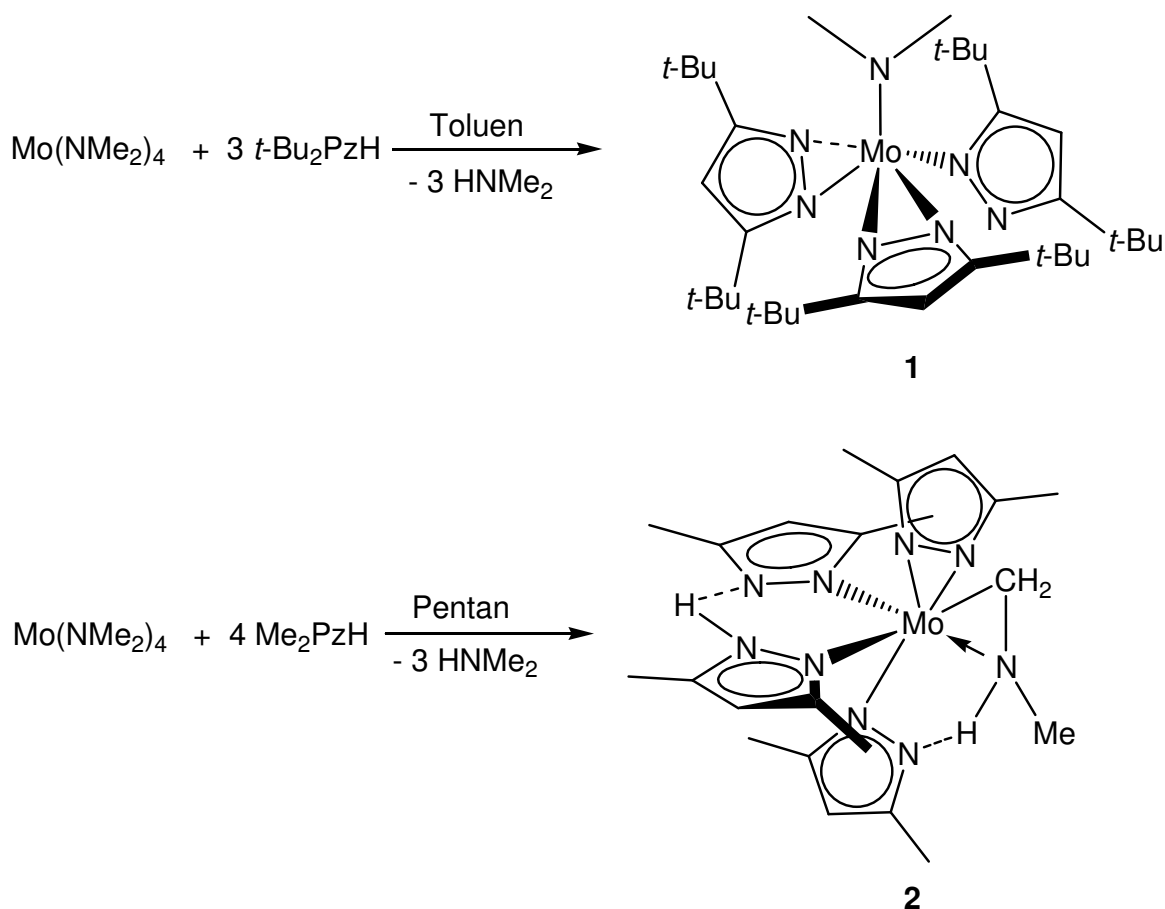
3.1. Molybdän(IV)-Pyrazolat-Komplexe^[129]

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, laufen Sauerstoff-Transfer-Reaktionen unter der Bildung von reduzierten Molybdän-Spezies ab (Schema 2).^[12-15] Aus diesem Grund muss das Ligandensystem geeignet sein, auch reduzierte Molybdän-Zentren zu stabilisieren. Die Synthese von η^2 -Pyrazolat-Komplexen mit reduzierten Metallen, die teilweise gefüllte d-Orbitale vorweisen ist momentan ein Forschungsschwerpunkt in der Pyrazolat-Chemie.^[121-123] Der Grund dafür liegt darin, dass Berechnungen eigentlich darauf hin deuten, dass nur leere d-Orbitale wesentlich zur Bevorzugung der η^2 -Koordinaton beitragen,^[117] gefüllte d-Orbitale diese η^2 -Koordination aber durch Abstoßung der Elektronenpaare des Stickstoffes destabilisieren sollten. Somit sollten neue η^2 -Pyrazolat-Komplexe mit reduzierten Metallen zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in solchen Systemen beitragen und eine Voraussage zulassen, ob sich dieses Ligandensystem zum Einsatz in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen eignen wird.

3.1.1. Synthese von $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_3(\text{NMe}_2)$ (**1**) und $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{PzH})(\text{Me}_2\text{Pz})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NHMe})$ (**2**)

Die vierwertigen d^2 -Komplexe mit η^2 -Pyrazolat Liganden, $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_3(\text{NMe}_2)$ (**1**) und $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{PzH})(\text{Me}_2\text{Pz})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NHMe})$ (**2**), konnten durch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ mit drei Äquivalenten 3,5-Di-*tert*-butylpyrazol (*t*-Bu₂PzH), bzw. mit vier Äquivalenten 3,5-Dimethylpyrazol (Me₂PzH), in Toluol bzw. Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden (Schema 3). Die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ mit vier oder mehr Äquivalenten *t*-Bu₂PzH führte selbst unter drastischen Bedingungen

nicht zur Substitution aller vier Amido-Liganden. Auch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ mit nur zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzH}$ resultierte in Verbindung **1**.



Schema 3: Darstellung von **1** und **2**

Komplexe **1** und **2** sind gut löslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sowie in etherischen Lösungsmitteln und kristallisieren aus Toluol bzw. Pentan aus. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse, die die obigen Strukturen bestätigten (*vide infra*) konnten durch Umkristallisation aus gesättigten Toluol- und Hexan-Lösungen bei -24 °C erhalten werden. Das Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) zeigt für **1** das Molekülion $[\text{M}^+]$ bei $m/z = 679$ mit korrekter Isotopenverteilung, wohingegen im EI-MS Spektrum von **2** die Fragmente $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NHMe}]$ bei $m/z = 479$ und $[\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{PzH}]$ bei $m/z = 427$ mit korrekter Isotopenverteilung zu erkennen sind. Aufgrund des Paramagnetismus von **1** und **2**, sowie der Komplexität der Strukturen zeigen die jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

mehrere breite Signale, die keine Zuordnung oder strukturelle Aussage erlauben. Die Messungen der magnetischen Momente für **1** und **2** in Benzen bei 22 °C nach der Methode von EVANS ergeben Werte von 2.8 μ_B für **1** und 3.0 μ_B für **2**.^[130] Diese sind vergleichbar mit dem spin-only Wert des magnetischen Moments für zwei ungepaarte Elektronen (2.83 μ_B).^[131] Der Triplett-Grundzustand in **1** und **2** steht im Kontrast zum Singulett-Grundzustand des Eduktes $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$.^[132] Laut Literatur liegt der Grund für den Diamagnetismus in $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ in den starken π -d π -Wechselwirkungen der Mo-N-Bindung. Der Paramagnetismus von **1** und **2** zeigt somit, dass es sich bei $t\text{-Bu}_2\text{Pz}$ um einen schwachen π -Donor handelt.

3.1.2. Diskussion der Kristallstruktur von **1** und **2**

Abbildung 14 zeigt die Einkristallröntgenstruktur von **1**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

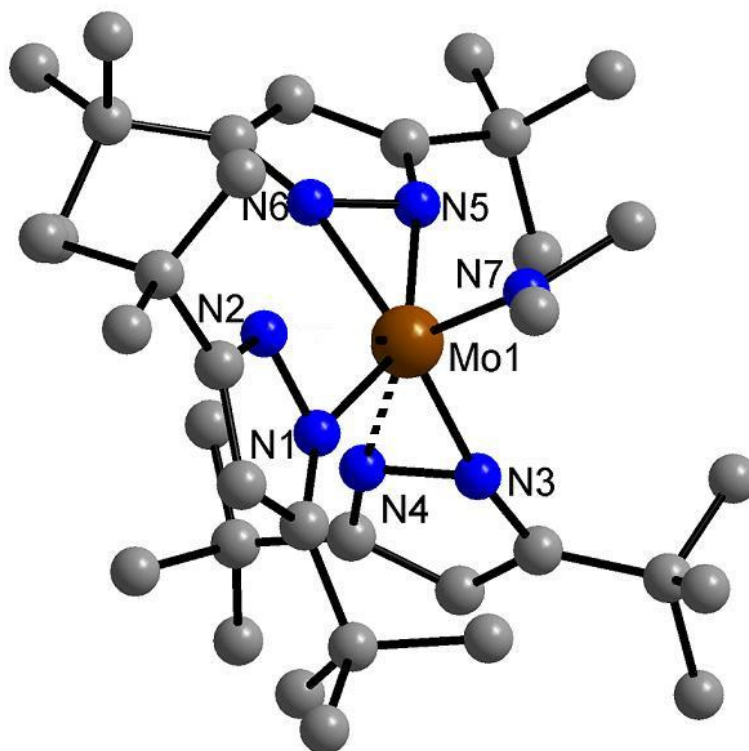


Abbildung 14: Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**

Bindungslängen			
Mo1-N1	2.092(3)	Mo1-N5	2.153(3)
Mo1-N3	2.066(3)	Mo1-N6	2.087(3)
Mo1-N4	2.196(3)	Mo1-N7	1.914(3)
Bindungswinkel			
N3-Mo1-N4	37.79(10)	C14-N4-Mo1	169.9(2)
N5-Mo1-N6	38.21(11)	C23-N5-Mo1	162.9(3)
C12-N3-Mo1	169.8(2)	C25-N6-Mo1	162.5(3)

Verbindung **1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Molybdänatom ist umgeben von sechs Stickstoffatomen. Betrachtet man N1 und N7, sowie die Mitten der N,N-Bindungen der beiden anderen Pyrazolat-Liganden als jeweils eine Koordinationsstelle, so ist die Geometrie des Komplexes als verzerrter Tetraeder zu beschreiben. Die Koordinationsarten der drei Pyrazolat-Liganden sind interessant, da sie sich deutlich voneinander unterscheiden. Der N5,N6-Ligand ist mit Molybdän-Stickstoff-Bindungslängen von Mo1-N5 = 2.153(3) Å und Mo1-N6 = 2.087(3) Å eindeutig η^2 -koordiniert, wobei der N3,N4-Ligand mit einer Bindungslängendifferenz von 0.13 Å (Mo1-N3 = 2.066(3) Å und Mo1-N6 = 2.196(3) Å) am besten als ‚slipped‘- η^2 -koordiniert zu beschreiben ist. Diese Bezeichnung wurde bereits in der Literatur für diese Art von Koordination beschrieben.^[119,128] Der N1,N2-Ligand ist mit einer Mo1-N1-Bindungslänge von 2.092(3) Å η^1 -koordiniert. Der Abstand zwischen Mo1 und N2 ist mit 2.598 Å deutlich zu lang, um als Bindung angesehen zu werden. Trotz der unterschiedlichen Koordinationsarten der Liganden zum Metall sind die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Pyrazolate in der gleichen Größenordnung. Die Bindungslänge von Mo1-N7 ist mit 1.914(3) Å signifikant kürzer

als die Mo-N(Pyrazolat) Abstände, jedoch vergleichbar mit anderen Mo-N(Amido) Bindungslängen.^[132,133] Die N-Mo-N Winkel liegen im Bereich von 37.79(10) bis 38.21(11)° und sind vergleichbar mit literaturbekannten η^2 -koordinierten Pyrazolat-Komplexen.^[122,123] Der Diederwinkel zwischen der Mo-N-N- und der N-C-C-C-N-Ebene beträgt für den N3,N4-Ligand 10.15° und für den N5,N6-Ligand 17.3°, was schwache π -Wechselwirkungen vermuten lässt. Diese Abweichung von der Koplanarität mit dem Metallatom, sowie die unterschiedlichen Koordinationsarten der Pyrazolat-Liganden in einem Komplex demonstrieren die koordinativen Freiheiten des Liganden.

Abbildung 15 zeigt die Festkörperstruktur der Verbindung **2**. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

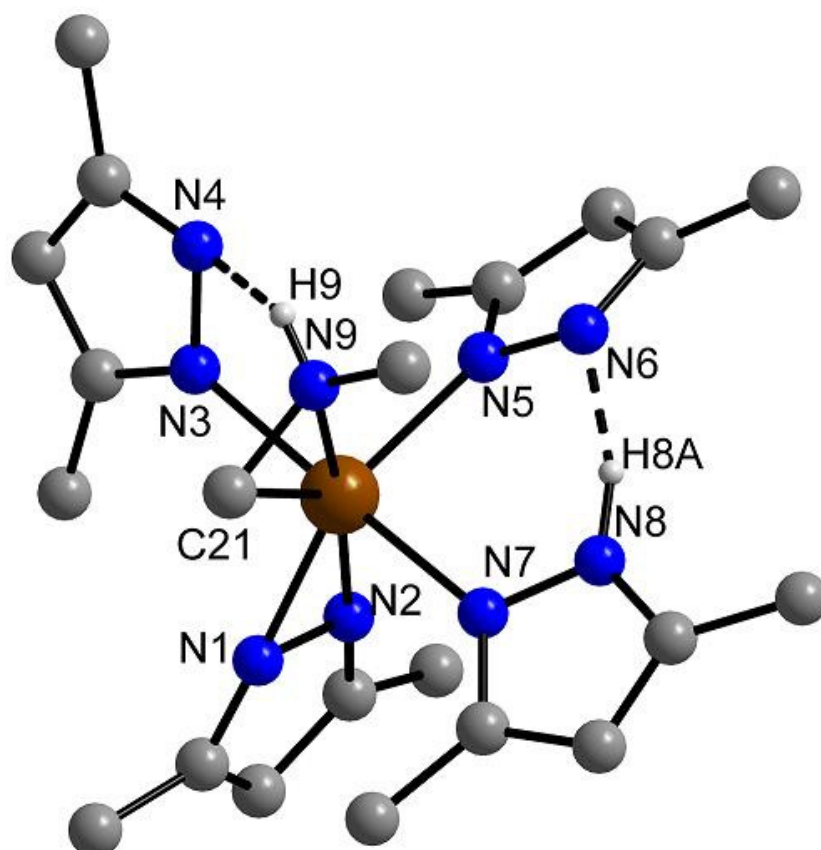


Abbildung 15: Struktur von **2** im Kristall. Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind, wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2**

Bindungslängen			
Mo1-C21	2.123(4)	Mo1-N7	2.219(3)
Mo1-N1	2.096(3)	Mo1-N9	2.145(3)
Mo1-N2	2.128(3)	N9-C21	1.424(6)
Mo1-N3	2.143(3)	N9-C22	1.469(5)
Mo1-N5	2.152(3)		
Bindungswinkel			
N1-Mo1-N2	38.05(13)	C1-N1-Mo1	178.2(3)
N9-C21-Mo1	71.3(2)	C3-N2-Mo1	177.8(3)
N3-Mo1-N7	171.59(12)	N2-Mo1-N9	173.76(14)
Wasserstoff-Brückenbindungen			
	d(N-H)	d(H...N)	
N8-H8A...N6	0.96(5)	1.71(5)	
N9-H9...N4	0.84(5)	2.13(5)	

Komplex **2** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Lösungsmittelmolekül Hexan in der asymmetrischen Einheit. Das Molybdänatom ist umgeben von sechs Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom, wobei jeweils N3 und N7, sowie N2 und N9 *trans* zueinander stehen ($N3-Mo1-N7 = 171.59(12)^\circ$ und $N2-Mo1-N9 = 173.76(14)^\circ$). Aus diesem Grund und unter der Annahme, dass die Mitten der N1-N2- und C21-N9-Bindung eine Koordinationsstelle besetzen, ist die Geometrie des Komplexes als verzerrt trigonal bipyramidal mit N3 und N7 in den apikalen Positionen zu beschreiben. Die Koordination der Me_2Pz -Liganden ist interessant, da alle vier unterschiedlich an das Metall-Atom binden und einer der Liganden protoniert ist. Der protonierte Ligand koordiniert mit einer Mo1-N7-Bindungslänge von 2.219(3) Å an das Metall. Das an N8 gebundene

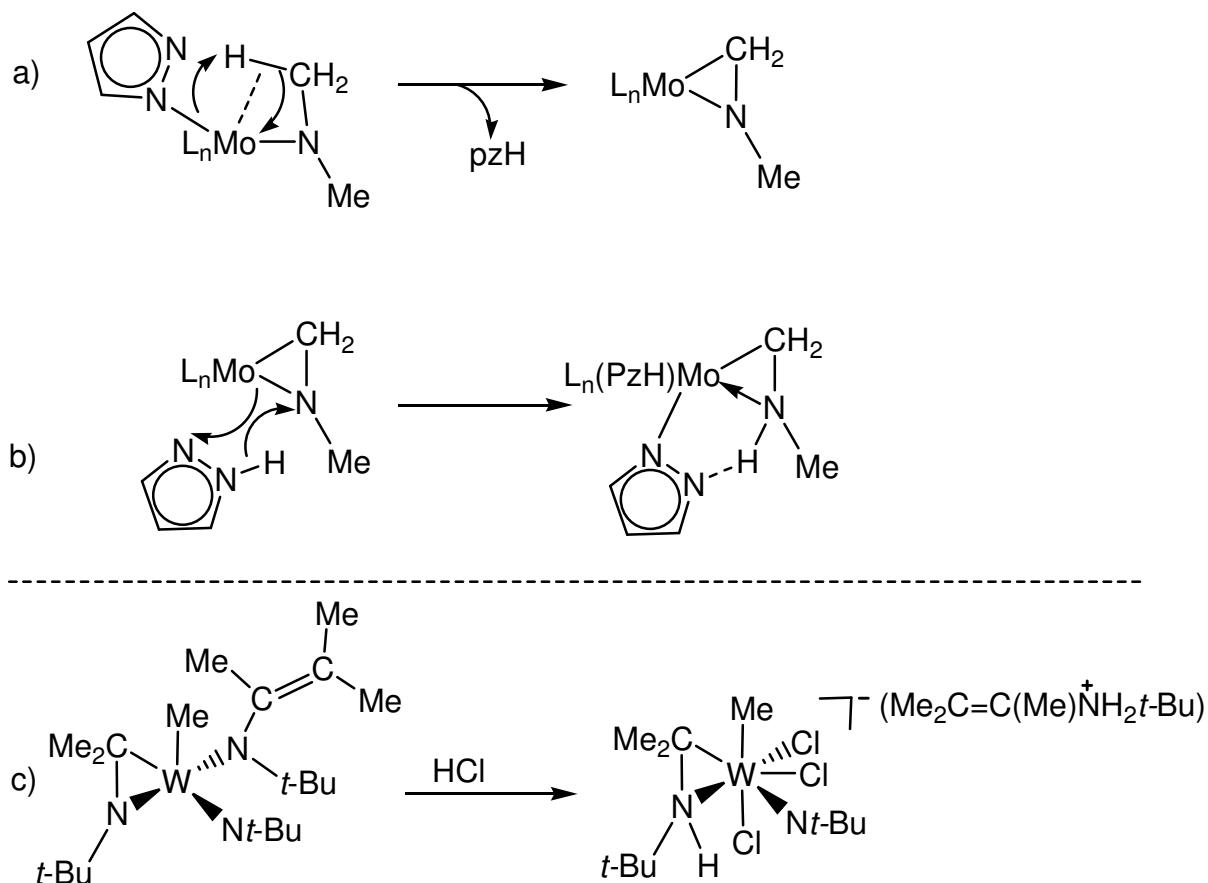
Wasserstoffatom H8A ($N8-H8A = 0.95(5) \text{ \AA}$) wurde frei verfeinert. Der N1,N2-Ligand ist η^2 -koordiniert mit Mo-N-Bindungslängen von $2.096(3)$ und $2.128(3) \text{ \AA}$. Der N-Mo-N-Winkel von $38.05(13)^\circ$ ist vergleichbar mit den N-Mo-N-Winkeln in **1**. Der Diederwinkel zwischen der Mo-N-N- und N-C-C-C-N-Ebene ist mit 2° deutlich kleiner als die in **1** gefundenen. Sowohl der N3,N4-, als auch der N5,N6-Ligand koordinieren η^1 an das Metallzentrum ($Mo1-N3 = 2.143(3) \text{ \AA}$; $Mo1-N5 = 2.152(4) \text{ \AA}$), denn die Abstände zwischen Mo1 und N3, bzw. zwischen Mo1 und N6 sind mit 3.004 und 3.097 \AA zu lang, um als Bindung bezeichnet zu werden. Diese beiden N-Atome, N4 und N6, sind jedoch in Wasserstoffbrückenbindungen zu N8 und N9 involviert ($N8-H8A = 0.96(5)$, $H8A \cdots N6 = 1.71(5)$ und $N9-H9 = 0.84(5)$, $H9 \cdots N4 = 2.13(5)$). Wasserstoffbrückenbindungen sind ein übliches Strukturmerkmal in Pyrazolat-Komplexen, die sowohl deprotonierte Pyrazolate als auch protonierte Pyrazole enthalten.^[88,134] Zusätzlich zu den drei Pyrazolat- und dem Pyrazol-Liganden koordiniert ein zyklometallierter NMe_2 -Ligand an das Metallzentrum. Auch hier wurde das an N9 bindende H9-Atom frei verfeinert.

Für die Koordination der η^2 - CH_2NHMe -Gruppe kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: erstens könnte es sich um ein π -gebundenes Imminium-Kation $[CH_2=NHMe]^+$ handeln oder zweitens um einen Azametallazyklus, der unter Ausbildung einer Mo1-C21 σ -Bindung und einer Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar an N9 und Mo1 entstanden ist. In beiden Fällen hätte eine C-H-Bindungsaktivierung in einer der beiden Methylgruppen sowie eine β -H-Wanderung zum N-Atom stattgefunden. Typische N-C-Einfachbindungslängen liegen im Bereich von 1.48 \AA , wobei typische N=C-Doppelbindungslängen im Bereich von 1.27 \AA liegen. In einem Imminium-Ligand sollten die Winkel nahe an 120° liegen und an dem sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom des Metallazyklus nahe an 109° . Die gefundene N9-C21 Bindungslänge in dem η^2 - CH_2NHMe -Ligand ist mit $1.424(6) \text{ \AA}$

sehr kurz im Vergleich zu anderen Systemen die diese Art von Metallazyklus beschreiben, aber deutlich zu lang, um als Doppelbindung bezeichnet zu werden.^[135-137] Die Winkel innerhalb des Metallazyklus ($\text{Mo1-N9-H9} = 107.6^\circ$, $\text{C22-N9-H9} = 109.7^\circ$, $\text{C21-N9-C22} = 120.1(2)^\circ$, $\text{C22-N9-Mo1} = 128.8(3)^\circ$ and $\text{C21-N9-Mo1} = 69.7(2)^\circ$) variieren zu stark um durch sie eine eindeutige Aussage machen zu können. Zusammengenommen sprechen die strukturellen Daten jedoch mehr für die Formulierung eines Metallazyklus als für einen kationischen Imminium-Liganden.

3.1.3. Diskussion der C-H-Aktivierung in Komplex 2

Die Ausbildung eines Metallazyklus unter Beteiligung einer koordinierten neutralen RR'NMe-Gruppe ist in Komplexen mit frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen bekannt.^[136,138-144] In den meisten Fällen wird das H-Atom des C-H-Aktivierungsprozesses auf ein benachbartes C-Atom übertragen. Im Gegensatz dazu ist β -H-Eliminierung in Komplexen, die anionische NMe-Gruppen enthalten ein selten beschriebenes Phänomen.^[135,145-149] Die Bildung von **2** repräsentiert eines der seltenen Beispiele in denen C-H-Aktivierung in einer anionischen NMe₂ Gruppe in einem reinen Amido-Komplex stattfindet. Der Bildungsweg von **2** ist nicht ganz klar. Er muss jedoch das Brechen einer C-H- und Mo-N-Bindung, sowie die Bildung einer N-H- und Mo-C-Bindung beinhalten. Ein wahrscheinlicher Mechanismus ist die direkte Abstraktion eines β -H-Atoms in einem der NMe₂-Liganden durch einen benachbarten Pyrazolat-Ligand (Schema 4a). Anschließende Protonierung des Imido-Stickstoffatoms in dem β -H-abstrahierten Zwischenprodukt durch ein Pyrazol führt zur Bildung von **2** (Schema 4b).

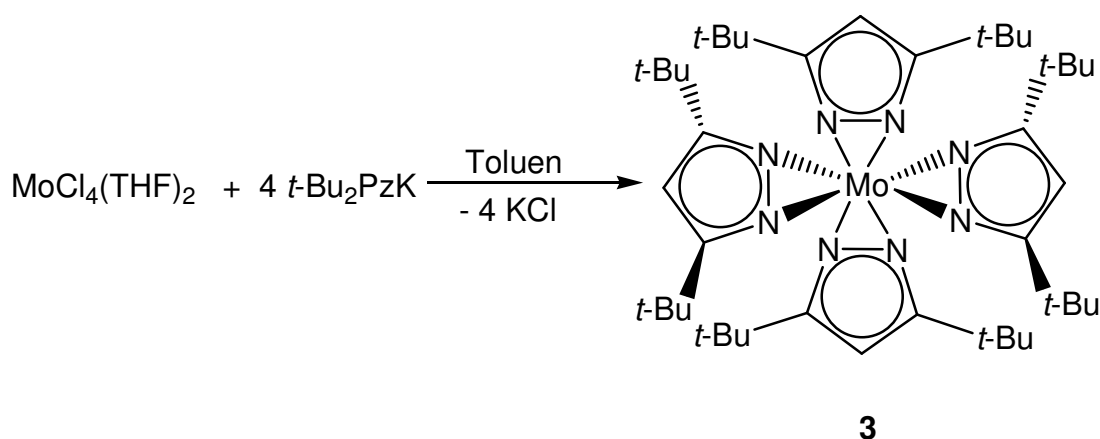


Schema 4: Mögliche Mechanismen der C-H-Aktivierung

Diese Art Protonierung eines N-Atoms in einer Azametallazyklopropan-Einheit wurde in der Literatur beschrieben und ist in Schema 4c gezeigt.^[150] Weniger wahrscheinlich scheint die Bildung eines Alkyl-Hydrido-Intermediats und anschließende reduktive Eliminierung eines Pyrazols zu sein, da sich das Metall in einer relativ hohen Oxidationsstufe befindet.

3.1.4. Synthese von Mo(*t*-Bu₂Pz)₄ (**3**)

Die nicht durch Protolyse von Mo(NMe₂)₄ zugängliche, homoleptische Verbindung Mo(*t*-Bu₂Pz)₄ (**3**) konnte durch Metathese aus MoCl₄(THF)₂ und vier Äquivalenten *t*-Bu₂PzK in Toluol hergestellt werden (Schema 5). Die entsprechende Mo(Me₂Pz)₄-Verbindung ist allerdings nicht auf diese Weise zugänglich.



Schema 5: Synthese von Verbindung **3**

$\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_4$ ist ein brauner, kristalliner Feststoff, der aus Toluol bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert. Kristalle, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, konnten aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Verbindung **3** ist löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und wurde neben der Strukturanalyse durch EI-MS und Elementaranalyse, sowie durch das magnetische Moment charakterisiert. Die $[\text{M}^+]$ -Spezies ist im EI-MS bei $m/z = 814$ mit korrekter Isotopenverteilung zu erkennen. Da Verbindung **3** ebenso wie **1** und **2** paramagnetisch ist, ist auch hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wenig aussagekräftig. Magnetische Messungen ergeben ein magnetisches Moment von $2.8\ \mu_{\text{B}}$,^[130] ähnlich dem erwarteten Wert für zwei ungepaarte Elektronen und den Werten, die für **1** und **2** experimentell bestimmt wurden.

3.1.5. Diskussion der Kristallstruktur von **3**

Die Festkörperstruktur von Verbindung **3** ist in Abbildung 16 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

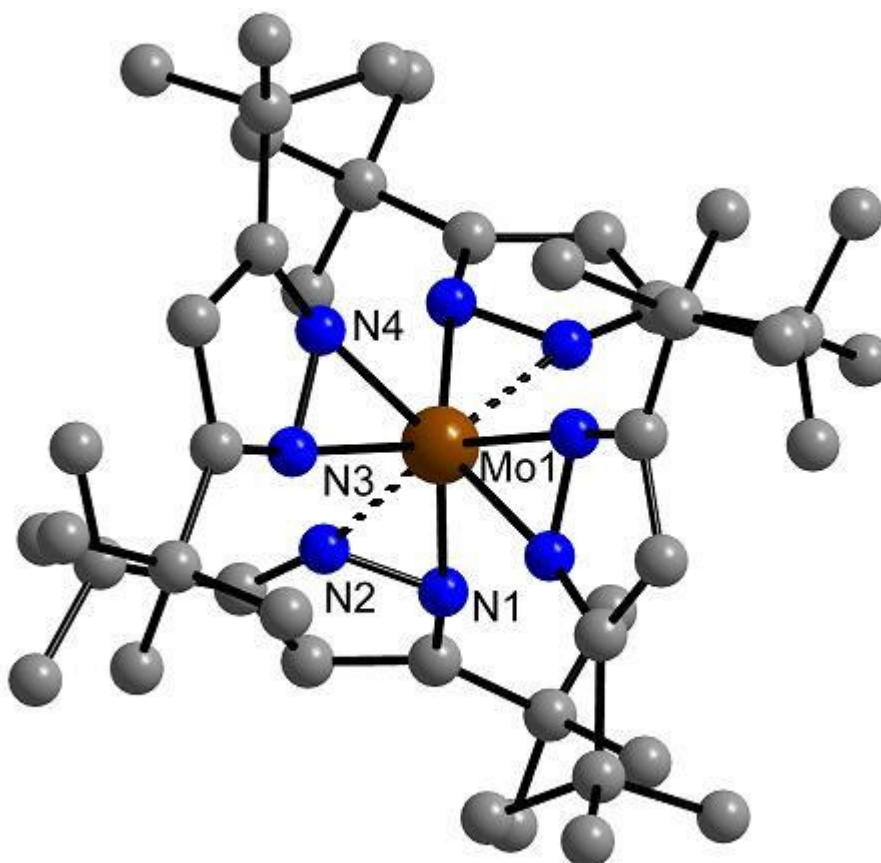


Abbildung 16: Struktur von **3** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3**

Bindungslängen			
Mo1-N1	2.214(2)	Mo1-N4	2.097(2)
Mo1-N2	2.078(3)	N1-N2	1.372(3)
Mo1-N3	2.183(2)	N3-N4	1.369(2)
Bindungswinkel			
N1-Mo1-N2	37.12(7)	C3-N2-Mo1	166.46(16)
N3-Mo1-N4	37.23(7)	C12-N3-Mo1	170.32(15)
C1-N1-Mo1	166.97(15)	C14-N4-Mo1	170.25(16)

Verbindung **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die *C2* Achse verläuft direkt durch das Molybdän-Zentrum. Das

Metall-Atom ist umgeben von acht Stickstoffatomen. Die Geometrie des Komplexes ist am besten als verzerrter Tetraeder zu beschreiben, wenn man die 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat-Liganden als eine Koordinationsstelle besetzend betrachtet. Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen betragen 2.214(2) und 2.078(3) Å für den N1,N2-Ligand und 2.183(3) und 2.097(2) Å für den N3,N4-Ligand. Somit kann letzterer als η^2 -koordinierend beschrieben werden. Ersterer mit einer Bindungslängendifferenz von 0.14 Å ist am besten als ‚slipped‘- η^2 -koordinierend zu beschreiben, ein Strukturmerkmal, dass auch schon in Verbindung **1** gefunden wurde. Auch hier sind trotz der unterschiedlichen Koordinationen die strukturellen Parameter innerhalb der Pyrazolate vergleichbar und folglich unabhängig von der Bindungsart zum Metall. Beim Vergleich dieser Verbindung mit anderen homoleptischen Azolat-Komplexen, wie z.B. $\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_2\text{Pz})_4$ oder $\text{Ti}(\eta^2\text{-}i\text{-Pr}_2\text{Tz})_4$ (*i*-Pr₂Tz = 2,5-Di-*iso*-propyl-1,2,4-triazolat) fallen die unterschiedlichen Geometrie und Bindungseigenschaften auf.^[117,151] In beiden Titan-Komplexen stehen jeweils zwei der Azolate koplanar zueinander, ganz im Gegensatz zu Komplex **3**, in dem die N1,N2- und N3,N4-Ligand-Ebenen einen Winkel von ca. 130° einschließen und die N1,N2- und N1A,N2A-Ligand-Ebenen einen Winkel von ca. 90°. Des Weiteren sind in den Titan-Komplexen alle Bindungslängen, mit einer Ausnahme in $\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_2\text{Pz})_4$ (in einem Ligand ist eine Ti-N Bindung um 0.095 Å länger als die andere), vergleichbar. Die N-Mo-N-Winkel variieren von 37.12(7) bis 37.23(7)° und sind vergleichbar mit denen, die in **1** und **2** gefunden wurden. Entsprechend Komplex **1** findet sich auch hier ein Diederwinkel zwischen den N-Mo-N- und N-C-C-C-N-Ebenen von 13.3° (N1,N2-Ligand) und 9.7° (N3,N4-Ligand).

3.1.6. Schlussfolgerung

Verbindungen **1-3** repräsentieren seltene Beispiele von d-Block-Metall-Komplexen, die gefüllte d-Orbitale (d^2 -Konfiguration) und trotzdem η^2 -Koordination der Pyrazolat-Liganden aufweisen. Diese Ergebnisse demonstrieren die einzigartigen elektronischen Eigenschaften der Pyrazolate im Vergleich zu anderen Amido-Liganden. Der paramagnetische Charakter der Verbindungen **1-3** zeigt die schwachen π -Donor Eigenschaften dieser Ligandensysteme. Struktureller Vergleich von $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_4$ (**3**) und $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{PzH})(\text{Me}_2\text{Pz})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NHMe})$ (**2**) führt zur Schlussfolgerung, dass der sterische Anspruch in 3,5-Position des Liganden essentiell für die Bildung von homoleptischen Komplexen ist. Überdies ist es interessant, die strukturellen Eigenschaften von **3** mit denen von $\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_2\text{Pz})_2$ zu vergleichen. Dieses wurde schon vor einigen Jahren synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[117] Die Ionenradien von Ti^{4+} und Mo^{4+} sind miteinander vergleichbar und die Bindungslängen in dem Molybdän-Komplex sind nur wenig länger als die im Titan-Komplex. Dies kommt vermutlich durch den höheren sterischen Anspruch des Di-*tert*-butyl-Liganden. Folglich sollte das hypothetische $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{Pz})_4$ auch stabil sein, jedoch wird bei der Synthese C-H Aktivierung eines NMe_2 -Liganden bevorzugt, was zu einer stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindung führt. Der C-H-Aktivierungsprozess findet höchstwahrscheinlich durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung von einem koordinierten Pyrazol zu einer Methyl-Gruppe des NMe_2 -Liganden statt. Dadurch kommt es zu einer agostischen Wechselwirkung zwischen dem Metall und einer CH_3 -Gruppe, was dann vermutlich zur β -H-Eliminierung und Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung führt. In dem sterisch anspruchsvolleren $t\text{-Bu}_2\text{Pz}$ -System ist weniger Platz für die Koordination eines vierten Pyrazols, so dass die Reaktion bei der dreifach substituierten Spezies $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_3(\text{NMe}_2)$ (**1**) stehen bleibt. Bemerkenswert sind auch die unterschiedlichen Koordinationszahlen in den

Komplexen **1**, **2** und **3** von 6, 7 und 8. Unter Annahme, dass ein Pyrazolat-Ligand jeweils zwei Elektronen zur Verfügung stellt und das Metallatom die zwei d-Elektronen, kommt man zu einem 14-, 15- und 18-Elektronen-Komplex. Die sehr niedrige Elektronenzahl in **1** lässt erwarten, dass eine π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar an N7 stattfindet und somit auch ein 16-Elektronen-Komplex erhalten wird. Eine π -Wechselwirkung wird außerdem durch die Planarität der Mo-NC₂-Einheit sowie durch die kurze Mo1-N7-Bindungslänge von 1.914 Å bestätigt und repräsentiert eine übliche Bindungsart von NMe₂-Gruppen.^[152] Es ist überraschend, dass die 16-Elektronen-Systeme von **1** und **2** nicht noch weitere Liganden koordinieren, die eventuell zu Mo(Pz)₄-Systemen führen würden. Offenbar verhindert die sterische Überfrachtung am Metall eine weitere Koordination. Aus diesem Grund musste für die Synthese von **3** eine andere Methode angewandt werden. Der kleinere Chlor-Ligand im Vergleich zum Dimethylamido-Liganden erlaubt die Metathese der Mo-Cl-Bindung mit *t*-Bu₂PzK in der Mo(*t*-Bu₂Pz)₃Cl Zwischenstufe. Die durch diese Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Bindung in Systemen mit gefüllten d-Orbitale nicht mehr rein ionisch, sondern durch die Elektronenkonfiguration am Metall beeinflusst ist. Das Auftreten von verschiedenen Koordinations-Arten an dem gleichen Metall-Zentrum lässt vermuten, dass die Energiedifferenzen zwischen einer η^1 - und einer η^2 -Koordination mit höherer d-Elektronenzahl kleiner werden und das dadurch die sterischen Eigenschaften des Liganden die Bindungsart an das Metall mehr beeinflusst, als in Komplexen mit weniger gefüllten d-Orbitalen.

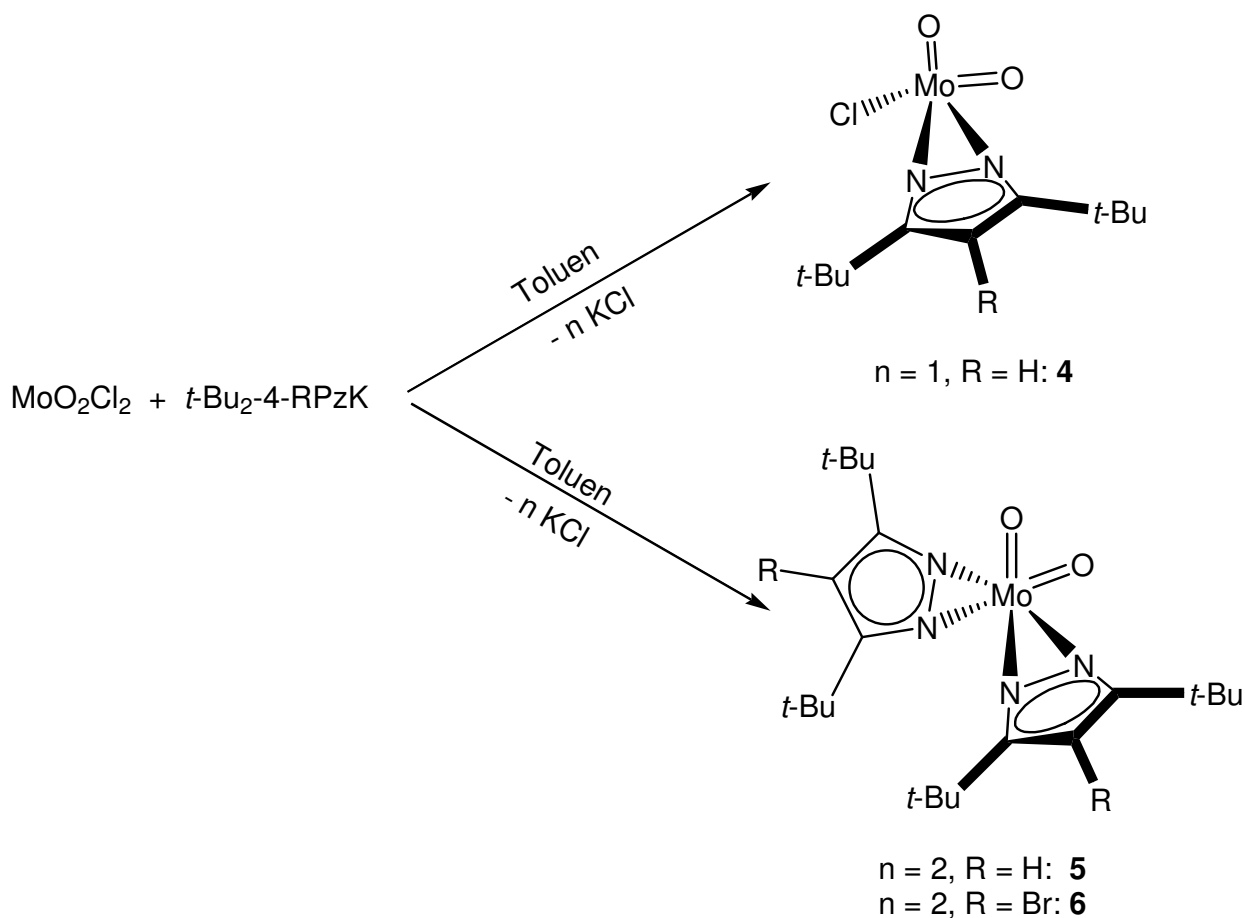
3.2. Molybdän(VI)-Pyrazolat-Komplexe

Cis-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe zeichnen sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, als gute Katalysatoren in Oxo-Transfer-Reaktionen, sowohl in industriellen als auch biologischen Prozessen aus.^[2-17] Aus diesem Grund wurden gerade in den letzten Jahren vielfach Komplexe mit zweizähligen S,S-, N,S-, und N,O-Donor Liganden, sowie mit dreizähligen SCHIFF Basen untersucht, ob sie Komplexe mit der $[\text{MoO}_2]^{2+}$ Einheit bilden, die sich für die Katalyse oder stöchiometrische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen eignen.^[50-61,63,64,66,67,69-75] N,N-Donor-Liganden wurden allerdings zur Komplexierung der *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Einheit kaum eingesetzt.^[76-82] Im Zusammenhang mit Transfer-Reaktionen wurden Bisamido-MoO₂-Komplexe bisher nicht untersucht. Dies ist erstaunlich, denn Stickstoff-Donoren sind in der Natur weit verbreitet und bilden im Allgemeinen stabile Komplexe mit Übergangsmetallen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der ausschließlich Stickstoff als koordinierende Einheit enthaltende Pyrazolat-Ligand eingesetzt um zu untersuchen, in wie weit eine reine Stickstoff-Umgebung neben der *cis*-Dioxo-Einheit die Transfer-Eigenschaften, sowohl katalytisch als auch stöchiometrisch (siehe Kap. 3.4.) beeinflusst. Als Ausgangsverbindung für die Synthese der gewünschten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe hat sich MoO₂Cl₂ bewährt. Dieses ist leicht zugänglich und kann über mehrere Monate unter Luft- und Sauerstoffausschluss gelagert werden.^[153]

3.2.1. Synthese von MoO₂Cl(η^2 -*t*-Bu₂Pz) (4), MoO₂(η^2 -*t*-Bu₂Pz)₂ (5) und MoO₂(η^2 -*t*-Bu₂-4-BrPz)₂ (6).

Durch die Umsetzung von MoO₂Cl₂ mit ein oder zwei Äquivalenten *t*-Bu₂PzK in Toluol können die Komplexe MoO₂Cl(η^2 -*t*-Bu₂Pz) (4) und MoO₂(η^2 -*t*-Bu₂Pz)₂ (5) in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 6).^[154] Analog lässt sich durch die

Reaktion von MoO_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{-4-BrPzK}$ in Toluol $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-BrPz})_2$ (**6**) darstellen (Schema 6). Die Komplexe **4** und **5** können unter reduziertem Druck ohne Zersetzung sublimiert werden, was auf eine hohe thermische Stabilität hindeutet. Im Gegensatz dazu lässt sich Verbindung **6** nicht sublimieren, sie kann jedoch durch Umkristallisation bei -24 °C aus einer gesättigten Toluol-Lösung gereinigt werden.



Schema 6: Darstellung der MoO_2 -Pyrazolat-Komplexe **4**, **5** und **6**

Die kristallinen Feststoffe **4**, **5** und **6** sind gut in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder Pentan löslich. Die drei Komplexe sind stabil an trockener Luft, wohingegen Feuchtigkeit zur sofortigen Zersetzung führt.

Die ^1H -Kernresonanzspektren der Verbindungen **4** und **5** in Toluol- d_8 zeigen in einem Temperaturbereich von $+20$ bis -80 °C nur ein Set von Resonanzen für die entsprechenden Wasserstoffatome symmetrischer Liganden. Die jeweiligen Signale

für die Protonen der *t*-Bu-Gruppen sind bei $\delta = 1.12$ ppm für **4** und $\delta = 1.20$ ppm für **5** zu sehen, sowie bei $\delta = 6.09$ ppm (**4**) bzw. $\delta = 6.29$ ppm (**5**) die Signale für die Ring-H-Atome. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **6** zeigt bei Raumtemperatur auch nur ein Set von Resonanzen für die Protonen der *t*-Bu-Gruppen bei $\delta = 1.30$ ppm. Diese Ergebnisse deuten auf ein dynamisches Verhalten der Pyrazolat-Liganden von **5** und **6** in Lösung hin. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **4**, **5** und **6** zeigen jeweils ein Signal bei $\delta = 160.94$, 162.30 bzw. 157.47 ; 112.46 , 107.08 bzw. 98.51 ; 32.09 , 32.37 bzw. 33.47 sowie bei 30.05 , 30.20 , bzw. 28.35 ppm, die den $\alpha\text{-C-}$, $\beta\text{-C-}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-}$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-}$ Atomen eindeutig zugeordnet werden können. Das ^{95}Mo -NMR-Spektrum von **4** weist eine Resonanz bei $\delta = 37.3$ ppm auf, während im ^{95}Mo -NMR-Spektrum von **5** eine Hochfeldverschiebung zu $\delta = -147.2$ ppm zu beobachten ist. Dies bestätigt die höhere Elektronendichte am Metallzentrum von **5** im Vergleich zu **4**. In den jeweiligen EI-Massenspektren sind die $[\text{M}^+]$ -Spezies mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/z = 344$ für **4**, $m/z = 488$ für **5** und $m/z = 649$ für **6** zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen zwei starke $\tilde{\nu}_{\text{Mo=O}}$ Banden bei 971 und 941 cm^{-1} für **4**, bei 951 und 922 cm^{-1} für **5** und bei 985 und 951 cm^{-1} für **6**, welche charakteristisch für die symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen des *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$ Fragments sind.^[56,60,61,155] Die Bestimmung der molekularen Masse durch Dampfdruck-Osmometrie in Toluol zeigt, dass **4** und **5** in Lösung monomer vorliegen. Um dies in der Festkörperstruktur zu verifizieren wurden Einkristalle von **4** aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei -24 °C röntgenographisch untersucht. Obwohl **5** ebenfalls ein kristalliner Feststoff ist, zeigten sich mehrere Kristalle als ungeeignet für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, da ein unlösbares Zwillingsproblem auftrat. Allerdings konnte Verbindung **6** aus einer gesättigten Toluol-Lösung kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden (*vide infra*).

Die Diskussion der Einkristallröntgenstruktur von **6** macht eine Prognose auf die Festkörperstruktur von **5** möglich.

3.2.2. Diskussion der Kristallstruktur von **4**

Abbildung 17 zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **4**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 angegeben.

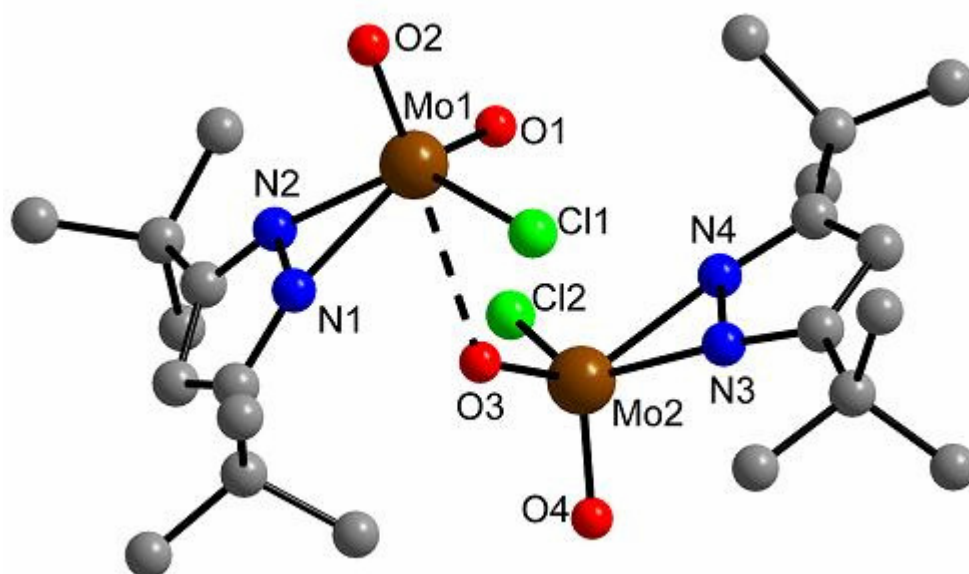


Abbildung 17: Struktur von **4** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**

Bindungslängen			
Mo1-O1	1.698(2)	Mo2-O3	1.694(3)
Mo1-O2	1.684(3)	Mo2-O4	1.681(3)
Mo1-Cl1	2.310(3)	Mo2-Cl2	2.291(3)
Mo1-N1	2.106(3)	Mo2-N3	2.035(3)
Mo1-N2	2.038(2)	Mo2-N4	2.090(3)
Bindungswinkel			
C1-N1-Mo1	163.3(2)	C4-N3-Mo2	175.2(2)
C3-N2-Mo1	164.3(2)	C6-N4-Mo2	175.1(2)

Komplex **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *Cc*. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle und obwohl sich diese sehr ähnlich sind, liegt kein weiteres kristallographisches Symmetrieelement vor. Jedes Molybdänatom ist von zwei Sauerstoffatomen, einem Chlor- und zwei Stickstoffatomen umgeben. Somit ist die Geometrie des Komplexes am besten als quadratisch pyramidal zu beschreiben, mit einem Sauerstoffatom in der apikalen Position. Die niedrige Koordinationzahl des Molybdäns ist ein interessanter Strukturaspekt, da fünffach koordinierte Dioxo-Molybdän-Verbindungen normalerweise durch zusätzliche Donoren oder durch Oligo- bzw. Polymerisierung stabilisiert werden.^[66,156,157] Die Molybdän-Stickstoff-Bindungslängen sind mit 2.038(3), 2.106(3), 2.090(3) und 2.035(3) Å konsistent mit der Formulierung einer η^2 -Koordination. Die Molybdän-Sauerstoff- und Molybdän-Chlor-Bindungslängen entsprechen mit 1.698(2), 1.684(3), 1.694(3), 1.681(3), 2.310(3) und 2.291(3) Å denen in der Literatur beschriebenen.^[81,92,158] Zwischen O3 und Mo1 existiert ein relativ kurzer intermolekularer Abstand von 2.763(3) Å, jedoch kann hier nicht von einer Bindung ausgegangen werden, da die Mo2=O3 Bindungslänge von 1.694(3) Å einer normalen Doppelbindung dieses Typs entspricht. Der Diederwinkel zwischen der N-Mo-N- und der N-C-C-C-N-Ebene unterscheidet sich stark für die beiden Moleküle. Er beträgt im Mo1-Molekül 4.9° und im Mo2-Molekül 16.2°. Diese Abwinkelung wurde auch schon in Verbindung **1** und **3** gefunden und deutet auf π -Wechselwirkungen hin. Eine π -Wechselwirkung zu dem benachbarten Mo-Atom ist allerdings nicht anzunehmen, da der Abstand zwischen Mo2 und dem Liganden an Mo1 zu groß ist.

3.2.3. Diskussion der Kristallstruktur von 6

Die Festkörperstruktur von Verbindung **6** ist in Abbildung 18 dargestellt. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 5 angegeben.

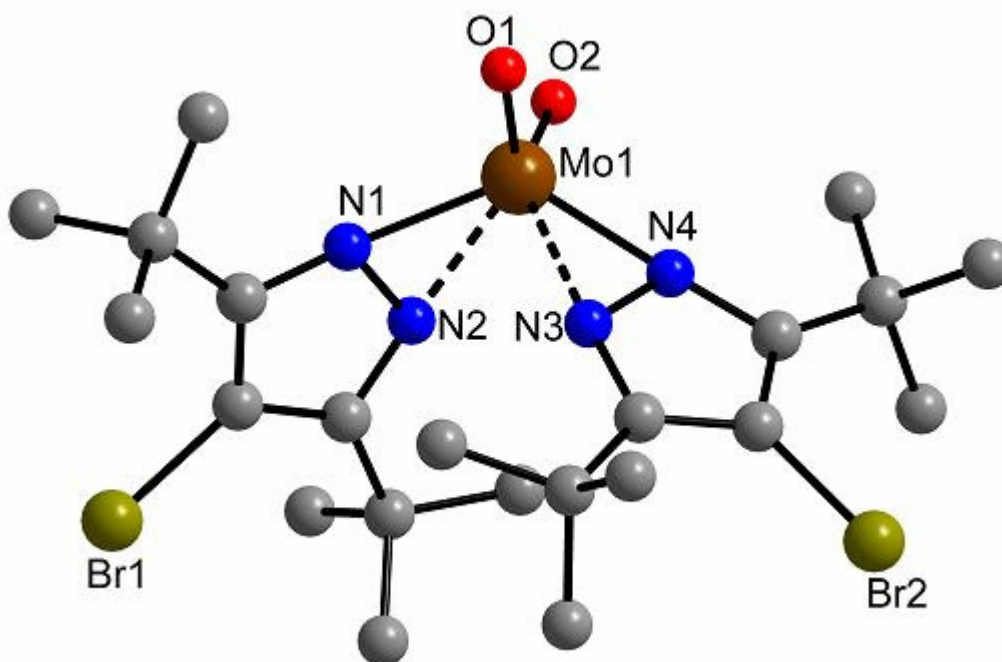


Abbildung 18: Struktur von **6** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6**

Bindungslängen			
Mo1-O1	1.685(3)	Mo1-N2	2.214(3)
Mo1-O2	1.686(3)	Mo1-N3	2.206(3)
Mo1-N1	2.050(3)	Mo1-N4	2.032(3)
Bindungswinkel			
C1-N1-Mo1	161.0(3)	C6-N4-Mo1	169.4(3)
C3-N2-Mo1	163.6(3)	O1-Mo1-N3	98.23
C4-N3-Mo1	170.9(3)	O2-Mo1-N2	95.83

Verbindung **6** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und liefert einen indirekten Hinweis auf die Kristallstruktur von Verbindung **5**. Das zentrale Molybdänatom ist umgeben von zwei Sauerstoffatomen und vier Stickstoffatomen. Die Anordnung der Liganden führt zu

einer verzerrt trigonal prismatischen Struktur. Dieser Strukturtyp kommt demjenigen der kürzlich kristallisierten DMSO-Reduktase sehr nahe,^[15] in dem ein trigonales Prisma mit einem Mo=O *trans* zu einem der Liganden gefunden wurde (Abb. 19A), und könnte neben dem dynamischen Verhalten auch die Äquivalenz der *t*-Bu Gruppen im ¹H-Kernresonanzspektrum erklären.

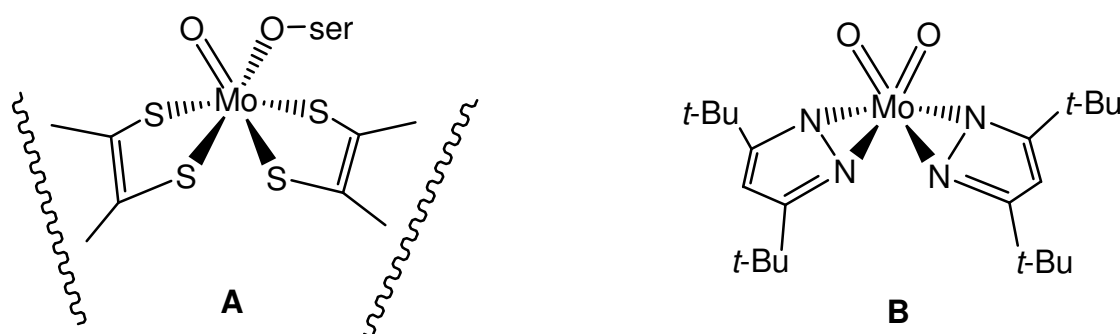


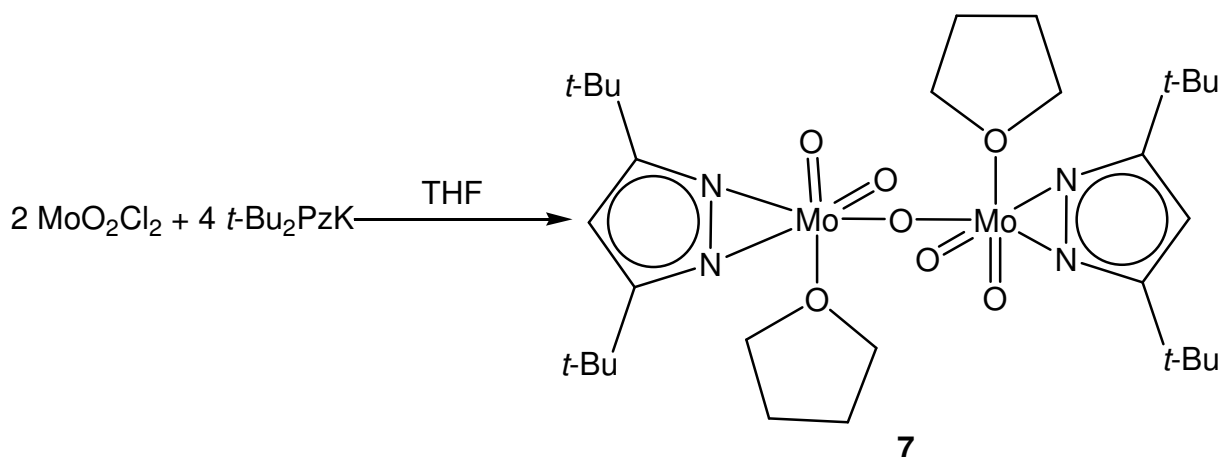
Abbildung 19: Ausschnitt der Kristallstruktur der DMSO-Reduktase (**A**) im Vergleich zur Struktur von **6** (**B**)

Die beiden Pyrazolat-Liganden sind mit Bindungslängendifferenzen von 0.164 Å für den N1,N2-Liganden und 0.174 Å für den N3,N4-Liganden als ‚slipped‘- η^2 -koordiniert zu bezeichnen. Dieses Strukturmerkmal wurde schon in Verbindung **1** und **3** gefunden. Interessant ist allerdings, dass die beiden N-Atome N2 und N3, die zu den längeren Mo-N-Abständen führen (Mo1-N2 = 2.214(3) und Mo1-N3 = 2.206(3) Å) in einem sehr kleinen Winkel von ca. 98.23° und 95.83° zu den benachbarten O-Atomen stehen. Die beiden anderen Stickstoffatome stehen in weitaus größeren Winkeln zu den benachbarten O-Atomen. Somit sind wahrscheinlich die O-Atome verantwortlich für die längeren Bindungen. Dieses Strukturmerkmal spricht wiederum gegen eine Äquivalenz der *t*-Bu-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum und bestätigt die Vermutung über ein dynamisches Verhalten der Pyrazolat-Liganden in Lösung. Die Mo=O Bindungslängen liegen mit 1.686(3) und 1.685(3) Å im Bereich der gefundenen Mo=O-Abstände in **4** und sind vergleichbar mit literaturbekannten Verbindungen.^[81,92,158] Auch hier findet sich, vergleichbar mit **1**, **3** und **4**, für beide

Pyrazolat-Liganden ein Diederwinkel zwischen der N-Mo-N- und der N-C-C-C-N-Ebene. Er beträgt für den N1,N2-Liganden 17.7° und für den N3,N4-Liganden 9.9° . Es ist interessant, dass trotz der Substitution des Ring-H-Atoms durch ein elektronenziehendes Bromatom, und somit Bildung eines elektronenärmeren Pyrazolat-Systems, die η^2 -Koordination bevorzugt wird.

3.2.4. Synthese von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\mu\text{-O})\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz}) \cdot 2 \text{ THF}$ (**7**)

Da die Synthese von **5** in Toluol und anschließendes Umkristallisieren aus den gängigen Lösungsmitteln nicht zu Einkristallen führte, wurde die analoge Reaktion zur Darstellung von **5** im Lösungsmittel THF durchgeführt. Die Umsetzung von MoO_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ in THF führte allerdings nicht zu Verbindung **5**, sondern zu der oxoverbrückten Verbindung **7**. Die Synthese von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\mu\text{-O})\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz}) \cdot 2 \text{ THF}$ (**7**) ist in Schema 7 gezeigt.



Schema 7: Syntheseweg von **7**

Die Quelle des verbrückenden Sauerstoffs ist unklar und es ist fraglich, was mit den überschüssigen Pyrazolaten passiert. Spektroskopische Methoden konnten hierüber keinen Aufschluss geben, da die Ausbeute an **7** so gering war, dass neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine weiteren Daten erhalten werden konnten. Es ist indes bekannt, dass Lewis-Säuren THF-Öffnungsreaktionen vermitteln

können.^[159-161] Dies ist eine Variante für die Quelle des verbrückenden Sauerstoffatoms. Eine andere Variante wäre nicht vollständig getrocknetes Lösungsmittel. Leider erwies sich die mehrmalige Wiederholung der Synthese als nicht erfolgreich. Andere Reproduktionsversuche führten zu anderen Ergebnissen (*vide infra*).

3.2.5. Diskussion der Kristallstruktur von 7

Abbildung 20A zeigt die Kristallstruktur von 7. Abbildung 20B zeigt die Mo₂O₅-Einheit, die die annähernd lineare Anordnung Mo-O-Mo-Brückenbindung verdeutlicht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

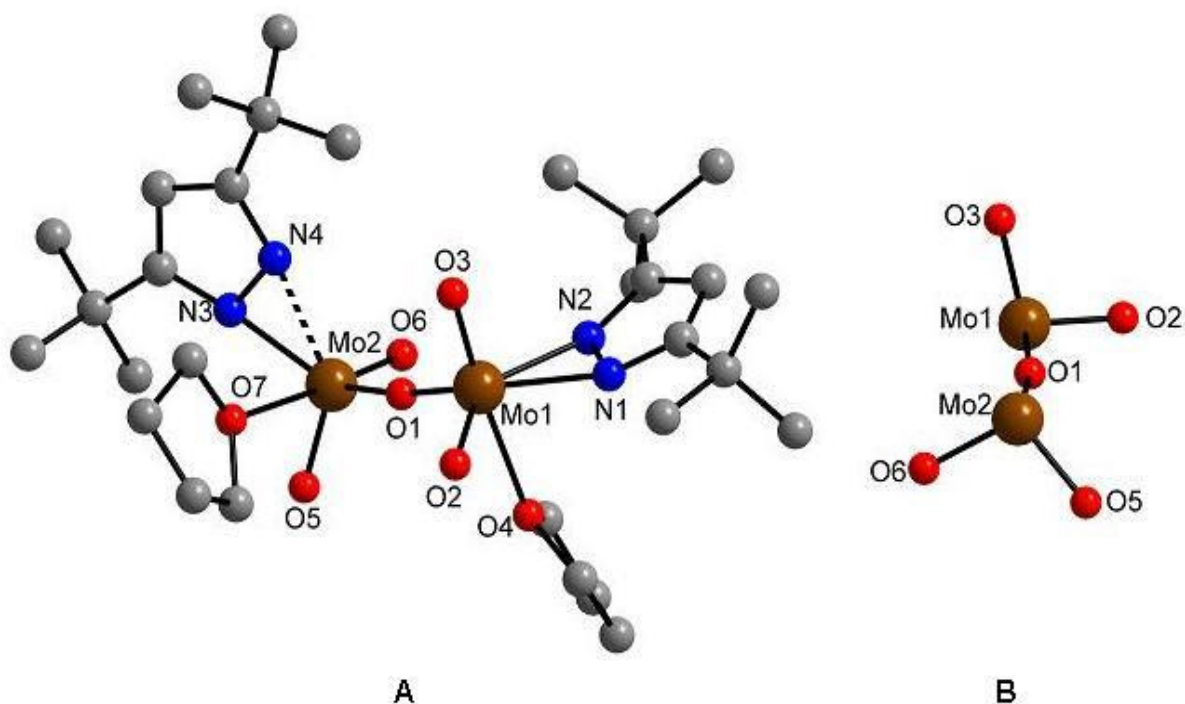


Abbildung 20: Struktur von 7 im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7**

Bindungslängen			
Mo1-O1	1.879(3)	Mo2-O1	1.888(3)
Mo1-O2	1.694(3)	Mo2-O5	1.698(3)
Mo1-O3	1.686(3)	Mo2-O6	1.684(3)
Mo1-O4	2.426(3)	Mo2-O7	2.425(3)
Mo1-N1	2.088(4)	Mo2-N3	2.062(4)
Mo1-N2	2.179(4)	Mo2-N4	2.175(4)
Bindungswinkel			
C1-N1-Mo1	155.9(3)	C16-N3-Mo2	174.6(3)
C3-N2-Mo1	155.7(3)	C16-N4-Mo1	173.6(3)
Mo1-O1-Mo2	171.18(18)		

Die Kristallstrukturanalyse von **7** zeigt einen zweikernigen Molybdänkomplex, der orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* kristallisiert. Jedes Molybdänatom ist von zwei terminalen Oxogruppen, einem Brückensauerstoffatom, einem THF-Sauerstoff und zwei Stickstoffatomen der Pyrazolat-Liganden umgeben. Somit ist die Geometrie an jedem Molybdänatom als verzerrt oktaedrisch zu bezeichnen. Die beiden Molybdän-Zentren sind durch das Brückensauerstoffatom miteinander verknüpft. Diese Brücke ist mit einem Winkel von Mo1-O1-Mo2 = 171.18(18)° nahezu linear und vergleichbar mit denen in anderen zweikernigen Molybdän(VI)- μ -Oxo Komplexen beschriebenen (Abb 21B).^[162-167] Die Bindungsabstände zwischen Molybdän und den terminalen, doppelt gebundenen Sauerstoffatomen liegen mit 1.694(3), 1.686(3), 1.684(3) und 1.698(3) Å im Bereich entsprechender Bindungen in [Mo₂O₅]²⁺- und [MoO₂]²⁺-Komplexen, wie z.B. in Verbindung **4** und **6**.^[162-167] Die terminalen O-Atome O3 und O5, sowie O2 und O6 stehen jeweils *trans* zueinander, was gut in Abbildung 14B zu erkennen ist. Der N1,N2-Pyrazolat-Ligand an Mo1 ist mit Bindungslängen von Mo1-N1 = 2.088(4) und Mo1-N2 = 2.179(4) Å eindeutig als η^2 -koordiniert zu

beschreiben, wohingegen der N3,N4-Ligand an Mo2 mit einer Bindungslängendifferenz von 0.113 Å (Mo2-N3 = 2.062(4), Mo2-N4 = 2.175(4) Å) eher als ‚sipped- η^2 -koordiniert zu beschreiben ist, ein bekanntes Strukturmerkmal in Pyrazolat-Komplexen, das auch in Verbindung **1,3** und **6** gefunden wurde. Neben den unterschiedlichen Bindungen der beiden Pyrazolat-Liganden unterschieden sich auch die Diederwinkel zwischen der N-Mo-N- und N-C-C-C-N-Ebene erheblich. Für den N1,N2-Liganden beträgt die Abweichung von der Planarität 24.2° und für den N3,N4-Liganden nur 5.9°. Grund für die starke Abwinkelung könnte die unterschiedliche Koordination des THF-Liganden sein (Abb. 21). Während im Fall des N1,N2-Liganden die Stellung des THF-Moleküls zu einer starken Wechselwirkung mit den *t*-Bu-Gruppen des Pyrazolats führt (Abb. 21A), behindert im Fall des N3,N4-Liganden das THF-Molekül die *t*-Bu-Gruppen deutlich weniger (Abb. 21B).

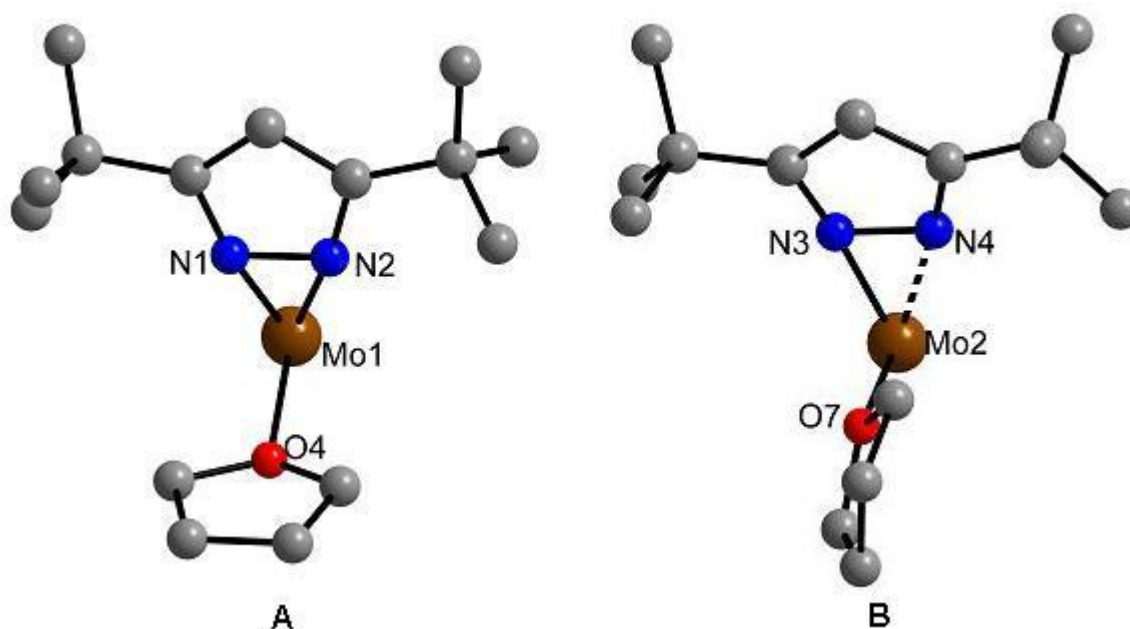


Abbildung 21: Strukturausschnitte der Verbindung **7**

Der Abstand zwischen Mo1 und Mo2 von ca. 3.8 Å lässt keine Bindung vermuten, denn er ist deutlich länger als beschriebene Mo-Mo-Bindungen, die in einem Bereich von 2.5-2.6 Å liegen (siehe Verbindung **10**).

3.2.6. Reproduktionsversuche der Verbindung **7**

$[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ stellt im Gegensatz zu $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ein unüblicheres Fragment in Molybdän-Komplexen dar. Wie bereits erwähnt, ließ sich **7** gemäß Schema 7 nicht reproduzieren. Insbesondere unklar ist die Quelle des zusätzlichen Sauerstoffatoms in der dinuklearen Verbindung.

Eine nahe liegende Möglichkeit besteht in der Reaktion eines intermediär gebildeten $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ mit einem halben Äquivalent H_2O unter Bildung von **7** und zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzH}$, wobei das Wasser, wie oben erwähnt, von nicht vollständig getrocknetem Lösungsmittel stammen könnte. Hierzu wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Zu einer Lösung von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**5**) wurde ein halbes Äquivalent H_2O mit einer Mikroliter-Spritze an die Glaswand des Reaktionskolbens gegeben, so dass das Wasser langsam in die Reaktionsmischung diffundieren konnte. Dabei trat keine Farbänderung der Lösung auf. Nachdem das Lösungsmittel reduziert und die Lösung für mehrere Tag bei -24 °C gelagert wurde, entstanden gelbe Kristalle, die sich allerdings nicht als Verbindung **7** herausstellten. Sie waren nach Isolation in keinem gängigen organischen Lösungsmittel mehr löslich und so konnten neben der Kristallstrukturanalyse keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte die Bildung eines $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Clusters (**8**). Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen konnten durch Zugabe von H_2O zu $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ keine Hinweise auf die Bildung von **7** erhalten werden, was unvollständig getrocknetes Lösungsmittel als Quelle für das Brückensauerstoffatom auszuschließen scheint.

Eine weitere Möglichkeit zur Reproduktion bietet die Reaktion von $\text{MoO}_2\text{Cl}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (**4**) mit Na_2O . Dazu wurde **4** mit Na_2O vorgelegt und anschließend in THF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde mehrere Tage gerührt, bis kein festes Na_2O in der Lösung

mehr zu beobachten war. Aus der Lösung konnten nach Einengen des Lösungsmittels blaue Kristalle erhalten werden. Genau wie bei der Umsetzung mit Wasser waren diese nach Isolation in keinem Lösungsmittel mehr löslich und konnten nur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei zeigte sich auch hier, dass nicht Verbindung **7** sondern ein weiterer $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Cluster (**9**) entstanden war.

Sowohl bei der Umsetzung mit Wasser als auch mit Na_2O ist ein Polyoxomolybdat entstanden. Das Anion ist in beiden Fällen identisch, wohingegen die Kationen jeweils unterschiedlich sind. In **8** handelt es sich bei den Kationen um protonierte Pyrazole, in **9** um zwei Natrium-Ionen. Polyoxomolybdate stellen interessante Verbindungen dar. Cluster der frühen Übergangsmetalle, die durch Sauerstoffatome verbrückt sind, sind eine einzigartige Klasse anorganischer Verbindungen mit faszinierenden strukturellen, elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften.^[168-171] Aus diesem Grund beschäftigt sich auch die aktuelle Forschung mit diesen Verbindungen mit dem Ziel, sie in magnetischen und photochemischen Materialien einzusetzen.^[172]

3.2.7. Diskussion der Kristallstruktur von 8 und 9

Abbildung 22 zeigt die Einkristallröntgenstruktur von Verbindung **8** und in Abbildung 23 ist die Festkörperstruktur von Verbindung **9** dargestellt. Ausgewählte strukturelle Parameter von Cluster **8** und **9** sind in Tabelle 7 zusammengefasst. $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Cluster sind bereits literaturbekannt,^[168-172] jedoch nicht im Zusammenhang mit den hier gefundenen Kationen.

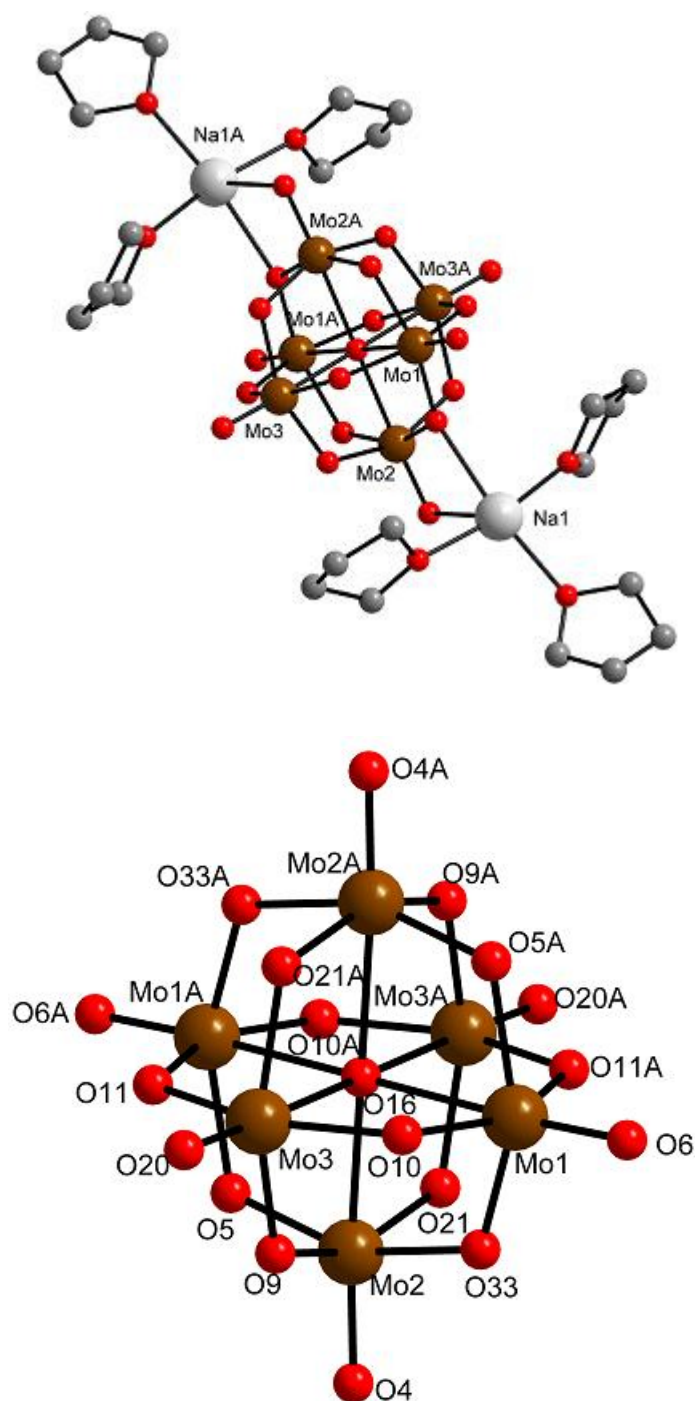


Abbildung 23: Struktur von **9** im Kristall (oben) und Nummerierungsschema des Clusters (unten). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des jeweils ausgewählten Clusters von **8** und **9**

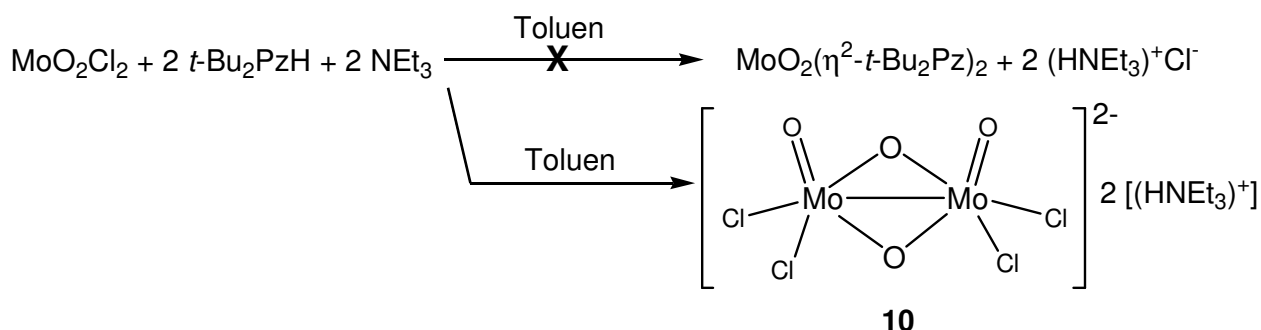
		Bindungslängen	
	8		9
Mo1-O16	1.687(4)	Mo1-O6	1.691(6)
Mo1-O3	2.314(1)	Mo1-O16	2.3216(8)
Mo1-O10A	2.004(5)	Mo1-O5A	2.001(6)
Mo1-O11	1.977(4)	Mo1-O10	1.930(6)
Mo1-O14	1.845(5)	Mo1-O11A	1.911(6)
Mo1-O19	1.883(4)	Mo1-O33	1.855(6)
Mo4-O17	1.676(4)	Mo2-O4	1.692(6)
Mo4-O3	2.327(1)	Mo2-O16	2.3131(8)
Mo4-O11A	1.885(4)	Mo2-O5	1.850(6)
Mo4-O12	1.852(5)	Mo2-O9	1.955(6)
Mo4-O15A	2.003(5)	Mo2-O21	1.887(6)
Mo4-O19	1.972(4)	Mo2-O33	2.019(6)
Mo6-O13	1.683(5)	Mo3-O20	1.680(6)
Mo6-O3	2.325(1)	Mo3-O16	2.3226(8)
Mo6-O10	1.866(4)	Mo3-O9	1.884(7)
Mo6-O12	2.006(5)	Mo3-O10	1.916(6)
Mo6-O14	1.996(4)	Mo3-O11	1.951(6)
Mo6-O15	1.851(5)	Mo3-O21A	1.968(6)
		Bindungswinkel	
Mo1-O19-Mo4	116.40(18)	Mo1-O33-Mo2	115.8(3)
Mo1-O14-Mo6	117.0(2)	Mo2-O9-Mo3	117.1(3)
Mo4-O12-Mo6	116.6(2)	Mo1-O10-Mo3	117.1(3)

Verbindung **8** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei man in der asymmetrischen Einheit ein halbes Molekül $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, ein Molekül $t\text{-Bu}_2\text{PzH}_2^+$ sowie zwei Moleküle THF findet. Nach Anwendung der Symmetrieoperation findet man das in Abbildung 22 (oben) gezeigte Strukturbild. Verbindung **9** kristallisiert auch monoklin, jedoch in der Raumgruppe $P2_1/n$. Genau wie in **8** findet sich auch hier nur ein halbes Molekül $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ sowie ein Molekül Na^+ und drei Moleküle THF in der asymmetrischen Einheit. Nach Anwendung der Symmetrieoperation findet man das in Abbildung 23 (oben) gezeigte Strukturbild. Zur weiteren Diskussion und zum Vergleich mit literaturbekannten $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Clustern, werden die in Abbildung 22 und 23 jeweils unten gezeigten Cluster-Einheiten verwendet. Die Molybdänatome in Verbindung **8** und **9** sind jeweils von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Somit ist die Geometrie an jedem Molybdän-Zentrum am besten als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben. Die Bindungslängen der terminalen, doppelt an Molybdän gebundenen Sauerstoffatome (**8**: Mo1-O16 = 1.687(4), Mo4-O17 = 1.676(4), Mo6-O13 = 1.683(5) Å; **9**: Mo1-O6 = 1.691(6), Mo2-O4 = 1.692(6), Mo3-O20 = 1.680(6) Å) liegen im Bereich der gefundenen Mo=O Doppelbindungen in den Verbindung **4**, **6** und **7**. Die Bindungslängen zwischen Mo und den verbrückenden Sauerstoffatomen liegen im Bereich von 1.85-2.05 Å für **8** und **9** und sind vergleichbar mit denen in Verbindung **7**. Das μ_6 -O-Atom in der Mitte der jeweiligen Cluster ist ca. 2.3 Å von den jeweiligen Molybdän-Atomen entfernt. Dieser Abstand zum zentralen O-Atom wurde auch in anderen $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Clustern gefunden.^[168-172] In Verbindung **8** sind die Kationen $t\text{-Bu}_2\text{PzH}_2^+$ deutlich entfernt von den Clustern, wobei in Verbindung **9** die Natrium-Ionen jeweils an die Sauerstoffatome der Spitzen des Clusters sowie an ein verbrückendes Sauerstoffatom koordiniert sind. In beiden Verbindungen sind die THF-Moleküle an die Kationen koordiniert.

3.2.8. Synthese und Kristallstruktur von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-O})_2\text{MoOCl}_2][(\text{HNEt}_3)]_2 \cdot \text{THF}$

(10)

Die Umsetzung mit MoO_2Cl_2 mit $t\text{-Bu}_2\text{PzH}$ in Gegenwart der Base NEt_3 stellt eine weitere Möglichkeit dar, $\text{MoO}_2\text{-Pz}$ -Verbindung zu synthetisieren. So konnten durch diese Variante in Toluol bei -24 °C braune Kristalle erhalten werden, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristallstruktur zeigt jedoch, dass bei der Umsetzung nicht $\text{MoO}_2(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ entstanden ist, sondern das in Schema 8 gezeigte $(\text{HNEt}_3)^+$ -Salz von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-O})_2\text{Mo(O)Cl}_2]^{2-}$.



Schema 8: Bildungsweg von 10

Die formale Oxidationszahl der Mo-Atome kann somit als +5 bezeichnet werden, was auf eine Reduktion des Molybdäns von Mo(VI) zu Mo(V) hindeutet. Es wurden neben der Kristallstrukturanalyse keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 24A zeigt die Molekülstruktur des Anions. Die beiden $(\text{HNEt}_3)^+$ -Ionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Cl1 und Cl2 an das Anion koordiniert (= Addukteinheit), was in Abbildung 24B dargestellt ist. Ein Ausschnitt der halben Elementarzelle nach Anwendung der Symmetrieoperation findet sich in Abbildung 24C. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

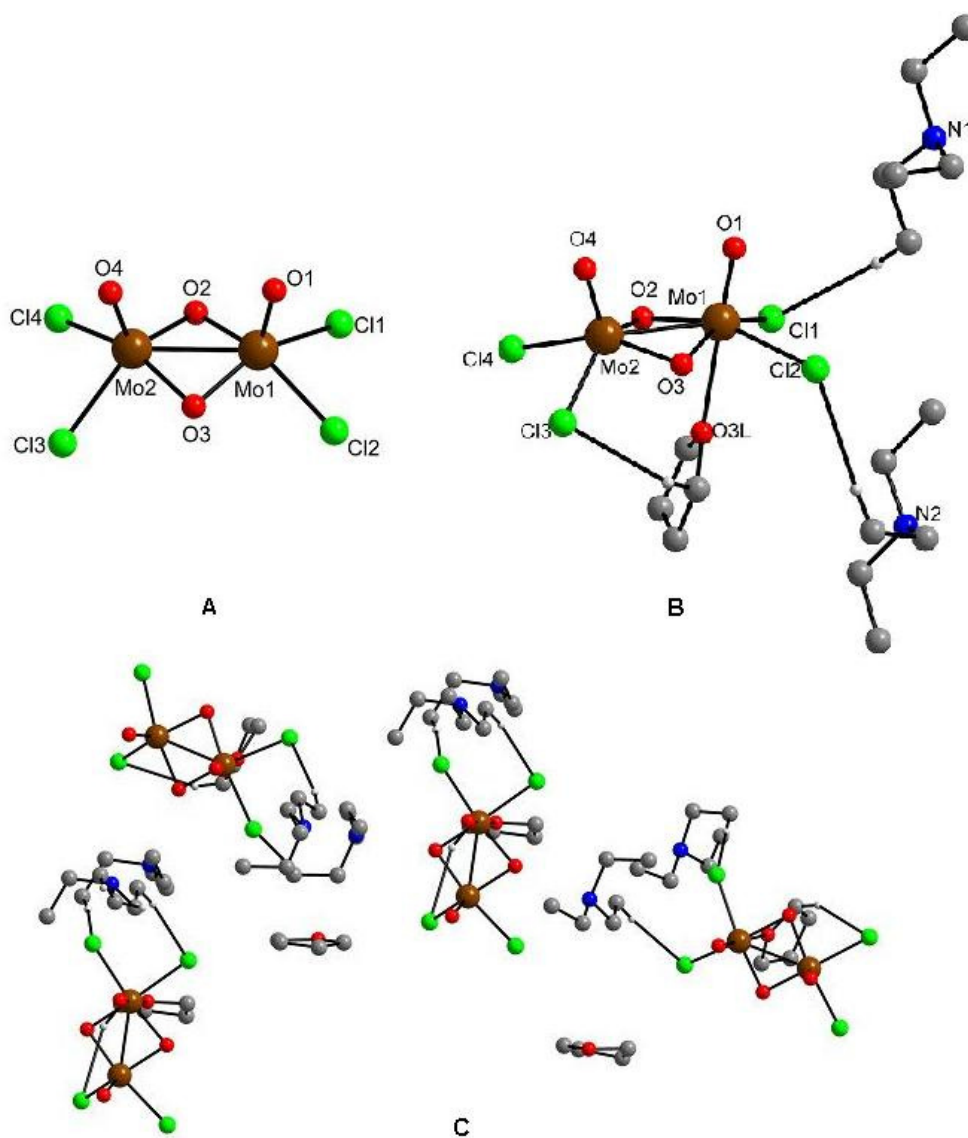


Abbildung 24: Verschiedene Ausschnitte der Molekülstruktur von **10**.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **10**

Bindungslängen			
Mo1-O1	1.679(3)	Mo1-Cl1	2.422(1)
Mo1-O2	1.949(5)	Mo1-Cl2	2.431(2)
Mo1-O3	1.943(3)	Mo2-Cl3	2.408(1)
Mo2-O2	1.933(3)	Mo2-Cl4	2.430(2)
Mo2-O3	1.941(5)	Mo1-Mo2	2.594(1)
Mo2-O4	1.667(4)		

Bindungswinkel			
O1-Mo1-O3	106.40(15)	Mo2-O3-Mo1	83.83(16)
O1-Mo1-O2	105.3(2)	O4-Mo2-O2	110.21(15)
O3-Mo1-O2	93.47(17)	O4-Mo2-O3	106.4(2)
O3-Mo1-Cl1	153.81(12)	O2-Mo2-O3	94.05(18)
O2-Mo1-Cl1	85.40(10)	O4-Mo2-Cl3	109.28(13)
O3-Mo1-Cl2	83.15(16)	O2-Mo2-Cl3	139.81(10)
O2-Mo1-Cl2	156.87(10)	O3-Mo2-Cl3	81.82(11)
Cl1-Mo1-Cl2	87.70(6)	O4-Mo2-Cl4	99.5(2)
O1-Mo1-Cl1	99.09(12)	O2-Mo2-Cl4	81.83(16)
O1-Mo1-Cl2	97.6(2)	O3-Mo2-Cl4	153.45(11)
Mo2-O2-Mo1	83.85(16)	Cl3-Mo2-Cl4	84.61(6)

Verbindung 4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Fdd2* mit 8 Addukteinheiten und 4 THF Molekülen in der Elementarzelle. Betrachtet man die im 24B dargestellte Addukteinheit, so ist das Molybdänatom Mo2 umgeben von zwei Chloratomen und drei Sauerstoffatomen. An das Molybdänatom Mo1 koordiniert außerdem noch ein THF-Molekül, so dass die Geometrie an den beiden Molybdänatomen unterschiedlich ist. Zusätzlich kann durch Vergleich des kurzen Mo1-Mo2 Abstand von 2.594(1) Å mit literaturbekannten [Mo₂O₄Cl₄]²⁻-Anionen auf eine Mo-Mo-Bindung geschlossen werden.^[173-175] Unter Vernachlässigung dieser Mo1-Mo2-Bindung ist die Geometrie am Mo2 nach ADDISON et al. als verzerrt quadratisch-pyramidal zu beschreiben,^[176] wobei das O4 die Spitze und die Brücken-O-Atome (O2 und O3), sowie die Chloratome (Cl3 und Cl4) die Basis der Pyramide besetzen (Abb 24A). Im Gegensatz dazu lässt sich die Geometrie am Mo1 als verzerrt oktaedrisch bezeichnen, mit O1 und O3L in den apikalen Positionen. Es ist

aber interessant, dass sowohl die Bindungslängen als auch die Winkel zwischen Molybdän und den jeweiligen Liganden des fünffach koordinierten Mo2 mit denen des sechsfach koordinierten Mo1 gut übereinstimmen. Die terminalen Sauerstoffatome stehen *cis* zu der zentralen Mo(μ -O)₂Mo-Einheit, ein Strukturmerkmal, dass auch in anderen [Mo₂O₄Cl₄]²⁻-Anionen beschrieben wird.^[173-175] Des Weiteren ist auch hier die Mo(μ -O)₂Mo-Einheit nicht planar. Die terminalen Sauerstoffatome liegen mit Bindungslängen von Mo1-O1 = 1.679(3) und Mo2-O4 = 1.667(4) im Bereich von typischen Mo=O Doppelbindungen und sind vergleichbar mit denen in anderen [Mo₂O₄Cl₄]²⁻-Einheiten.^[173-175] Sowohl das koordinierte THF als auch zwei (HNEt₃)⁺-Ionen sind in Wasserstoff-Brückenbindungen zu jeweils einem Chlor beteiligt. Das vierte Chlor Cl4 ist in keine Wasserstoffbrückenbindung involviert. Obwohl das in Abbildung 24A gezeigte [Mo₂O₄Cl₄]²⁻-Anion schon in der Literatur beschrieben wurde, handelt es sich bei der insgesamt betrachteten Addukteinheit der Verbindung 10 um eine einzigartige Verbindung. Neben der ungewöhnlichen Koordination des THF-Moleküls ein Molybdänatom und gleichzeitig über eine Wasserstoffbrückenbindung an ein Cl-Atom des benachbarten Molybdäns, stellt auch die unterschiedliche Koordinationszahl und somit unterschiedliche Geometrie an den beiden Molybdänatomen eine Einmaligkeit dar.

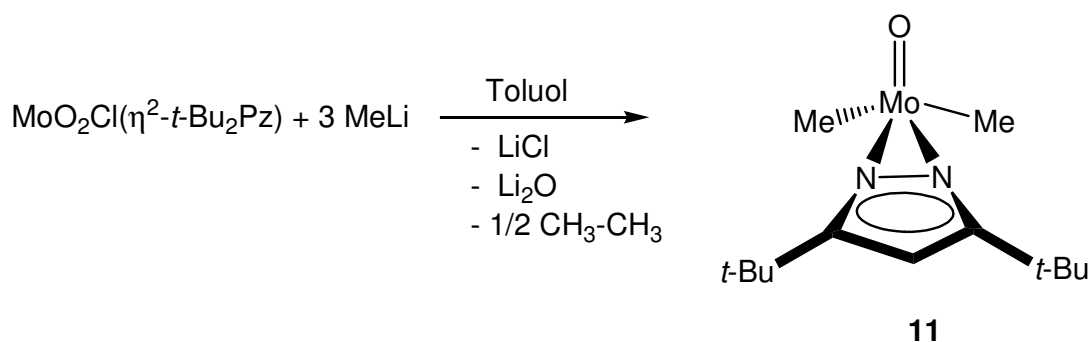
3.2.9. Substitutionsreaktionen der Verbindung 4

MoO₂Cl(η^2 -*t*-Bu₂Pz) (**4**) stellt eine geeignete Verbindung für Substitutionsreaktionen aufgrund der Anwesenheit eines funktionellen Chloratoms dar. Hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Reaktionen ist es interessant, den Einfluss verschiedener Liganden am Molybdän zu untersuchen. Chlorliganden sind Elektronenakzeptoren und begünstigen den Sauerstofftransfer.^[92] Somit stellt sich die Frage was passiert, wenn das elektronenziehende Chlor systematisch durch andere Substituenten (,Y')

mit unterschiedlichen elektronischen Einflüssen ersetzt wird. Die Synthese unterschiedlich substituierter $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{Y}')$ -Komplexe macht es möglich, die verschiedenen Einflüsse dieser ,Y' auf die Sauerstoff-Transfer-Aktivität sukzessive zu untersuchen.

3.2.9.1. Umsetzung von 4 mit MeLi: Darstellung von $\text{MoOMe}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (**11**)

Zu einer Mischung aus **4** und MeLi wurde unter CO_2 /Aceton-Kühlung Toluol gegeben. Während der Reaktionszeit von ca. 1 Stunde wurde darauf geachtet, dass die Reaktionsmischung gut gekühlt wurde. Ebenso wurde die Mischung anschließend kalt filtriert und das Lösungsmittel unter Kühlung eingeeengt. Dadurch entstand ein grüner, kristalliner Feststoff. Durch mehrmaliges Umkristallisieren bildeten sich keine Einkristalle, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Spektroskopische Untersuchungen deuteten auf die in Schema 9 gezeigte Verbindung **11** hin. Sie erwies sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und auch bei tiefen Temperaturen nicht sehr lange lagerbar. Bei Raumtemperatur zersetzte sich **11** nach kurzer Zeit.



Schema 9: Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **4** mit MeLi

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt stark verbreiterte Signale, die auf die Bildung einer paramagnetischen Spezies hindeuten. Im EI-Massenspektrum ist bei $m/z = 323$ der

Molekülionenpeak für $[\text{MoOMe}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})^+]$ mit korrekter Isotopenverteilung zu sehen (Abb. 25). Die durch Elementaranalyse gefundenen C-, H- und N-Werte für **11** stimmen sehr gut mit den berechneten überein.

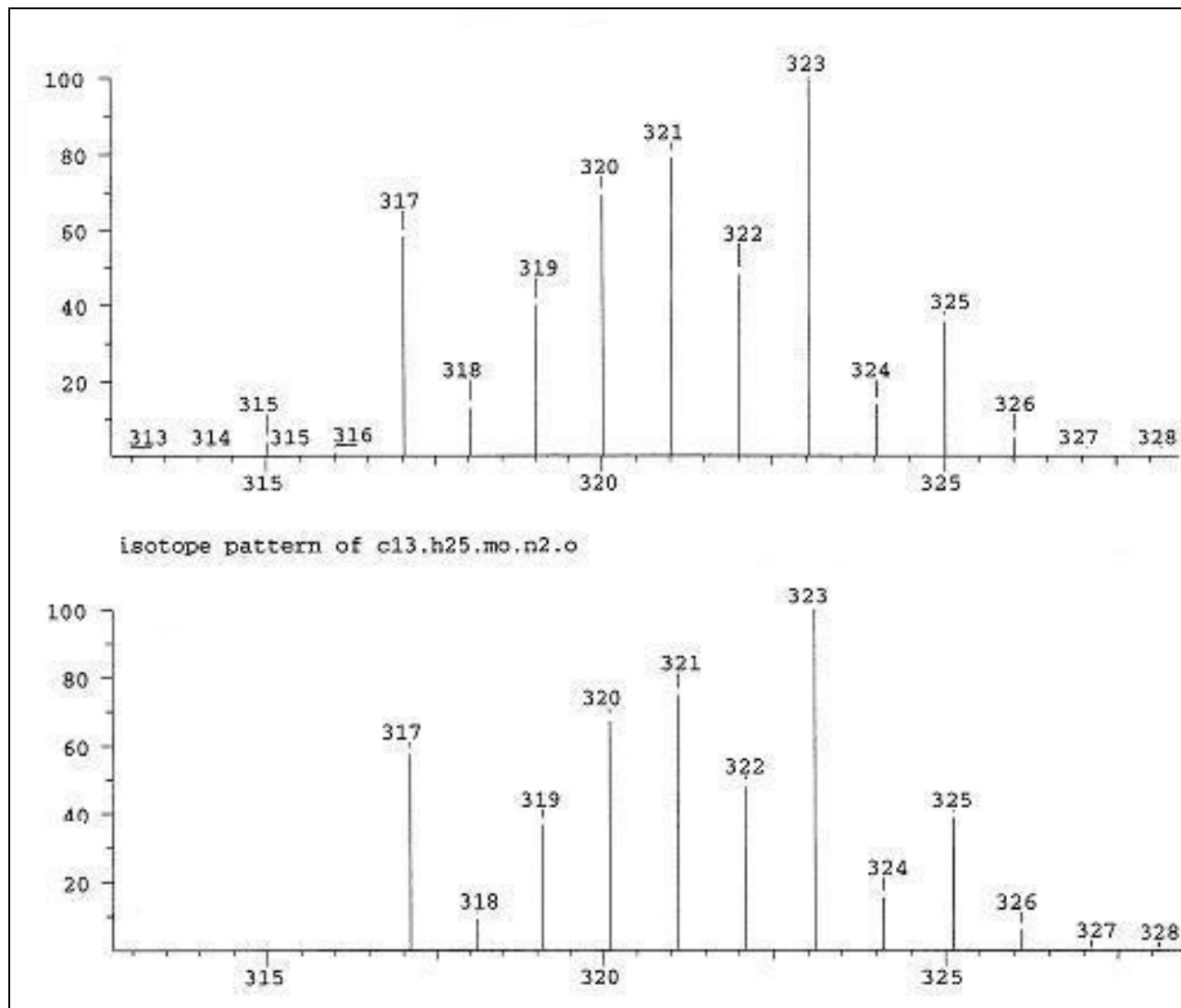


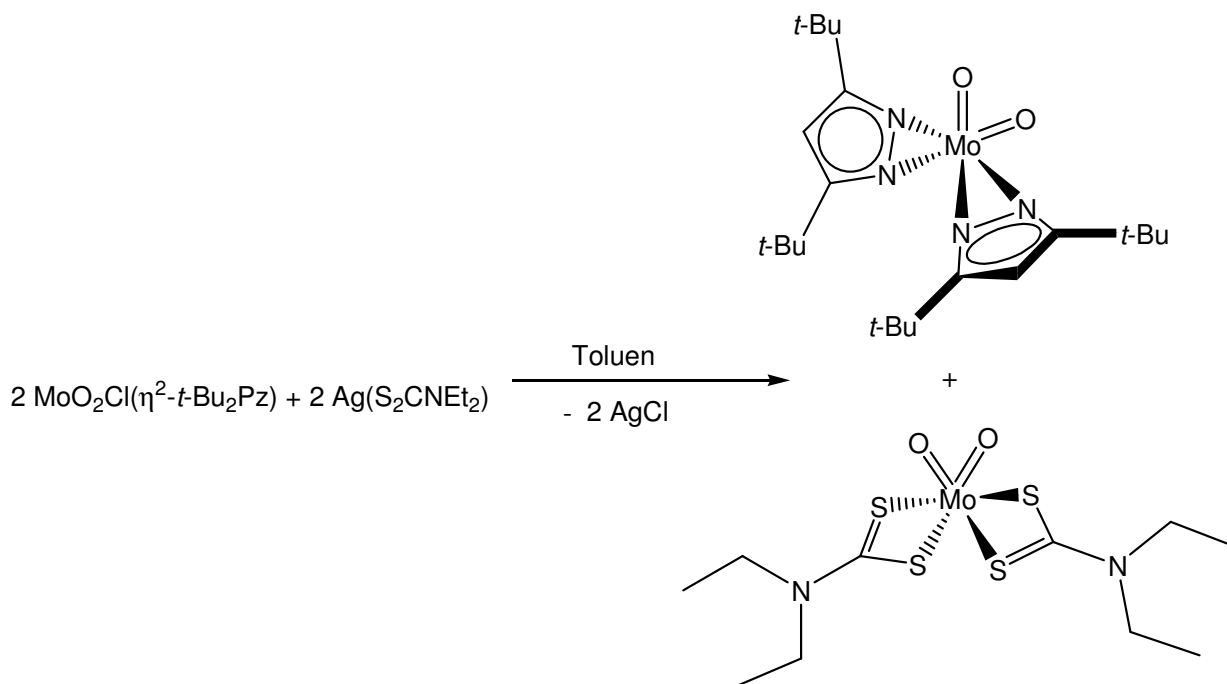
Abbildung 25: gemessene (oben) und berechnete (unten) Isotopenverteilung des Fragments $[\text{MoOMe}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})^+]$

Die formale Oxidationszahl des Mo-Atoms wäre dementsprechend +5, was auf eine Reduktion des Molybdäns von Mo(VI) unter Bildung einer paramagnetischen Mo(V)-Spezies hindeutet. Dies könnte durch die Bildung von Ethan geschehen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **11** konnte bisher keine

Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Ferner ist aus diesem Grund der Einsatz in Sauerstoff-Transferreaktionen nicht in möglich.

3.2.9.2. Umsetzung von 4 mit $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$

Zur Einführung einer Dithiocarbamat-Einheit wurde Komplex **4** mit einem Äquivalent $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ in Toluol umgesetzt. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt, da Silbersalze häufig lichtempfindlich sind und Redoxreaktionen unter Bildung von Silber neigen. Nach dreistündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingedunstet. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass eine Ligandenaustauschreaktion zu **5** und $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ stattgefunden hat (Schema 10).



Schema 10: Ligandenaustauschreaktion

Bei $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ handelt es sich um eine von HOLM und Mitarbeitern bereits beschriebene und hinsichtlich Oxo-Transfer untersuchte Verbindung.^[52] Die hohe Stabilität von **5** und $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ im Vergleich zur gemischten Verbindung

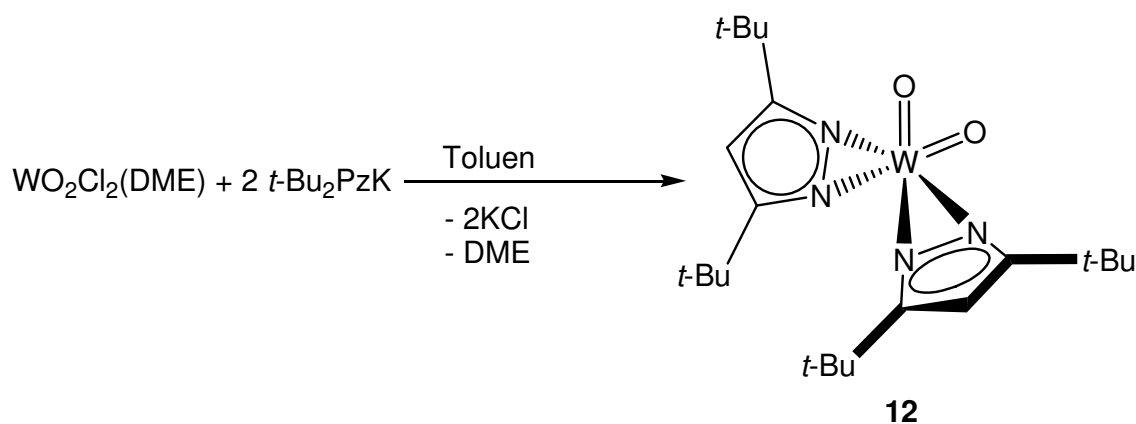
$\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ dürfte die treibende Kraft für die gefundene Reaktivität sein.

3.3. Wolfram(VI)-Pyrazolat-Komplexe

Das Interesse an Wolfram(VI)-Oxo-Komplexen hat in den letzten Jahren stark zugenommen da sie, neben den Molybdän(VI)-Oxo-Komplexen, in verschiedenen katalytischen Prozessen, wie z. B. Alkohol- und Olefin-Oxidation, Olefin-Epoxidierung und Olefin-Metathese Anwendung finden.^[9,177-179] Zusätzlich haben Entdeckungen der *cis*-Dioxo-Wolfram-Einheit in biologischen Systemen das Interesse an der Chemie dieses Metalls geweckt.^[16] Es wurde z. B. in Oxotransferasen von thermophilen Mikroorganismen Wolfram an Stelle von Molybdän gefunden. Im Gegensatz zur ausführlich untersuchten und dokumentierten *cis*-Dioxo-Molybdän-Chemie wurden nur wenige wolframvermittelte Sauerstoff-Transfer-Reaktionen untersucht und publiziert.^[16,49,65,68,180] Die Forschung hat analog zur Molybdän-Chemie ihren Schwerpunkt in die Synthese von Wolfram-Komplexen mit S,S, S,O, S,N und N,O Liganden gelegt, sowie in deren Untersuchung hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Aktivität.^[16,49,65,68,180] Neben den Tris(pyrazolyl)boraten wurden allerdings, genau wie im Bereich der *cis*-Dioxo-Molybdän Chemie, keine N,N-Liganden eingesetzt, um Sauerstoff-Transfer-Reaktionen zu untersuchen.^[181] Deshalb sollte der 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat-Ligand interessante Ergebnisse und einen Vergleich mit der in Kapitel 3.2. und 3.4. beschriebenen *cis*-Dioxo-Molybdän-Pyrazolat Chemie liefern. Als Edukt für die Synthese wurde $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ gewählt, da es deutlich besser in organischen Lösungsmitteln löslich ist als das polymere WO_2Cl_2 .^[182]

3.3.1. Darstellung von $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**)

Durch die Reaktion von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ in Toluol und anschließendem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte der Komplex $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**) als kristalliner, gelber Feststoff in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 11).



Schema 11: Darstellung von $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** in Toluol- d_8 zeigt genau wie für die Molybdän-Komplexe **4**, **5** und **6** nur ein Set von Resonanzen für die entsprechenden Protonen symmetrischer Liganden. Das Signal für die Protonen der $t\text{-Bu}$ -Gruppen ist bei $\delta = 1.18$ ppm zu sehen, sowie bei $\delta = 6.44$ ppm das Signal für die Ring-H-Atome. Das ^{13}C -Kernresonanzspektrum von **12** zeigt Signale bei $\delta = 162.15$, 108.57 , 32.44 sowie bei 30.05 ppm, die den $\alpha\text{-C-}$, $\beta\text{-C-}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-}$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-}$ Atomen eindeutig zugeordnet werden können. Im EI-Massenspektren ist die $[\text{M}^+]$ -Spezies mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/z = 574$ zu erkennen. Das IR-Spektrum weist zwei starke $\tilde{\nu}_{\text{W=O}}$ Banden bei 996 und 960 cm^{-1} auf, welche charakteristisch für die symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen des $\text{cis-}[\text{WO}_2]^{2+}$ Fragments sind.^[81] Obwohl **12** ein kristalliner Feststoff ist, konnten keine Einkristalle erhalten werden, die sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten. Allerdings macht die Diskussion der Struktur von **6** und die chemische Analogie von Molybdän und

Wolfram eine Aussage über die Struktur von **12** möglich und rechtfertigt somit die Formulierung der Koordination der Liganden als η^2 .

3.3.2. Umsetzung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit einem Äquivalent *t*-Bu₂PzK

Die Umsetzung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit einem Äquivalent *t*-Bu₂PzK in Toluol bei Raumtemperatur lieferte nach Aufarbeitung einen roten kristallinen Feststoff. Spektroskopische Untersuchungen, sowie die Elementaranalyse sprachen allerdings nicht für das Entstehen der gewünschten monosubstituierten Pyrazolat-Spezies. Das EI-Massenspektrum ist in Abbildung 26 gezeigt. Die dort auftretenden Signale können den in Abbildung 27 gezeigten Fragmenten zugeordnet werden, denn sie weisen die korrekte Isotopenverteilung auf. Scharfe Resonanzen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in den erwarteten Bereichen (¹H-NMR: $\delta = 1.40$ ppm: Protonen der *t*-Bu-Gruppen, $\delta = 6.69$ ppm: Ring-H Atom, Intensitäten 18:1 ; ¹³C-NMR: $\delta = 157.20$, 99.50, 31.87, 29.75 ppm für $\alpha\text{-C}$, $\beta\text{-C}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) deuten auf eine diamagnetische Verbindung mit symmetrisch koordinierten Pyrazolat-Liganden hin.

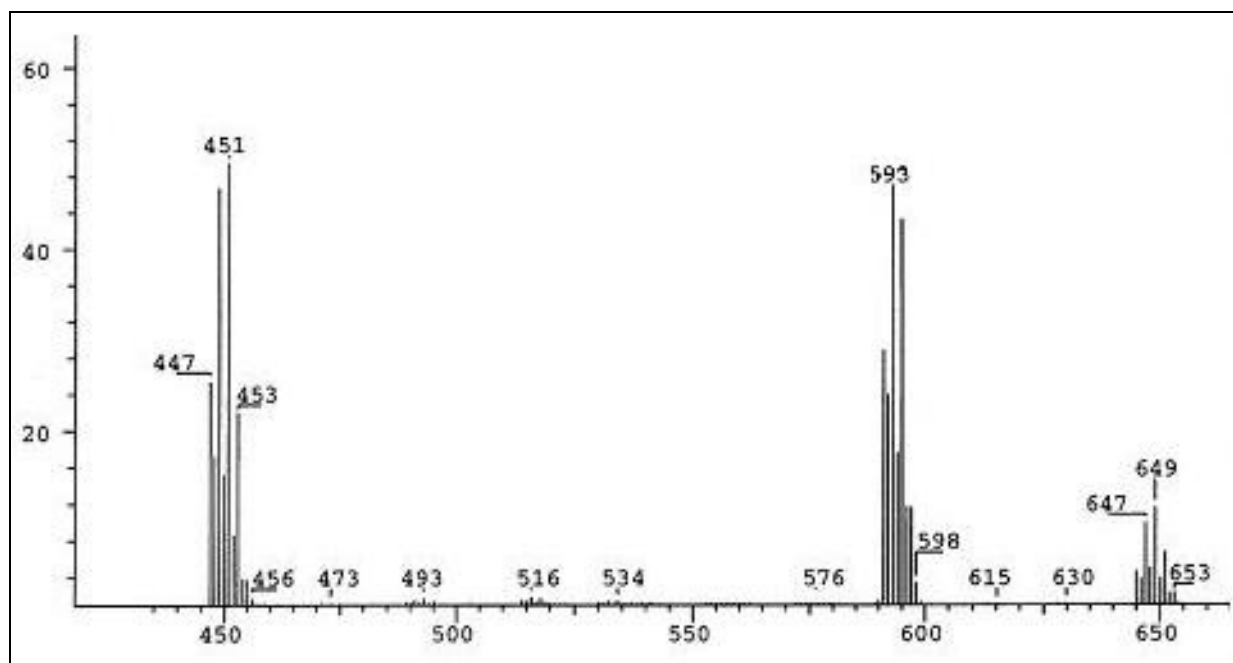


Abbildung 26: Ausschnitt des EI-Massenspektrums von Verbindung **13**

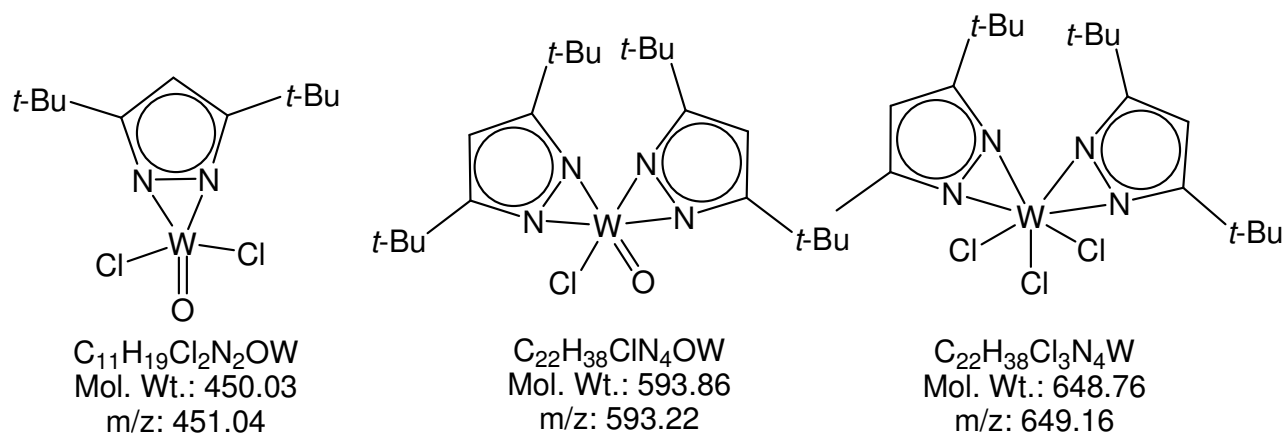


Abbildung 27: Fragmente zu denen im EI-MS gefundenen Signale

Elementaranalytische Bestimmungen der C, H, N und Cl-Gehalte sowie die geringe Ausbeute von 35% sind konsistent mit der Formulierung einer dimeren Verbindung, wie in Abbildung 28 dargestellt.

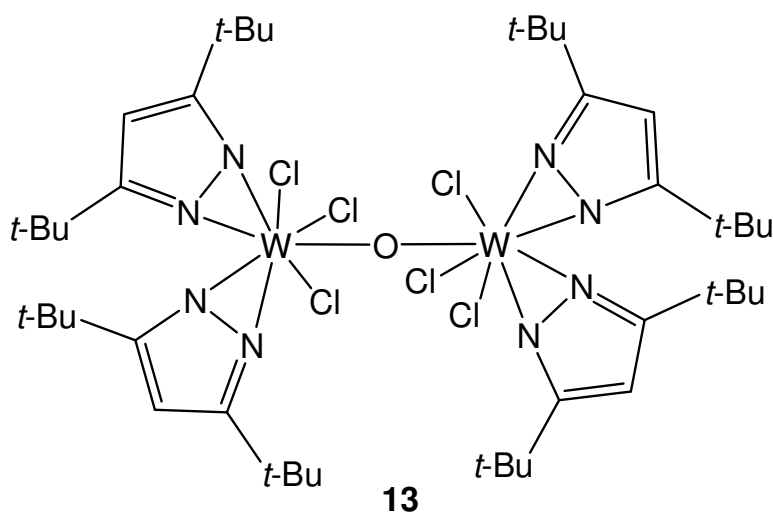
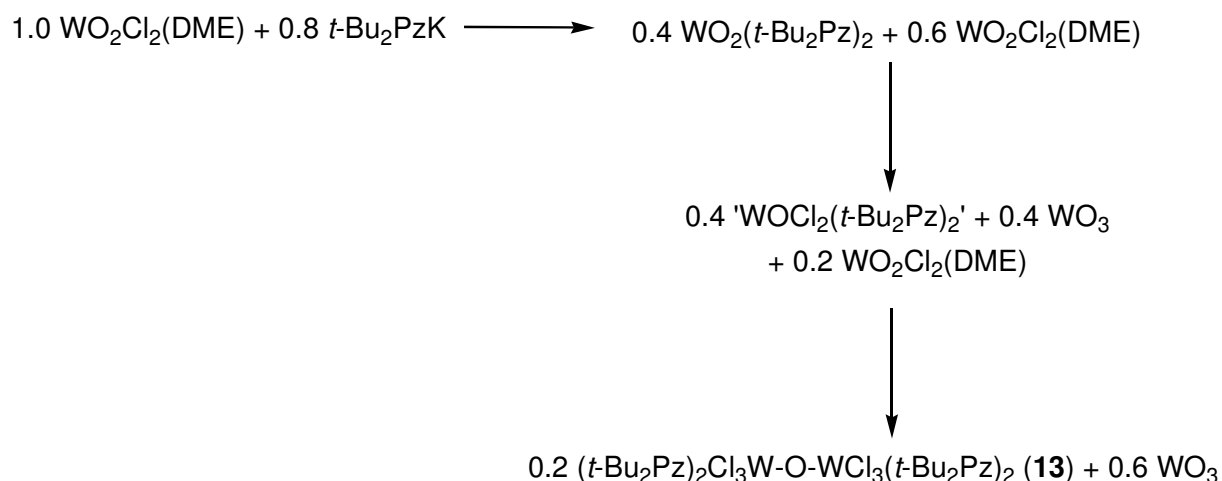


Abbildung 28: Vermutliche Zusammensetzung der Verbindung **13**.

Eine mögliche Bildung von **13** ist in Schema 12 gegeben.



Schema 12: Möglicher Bildungsweg von Verbindung **13**.

Die röntgenographische Analyse dieser Verbindung steht noch aus, aber bisher konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden.

3.4. Sauerstoff-Transfer-Reaktionen

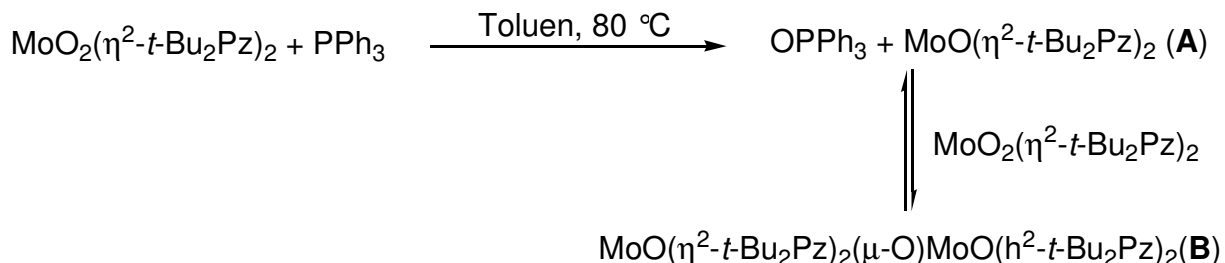
Die oben beschriebenen *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe **4** und **5** wurden hinsichtlich ihrer Sauerstoff-Transfer-Reaktivität untersucht um die Frage zu klären, wie sich Pyrazolat-Liganden in solchen Reaktionen, sowohl katalytisch als auch stöchiometrisch, verhalten.

3.4.1. Stöchiometrische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen

Für die stöchiometrischen Reaktionen von **4** und **5** wurde jeweils die Umsetzung mit dem nicht physiologischen Triphenylphosphan (PPh₃) oder dem fluorierten Analogon P(p-C₆H₄F)₃ gewählt. Diese Umsetzung eignet sich als Modellreaktion und erlaubt Vergleiche mit literaturbekannten Systemen.^[50-52,55-58,67,74,83]

Die Reaktion von MoO₂(η²-*t*-Bu₂Pz)₂ (**5**) mit einem Äquivalent PPh₃ in Toluol bei 80 °C führt unter schneller Farbänderung der Lösung von anfangs hellgelb zu braun

zur Oxidation von PPh_3 und einer paramagnetischen, reduzierten Molybdänverbindung (Schema 13).



Schema 13: Sauerstoff-Transfer-Reaktion von **5** auf PPh_3

Die Bildung von OPPh_3 wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei ist gut zu beobachten, dass die Resonanzen im NMR-Spektrum immer breiter werden. Da durch die starke Verbreiterung der Signale eine Integration nicht eindeutig möglich ist, kann der Umsatz nur abgeschätzt werden. Er liegt bei ca. 80% nach vierstündiger Reaktionszeit. Danach ist keine Änderung der Signalintensitäten mehr zu beobachten. Der nicht vollständige Umsatz ist wahrscheinlich auf eine Zersetzung des reduzierten Molybdän-Komplexes oder die Ausbildung einer dimeren Spezies zurückzuführen. Die Bildung eines dimeren Mo-Komplexes erfolgt wie in Schema 13 gezeigt, in zwei Schritten. Die Zwei-Elektronen-Reduktion liefert zunächst die Molybdän(IV)-Oxo-Spezies **A**. Diese reagiert dann mit einem zweiten Molekül **5** zu der Mo_2O_3 -Verbindung **B**. Diese Dimerisierung stellt eine übliche Reaktionsweise in solchen Systemen dar und führt in vielen Fällen zu irreversiblen Elektronen-Transfer-Reaktionen.^[12-14] Da der Umsatz aber, wie oben erwähnt, deutlich über 50 % liegt, muss es sich bei der Dimerisierung um eine teilweise reversible Reaktion handeln. Die Verbreiterung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ist wahrscheinlich auf die Bildung einer paramagnetischen Mo-Spezies zurückzuführen. Dies ist allerdings erstaunlich, da sowohl die monomere Verbindung **A** als auch die dimere Verbindung

B auf Grund der Ligandenfeldtheorie diamagnetisch sein sollten.^[183,184] In monomeren Mo(IV)=O-Komplexen dominiert die terminale Sauerstoff-Bindung das Ligandenfeld, so dass die beiden Valenz-Elektronen Spin-gepaart in einem Orbital (d_{xy}) vorliegen. Somit sind paramagnetische Mo(IV)=O-Spezies ausgesprochen selten.^[185] Auch dimere Komplexe des Typs $L_2Mo^VO(\mu-O)Mo^VOL_2$ sind normalerweise diamagnetisch, da es zur Wechselwirkung der beiden Mo(V)-Zentren über das Sauerstoffatom und somit zur Spin-Paarung kommt. Die beiden d_{xy} -Orbitale des Molybdäns, sowie das p_x -Orbital des Brückensauerstoffatoms bilden dabei je ein bindendes, nichtbindendes und antibindendes Molekülorbital, dass insgesamt mit vier Elektronen gefüllt ist. Diese Wechselwirkung ist am größten, wenn der Winkel zwischen den beiden terminalen Sauerstoff-Liganden 0° (syn) oder 180° (anti) ist. Keine Wechselwirkung ist jedoch möglich, wenn der Winkel 90° beträgt. In diesem Fall kommt es zur Überlappung von zwei verschiedenen p-Orbitalen des Brückensauerstoffatoms mit jeweils einem d_{xy} -Orbital der Molybdänatome. Somit sind die bindenden und antibindenden Orbitale dann insgesamt mit jeweils drei Elektronen gefüllt, was zu einem paramagnetischen Komplex führt.^[184] Auch eine nicht lineare Sauerstoff-Brücke würde zur Schwächung der Wechselwirkung und Ausbildung einer paramagnetischen Spezies führen. Ein weiteres Indiz, dass es sich um die dimere Verbindung **B** handelt, die paramagnetisch ist, liegt in dem in der Literatur beschriebenen $(acac)OMo^V(\mu-O)Mo^VO(acac)$ -Komplex.^[186] Diese Verbindung wird auch als braun und paramagnetisch beschrieben und die Eigenschaften des Acetylacetonat-Liganden sind vergleichbar mit denen des Pyrazolats. Leider konnte die Pyrazolat-Verbindung bisher nicht sauber isoliert, und keine spektroskopischen Daten oder die Kristallstruktur erhalten werden. Während quantitative Aussagen mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht möglich sind, liefern entsprechende Untersuchungen mit Hilfe der UV-Spektroskopie kinetisch

wertvolle Daten. Die Sauerstoff-Transfer-Reaktion wurde mit einem Überschuss an $P(p-C_6H_4F)_3$ durchgeführt und 1 h ebenfalls bei 80 °C per UV-Spektroskopie beobachtet (Abb. 29).

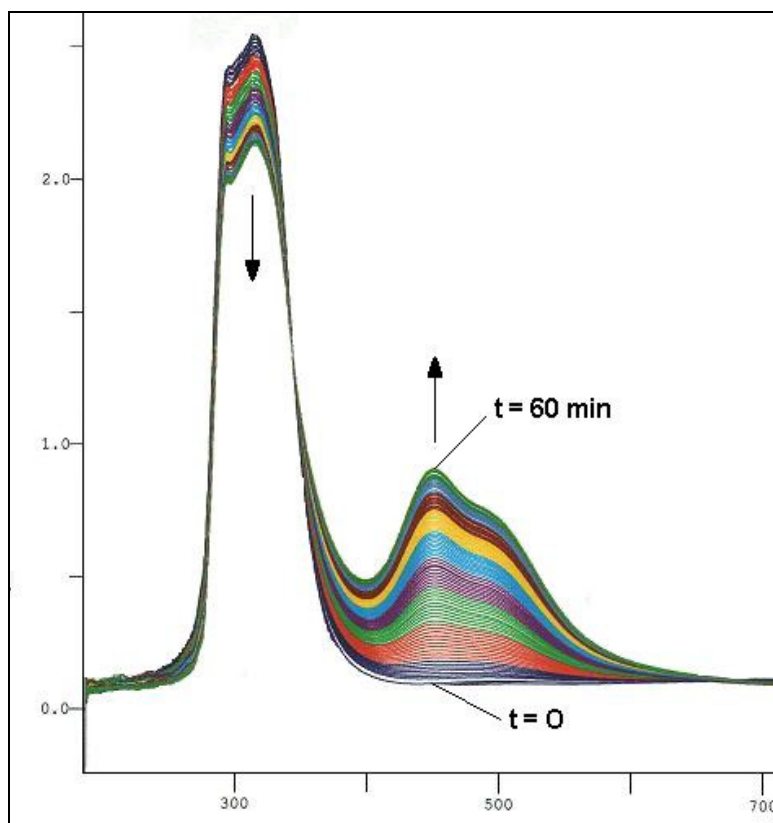
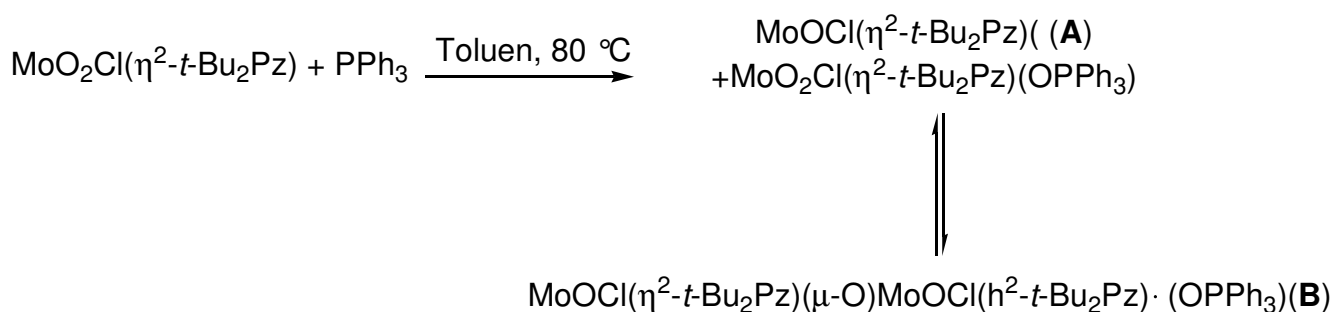


Abbildung 29: UV-Spektrum der Reaktion $MoO_2(\eta^2-t-Bu_2Pz)_2 + exc. P(p-C_6H_4F)_3$

Die Spektren zeigen die Abnahme der Absorption bei 320 nm und die Zunahme bei 470 nm. Das Auftreten eines isosbestischen Punkts deutet auf eine saubere Umsetzung von $MoO_2(\eta^2-t-Bu_2Pz)_2$ mit $P(p-C_6H_4F)_3$ hin. Längere Reaktionszeiten hatten ein Verschwinden des isosbestischen Punkts zur Folge. Die kinetische Auswertung der vorliegenden Daten lieferten kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1. Ordnung. Aus diesem Grund konnten die Geschwindigkeitskonstante und weitere thermodynamischen Größen nicht bestimmt werden.

Die Reaktion von $MoO_2Cl(\eta^2-t-Bu_2Pz)$ (**4**) mit einem Äquivalent PPh_3 in Toluol bei 80 °C führte auch zur Oxidation von PPh_3 . Diese Umsetzung wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Spektren zeigen zunächst eine Verbreiterung der

Signale. Des Weiteren wurden mehr als die beiden erwarteten Resonanzen beobachtet. Neben der Resonanz für PPh_3 ($\delta = 3.2$ ppm) und $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{OPPh}_3)$ ($\delta = 43.9$ ppm) treten verschiedene Signale auf, die nicht zuzuordnen sind. Interessanterweise kann kein Signal für freies OPPh_3 beobachtet werden.^[187] Die niedrige Koordinationszahl am $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ führt dazu, dass gebildetes OPPh_3 sofort an das Metall koordiniert. Analog zur Reaktion von **5** mit PPh_3 könnte die Verbreiterung der Signale auf die Bildung einer dimeren paramagnetischen Spezies **B** zurückgeführt werden (Schema 14)

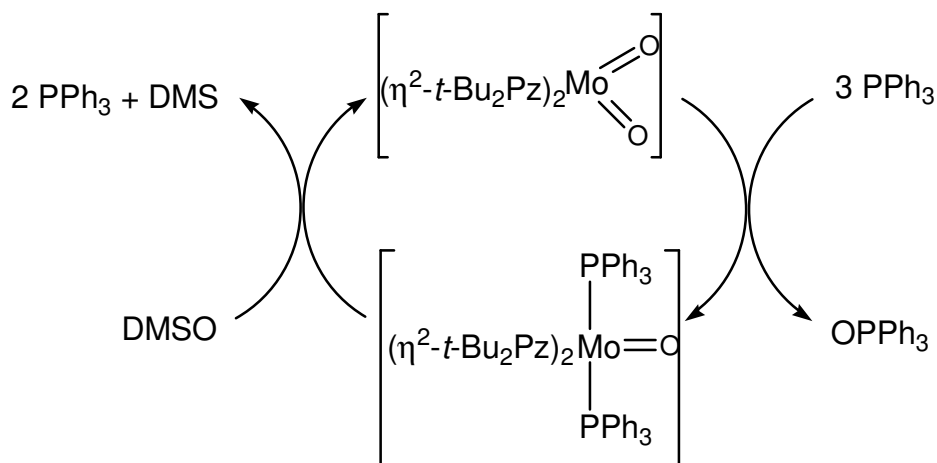


Schema 14: Sauerstoff-Transfer-Reaktion von **4** auf PPh_3

Analoge Umsetzungen von $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ mit PPh_3 unter den gleichen Bedingungen (Toluen, $80\text{ }^\circ\text{C}$) führen nicht zur Oxidation des Phosphans.

3.4.2. Katalytische Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$

Katalytische Eigenschaften von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**5**) in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen wurden anhand der in Schema 15 gezeigten Modellreaktion untersucht. Dazu wurde Triphenylphosphan und 10% **5** in DMSO-d_6 gelöst und die Reaktion bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Einsatz von DMSO als Sauerstoff-Donor hat biologische Relevanz, da die bekannten Dimethylsulfoxid-Reduktasen in der Lage sind, eine Reihe von Dialkyl- und Alkylarylsulfoxiden als oxidierende Substrate zu nutzen.^[15]



Schema 15: Enzym-analoger Katalysezyklus als Modellreaktion

Verbindung **5** zeigt katalytische Aktivität in der Oxidation von PPh_3 mit DMSO. Innerhalb von zwei Stunden wurde PPh_3 vollständig zu OPPh_3 oxidiert. Die Bildung von DMS wurde durch GC-MS-Untersuchungen der Reaktion nachgewiesen. Zusätzlich wurde die Rückoxidation der reduzierten Spezies $\text{MoO}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2(\text{PEt}_3)_2$ (**14**) (*vide infra*) durch Umsetzung mit DMSO unter Bildung von **5** nachgewiesen. Eine Blindprobe zeigte, dass DMSO und PPh_3 unter diesen Bedingungen nicht miteinander reagieren. Während der gesamten Reaktionszeit bleibt die Reaktionslösung farblos, was darauf hindeutet, dass das Gleichgewicht aufgrund des Überschusses an DMSO auf der Seite der *cis*-Dioxo-Molybdän-Spezies liegt. Nach dem vollständigen Umsatz zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Resonanzen für den Molybdän(VI)-Komplex **5** sowie für OPPh_3 . Da $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren aufgrund der Relaxation nicht eindeutig zu integrieren sind, wurde para-fluoriertes Triphenylphosphan $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ als Reagenz eingesetzt um anhand von ^{19}F -Kernresonanz-Spektren die Kinetik der katalysierten Reaktion zu bestimmen.^[188] Dazu wurde jeweils eine Mischung von $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$, 10% **5** sowie DMSO-d_6 als Lösungsmittel bei 50, 60, 70 und 80 °C $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Wie in Abbildung 30 zu erkennen ist, nimmt die Resonanz bei $\delta = 50.7$ ppm ($\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) sukzessive ab und die Resonanz für $\text{OP}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ bei $\delta = 56.6$ ppm entsprechend

zu. Der Umsatz der Reaktion zur Zeit t wurde durch Integration der Signale bestimmt. Interessanterweise ist zu beobachten, dass die katalysierte Reaktion mit $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ca. dreimal so schnell abläuft, wie mit PPh_3 .

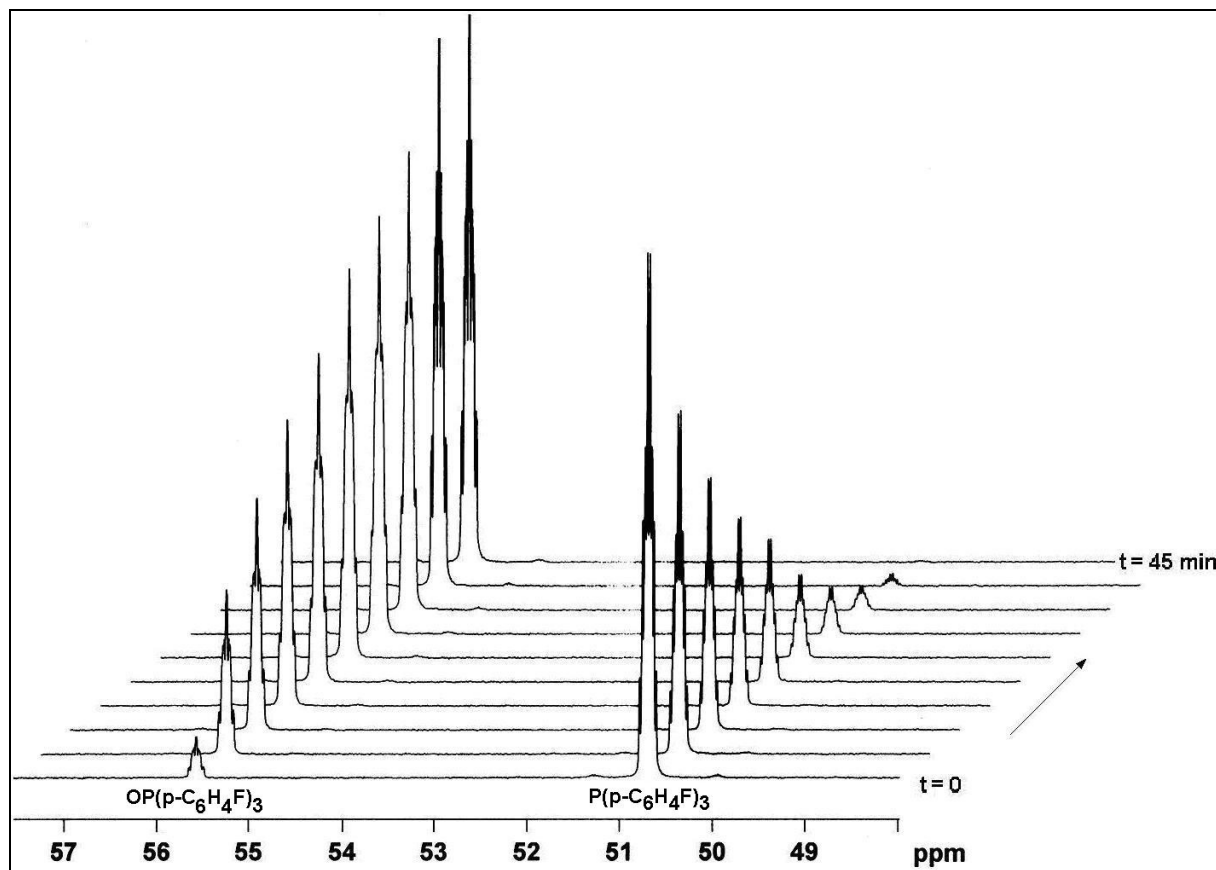


Abbildung 30: ^{19}F -NMR-Spektren der katalysierten Oxidation von $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ zu $OP(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der katalysierten Reaktion ist die Oxidation des Phosphans. Da DMSO im starken Überschuss vorliegt, sollte der Verbrauch des $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen, sowohl hinsichtlich des Phosphans als auch des Katalysators $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$.^[188] Da der Katalysator aber sehr schnell regeneriert wird, kann seine Konzentration als nahezu konstant angesehen werden. Somit erhält man mit $[A_0]$ = Anfangskonzentration von $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ und $[A]$ = Konzentration von $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ zur Zeit t folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$[A] = [A_0] \cdot e^{(-k \cdot [\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2] \cdot t)}$$

Gleichung 3: Geschwindigkeitsgesetz

Durch Integration dieses Geschwindigkeitsgesetzes erhält man folgende Gleichung:

$$\ln\left(\frac{[A_0]}{[A]}\right) = k \cdot [\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2] \cdot t$$

Gleichung 4: Integriertes Geschwindigkeitsgesetz

Da, wie oben erwähnt, die Katalysator-Konzentration konstant ist, kann sie in die Geschwindigkeitskonstante miteinbezogen werden, wodurch eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-1.Ordnung, k_{Kat} , erhalten wird.

$$\ln\left(\frac{[A_0]}{[A]}\right) = k_{\text{Kat}} \cdot t$$

Gleichung 5: Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1.Ordnung

Somit kann durch eine Auftragung von $\ln([A_0]/[A])$ vs. t aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_{Kat} abgelesen werden (Abb. 31 zeigt exemplarisch die Auftragung bei 80 °C). Durch Division mit der Konzentration des Katalysators erhält man die Geschwindigkeitskonstante k . Beide sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

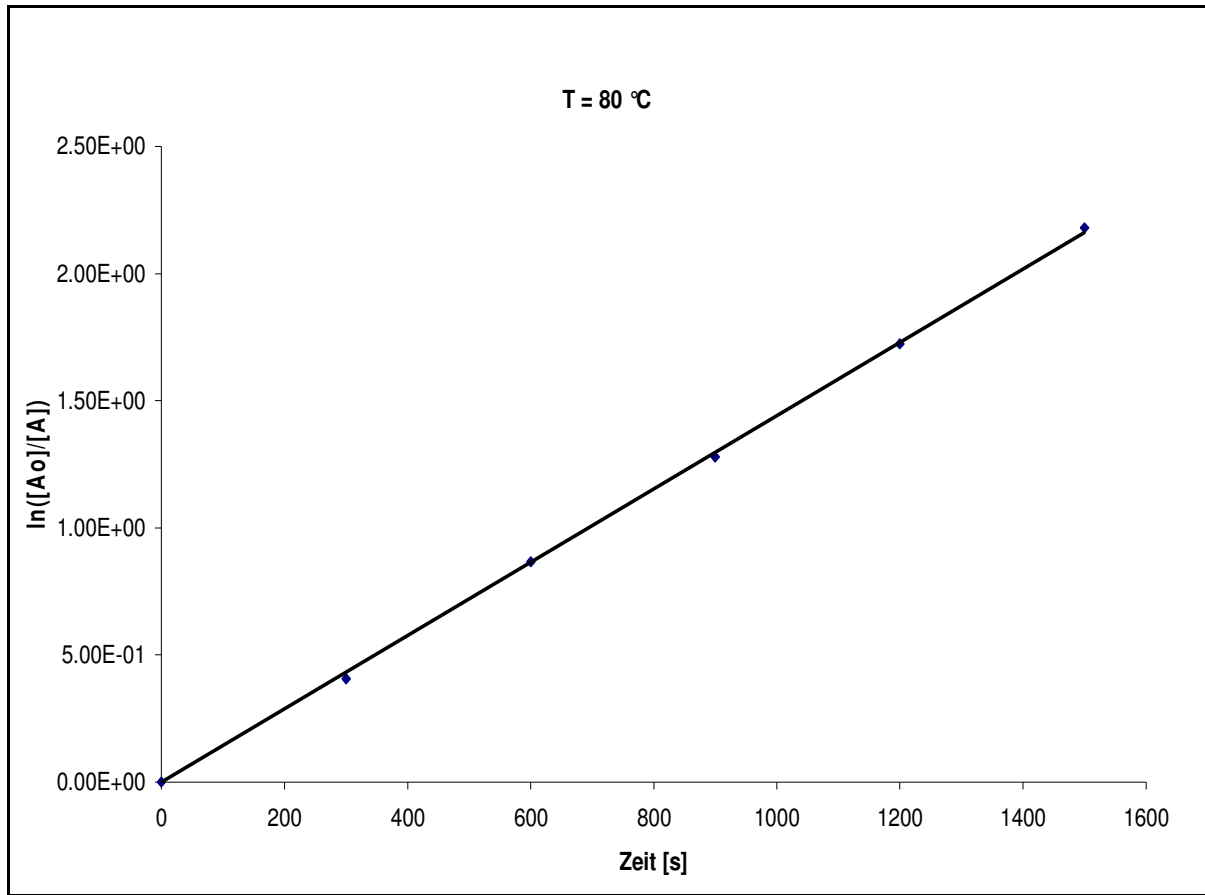


Abbildung 31: Katalyse bei 80 °C, Auftragung $\ln(A_0/A)$ gegen t

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [K]	$k_{\text{Kat}} [\text{s}^{-1}]$	$k[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
323	$1.09 \cdot 10^{-4}$	4.87
333	$3.05 \cdot 10^{-4}$	7.82
343	$6.40 \cdot 10^{-4}$	16.41
353	$1.44 \cdot 10^{-3}$	36.92

Durch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{Kat} bei verschiedenen Temperaturen können durch geeignete Auftragung, dem so genannten Eyring Plot (Abb. 32) die Werte für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger , sowie die Aktivierungsenergie E_a ermittelt werden.^[189]

$$k_{\text{Kat}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}$$

$$k_B = \text{Boltzmann-Konst.} = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\Leftrightarrow \ln k_{\text{Kat}} = \ln \frac{k_B \cdot T}{h} + \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$h = \text{Planck-Konst.} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$R = \text{Gaskonst.} = 8.31451 \text{ J/Kmol}$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{h \cdot k_{\text{Kat}}}{k_B \cdot T}\right) = \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{k_{\text{Kat}}}{T}\right) + \ln \left(\frac{h}{k_B}\right) = \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(\frac{k_{\text{Kat}}}{T}\right) = \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \ln \left(\frac{k_B}{h}\right)$$

Durch die Auftragung $R \cdot \ln \left(\frac{h \cdot k_{\text{Kat}}}{k_B \cdot T}\right) \rightarrow -\frac{1}{T}$ (Abb. 32) kann aus der Steigung ΔH^\ddagger und

aus dem Achsenabschnitt ΔS^\ddagger ermittelt werden. ΔH^\ddagger kann in die folgende Gleichung eingesetzt werden, wodurch man die Aktivierungsenergie E_a erhält: $E_a = \Delta H^\ddagger + R \cdot T$.

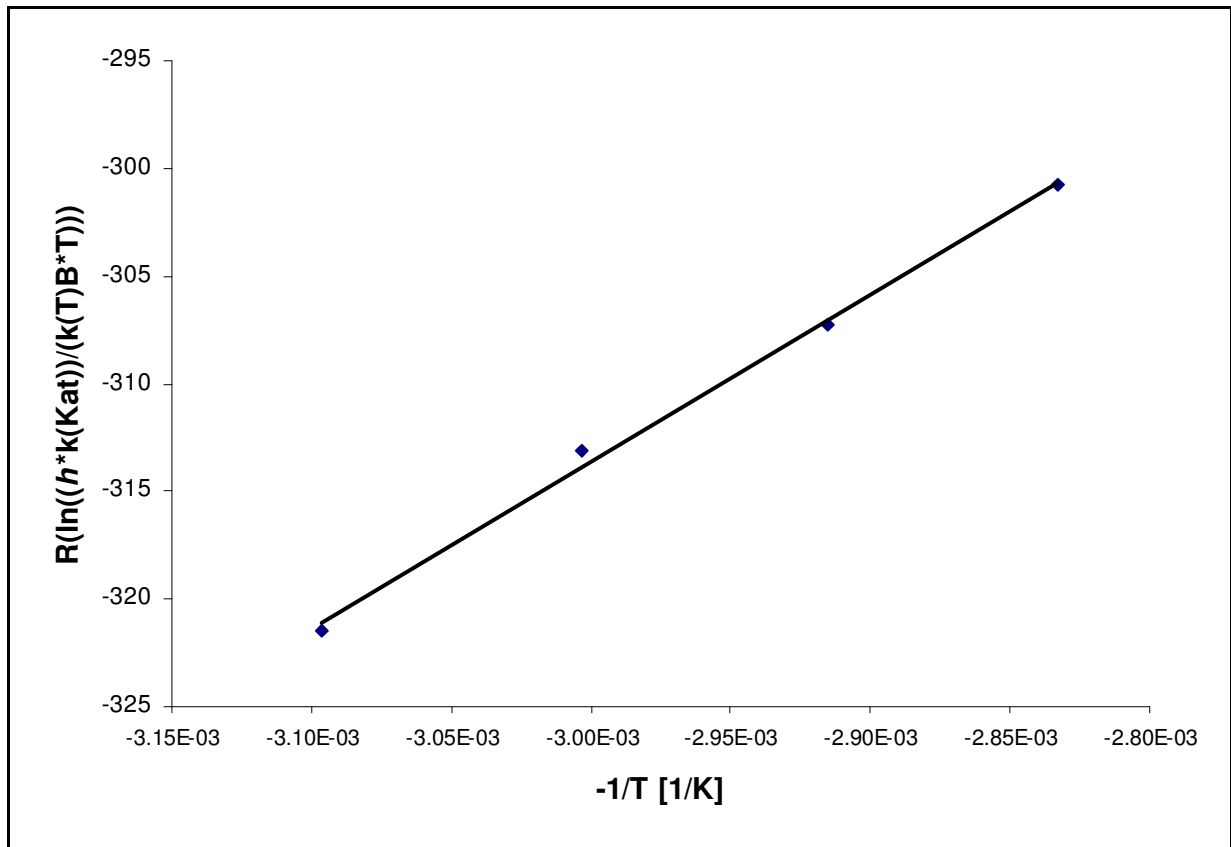


Abbildung 32: Eyring-Plot für die Katalyse

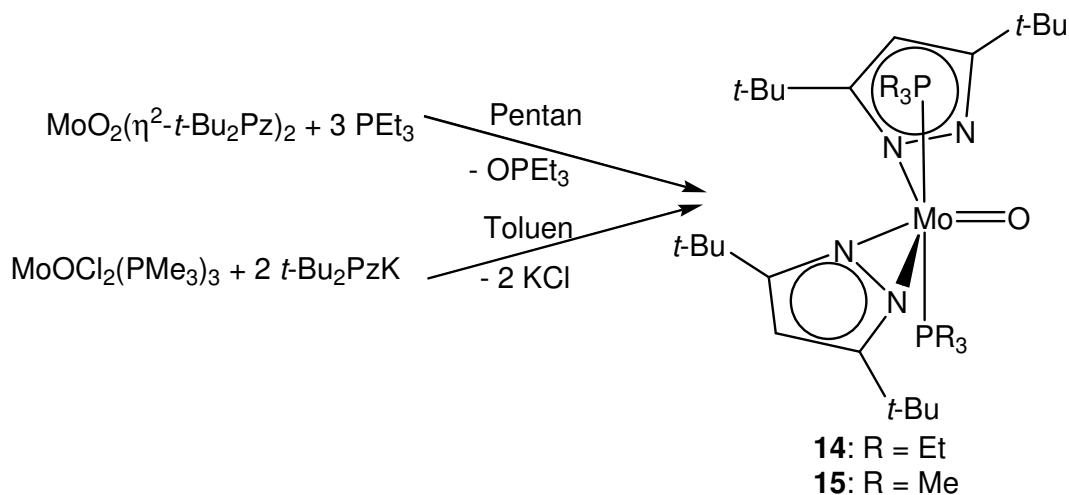
Anhand der Auftragung konnten folgende thermodynamische Größen ermittelt werden: $\Delta H^\ddagger = 77.71 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -80.49 \text{ J/Kmol}$. Der Wert für die

Aktivierungsenergie wurde über alle Temperaturen aus dem Experiment gemittelt und hat den Wert von $E_a = 80.52$ kJ/mol. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen von in der Literatur beschriebenen stöchiometrischen Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit Molybdän-Komplexen, die Schwefel-Donor-Liganden enthalten.^[83,190] Die ähnliche Größenordnung deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch in der katalysierten Reaktion mit $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ die Oxidation von $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ darstellt. Somit ist gezeigt, dass das Pyrazolat-System als Ligand für *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexe geeignet ist, und der Einsatz dieser MoPz-Komplexe als Modellverbindungen in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen Erfolg versprechend ist.

Erste Versuche, den Wolfram-Komplex $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**) in katalytischen Sauerstoff-Transfer-Reaktionen einzusetzen zeigten Erfolg. Dazu wurde das leichter oxidierbare $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ bei 80 °C in DMSO-d_6 mit 10% **12** ^{19}F -spektroskopisch verfolgt. Es konnte im Gegensatz zur stöchiometrischen Reaktion von PPh_3 mit $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ eine Umsetzung von 77% nach 2 h beobachtet werden. Aus den experimentell ermittelten Daten wurde analog zur Auswertung der katalytischen Reaktion mit **5** folgende Geschwindigkeitskonstante ermittelt: $k_{\text{Kat}} = 1.96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Diese Katalyse-Geschwindigkeit liegt zwischen den bei 50 °C und 60 °C ermittelten Werten für den Molybdän-Komplex **5**. Es ist von großem Interesse, zukünftige Arbeiten auf die Untersuchung der Wolfram-katalysierten Reaktion zu konzentrieren und die Bedingungen, sowie Reaktionszeiten zu optimieren.

3.4.3. Synthesen von reduzierten Molybdän(IV)-Oxo-Spezies

Bei der Oxidation von PPh_3 mit $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ wird der Metall-Komplex reduziert. Dabei ist, wie in 3.4.1. erwähnt, die Bildung mehrerer Spezies denkbar. Aufgrund der drastischen Bedingungen, die für die Oxidation erforderlich sind, ist es bisher nicht gelungen, eine reduzierte Molybdän-Verbindung zu isolieren. Durch Einsatz des stärkeren Reduktionsmittels PEt_3 konnten mildere Bedingungen gewählt werden, was die Isolierung einer Mo(IV)-Spezies erlaubte. Durch Umsetzung von $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ mit drei Äquivalenten PEt_3 in Pentan konnte die monomere, diamagnetische Mo(IV)-Oxo-Verbindung $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PEt}_3)_2$ (**14**) erhalten werden (Schema 16). Neben der Kristallstruktur konnten aufgrund der geringen Ausbeute und hohen Empfindlichkeit der reduzierten Verbindung **14** keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Allerdings konnte der analoge Komplex mit Trimethylphosphan $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PMe}_3)_2$ (**15**) durch direkte Synthese aus $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ und zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ synthetisiert werden (Schema 16). Sowohl **14** als auch **15** sind äußerst sauerstoffempfindliche Verbindungen. Sie sind beide löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln und von beiden Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht werden konnten.



Schema 16: Darstellung der monomeren Mo(IV)-Oxo-Komplexe **14** und **15**

Das ^1H -Kernresonanzspektrum von **15** zeigt bei $\delta = 0.72$ ppm ein Singulett für die Protonen der Methylgruppen. Die Resonanzen für die Protonen von zwei unterschiedlichen *t*-Bu-Gruppen sind bei $\delta = 1.49$ und 1.60 zu beobachten. Das Signal für die Ring-H-Atome findet sich wie erwartet bei $\delta = 6.05$ ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **15** ist eine Resonanz bei $\delta = 0.95$ ppm zu beobachten. Das EI-Massenspektrum von **15** weist bei $m/z = 548$ das Fragment $[\text{M}^+ - \text{PMe}_3]$ mit korrekter Isotopenverteilung auf.

3.4.4. Diskussion der Kristallstrukturen von **14** und **15**

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen **14** und **15** werden die Einkristallröntgenstrukturen zusammen diskutiert. Abbildung 33 zeigt die Festkörperstrukturen der Verbindungen **14** (links) und **15** (rechts). In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen zusammengefasst.

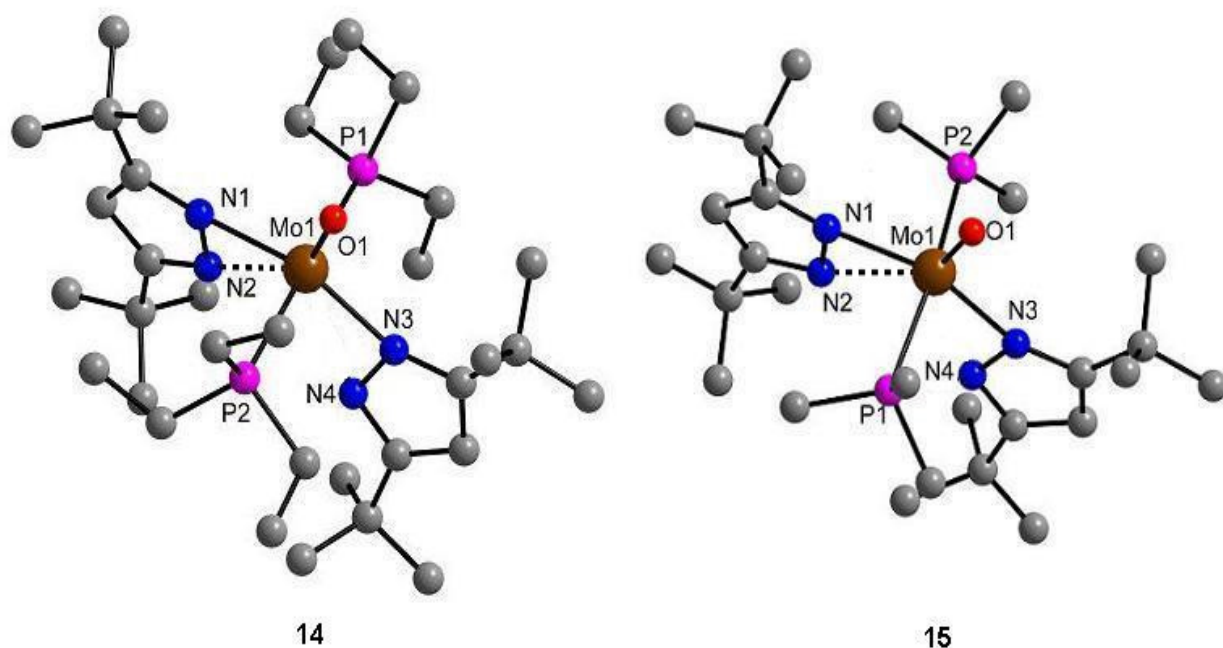


Abbildung 33: Struktur von **14** und **15** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14** und **15**

		Bindungslängen	
	14		15
Mo1-N1	2.188(3)	Mo1-N1	2.159(10)
Mo1-N2	2.313(3)	Mo1-N2	2.380(10)
Mo1-N3	2.139(3)	Mo1-N3	2.165(9)
Mo1-N4	2.594(18)	Mo1-N4	2.641(16)
Mo1-P1	2.547(1)	Mo1-P1	2.522(6)
Mo1-P2	2.555(1)	Mo1-P2	2.534(6)
Mo1-O1	1.664(2)	Mo1-O1	1.653(6)
		Bindungswinkel	
C1-N2-Mo1	175.5(2)	C1-N2-Mo1	167.9(9)
C3-N1-Mo1	172.8 (2)	C3-N1-Mo1	168.5(7)
C12-N3-Mo1	156.8(2)	C12-N4-Mo2	160.02(1)
C14-N4-Mo1	161.77(2)	C14-N3-Mo1	154.4(7)
P1-Mo1-P2	172.85(3)	P1-Mo1-P2	165.19(9)

Sowohl Verbindung **14** als auch Verbindung **15** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei sich bei **14** zwei unabhängige Moleküle und bei **15** nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit befinden. Beide zentralen Molybdänatome sind von vier Stickstoff- und zwei Phosphoratomen, sowie von einem Sauerstoffatom umgeben. Somit können die Strukturen als trigonal-bipyramidal bezeichnet werden, wenn man die Mitten der N-N-Bindungen als eine Koordinationsstelle betrachtet. Die beiden Phosphan-Liganden in **14** und **15** stehen jeweils in apikaler Position zueinander, wobei in Verbindung **15** eine etwas größere Abweichung von 180° zu beobachten ist (**14**: P1-Mo1-P2 = $172.85(3)^\circ$; **15**: P1-Mo1-P2 = $165.19(9)^\circ$). Diese Geometrie ist gut mit der Geometrie der reduzierten Titan-Verbindung $\text{TiCl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2(\text{THF})_2$ zu vergleichen,^[121] denn auch hier stehen wie in Verbindung **14** und

15 die Pyrazolat-Ebenen annähernd koplanar zueinander. Im Unterschied zum Titan-Komplex, in dem alle Bindungslängen zu Stickstoff nahezu gleich sind, tritt in beiden Molybdän(IV)-Komplexen eine starke Variation in den Mo-N-Bindungslängen auf (**14**: Mo1-N1 = 2.188(3), Mo1-N2 = 2.313(3), Mo1-N3 = 2.139(3), Mo1-N4 = 2.594(18) Å; **15**: Mo1-N1 = 2.159(10), Mo1-N2 = 2.380(10), Mo1-N3 = 2.165(9), Mo1-N4 = 2.641(16) Å). Somit können die N1,N2-Liganden mit Bindungslängendifferenzen von 0.125 Å im Fall von **14** und 0.221 Å im Fall von **15** als ‚slipped’- η^2 -koordiniert bezeichnet werden, einem Strukturmerkmal, dass sowohl in den Molybdän(VI)-Komplexen **1** und **3**, sowie in den Molybdän(VI)-Komplexen **6** und **7** gefunden wurde. Der jeweils zweite Pyrazolat-Ligand N3,N4 ist eindeutig als η^1 -koordinierend zu beschreiben, da ein Abstand von Mo1-N4 = 2.594(18) Å im Fall von **14** und Mo1-N4 = 2.641(16) Å im Fall von **15** die Formulierung einer Bindung nicht möglich macht. Die Mo=O- und Mo-P-Bindungslängen sind vergleichbar mit literaturbeschriebenen Bindungen solcher Art.^[53,55,56,191] Auch diese beiden Komplexe weisen, vergleichbar zu anderen in dieser Arbeit beschriebenen Mo-Komplexe, zwischen der N-C-C-C-N- und der N-Mo-N-Ebene einen Diederwinkel auf (**14**: N1,N2 = 5.83°; **15**: 11.8 °). Somit zeigt sich auch hier, dass die Pyrazolate je nach elektronischer Struktur und sterischen Eigenschaften der Komplexe zu einer Anpassung hinsichtlich koordinativer Eigenschaften fähig sind.

3.4.5. Elektronische Struktur der Mo(IV)-Oxo-Komplexe^[192]

Um zur Kenntnis der elektronischen Struktur der untersuchten Mo(IV)-Oxo-Pyrazolat-Komplexe beizutragen und um neue Informationen hierüber in einen Zusammenhang mit bisher bekannten Daten aus der Literatur stellen zu können, wurden *first principles*-Berechnungen mit Dichtefunktionalmethoden durchgeführt.

3.4.5.1. Modellierung der Pyrazolat-Koordination

In der aktuellen Literatur wird die Konkurrenzsituation möglicher η^1 - und η^2 -Koordination von Pyrazolat-Liganden an Übergangsmetallen mit partiell gefüllter d-Schale als "*significant open question*" betrachtet.^[123] Während durch Rechnungen bereits bestätigt werden konnte, dass ein η^2 -Pyrazolat an Übergangsmetalle mit formaler d^0 - (Y(III), Ti (IV)),^[111,117] d^2 - (V(III)) und d^3 -Konfiguration (Cr(III)) stabil gebunden wird,^[122,123] erwies sich im Vergleich dazu die η^1 -Koordination als stabil, wenn der Pyrazolat-Ligand an Fe(III) gebunden ist und sich somit die Besetzung der d-Orbitale des Übergangsmetalles auf 5 Elektronen erhöht hat.^[123] Hieraus ergibt sich zum einen die allgemeine Frage nach einer Beteiligung besetzter und unbesetzter d-Orbitale an der stabilisierenden oder repulsiven Wechselwirkung mit den σ - und π -Orbitalen des Pyrazolat-Liganden. Auf der anderen Seite kann man aus den bisher bekannten Daten noch keine Informationen über die Auswirkung von Linearkombinationen mehrerer Ligand- π -Systeme auf die elektronische Struktur eines Übergangsmetall-Pyrazolat-Komplexes ableiten.

Der in dieser Arbeit untersuchte Komplex **14** ist für beide Fragestellungen eine geeignete Verbindung und wurde daher als Modellsystem ausgewählt. Das auf der Basis der röntgenographisch bestimmten Strukturdaten hergeleitete Rechenmodell wurde für die Untersuchung einer schrittweise erfolgenden Änderung von einer zweifachen η^2 -Koordination hin zu einer η^1 - und η^2 -Koordination zweier koplanarer Pyrazolat-Liganden am Mo(IV)-Komplexzentrum entwickelt und genügt folgenden Kriterien:

- Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Pyrazolat- und an den PR_3 -Liganden wurden durch H-Atome ersetzt (die Bindungsabstände $C-H_{al.}$ oder $C-H_{ar.}$ entsprechen typischen Abständen in einer aliphatischen oder aromatischen Umgebung).

Dadurch stehen die elektronischen Effekte im Vordergrund, nicht die sterischen.

- Mo(IV) trägt durch seine d^2 -Elektronenkonfiguration mit einem besetzten d-Orbital zur Wechselwirkung bei.
- Die Koordination zweier Pyrazolat-Liganden wird untersucht. Hierin unterscheidet sich das Modell von der in der Literatur ausschließlich betrachteten Koordination eines einzelnen Pyrazolat-Liganden.
- Die Symmetrie des Komplexes wurde idealisiert und entspricht bei zweifacher η^2 -Koordination der Punktgruppe C_{2v} .
- Symmetriereduktion und eine lineare Veränderung der Bindungsgeometrie der Mo-N-Koordination führt in insgesamt 6 Modellschritten zu einer η^1 - und η^2 -Koordination, die den röntgenographischen Ergebnissen entspricht.

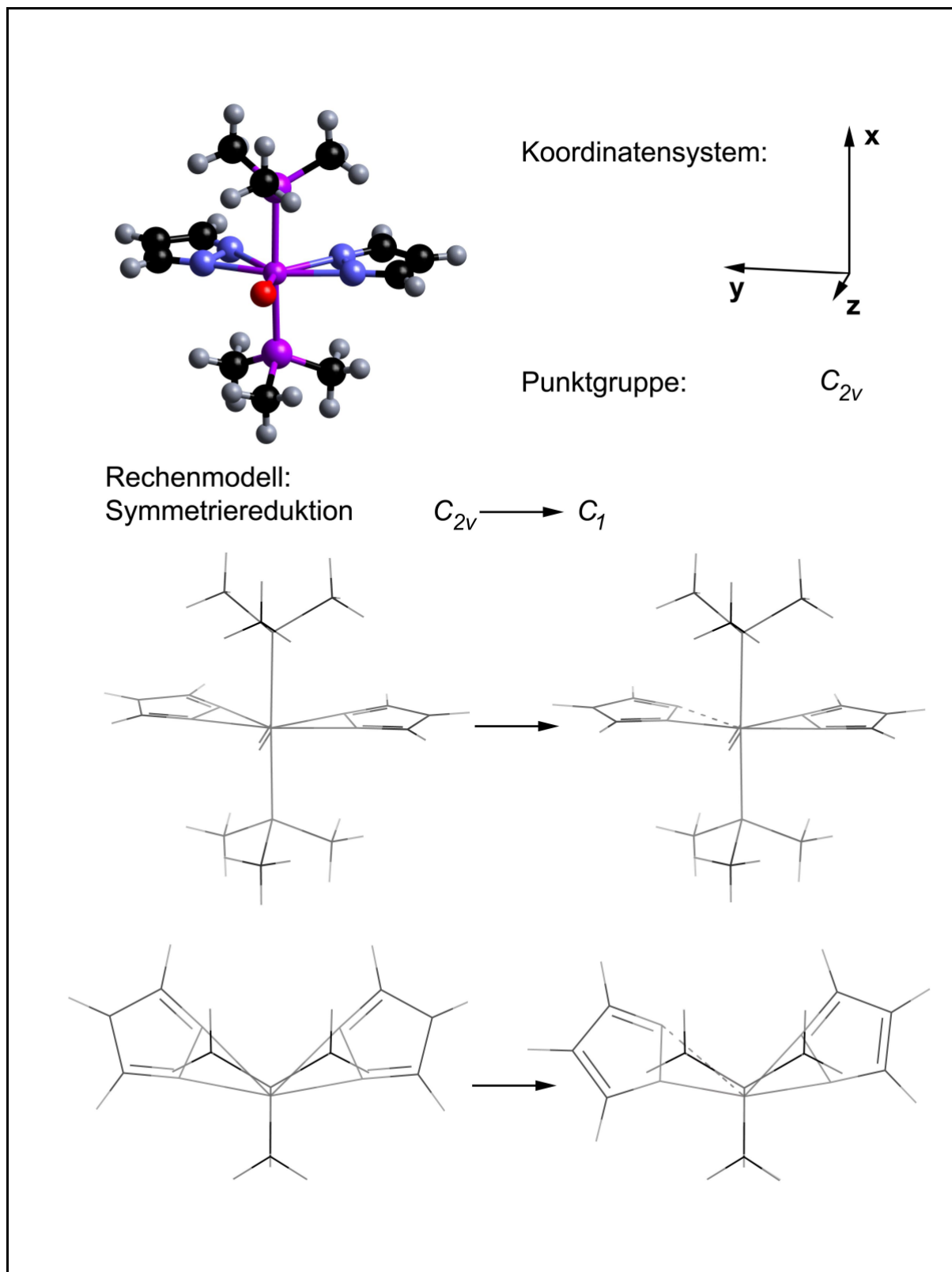


Abbildung 34: Die Geometrie des Rechenmodells, das verwendete Koordinatensystem und das Bindungsgerüst der Komplexe bei C_{2v} und C_1 -Symmetrie

3.4.5.2. Die Rechenmethode

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm DMol als Bestandteil des Cerius²-Programmpaketes durchgeführt.^[193,194] Sie umfassen die Bestimmung der Gesamt- und Bindungsenergien, der Bindungsabstände und -winkel, sowie die Berechnung der Orbitalenergien. Zur Erfassung der Elektronendichteverteilung in einem Molekül mit ausgedehntem π -System und mehreren unterschiedlichen Liganden fand die lokale Dichteapproximation in der Parametrisierung nach VOSKO, WILK und NUSAIR, mit einer in DMol implementierten Gradientenkorrektur Anwendung (Austausch nach BECKE (1988), Korrelation nach PERDEW (1991)).^[194] Die zweifach numerischen Basissätze waren durch jeweils eine Polarisationsfunktion ergänzt. Die Optimierung der Bindungsabstände und -winkel wurde nach dem implementierten Verfahren von BROYDEN, FLETCHER, GOLDFARB und SHANNO durchgeführt. Die Genauigkeit der Energiebestimmung betrug $1 \cdot 10^{-7}$ H. Abstände und Winkel werden mit der üblichen Genauigkeit von bis zu 0.01 Å und 0.5° angegeben.

Im Anschluss wurde die Ladungsverteilung nach MULLIKEN und die Bindungsordnung nach MAYER analysiert.^[194] Eine graphische Darstellung der Molekülorbital (MO)-Koeffizienten erfolgte mit Hilfe der Cerius² Module, der Verlauf der Energieeigenwerte und der Bindungsenergien wurde mit dem Programm Origin visualisiert.^[195]

3.4.5.3. Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den experimentell gefundenen Atomkoordinaten wurden die Strukturparameter des Modellkomplexes variiert, um ein lokales Energieminimum zu finden. Als Ergebnis lag im Minimum ein symmetrisch aufgebautes Molekül vor, das

zwei η^2 -Pyrazolat-Liganden aufweist. Einige charakteristische Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexmodells mit zweifacher η^2 -Pyrazolat-Koordination

Bindungslängen			
Mo-N1	2.243	N1-C1	1.345
Mo-N2	2.333	C1-C2	1.408
Mo-P1	2.569	C2-C3	1.402
Mo-O	1.715	C3-N2	1.351
P1-C	1.839	C-H _{ar.}	1.087
N1-N2	1.352	C-H _{al.}	1.098
Bindungswinkel			
N1-Mo-N2	34.3	P1-Mo-P2	170.9
N1-Mo-N3	158.6	Mo-N1-C1	174.2
N2-Mo-N4	90.0	C1-N1-N2	109.3
N1-Mo-O	100.7	N1-N2-C3	108.4
P1-Mo-O	94.6	C1-C2-C3	104.6

Die Daten stimmen bei den Mo-P-Abständen, den C-C- und C-N- Abständen relativ gut mit dem Experiment überein. Der Abstand zwischen Mo und O wird in der Rechnung um 0.05 Å überschätzt. Im Bereich der Bindungslängen zwischen Mo und den N-Atomen (Mo-N1, Mo-N3: 2.243 Å; Mo-N2, Mo-N4: 2.333 Å) liegen signifikante Unterschiede zu den experimentellen Daten vor, da die sterischen Wechselwirkungen mit den aliphatischen Substituenten in 3,5-Position der Pyrazolat-Liganden durch den Wegfall dieser Gruppen im Modell unberücksichtigt bleiben.

Hieraus kann abgeleitet werden, dass die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Pyrazolat-Liganden und Mo zu einer stabilen, zweifachen η^2 -Koordination führt. Dies entspricht - wenn man nur einen dieser Liganden betrachtet - den bisherigen Kenntnissen über Pyrazolat-Komplexe mit d^2 -Konfiguration und zeigt,^[122] dass sich die zugrunde liegende Modellvorstellung auf ein System mit zwei gleichartigen Liganden erweitern lässt. Die unterschiedlichen Mo-N-Abstände innerhalb jedes Liganden werden auf die unsymmetrische Wechselwirkung mit dem dritten koplanaren Liganden, dem O-Atom, zurückgeführt.

Um die Veränderung der Komplexstabilität zur unsymmetrischen Koordination hin nachzuzeichnen, wurden die Atomlagen schrittweise so variiert, dass sich der Abstand des N4 zu Mo deutlich vergrößert (Modell 5: 2.573 Å). Gleichzeitig wurden die verbleibenden Mo-N-Abstände gemäß Informationen aus dem Experiment etwas verkürzt (Modell 5: Mo-N1: 2.139 Å, Mo-N2: 2.087 Å, Mo-N3: 2.102 Å). Diese realistische Modellvariation wurde im 5. Schritt erreicht. Ein weiterer Schritt sollte darüber hinausführen, um die auftretenden Effekte besser sichtbar zu machen.

In Abbildung 35 ist der Verlauf der Bindungsenergien während des Überganges zur (η^2, η^1) -Koordination dargestellt (vgl. auch Tab. 12). Die Kurve beschreibt die Situation im Singulett-Grundzustand, der im gesamten Verlauf der Modellierung erhalten bleibt (berechnete Triplett-Anregungsenergien betragen etwa 100 kJ mol^{-1} und verringern sich bis zu Modell 6 hin geringfügig). Die Bindungsenergien nehmen von Modell 1 (-187.33246 eV) bis Modell 6 (-186.77795 eV) kontinuierlich ab. Bei Modell 6 ist eine Energiedifferenz von etwa 53 kJ mol^{-1} zum Energieminimum erreicht. Dieser Befund wird durch ähnliche Ergebnisse über einen Y(III)-Komplex mit einem Pyrazolat-Liganden gestützt: der vergleichbare Energieunterschied beträgt in diesem d^0 -System umgerechnet etwa 83 kJ mol^{-1} .^[111]

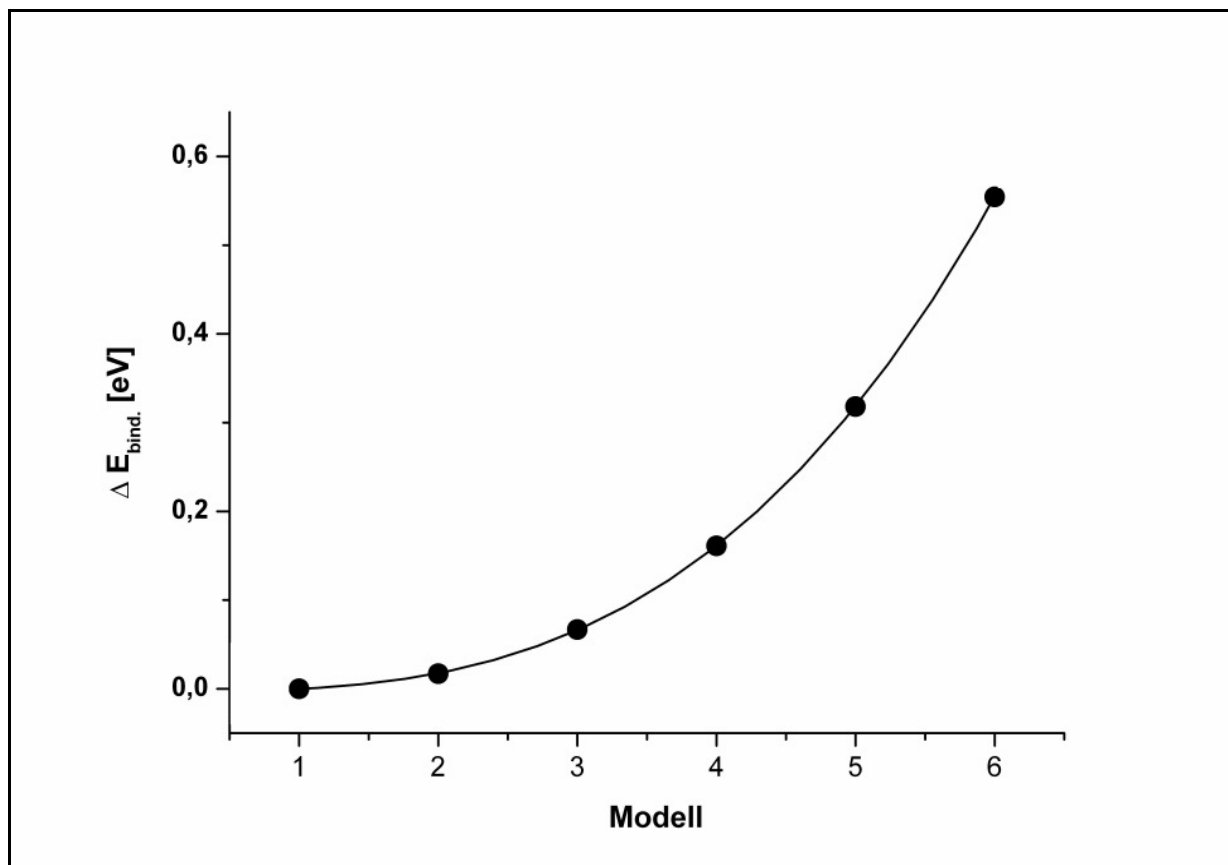


Abbildung 35: Die Bindungsenergien des Grundzustandes als Funktion der Modellvariation 1-6

Tabelle 12: Die bei den einzelnen Modellierungsschritten berechneten Bindungsenergien

Modell	$E_{\text{bind.}} (\text{eV})$
1	-187.33246
2	-187.31552
3	-187.26567
4	-187.17134
5	-187.01443
6	-186.77795

Die verringerte Stabilität des (η^2, η^1)-Modells im Vergleich zur zweifachen η^2 -Pyrazolat-Koordination lässt sich mit folgender Ladungsverteilung in der ersten Koordinationssphäre charakterisieren (Tab. 13): die Entfernung des N4-Atoms aus der ersten Koordinationssphäre führt an N4 zu einer Verringerung der Ladungsaufnahme aus dem Komplexmolekül.

Tabelle 13: Ladungsverteilung (nach Mulliken) in der ersten Koordinationssphäre der Komplexmodelle 1-6

Modell	Ladung (nach Mulliken)							
	Mo	O	N1	N2	N3	N4	P1	P2
1	0.725	-0.554	-0.226	-0.246	-0.226	-0.246	0.505	0.505
2	0.733	-0.555	-0.220	-0.250	-0.241	-0.239	0.506	0.507
3	0.748	-0.555	-0.214	-0.257	-0.257	-0.234	0.507	0.508
4	0.772	-0.556	-0.208	-0.267	-0.275	-0.232	0.507	0.508
5	0.804	-0.556	-0.204	-0.282	-0.294	-0.232	0.507	0.508
6	0.844	-0.558	-0.201	-0.301	-0.314	-0.234	0.506	0.507

An N2 und N3, die im Verlaufe der Modellvariation verkürzte Abstände zu Mo aufweisen, nimmt die negative Ladung um $0.075 e^-$ und $0.088 e^-$ zu, wobei N3 – trotz eines größeren Mo-N-Abstandes – einen stärkeren Ladungsrückfluß durch den nun η^1 -koordinierten Liganden erfährt. N1 reagiert auf den geringfügig verkürzten Abstand zu Mo mit einer leichten Abnahme der Ladungsdichte, da mehr Rückfluss an N2 erfolgt. Während die Koordination zu O und P, der Konstruktion des Modells entsprechend, auch bei niedrigerer Symmetrie weitgehend unverändert bleibt, nimmt der positive Ladungsanteil an Mo etwas zu.

In der Analyse der Bindungsordnungen (Tab. 14) spiegelt sich dieser Effekt in Grundzügen wider. Die Mo-N-Bindungen sind im Vergleich zur Mo-P- und Mo-O-

Bindung, die nahezu Bindungsordnung 1 und 2 erhalten, mit Werten um 0.4 nicht hoch bewertet.

Tabelle 14: Bindungsordnungen (nach Mayer) in der ersten Koordinationssphäre der Komplexmodelle 1-6

Modell	Bindungsordnung (nach Mayer)						
	Mo-O	Mo-N1	Mo-N2	Mo-N3	Mo-N4	Mo-P1	Mo-P2
1	2.0136	0.4033	0.3766	0.4033	0.3766	0.7178	0.7178
2	2.0142	0.3937	0.3968	0.4248	0.3453	0.7157	0.7162
3	2.0132	0.3837	0.4135	0.4437	0.3129	0.7130	0.7135
4	2.0107	0.3736	0.4254	0.4605	0.2786	0.7097	0.7102
5	2.0057	0.3632	0.4313	0.4751	0.2441	0.7059	0.7064
6	1.9972	0.3528	0.4306	0.4867	0.2110	0.7017	0.7022

Im unsymmetrischen Modell nimmt die Bindungsordnung für Mo-N1 ab, während der stärker verkürzte Abstand Mo-N2 zu einer geringfügigen Zunahme der Bindungsordnung führt. Im η^1 -Pyrazolat nimmt die Bindungsstärke der Mo-N3-Bindung signifikant zu, während N4 kaum noch von Mo beeinflusst wird. Die Analyse zeigt, dass die Bindungen zwischen Mo und P geringfügig an Stärke abnehmen, obwohl die Ladungsverteilung an P nahezu unverändert bleibt. Dies weist, wie auch die Ladung an Mo, auf ein in der Tendenz zunehmend ionisches Komplexzentrum hin.

Die Zusammensetzung einiger Molekülorbitale im energetischen Bereich unterhalb der Grenzorbitale, sowie diejenige des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten MOs (HOMO und LUMO) ist in Abbildung 36 dargestellt (Die ausgewählten Orbitale sind durch ihre laufenden Nummern gekennzeichnet. Die Darstellungen beziehen sich jeweils auf Koordinatensystem und Bindungsgerüst aus Abb. 34).

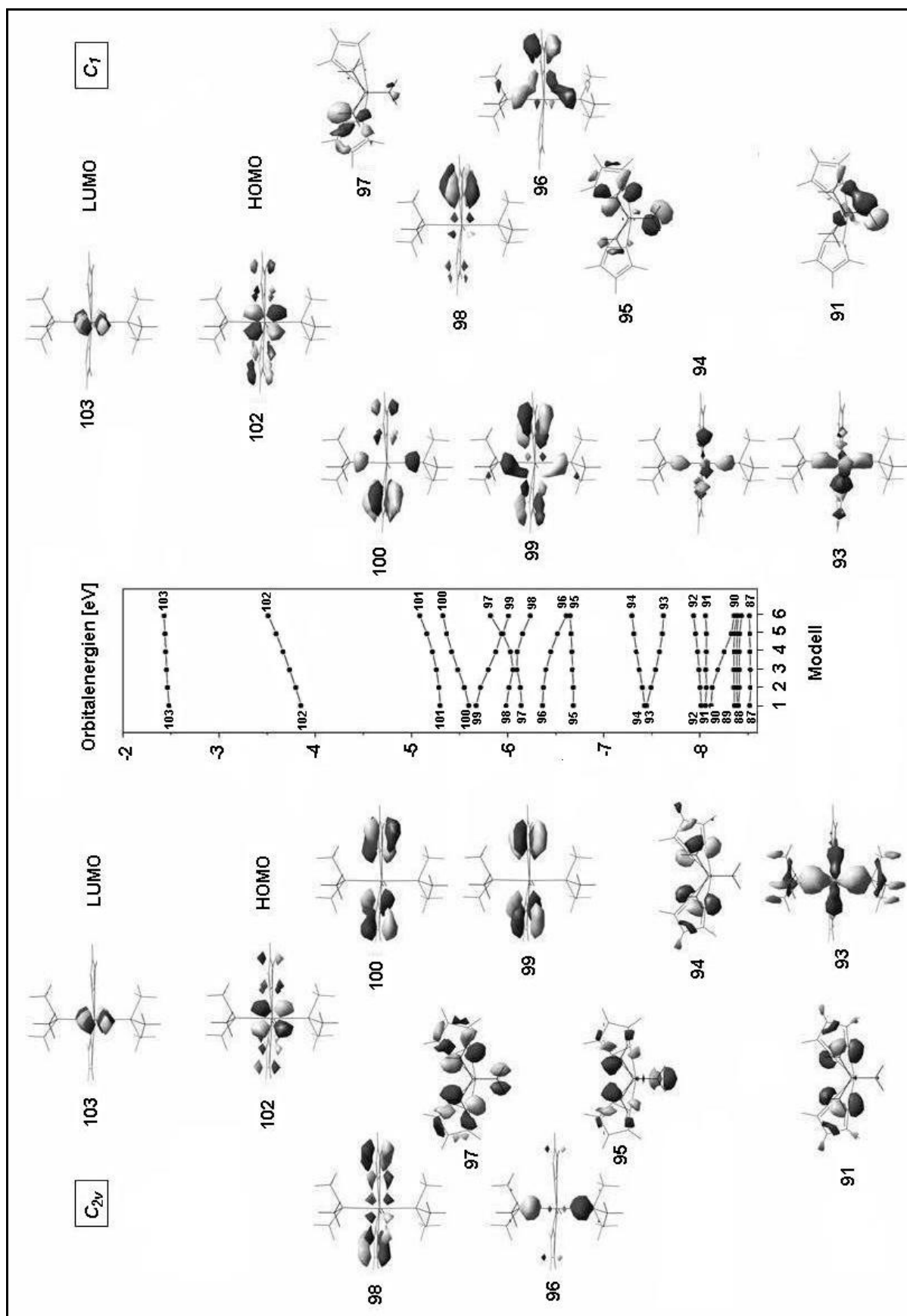


Abbildung 36: Verlauf der Orbitalenergien und der Zusammensetzung einiger ausgewählter MOs der Modellkomplexe 1 (C_{2v}) und 6 (C_1).

Das Energieniveauschema in der Mitte der Grafik zeigt, welche energetische Abfolge die Orbitalenergien einnehmen, und wie sie sich in den einzelnen Schritten des Modells verändern. Dabei ist auch das Auseinanderdriften einiger energetisch nahezu entarteter Orbitale oder auch der Wechsel der energetischen Reihenfolge zu bemerken, wenn die Koordination von zwei η^2 -Liganden (C_{2v}) zur (η^2, η^1) -Situation (C_1) hin wechselt. Unterhalb des HOMO befanden sich bei niedrigen Energien symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen der freien Elektronenpaare an den Pyrazolat-N-Atomen, die sowohl symmetrisch innerhalb der einzelnen Liganden als auch in Kombination der Liganden (91), symmetrisch innerhalb und asymmetrisch in der Linearkombination der Liganden (94), asymmetrisch innerhalb und symmetrisch in der Linearkombination der Liganden (95), sowie jeweils asymmetrisch kombiniert (97) vorliegen. Im letzten Falle wird die Linearkombination asymmetrisch durch Anteile des $O(p_y)$ -Orbitales ergänzt. Die sich zu höheren Energien hin anschließenden Orbitale 98 - 102 (HOMO) werden im wesentlichen durch Linearkombinationen der Pyrazolat- π -Systeme gebildet. Während das Metallzentrum zu den bisher angesprochenen Linearkombinationen mit σ -Orbitalen nur geringfügig beiträgt, ist der Anteil des besetzten d_{xy} -Orbitales an MO 98 (d, π ; symmetrisch) signifikant und im HOMO (d, π ; antisymmetrisch) schließlich dominierend.

Bei höheren Energien folgen Linearkombinationen, die hauptsächlich von d_{xz} (103, LUMO; $Mo(d_{xz}) + O(p_x)$), und d_{yz} (104; $Mo(d_{yz}) + O(p_y) + N_3, N_4(\sigma)$) und Linearkombinationen der $d_x^2 - y^2$ - und d_z^2 -Orbitale in Wechselwirkung mit freien N-Elektronenpaaren (105, 106) gebildet werden.

Dies entspricht der Elektronenverteilung einer d^2 -Konfiguration im Falle eines Komplexes relativ niedriger Symmetrie, in dem keine energetisch entarteten d-Orbitale auftreten. Der hohe Anteil an Orbitalen mit π -Charakter (O, Pyrazolat)

lassen weder eine Beschreibung der energetischen Orbitalabfolge im trigonal-bipyramidalen, noch im quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld zu. Die deutliche Beteiligung der Hybridorbitale des P an Linearkombinationen der übrigen Liganden, und zwar sowohl mit π - (96, 101) als auch mit σ -Charakter (93) wirkt ebenso auf diesen Befund hin.

Konnte im Modell mit C_{2v} -Symmetrie die Tendenz zu einer energetischen Gruppierung der Linearkombinationen mit σ -Orbitalen, π -Orbitalen oder Mo(d)-Orbitalen festgestellt werden, so ändert sich dieses Bild im Verlaufe der einzelnen Modellierungsschritte. Bei niedriger Symmetrie bestehen zahlreiche Möglichkeiten des Zumischens verschiedener Orbitale zu bis dahin unbeeinflussten Elektronenzuständen. Besonders die Orbitale des P wirken hier "ausgleichend", wenn eine Linearkombination π - oder σ -Anteile der energetisch nicht mehr entarteten Pyrazolate verliert (94: σ ; 96, 99, 100: π). Damit verbunden ist eine Stabilisierung im Falle bindender Wechselwirkungen (99), oder eine Destabilisierung bei nicht- oder antibindenden Wechselwirkungen (100). Die Erhöhung an P- und Mo(d_{xy})-Anteilen trägt durch bindende Wechselwirkung mit dem π -System des η^1 -Pyrazolates sogar soweit zur Stabilisierung des Orbitales 99 bei, dass dieses schließlich bei niedrigeren Energien vorliegt als das unkoordinierte freie Elektronenpaar am η^1 -Pyrazolat (97). Somit werden die im symmetrischen Modell vorliegenden σ -Wechselwirkungen zwischen den N-Atomen durch eine π -Wechselwirkung zwischen P und Pyrazolat- π -System ausgeglichen, an der sich auch das Zentralmetall beteiligt.

Weitere unsymmetrische Ligand- π -Orbitalkombinationen findet man bei höheren Energien. Einige σ -Linearkombinationen des η^2 -Pyrazolates werden – bei verkürzten Mo-N-Abständen – durch O(p)-Orbitale geeigneter Symmetrie effektiv stabilisiert, wenn der zweite Pyrazolat-Ligand nur noch wenig zur Linearkombination beiträgt (91,

95). Das HOMO der Modelle 1-6 befindet sich jeweils bei schrittweise höherer Energie und bleibt in seiner Zusammensetzung nahezu unverändert, jedoch bei nun ungleichem Gewicht der vorher gleichartigen Ligand- π -Systeme. Da das LUMO fast ausschließlich aus Mo(d_{xz}) und O(p_x)-Orbitalen gebildet wird, bleibt seine Energie beinahe konstant.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im untersuchten Mo(IV)-Komplex mit zweifacher Pyrazolat-Koordination elektronische Effekte zu einer Stabilisierung der symmetrischen η^2 -Koordination führen. Dies entspricht den Erkenntnissen über die Koordination eines Pyrazolat-Liganden an ein Übergangsmetall mit d^2 -Konfiguration aus der Literatur. Als neuer Befund zeigte sich eine Beteiligung des besetzten Mo(d)-Orbitales an Wechselwirkungen mit den π -Orbitalen der Liganden. Dies steht im Gegensatz zur elektronischen Struktur des Komplexes mit einem einzelnen Pyrazolat-Liganden, dessen N(σ)-Orbitale im wesentlichen durch die Wechselwirkung mit unbesetzten d -Orbitalen des Übergangsmetalles stabilisiert werden.^[111,117,122,123] Signifikante σ -Kontakte zu Mo werden im Falle der in dieser Arbeit untersuchten koplanaren zweifachen Pyrazolat- und O-Koordination des Mo aus Gründen der Symmetrie zurückgedrängt. Die d -Orbitale des Übergangsmetalles liegen im Falle des Mo(IV) in energetischer Nachbarschaft zu den Linearkombinationen der Ligand- π -Systeme und tragen zu diesen Orbital-Kombinationen bei. Im unsymmetrischen Fall der (η^2, η^1) -Koordination ist es beispielsweise der Kontakt zwischen Mo, P und Pyrazolat mit π -Charakter, der die verringerte Stabilisierung des freien Elektronenpaares am η^1 -Pyrazolat (σ -Charakter) durch seine bindende Wechselwirkung ausgleicht. Einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleibt die Frage, ob auch die Wasserstoffatome eines benachbarten aliphatischen Substituenten des synthetisierten Pyrazolat-Komplexes mit diesem Orbital in Wechselwirkung treten und hier stabilisierend wirken könnten.

3.5. Komplexe mit dem O,N,S-Liganden 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSacH)

Neben dem reinen Stickstoff-Donor-Liganden 3,5-Di-*tert*-butylpyrazol wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abbildung 37 gezeigte tridentate O,N,S-Ligand 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSacH) hinsichtlich koordinativer Eigenschaften gegenüber der *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit untersucht.

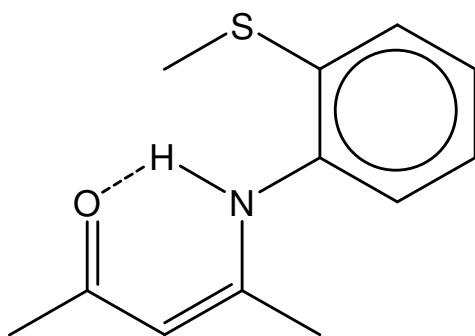
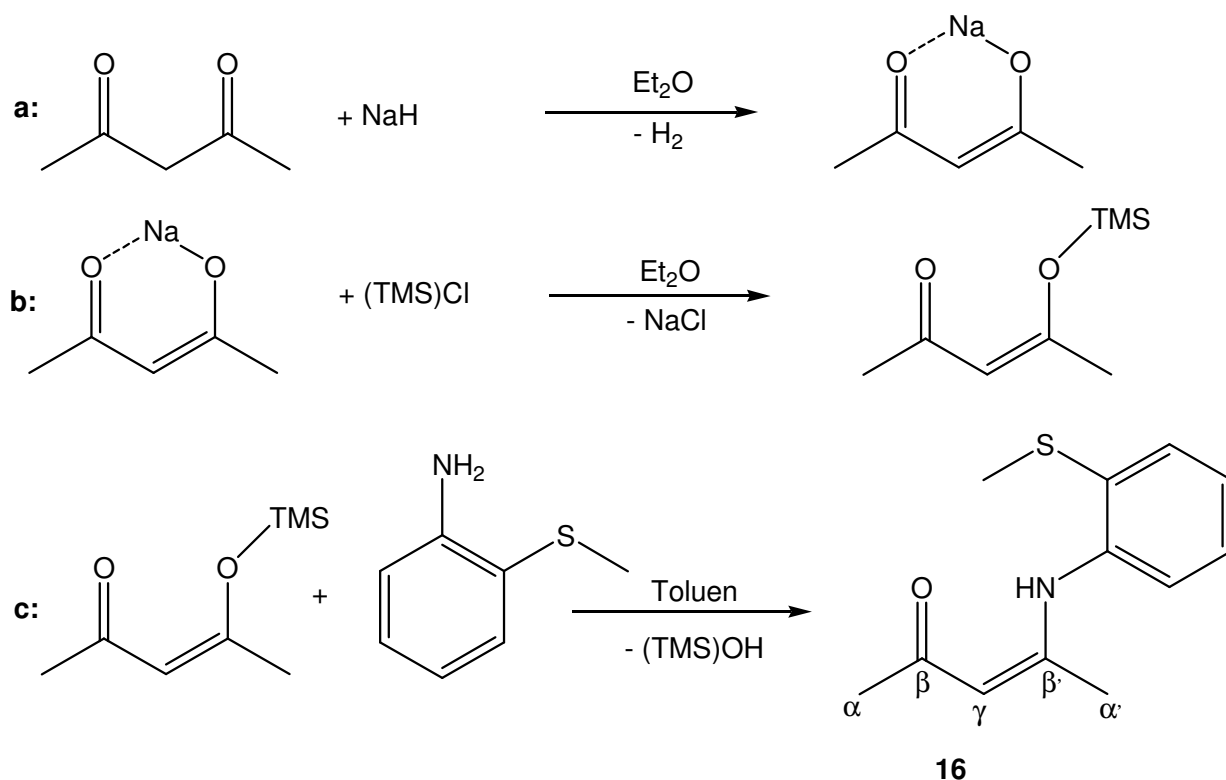


Abbildung 37: 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSacH)

Diese Art von Ligand wird allgemein zu den SCHIFF Basen gezählt, obwohl es sich im chemischen Sinne um ein β -Ketoamin handelt. SCHIFF Basen bilden eine wichtige Klasse von chelatisierenden Liganden und die Komplexe mit Übergangsmetallen sind normalerweise sehr beständig.^[196] Aus diesem Grund sollte NacSac mit der *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit stabile Komplexe bilden, die in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen eingesetzt werden könnten und die den direkten Vergleich mit dem N,N-Liganden 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat möglich machen. Im Bereich der *cis*-Dioxo-Molybdän-Chemie wurden bereits vielfach tridentate SCHIFF Basen eingesetzt, um das aktive Zentrum der Oxotransferasen zu modellieren.^[69-71,73] Allerdings wurde NacSacH bisher nicht im Bereich der Molybdän-Chemie eingesetzt. Überhaupt wurde dieser Ligand bisher nur in wenigen Arbeiten eingesetzt und untersucht.^[196,197] Des Weiteren sind bisher keine Kristallstrukturen von Komplexen mit NacSac als Ligand sowie von NacSacH bekannt.

3.5.1. Synthese von NacSachH (16)

In der Literatur wurde die Synthese von NacSachH durch die Kondensation von Acetylaceton (acacH) mit 2-Methylthioanilin beschrieben.^[196,197] Dieser Weg lieferte allerdings keine zufriedenstellende Ausbeute, weshalb eine neue Synthesestrategie entwickelt wurde. Dazu wurde zuerst Natriumacetylacetonat durch Reaktion von acacH mit NaH in Diethylether synthetisiert (Schema 17a). Anschließend wurde ohne vorherige Aufarbeitung zur Lösung des acacNa in Diethylether stöchiometrisch (TMS)Cl gegeben wodurch unter Salzmetathese (TMS)acac hergestellt wurde (Schema 17b). Zu einer Lösung von (TMS)acac in Toluol wurde ein Äquivalent 2-Methylthioanilin gegeben (Schema 17c). Anschließend wurde das dickflüssige Produkt NacSachH fraktionierend im Vakuum destilliert, wobei die Fraktion bei 120 °C und 10^{-3} bar das Produkt als gelbes Öl enthielt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Resonanzen für die Protonen der Methylthiogruppe bei $\delta = 1.52$ ppm. Die Signale für die beiden Protonen der α -Methylgruppen finden sich bei $\delta = 1.81$ und 2.03 ppm. Die Resonanz für das γ -H-Atom ist bei $\delta = 5.06$ ppm zu erkennen und die Signale für die am Aromat gebundenen Protonen und das N-gebundene Proton finden sich bei $\delta = 6.50 - 6.90$ und 12.85 ppm. In der Masse ist der Molekülionen-Peak bei $m/z = 221$ mit korrekter Isotopenverteilung zu erkennen und die gefundenen Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den berechneten überein. Durch Lagerung der Verbindung **16** bei Raumtemperatur entsteht aus dem oben beschriebenen Öl nach mehreren Tagen ein kristalliner gelber Feststoff. Durch erneutes Schmelzen und Lagern bei -24 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht werden konnten.



Schema 17: Syntheseweg von Verbindung **16**

3.5.2. Diskussion der Kristallstruktur von **16**

Die Festkörperstruktur von Verbindung **16** ist in Abbildung 38 gezeigt. Ausgewählte strukturelle Parameter sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

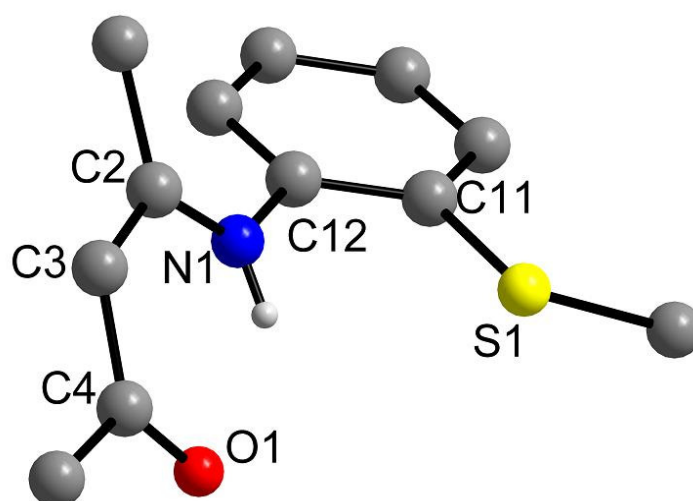


Abbildung 38: Struktur von **16** im Kristall. Wasserstoffatome außer dem H-Atom an N1 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

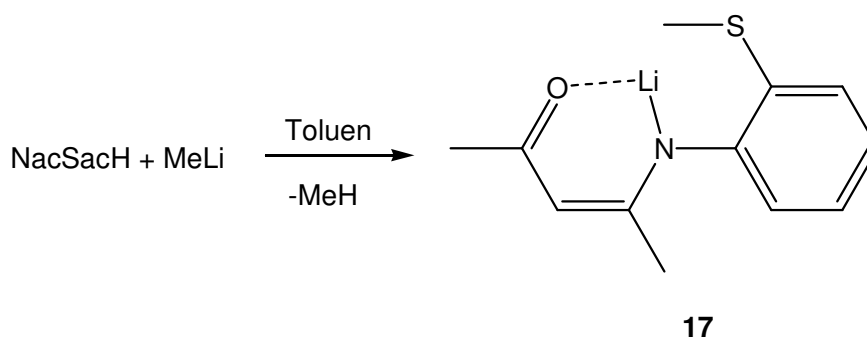
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**

Bindungslängen			
S1-C11	1.758(3)	N1-C12	1.394(4)
O1-C4	1.234(4)	C2-C3	1.352(5)
N1-C2	1.333(4)	C4-C3	1.426(4)
Bindungswinkel			
O1-C4-C3	124.0(3)	N1-C2-C3	120.8(3)
C2-C3-C4	123.3(3)	C2-N1-C12-C11	135.61(40)

NacSacH (**16**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Anhand der Strukturdaten kann eindeutig festgestellt werden, dass im ‚Backbone‘-Bereich der β -Ketoamin-Einheit (O1, C4, C3, C2, N1) ein delokalisiertes π -System vorhanden ist. Die Bindungslänge zwischen dem N1- und dem C2-Atom liegt mit 1.333(4) Å im Bereich zwischen einer C-N-Einfachbindung (1.48 Å) und einer C=N-Doppelbindung (1.27 Å). Auch die C4-O1-Bindungslänge ist mit 1.234(4) Å deutlich länger als für eine C=O-Doppelbindung (1.19 Å) erwartet. Des Weiteren liegen die C-C-Bindungslängen (C2-C3 = 1.352(5) und C4-C3 = 1.426(4) Å) im Bereich zwischen C-C-Einfachbindungen (1.54 Å) und C=C-Doppelbindungen (1.34 Å). Die Delokalisierung des π -Systems in solchen β -Ketoaminen ist ein bekanntes Phänomen.^[198] Auch die Winkel liegen mit ca. 120° im Einklang mit der Formulierung eines delokalisierten π -Systems. Interessanterweise liegt der Phenyl-Rest nicht in einer Ebene mit der β -Ketoamin-Einheit, sondern weist einen Torsionswinkel von 135.61(40)° auf. Somit bildet sich eine Tasche zwischen O, N und S, in der ein Metall facial koordiniert werden könnte.

3.5.3. Synthese von NacSacLi (17)

Die Darstellung des Lithiumsalzes von NacSacH erfolgte wie in Schema 18 gezeigt durch die Umsetzung von NacSacH mit MeLi in Toluol unter Eliminierung von Methan. Bei Verbindung **17** handelt es sich um eine feinkristalline gelbe Substanz, die in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

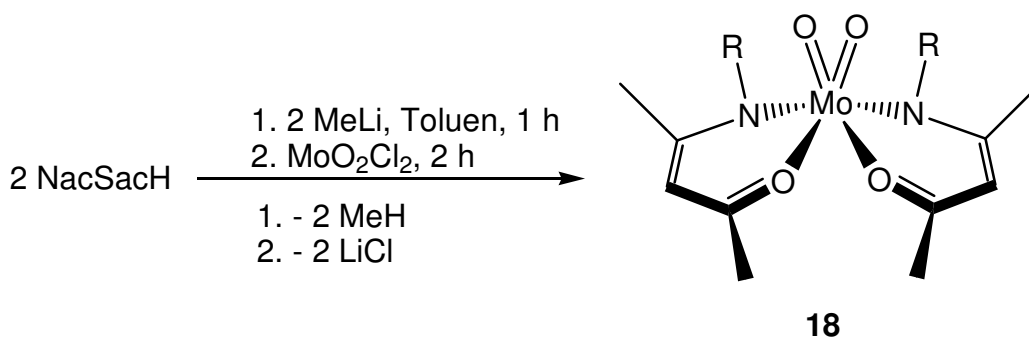


Schema 18: Darstellung von NacSacLi

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man neben den erwarteten Signalen für NacSac, die nur leicht verschoben sind gegenüber demjenigen des protonierten Moleküls ($\delta = 1.54$ ppm SMe; 1.69 ppm Me; 1.99 ppm Me; 4.91 ppm $\gamma\text{-H}$; 6.76 - 6.97 ppm Ph), weitere Signale für Toluol (2.10 ppm Toluol- CH_3 , 6.76 - 6.97 ppm Toluol-Ph). Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung.

3.5.4. Synthese von $\text{MoO}_2(\text{NacSac})_2$ (18)

Die Reaktion von MoO_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten NacSacLi in Toluol lieferte einen roten Feststoff. Das Lithiumsalz des Liganden wurde bei dieser Umsetzung in situ hergestellt (Schema 19).



Schema 19: Synthese von **18**

Die analoge Reaktion mit dem isolierten Lithiumsalz **17** führte zu keinem vollständigen Umsatz, was möglicherweise auf die Bildung eines Tetramers $(\text{NacSacLi})_4$ (Hinweise aus der Massenspektrometrie) bei Isolierung zurückzuführen ist. Das EI-Massenspektrum der roten Verbindung zeigt den Molekülionen-Peak mit korrekter Isotopenverteilung bei $m/z = 570$. Im ^1H -Kernresonanzspektrum sind bei Raumtemperatur mehrere nicht aufgelöste Resonanzen für die Protonen der Methyl-Gruppen zu erkennen. Signifikant ist der Bereich, in dem die Resonanzen für die γ -H-Atome üblicherweise auftreten, wo vier Signale zu erkennen sind ($\delta = 5.30, 5.27, 5.25$ und 5.22 ppm) (Abbildung 39)

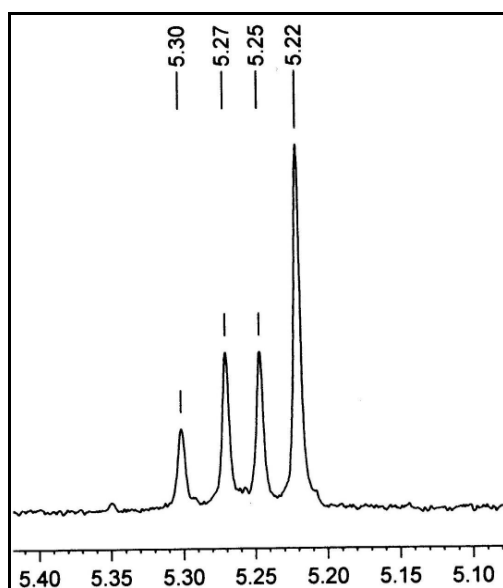


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von Verbindung **18** bei Raumtemperatur.

Diese können den in Abbildung 40 gezeigten Isomeren zugeordnet werden. Bei den Isomeren **A**, **B1,2** und **C** handelt es sich um Diastereomere, wohingegen **B1** und **B2** Enantiomere sind. In **A** stehen die N-Atome der beiden NacSac-Liganden *trans* zueinander. Die O-Atome der Liganden stehen *trans* zu den doppelt gebundenen O-Atomen. Im Gegensatz dazu stehen in **C** jeweils die O-Atome der NacSac-Liganden *trans* zueinander und die N-Atome *trans* zu den doppelt gebundenen O-Atomen. Somit ergeben die γ -H-Atome der beiden Liganden in Isomer **A** und in Isomer **C** nur ein Signal im Kernresonanzspektrum, da sie jeweils magnetisch äquivalent sind. Allerdings kann dabei nicht unterschieden werden, welches der beiden einzelnen Signale ($\delta = 5.30$ resp. 5.22 ppm) welchem Isomer zugeordnet werden kann.

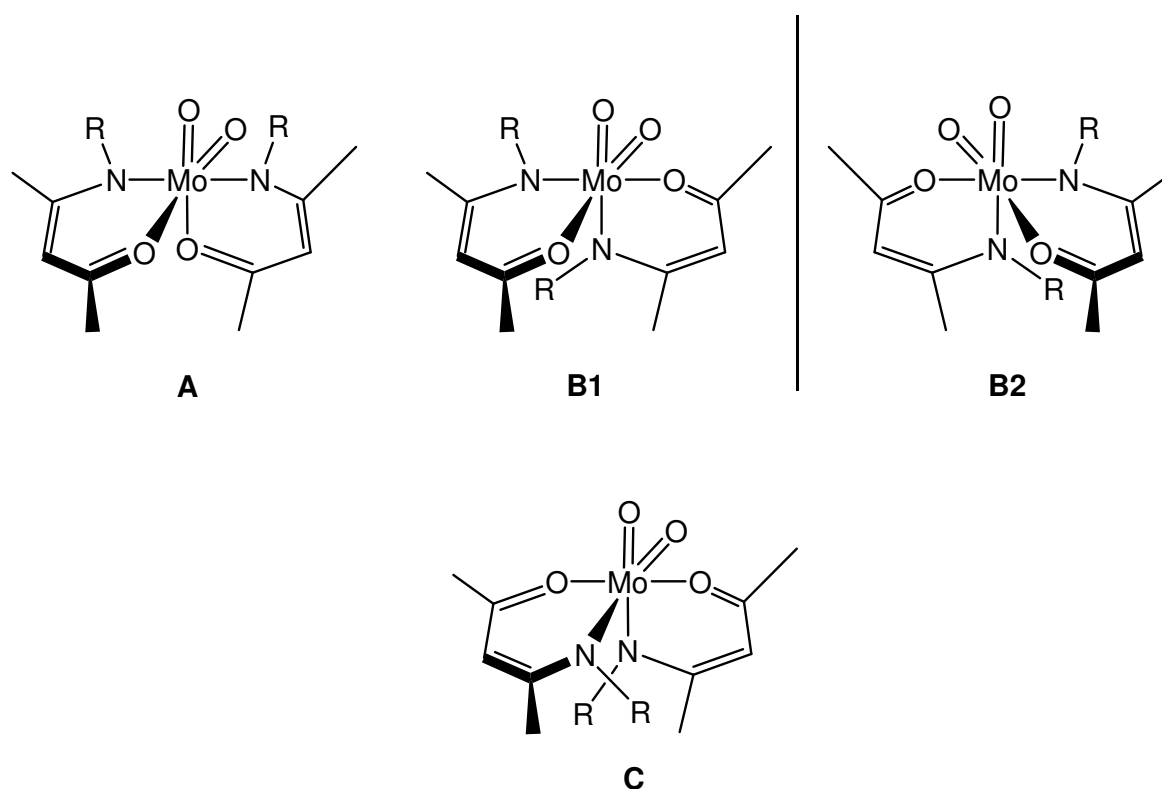


Abbildung 40: Isomere der Verbindung **18**

In den Enantiomeren **B1** und **B2** steht das N-Atom des einen Liganden *trans* zu dem O-Atom des anderen Liganden. Das N-Atom des letzteren steht somit *trans* zu einem doppelt gebundenen O-Atom, wobei das andere doppelt gebundene O-Atom *trans*

zum O-Atom des erstenen Liganden steht. Die Resonanzen für die γ -H-Atome der Enantiomeren **B1** und **B2** geben somit nicht mehr nur ein Signal, sondern sind aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Umgebung aufgespalten ($\delta = 5.27$ und 5.25 ppm). Bei Erhöhung der Temperatur auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ koaleszieren die vier scharfen Signale im Bereich von $\delta = 5.30 - 5.22$ ppm zu einem breiten Signal bei $\delta = 5.26$ ppm (Abb. 41).

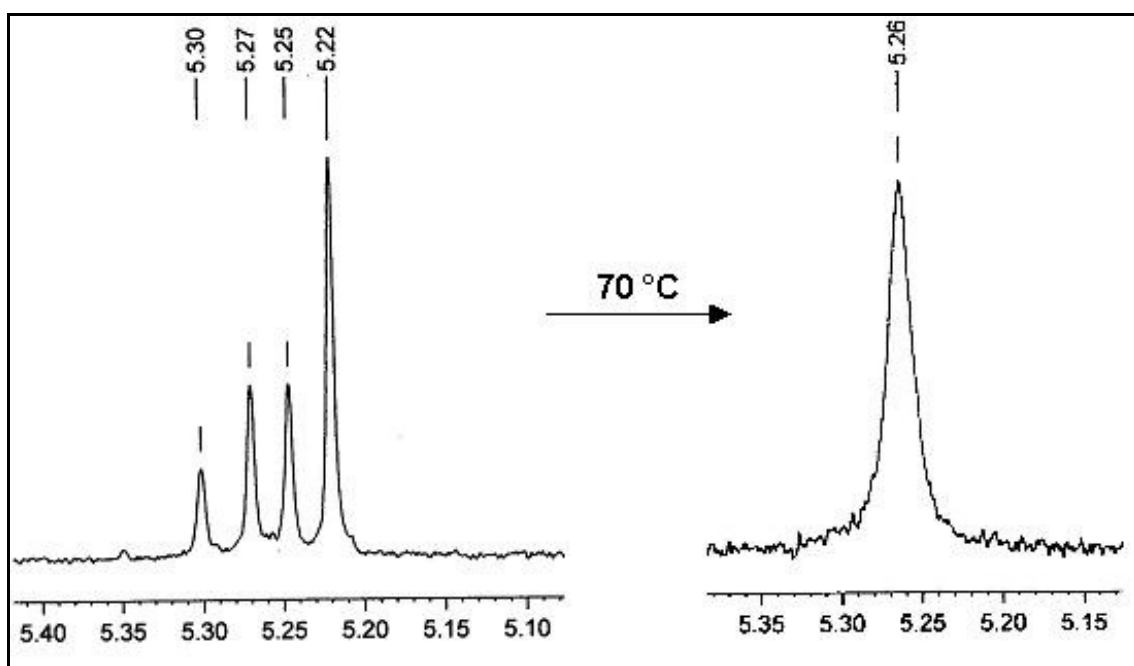
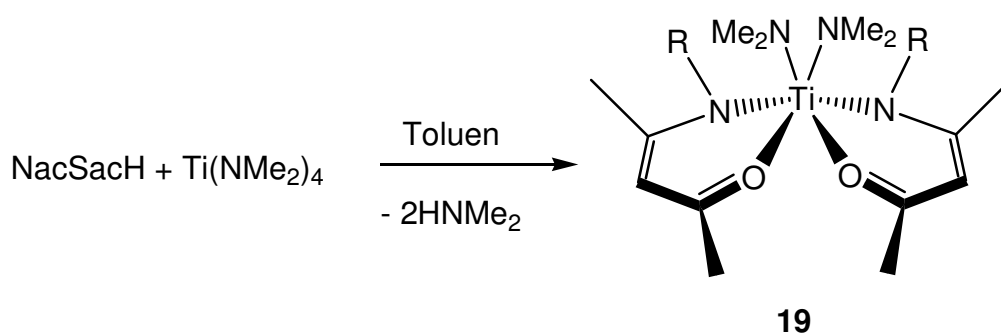


Abbildung 41: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Isomerengemisches von Verbindung **18** bei Raumtemperatur (links) und bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts)

Bei Abkühlung auf Raumtemperatur entsteht jedoch wieder das in Abbildung 39 und 41 (links) gezeigte Aufspaltungsmuster. Dies deutet auf schnelle reversible intramolekulare Austauschprozesse bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ hin. Vermutlich führt der Ligand eine Drehung entlang der Mo-C γ -Achse durch. Bei Abkühlung bildet sich wieder das thermodynamisch stabilste Gleichgewicht. Eine Trennung der Diastereomere durch Kristallisation ist bisher nicht gelungen.

3.5.5. Synthese von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NacSac})_2$ (**19**)

Um die Frage zu klären, ob dieses Auftreten von verschiedenen Isomeren ein generelles Problem bei Komplexen mit diesem Liganden ist, wurde die Synthese von NacSac-Komplexen mit anderen d^0 -Metallionen in Betracht gezogen. Hierzu bietet sich Ti(IV) an, da eine Reihe von Amido-Komplexen bekannt sind.^[199] Zusätzlich lassen sich acide Amine besonders leicht ausgehend von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ einführen.^[200] Der erste NacSac-Ti-Komplex $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NacSac})_2$ (**19**) konnte durch Protolyse von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit NacSacH bei Raumtemperatur erhalten werden (Schema 20)



Schema 20: Synthese von Verbindung **19**

Verbindung **19** ist gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Durch Umkristallisation aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Das EI-Massenspektrum des Komplexes **19** zeigt das Fragment $[\text{M}^+ - \text{NMe}_2]$ bei $m/z = 532$ mit korrekter Isotopenverteilung. Interessanterweise zeigt auch hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur im Bereich der Resonanzen der Methyl-Gruppen mehrere unaufgelöste Resonanzen. Analog zur Verbindung **18** sind mehrere Signale für die γ -H-Atome zu beobachten, was auch hier auf die Bildung von verschiedenen Isomeren schließen lässt (Abb. 42).

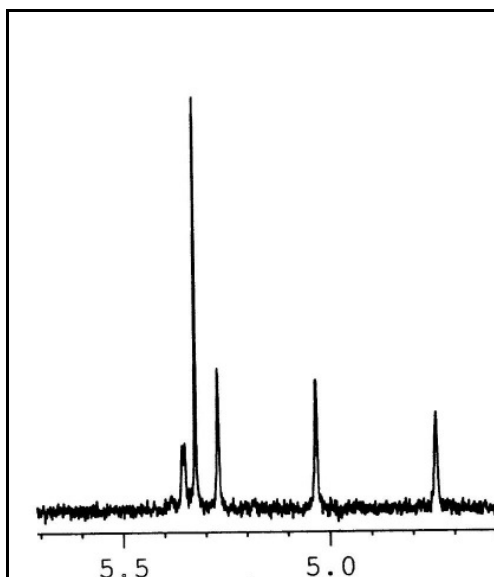


Abbildung 42: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des Isomerengemisches von Verbindung **19** bei Raumtemperatur

Durch Erhöhung der Temperatur auf 80 °C koaleszieren auch hier die Resonanzen der γ -H-Atome und es entsteht ein breites Signal bei $\delta = 4.74$ ppm. Im Gegensatz zu Komplex **18** konnte von **19** eine Kristallstruktur erhalten werden, die im Folgenden diskutiert wird.

3.5.6. Diskussion der Kristallstruktur von **19**

Abbildung 43 zeigt die Einkristallröntgenstruktur der Verbindung **19**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

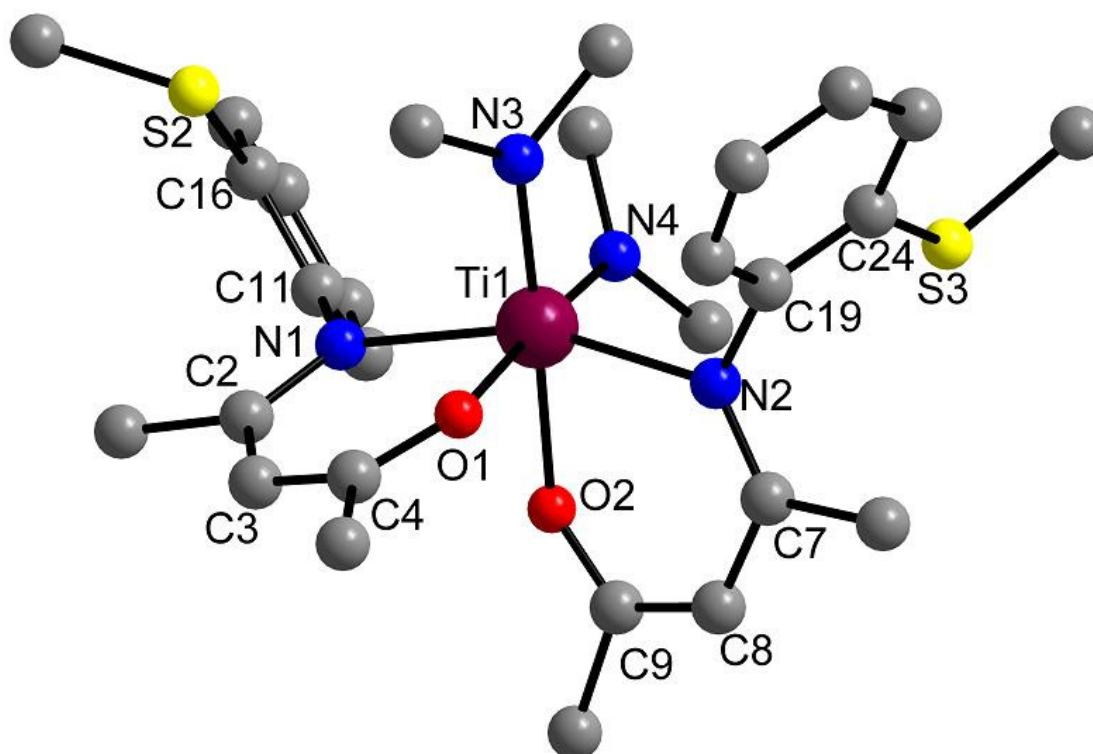


Abbildung 43: Struktur von **19** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **19**

Bindungslängen			
Ti1-O1	2.060(3)	O2-C9	1.270(4)
Ti1-O2	2.053(3)	N1-C2	1.333(5)
Ti1-N1	2.192(3)	N2-C7	1.317(5)
Ti1-N2	2.196(3)	C2-C3	1.406(5)
Ti1-N3	1.941(3)	C3-C4	1.364(5)
Ti1-N4	1.929(3)	C7-C8	1.418(6)
O1-C4	1.282(5)	C8-C9	1.374(5)
Bindungswinkel			
N4-Ti1-O1	176.30(12)	C2-N1-C11-C16	85.40(2)
N3-Ti1-O2	176.94(14)	C7-N2-C19-C24	86.46(2)
N1-Ti1-N2	158.351(2)		

Verbindung **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Titanatom ist umgeben von vier Stickstoff- sowie zwei Sauerstoffatomen, weshalb die Geometrie des Komplexes am besten als verzerrt oktaedrisch, mit N3 und O2 in den apikalen Positionen, zu beschreiben ist. Die Ti-N(NacSac)-Bindungslängen sind mit Ti1-N1 = 2.192(3) Å und Ti1-N2 = 2.196(3) Å deutlich länger als die Ti-N(Amido)-Bindungslängen (Ti1-N3 = 1.941(3) Å und Ti1-N4 = 1.929(3) Å). Der Grund für die kurzen Ti-N(Amido)-Bindungsabstände liegt darin, dass π -Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren an N3 bzw. N4 und dem leeren d-Orbital am Titan stattfinden. Diese Art von π -Wechselwirkungen repräsentiert eine gewöhnliche Bindungsart von NMe₂-Gruppen, die auch schon in der Molybdän(IV)-Verbindung **1** gefunden wurde. Genau wie im freien Ligand NacSacH liegt auch hier ein delokalisiertes π -System im ‚Backbone‘-Bereich der β -Ketoaminate vor, was durch die einheitlichen C-C-Abstände, sowie durch die zwischen Doppel- und Einfachbindung liegenden C-N- und C-O-Bindungslängen bestätigt wird. Interessanterweise sind die Winkel zwischen N4-Ti1-O1 mit 176.94(14)° und zwischen N3-Ti1-O2 mit 176.30(12)° nahezu linear, wobei der Winkel zwischen N1-Ti1-N2 mit 158.35(12)° deutlich von der Linearität abweicht. Der Grund dafür liegt in den an N1 und N2 gebundenen, sterisch anspruchsvollen Methylthiophenylresten. Ein weiteres Strukturmerkmal ist die vom Metall abgewandte Stellung der Schwefelatome. Die im Gegensatz zum freien Liganden auftretende „Tasche“ ist hier nicht wiederzufinden und die Torsionswinkel zwischen C2-N1-C11-C16 von 86.46(2)° und zwischen C7-N2-C19-C24 von 85.40(2)° sind deutlich kleiner als die im freien Ligand gefundenen.

Verbindung **19** zeigt ein Beispiel der koordinativen Möglichkeiten des NacSac-Liganden. Diese Verbindung, die dem in Abbildung 40 gezeigten Isomerentyp **A** entspricht, sollte im ¹H-NMR-Spektrum nur eine Resonanz für das γ -H-Atom

aufweisen. Wie im Falle der Molybdän-Verbindung **18** ist es auch hier bislang nicht gelungen, die Isomeren quantitativ voneinander zu trennen. Da es sich aber bei dem NacSac-Liganden um einen gerade hinsichtlich biologischer Relevanz interessanten und bisher wenig erforschten Liganden handelt, werden zukünftige Arbeiten sich sicherlich weiterhin mit der Untersuchung dieses Systems beschäftigen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Molybdän(IV)-Komplexe des 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolats (*t*-Bu₂Pz) sowie des 3,5-Dimethylpyrazolats (Me₂Pz) herzustellen und den Einfluss der d-Elektronen auf die Bindungsweise des Liganden zu untersuchen. Außerdem sollten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Komplexe des *t*-Bu₂Pz hergestellt werden. Diese Verbindungen sollten hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Reaktionen, sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch untersucht werden, um eine Aussage über die thermodynamischen Parameter dieser Reaktionen treffen zu können. Neben dem *t*-Bu₂Pz sollte noch ein weiterer Ligand, 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSach), eingesetzt werden um *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe zu synthetisieren. Zu allen genannten Aspekten der einzelnen Teilbereiche konnten neue Beiträge erarbeitet werden. Diese werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Durch die Protolyse von Mo(NMe₂)₄ mit drei Äquivalenten *t*-Bu₂PzH bzw. mit vier Äquivalenten Me₂PzH konnten die ersten Molybdän(IV)-Komplexe mit η²-koordinierten Pyrazolat-Liganden, Mo(*t*-Bu₂Pz)₃(NMe₂) (**1**) und Mo(Me₂PzH)(Me₂Pz)₃(η²-CH₂NHMe) (**2**), synthetisiert werden.^[129] Von beiden Verbindungen konnten Einkristallröntgenstrukturen erhalten werden, die eine unterschiedliche Koordination der Liganden an das Metall zeigen (Abb. 44). In Verbindung **1** findet man sowohl die η²-, ‚slipped‘-η²- als auch die η¹-Koordination (Abb. 44, rechts). Zusätzlich ist eine NMe₂-Gruppe an das Metall koordiniert. In Verbindung **2** ist interessanterweise ein protonierter Ligand an das Metall koordiniert. Des Weiteren ist auch hier ein Pyrazolat-Ligand η²- die anderen beiden η¹-koordiniert. Zusätzlich zu den Pyrazolat-Liganden ist hier jedoch nicht eine NMe₂-Gruppe an das Metall gebunden, sondern es hat unter C-H-Bindungsaktivierung die Ausbildung eines Azametallazyklus stattgefunden (Abb. 44, links).

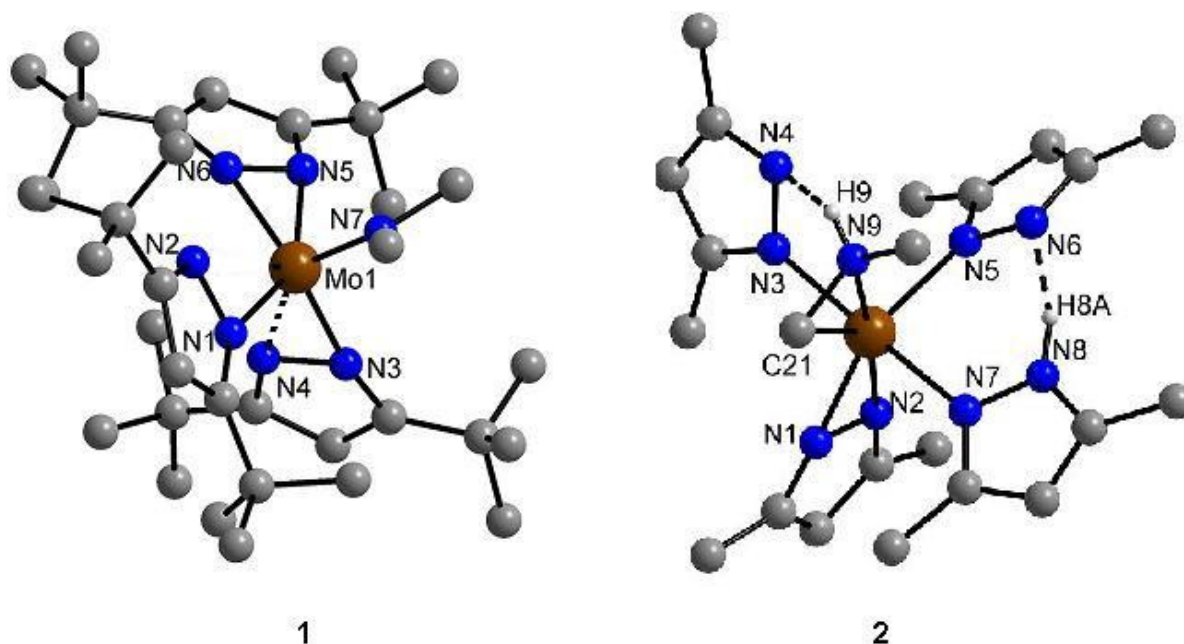


Abbildung 44: Festkörperstrukturen von **1** und **2**

Die homoleptische Verbindung $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_4$ (**3**) konnte durch Salzmetathese von $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ mit $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ hergestellt und röntgenographisch untersucht werden (Abb. 45).^[129] Das Molybdänatom ist in dieser Verbindung verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei vergleichbar zu **1** und **2** die Liganden unterschiedlich koordiniert sind. Es findet sich sowohl die η^2 -Koordination als auch die ‚slipped‘- η^2 -Koordination.

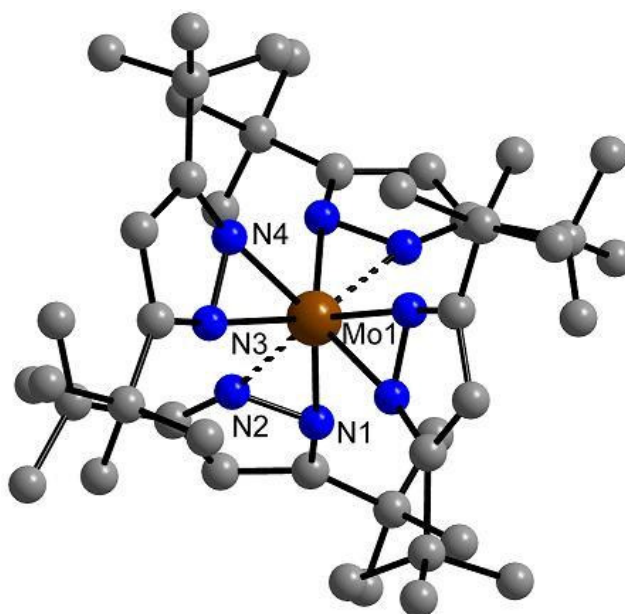


Abbildung 45: Festkörperstruktur der Verbindung **3**

Die ersten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe mit Pyrazolat-Liganden $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (**4**), $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**5**) und $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-BrPz})_2$ (**6**) konnten durch die Umsetzung von MoO_2Cl_2 mit einem Äquivalent *t*-Bu₂PzK bzw. mit zwei Äquivalenten *t*-Bu₂-4-RPz₂K (**5**: R = H, **6**: R = Br) in Toluol hergestellt werden.^[154] Von **4** und **6** konnten Kristalle erhalten werden, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen (Abb. 46). Die Festkörperstrukturen zeigen deutlich die η^2 -, bzw. ‚slipped‘- η^2 -Koordination des Liganden.

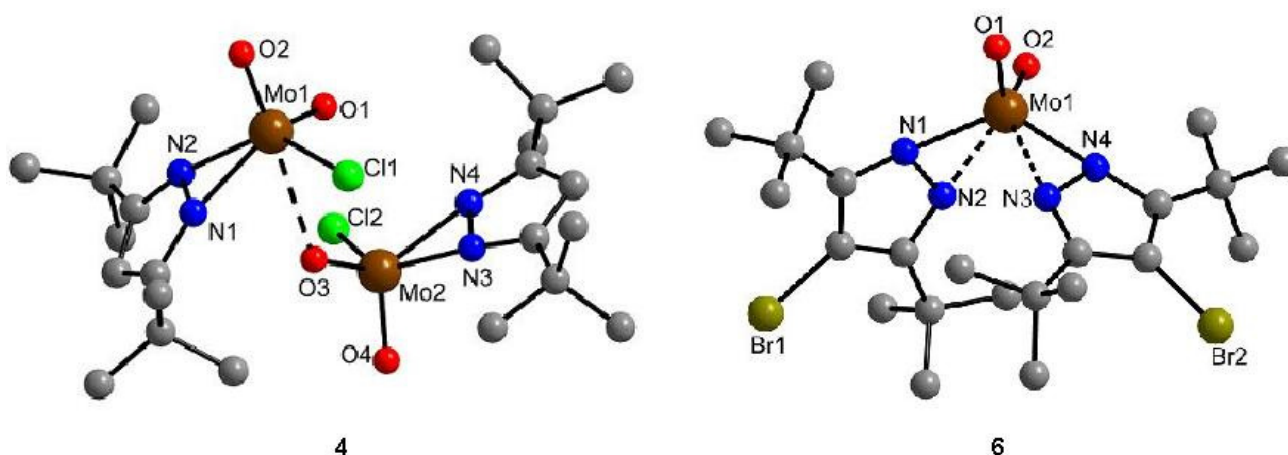


Abbildung 46: Festkörperstrukturen von **4** und **6**

Die Durchführung der Reaktion von MoO_2Cl_2 mit *t*-Bu₂PzK in THF lieferte die oxoverbrückte Verbindung **7** mit einer zentralen $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ -Einheit, wie röntgenographische Untersuchungen zeigten (Abb. 47). Interessanterweise sind in dieser Verbindung die Liganden jeweils unterschiedlich an die beiden Molybdänatome koordiniert. An Mo1 findet sich eine eindeutige η^2 -Koordination des Liganden, wohingegen an Mo2 der Ligand ‚slipped‘- η^2 -koordiniert ist. Im Gegensatz zu $[\text{MoO}_2]^{2+}$ stellt die $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ -Einheit ein unüblicheres Fragment in Molybdän-Komplexen dar.

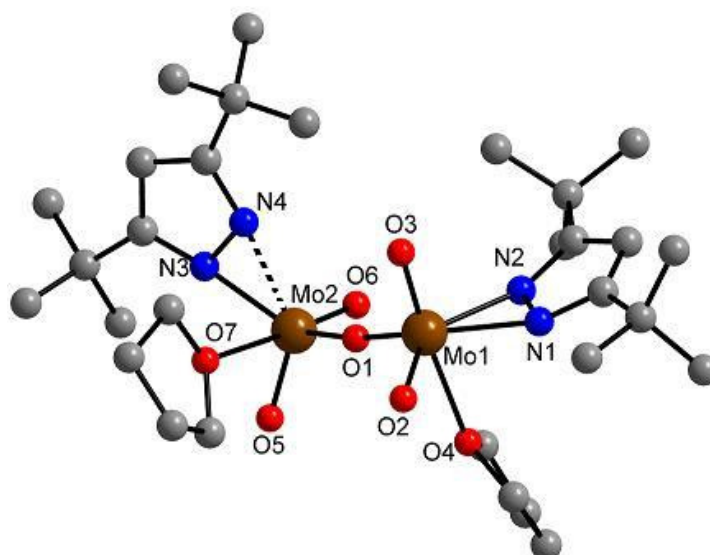


Abbildung 47: Festkörperstruktur der Verbindung **7**

Verbindung **7** ließ sich gemäß der obigen Reaktion nicht reproduzieren. Da insbesondere die Quelle des Brückensauerstoffatoms fraglich ist, wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien zur Reproduktion dieser Verbindung gewählt. Zum einen wurde **5** mit einem halben Äquivalent entgastem Wasser umgesetzt, zum anderen wurde **4** mit einem halben Äquivalent Na_2O umgesetzt. Beide Reaktionen resultierten jedoch nicht in Verbindung **7**, sondern in der Bildung der Polyoxomolybdate **8** und **9** (Abb. 48). Dabei ist das Anion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ in beiden Fällen identisch. Die Kationen unterscheiden sich dagegen. In **8** handelt es sich bei den Kationen um protonierte Pyrazole, in **9** um zwei Natrium-Ionen.

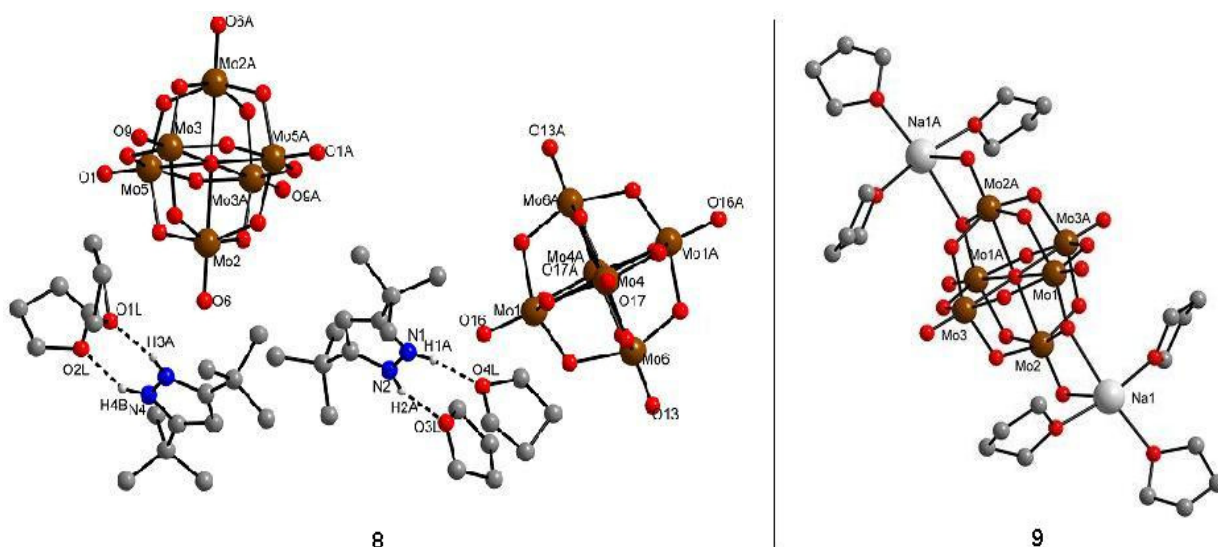


Abbildung 48: Festkörperstrukturen von **8** und **9**

Durch die Umsetzung von MoO_2Cl_2 mit zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzH}$, sowie zwei Äquivalenten NEt_3 konnte kein Pyrazolat-Ligand an das Metall koordiniert werden. Vielmehr hat eine Reduktion des Molybdän(VI) zu Molybdän(V) unter Bildung der in Abbildung 49 gezeigten, röntgenographisch verifizierten Verbindung **10** stattgefunden.

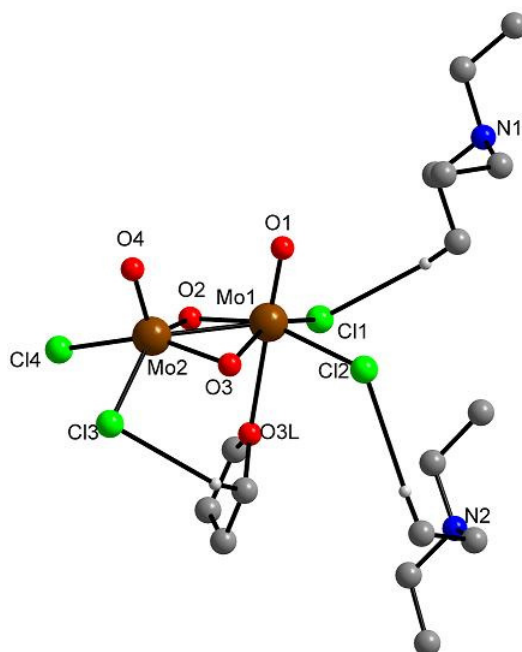


Abbildung 49: Festkörperstruktur der Verbindung **10**

Das funktionelle Chloratom in $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})$ (**4**) konnte durch Umsetzung mit MeLi substituiert werden. Dabei bildete sich vermutlich unter Reduktion des Molybdäns die in Abbildung 50 gezeigte Verbindung **11**.

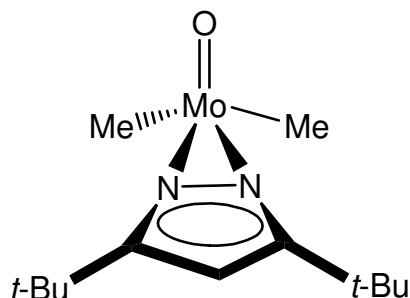


Abbildung 50: Verbindung **11**

Die Reaktion von **4** mit $\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ resultierte unter Ligandenaustausch in Verbindung **5** und die literaturbekannte Verbindung $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$.^[52] Die hohe Stabilität, sowohl von **5** als auch von $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ im Gegensatz zur gemischten Verbindung $\text{MoO}_2(t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ scheint die treibende Kraft für die Bildung der gefundenen Produkte zu sein.

Der Verbindung **5** entsprechende *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Komplex $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**) konnte durch Salzmetathese von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit zwei Äquivalenten $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ synthetisiert werden. Spektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen bestätigen die in Abbildung 51 gezeigte Zusammensetzung von **12**.

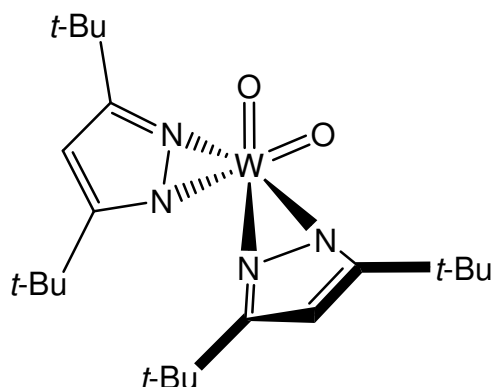


Abbildung 51: Zusammensetzung der Verbindung **12**

Die Umsetzung von $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{DME})$ mit nur einem Äquivalent $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ lieferte nicht in Analogie zur entsprechenden Reaktion mit MoO_2Cl_2 die monomere monosubstituierte Pyrazolat-Verbindung, sondern resultierte laut spektroskopischer und elementaranalytischer Untersuchungen vermutlich in der in Abbildung 52 gezeigten Verbindung **13**.

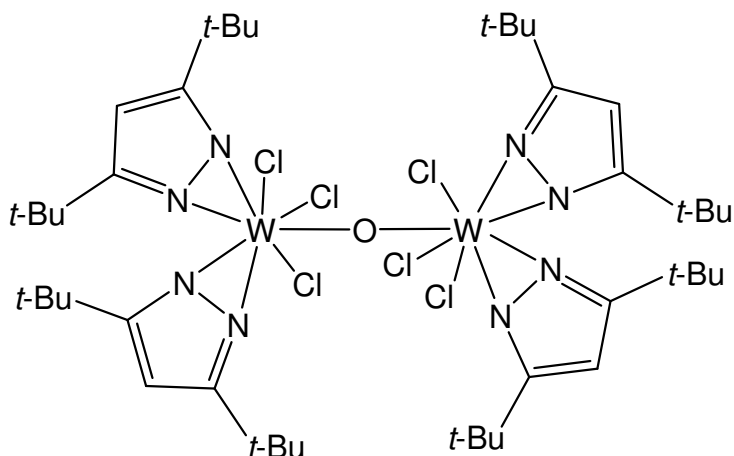


Abbildung 52: Vermutliche Zusammensetzung der Verbindung **13**

Ziel dieser Arbeit war, wie oben erwähnt, der Einsatz der synthetisierten *cis*-Dioxo-Metall-Pyrazolat-Verbindungen in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen. Dies konnte für Verbindung **5** erfolgreich erreicht werden, sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch. Stöchiometrisch erfolgte die Umsetzung durch Reaktion von **5** mit einem Äquivalent des nicht physiologischen Triphenylphosphans (PPh_3) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung konnte die Bildung von OPPh_3 , sowie die Bildung einer paramagnetischen, reduzierten Molybdänspezies nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Spezies und damit verbundene Verbreiterung der Signale im NMR-Spektrum erlaubte keine quantitative Aussage über den Umsatz, jedoch konnte er auf ca. 80% abgeschätzt werden. Die UV-spektroskopische Untersuchung der obigen Reaktion, jedoch mit einem Überschuss an $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb 1 h deutet aufgrund eines klaren isosbestischen Punktes auf eine saubere Umsetzung von **5** mit $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ hin (Abb. 53).

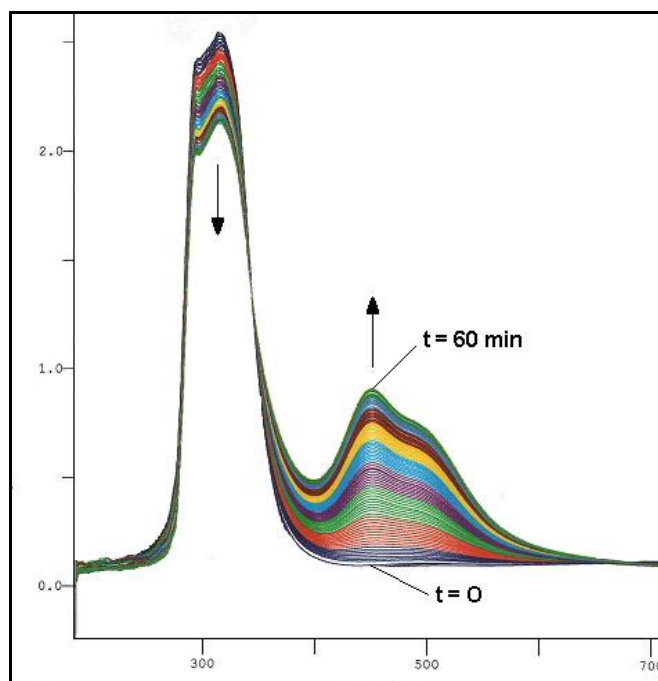


Abbildung 53: UV-Spektrum der Reaktion von **5** mit $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (exc.)

Längere Reaktionszeiten hatten allerdings das Verschwinden des isosbestischen Punkts zu Folge. Da die kinetische Auswertung der vorliegenden Daten jedoch kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz lieferte, konnten weder die Geschwindigkeitskonstante noch andere thermodynamische Größen dieser Reaktion ermittelt werden.

Auch Verbindung **4** zeigte sich bei 80 °C aktiv in der stöchiometrischen Sauerstoff-Transfer-Reaktion, jedoch konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum kein freies OPPh_3 nachgewiesen werden. Zusätzlich fanden sich neben den stark verbreiterten Resonanzen für PPh_3 und $\text{MoO}_2\text{Cl}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{OPPh}_3)$ mehrere nicht interpretierbare Signale.

Die analoge Reaktion von $\text{WO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})_2$ mit einem Äquivalent PPh_3 unter den gleichen Bedingungen (Toluen, 80 °C) führte nicht zur Oxidation des Phosphans.

Die katalytische Sauerstoff-Transfer-Reaktion wurde durch die Umsetzung von **5** mit $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ im Verhältnis 1 : 10 in dem biologisch relevanten DMSO durchgeführt. Durch Aufnahme von ^{19}F -NMR-Spektren bei 50, 60, 70 und 80 °C konnte diese

Reaktion kinetisch ausgewertet werden. Sie lieferte die in Tabelle 17 zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 17: Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen für die von **5** katalysierte Oxidation von P(p-C₆H₄F)₃ zu OP(p-C₆H₄F)₃

Temperatur [K]	k _{Kat} [s ⁻¹]	k[M ⁻¹ ·s ⁻¹]
323	1.09 · 10 ⁻⁴	4.87
333	3.05 · 10 ⁻⁴	7.82
343	6.40 · 10 ⁻⁴	16.41
353	1.44 · 10 ⁻³	36.92

Durch geeignete Auftragung, dem so genannten Eyring Plot, konnten die thermodynamischen Größen dieser Reaktion wie folgt ermittelt werden: $\Delta H^\ddagger = 77.71$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -80.49$ J/Kmol. Der Wert für die Aktivierungsenergie wurde über alle Temperaturen aus dem Experiment gemittelt und hat den Wert von $E_a = 80.52$ kJ/mol.

Erste Versuche zur katalytischen Aktivität von WO₂(η²-*t*-Bu₂Pz)₂ (**12**) zeigten Erfolg. So wurde bei 80 °C eine Umsetzung mit P(p-C₆H₄F)₃ beobachtet, für die folgende Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden konnte: $k = 1.96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Diese Katalyse-Geschwindigkeit liegt zwischen den bei 50 und 60 °C ermittelten Werten für den Molybdän-Komplex **5**.

Bisher ist es nicht gelungen, eine reduzierte Molybdän-Verbindung bei der stöchiometrischen Reaktion von PPh₃ zu isolieren. Grund dafür könnte in den drastischen Bedingungen, die für diese Umsetzung erforderlich sind, liegen. Jedoch konnten durch Einsatz des stärkeren Reduktionsmittels PEt₃ mildere Bedingungen gewählt werden, was die Isolation und röntgenographische Untersuchung einer

reduzierten Verbindung $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PEt}_3)_2$ (**14**) ermöglichte (Abb. 54). Der analoge Komplex mit Trimethylphosphan $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PMe}_3)_2$ (**15**) konnte durch direkte Umsetzung von $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ mit $t\text{-Bu}_2\text{Pz}$ erhalten und auch per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 54). In beiden Komplexen zeigt sich die schon in den Verbindungen **1**, **3**, **6** und **7** gefundene Variation der Koordination der Liganden. Während jeweils ein Pyrazolat-Ligand ‚slipped‘- η^2 -koordiniert ist, ist die Koordination des jeweils anderen Liganden als η^1 zu bezeichnen.

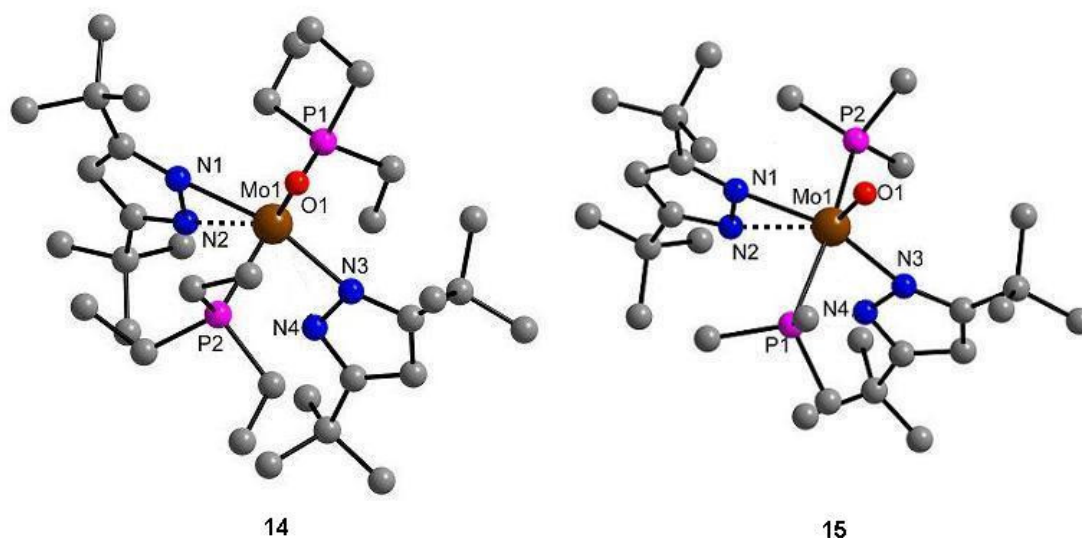


Abbildung 54: Festkörperstrukturen der Verbindungen **14** und **15**

Der Komplex **14** wurde als Modellverbindung ausgewählt um durch *first-principles-Berechnungen* mit Dichtefunktionalmethoden Kenntnisse über die elektronische Struktur der Molybdän(IV)-Oxo-Verbindungen zu bekommen. Das auf der Basis der röntgenographisch bestimmten Strukturdaten hergeleitete Rechenmodell (Abb. 55) wurde für die Untersuchung einer schrittweise erfolgenden Änderung von einer zweifachen η^2 -Koordination hin zu einer η^1 - und η^2 -Koordination zweier koplanarer Pyrazolat-Liganden am Mo(IV)-Komplexzentrum entwickelt.

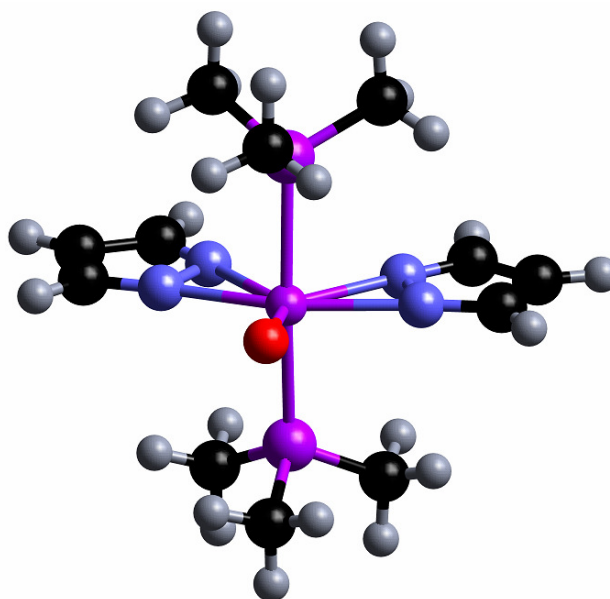


Abbildung 55: Hergeleitetes Rechenmodell

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im untersuchten Mo(IV)-Modell-Komplex mit zweifacher Pyrazolat-Koordination elektronische Effekte zu einer Stabilisierung der symmetrischen η^2 -Koordination führen. Dies entspricht den Erkenntnissen über die Koordination eines Pyrazolat-Liganden an ein Übergangsmetall mit d^2 -Konfiguration aus der Literatur.^[122] Als neuer Befund zeigte sich eine Beteiligung des besetzten Mo(d)-Orbitales an Wechselwirkungen mit den π -Orbitalen der Liganden, da diese im Falle des Mo(IV) in energetischer Nachbarschaft zu den Linearkombinationen der Ligand- π -Systeme liegen und somit zu diesen Orbital-Kombinationen beitragen können. Im realen Komplex **14** hingegen findet man die unsymmetrische η^1, η^2 -Koordination der beiden Liganden, da sterische Effekte überwiegen.

Neben dem 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat-Liganden wurde der in Abbildung 56 gezeigte O,N,S-Ligand 4-[2-(Methylthio)anilino]-3-penten-2-on (NacSach) (**16**) synthetisiert, röntgenographisch untersucht und zur Komplexbildung der *cis*-[MoO₂]²⁺-Einheit eingesetzt.

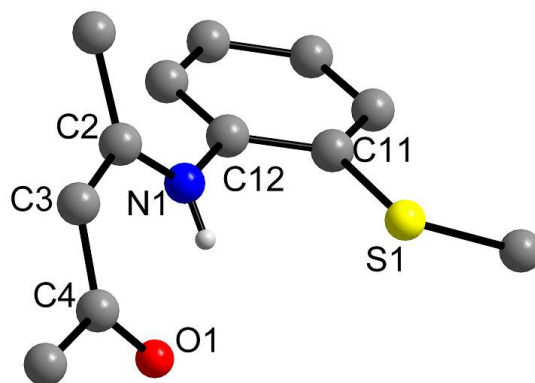


Abbildung 56: Festkörperstruktur von Verbindung **16**

NacSacH konnte durch die Umsetzung mit MeLi unter Bildung von NacSacLi (**17**) lithiiert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen deuten jedoch auf das Vorliegen eines stabilen Tetramers (NacSacLi)₄ hin, was den Einsatz von **17** in Folgereaktionen erschwerte.

Die Darstellung von MoO₂(NacSac)₂ (**18**) erfolgte durch Umsetzung von MoO₂Cl₂ mit in situ hergestelltem NacSacLi aus oben genannten Gründen. ¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten bei Raumtemperatur vier Resonanzen für das γ -H-Atom der Liganden, was auf ein Isomeren-Gemisch der Verbindung **18** hindeutete (Abb. 57). Bei Erhöhung der Temperatur zeigte sich ein dynamisches Verhalten dieser Isomeren, was in Koaleszenz der vier Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum resultierte (Abb. 58)

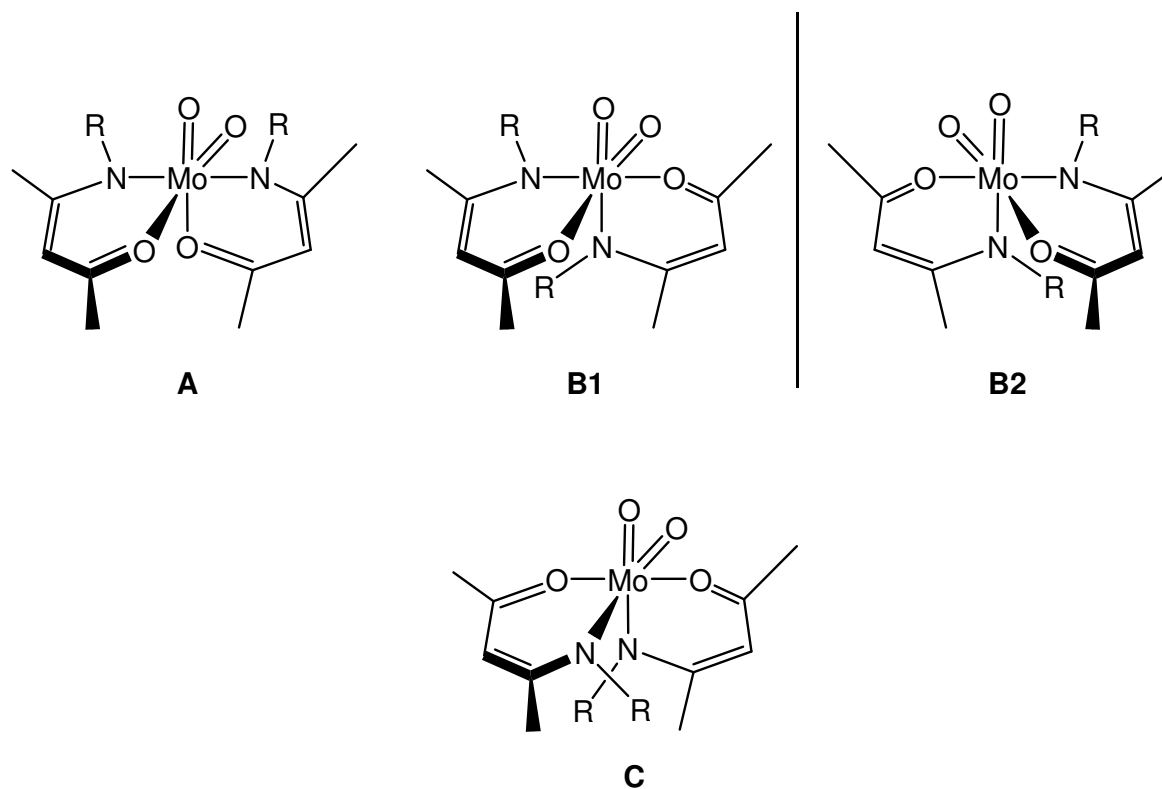


Abbildung 57: Vermutliches Isomerengemisch der Verbindung **18**

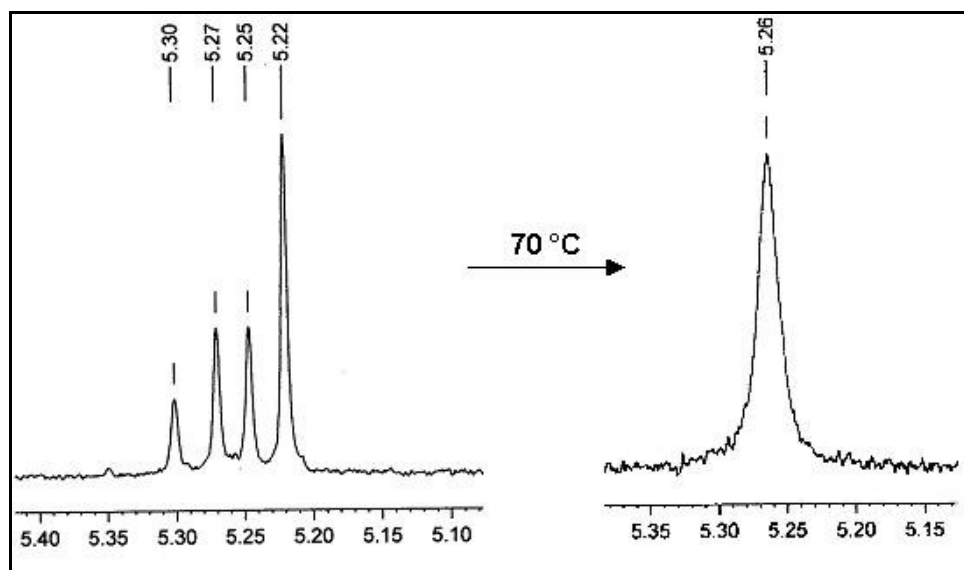


Abbildung 58: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Isomerengemisches von Verbindung **18** bei Raumtemperatur (links) und bei 70 °C (rechts)

Neben dem Molybdän-NacSac-Komplex konnte der Titan-NacSac-Komplex $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NacSac})_2$ (**19**) durch Protolyse von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit NacSacH synthetisiert werden. Das Auftreten von mehreren Signalen im ¹H-NMR-Spektrum bei

Raumtemperatur in dem Bereich der Resonanzen für die γ -H-Atome deutet in Analogie zu Komplex **18** auf die Ausbildung mehrerer Isomere hin. Bei Erhöhung der Temperatur koaleszieren die Resonanzen und nur noch ein Signal ist zu beobachten. Im Gegensatz zu Verbindung **18** konnten von Verbindung **19** Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 59).

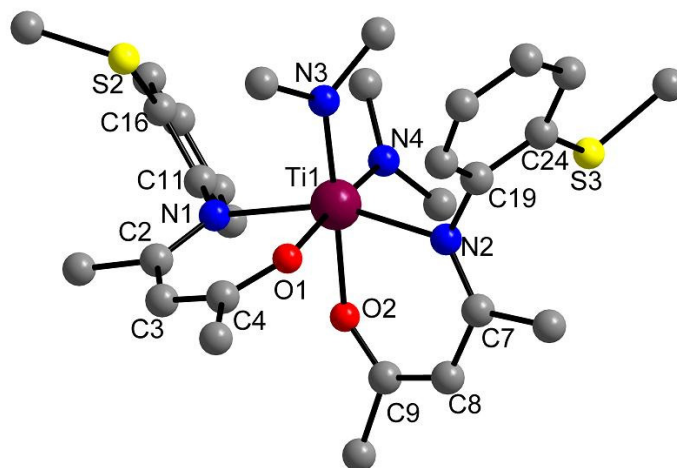


Abbildung 59: Festkörperstruktur von Verbindung **19**

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der N,N-Donor-Ligand 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolat geeignet ist, sowohl reduzierte Molybdän-Zentren als auch die *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)- und *cis*-Dioxo-Wolfram(VI)-Einheit zu stabilisieren. Unabhängig von der Oxidationsstufe des Metalls findet sich in allen hier beschriebenen Pyrazolat-Komplexen die η^2 -Koordination. Auch der 3,5-Dimethylpyrazolat-Ligand zeigte sich als geeignet, das reduzierte Molybdän(IV) zu stabilisieren. Dieser koordinierte auch η^2 an das Metall. Somit bleibt die Frage offen, ob sterische oder elektronische Einflüsse die entscheidenden Faktoren zur Ausbildung einer bidentaten Bindung darstellen. Zukünftige Forschungsarbeiten dürften sich darauf konzentrieren, wie gering der sterische Anspruch der R-Gruppen in 3,5-Position des Pyrazolates sein darf und mit welchen anderen Übergangsmetallen die η^2 -Koordination realisiert werden kann. Des Weiteren stellt die Substitution des Ring-H-Atoms durch andere Reste eine interessante Variation der elektronischen Effekte des Pyrazolat-Liganden

dar. Ein erstes Beispiel wurde in dieser Arbeit in Form des $\text{MoO}_2(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{-4-BrPz})_2$ gegeben. Zukünftige Arbeiten sollten sich hier auf die Synthese weiterer substituierter Pyrazole konzentrieren und deren Einsatz in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen. Schlussendlich stellt die Trennung der verschiedenen Isomeren des Komplexes $\text{MoO}_2(\text{NacSac})_2$ und dessen Einsatz in Sauerstoff-Transfer-Reaktionen eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten dar.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden

5.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte und Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss an einer Vakuumapparatur mittels Schlenk-Technik oder in einer Glove-Box unter getrockneter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benötigten Glasgeräte wurden für mind. 12 h im Trockenschrank bei 140 °C getrocknet und anschließend im Vakuum abgekühlt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften getrocknet,^[201] vor Gebrauch frisch destilliert und mit Stickstoff gesättigt.

5.1.2. Messmethoden

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in mit Wachs verschlossenen Glaskapillaren mit dem Gerät Büchi MeltingPoint B 540 bestimmt.

Elementaranalysen wurden vom analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker Avance 200, Bruker AM 250, Bruker MSL 400 und Bruker Avance 500 aufgenommen. Heterokern-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel und die Betriebsfrequenzen sind bei den Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett. Als Multipletts werden auch nicht aufgelöste Gruppen von Signalen geringerer Multiplizität bezeichnet. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben, wobei negative Vorzeichen einer

Verschiebung zu höheren Feldstärken und positive Vorzeichen einer Verschiebung zu tieferen Feldstärken bezogen auf den Standard entsprechen.

Massenspektren wurden auf den Geräten Finnigan MAT System 8230, Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 95 aufgenommen. In allen Fällen wurde Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei 70 eV als Ionisierungsmethode verwendet. Es wird der stärkste zu einer Isotopenverteilung gehörende Peak mit seiner relativen prozentualen Intensität angegeben.

IR-Spektren wurden auf einem BIO-RAD Digilab FTS-7 Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden in Toluol gelöst bzw. als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten vermessen. Die Bandenintensitäten werden wie folgt abgekürzt: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel und w = schwach. Es werden nur mittelstarke, starke und sehr starke sowie charakteristische schwache Banden angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem STOE IPDS II Diffraktometer, ausgerüstet mit einem *imaging plate* Detektor, mit einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer, ausgerüstet mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler, bzw. mit einem SMART 6000 Diffraktometer, an einem im Öltropfen auf -140 °C schockgekühltem Kristall mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden mit SHELXS-97 gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrix Least-Squares an F² mit SHELXL-97 verfeinert.^[202,203] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert

und die Wasserstoffatome, wenn nicht anders angegeben, dem Modell an geometrisch berechneten Positionen hinzugefügt und verfeinert.

Das magnetischen Moment wurde für die paramagnetischen Verbindungen durch die Methode von EVANS per ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt und nach FOEX korrigiert.^[130,204] Dazu wurden jeweils 0.03 - 0.05 molare Lösungen des zu untersuchenden Komplexes in Benzen hergestellt und in ein dünnes NMR-Röhrchens gegeben. Dieses wurde in ein normales NMR-Röhrchen, in das zuvor reines Benzen gegeben wurde, gesteckt. Anschließend wurde die Differenz der Frequenzen von reinem Benzen (LM) und dem Benzen, in dem der paramagnetische Komplex gelöst war (Probe), gemessen und anhand folgender Formel ausgewertet:

$$\chi_M = \left[\frac{3 \cdot \Delta f}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \frac{\text{g Komplex}}{\text{mL Lösungsmittel}}} \cdot \chi_{LM} \right] \cdot M$$

$$\chi_{\text{corr}} = \chi_M - \chi_{\text{Dia}}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 \cdot \sqrt{\chi_{\text{corr}} \cdot T}$$

Δf	= Frequenzunterschied LM – Probe [Hz]
f	= Messfrequenz [Hz]
χ_M	= unkorrigierte molare Suzeptibilität [cm ³ /mol]
χ_{LM}	= Suszeptibilität des Lösungsmittels (Benzen: $\chi_{LM} = 0.702 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /g)
M	= Molmasse
χ_{Dia}	= Diamagnetische Korrektur der Suzeptibilität
T	= Temperatur [K]
μ_{eff}	= magnetisches Moment [μ_B]

5.2. Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen wurden bei Fluka erworben und ohne weitere Bearbeitung eingesetzt: 2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dion, Acetylaceton, 2-Methylthioanilin,

Hydrazin, (TMS)₂O, (TMS)Cl, MoOCl₄, DME, WOCl₄, MeLi, *n*-BuLi, Me₂PzH, KH, NaH, Na₂O, KO*t*-Bu, Ag(S₂CNEt₂), DMSO, PPh₃, PEt₃, PMe₃.

Folgende Substanzen wurden anhand von Literaturvorschriften synthetisiert: *t*-Bu₂PzH,^[205] *t*-Bu₂PzK,^[124] *t*-Bu₂-4-BrPzK,^[206] MoO₂Cl₂,^[153] WO₂Cl₂(DME),^[182] MoCl₄(THF)₂,^[207] Mo(NMe₂)₄,^[208] MoOCl₂(PMe₃)₂,^[191] P(*p*-C₆H₄F)₃.^[209]

5.3. Darstellung der Molybdän(IV)-Pyrazolat-Komplexe

5.3.1. Darstellung von Mo(*t*-Bu₂Pz)₃(NMe₂) (1)

Eine Lösung von *t*-Bu₂PzH (3.0 eq., 0.83 g, 4.62 mmol) in 10 mL Toluol wurde zu einer Lösung von Mo(NMe₂)₄ (0.42 g, 1.54 mmol) in 12 mL Toluol getropft und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 5 mL eingedunstet. Kristallisation bei -24 °C ergab **1** als braunen, kristallinen Feststoff (0.93 g, 89%). Kristalle, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen konnten durch Umkristallisation aus Toluol bei -24 °C erhalten werden.

Schmp.: 165 °C

$\mu_{\text{eff}} = 2.78 \mu_{\text{B}}$

MS, EI (70 eV): m/z (%): 679 (25) [M⁺], 636 (100) [M⁺ - NMe₂], 579 (10) [M⁺ - NMe₂, - *t*-Bu], 499 (30) [M⁺ - *t*-Bu₂Pz].

Elementaranalyse für C₃₅H₆₃MoN₇, 677.86 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	62.4	9.5	14.6
Ber.:	62.01	9.37	14.46.

5.3.2. Darstellung von $\text{Mo}(\text{Me}_2\text{PzH})(\text{Me}_2\text{Pz})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NHMe})$ (**2**)

Zu einer Lösung von Me_2PzH (4.0 eq., 0.42 g, 4.38 mmol) in 10 mL Pentan wurde eine Lösung von $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ (0.29 g, 1.09 mmol) in 12 mL Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt. Durch Kristallisation bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **2** als grüner, kristalliner Feststoff (0.36 g, 64%) erhalten werden. Kristalle, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten konnten durch Umkristallisation aus Hexan bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$$\mu_{\text{eff}} = 3.0 \mu_{\text{B}}$$

MS, EI (70 eV): m/z (%): 479 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NHMe}$], 427 (22) [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{PzH}$], 384 (60) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{NHMe} - \text{Me}_2\text{Pz}$], 96 (100) [Me_2PzH^+], 44 (55) [CH_2NHMe^+].

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{MoN}_9$, 521.51 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	49.5	7.1	23.3
Ber.:	50.67	6.76	24.17.

5.3.3. Darstellung von $\text{Mo}(t\text{-Bu}_2\text{Pz})_4$ (**3**)

Zu frisch synthetisiertem $\text{MoCl}_4(\text{THF})_2$ (0.40 g, 1.05 mmol) und $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ (4.0 eq., 0.91 g, 4.19 mmol) wurden 30 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung für 12 h gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert. Durch Einengen der Lösung und Lagerung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **3** als brauner kristalliner Feststoff isoliert werden (0.36 g, 42%). Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus Toluol durch Umkristallisation bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

$\mu_{\text{eff}} = 2.8 \mu_{\text{B}}$

MS, EI (70 eV): m/z (%): 814 (100) [M⁺], 757 (100) [M⁺ - *t*-Bu], 635 (60) [M⁺ - *t*-Bu₂pz].

Elementaranalyse für C₄₄H₇₆MoN₈, 813.07 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	64.9	9.5	13.7
Ber.:	65.00	9.42	13.78.

5.4. Darstellung der Molybdän(VI)-Pyrazolat-Komplexe

5.4.1. Darstellung von MoO₂Cl(η²-*t*-Bu₂Pz) (4)

MoO₂Cl₂ (0.30 g, 1.51 mmol), *t*-Bu₂PzK (1.0 eq., 0.33 g, 1.51 mmol) und Molekularsieb (0.5 g, 4 Å) wurden vorgelegt. Dazu wurde 25 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde von unlöslichen Bestandteilen über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Durch Sublimation (135 °C, 10⁻³ bar) konnte **4** als gelber Feststoff (0.45 g, 87%) erhalten werden. Durch Umkristallisation aus Toluol bei -24 °C wurden Kristalle erhalten die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten.

Schmp.: 125 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 1.12 (s, 18 H, *t*-BuH), 6.09 (s, 1 H, Ring-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ 160.94 (s, 4 C, α-C), 112.46 (s, 2 C, β-C), 32.09 (s, 4 C, C(CH₃)₃), 30.05 (s, 12 C, C(CH₃)₃) ppm.

⁹⁵Mo-NMR (33 MHz, C₆D₆): δ 37.31 (br s) ppm.

MS, EI (70 eV): m/z (%): 344 (10) [M⁺], 329 (70) [M⁺ - Me], 165 (100) (*t*-Bu₂Pz - Me⁺).

Infrarotspektrum (cm⁻¹) $\tilde{\nu}$ 1508 (st), 1251 (st), 971 (st), 941 (st), 404 (m).

Elementaranalyse für C₁₁H₁₉ClMoN₂O₂, 342.67 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	38.3	5.9	8.3
Ber.:	38.56	5.59	8.17.

5.4.2. Darstellung von MoO₂(η²-*t*-Bu₂Pz)₂ (**5**)

Verbindung **5** wurde in Analogie zu **4** dargestellt, jedoch wurden die Edukte im Verhältnis 1:2 umgesetzt. MoO₂Cl₂ (0.60 g, 3.02 mmol), *t*-Bu₂PzK (2.0 eq., 1.31 g, 6.04 mmol) und Molekularsieb (0.5 g, 4 Å) wurden vorgelegt. Dazu wurden 50 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 8 h gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Sublimation des Rohproduktes (130 °C, 10⁻³ bar), wurde **5** als hellgelbes Pulver erhalten (1.31 g, 89%). Verschiedene Kristallisationsversuche führten nicht zu Einkristallen.

Schmp.: 115 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 1.20 (s, 18 H, *t*-BuH), 6.21 (s, 1 H, Ring-H) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ 162.30 (s, 4 C, α-C), 107.08 (s, 2 C, β-C), 32.37 (s, 4 C, C(CH₃)₃), 30.20 (s, 12 C, C(CH₃)₃) ppm.

⁹⁵Mo-NMR (33 MHz, C₆D₆): δ -148.17 (br s) ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 488 (30) [M⁺], 473 (35) [M⁺ - Me], 387 (25) [M⁺ - 3 Me - *t*-Bu], 165 (100) [Pz - Me⁺].

Infrarotspektrum (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 3115 (m), 1516 (st), 1378 (st), 951 (st), 922 (st).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{38}MoN_4O_2$, 488.20 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	54.7	8.0	11.5
Ber.:	54.31	7.87	11.52.

5.4.3. Darstellung von $MoO_2(\eta^2-t-Bu_2-4-BrPz)_2$ (**6**)

Verbindung **6** wurde in Anlehnung an **5** dargestellt, jedoch wurde *t*-Bu₂-4-BrPzK eingesetzt. MoO₂Cl₂ (0.50 g, 2.51 mmol) und *t*-Bu₂-4-BrPzK (2.0 eq., 1.89 g, 5.02 mmol) wurden vorgelegt. Dazu wurde 40 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 5 h gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Durch Kristallisation bei -24 °C konnten gelbe Kristalle von **6** erhalten werden (1.13 g, 70%). Durch Umkristallisation aus Toluol bei -24 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten.

Schmp.: 135 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 1.30 (s, 18 H, *t*-BuH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆): δ 157.47 (s, 4 C, α-C), 98.51 (s, 2 C, β-C), 33.47 (s, 4 C, C(CH₃)₃), 28.35 (s, 12 C, C(CH₃)₃) ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 646 (100) [M⁺], 631 (96) [M⁺ - Me], 588 (2) [M⁺ - *t*-Bu - H].

Infrarotspektrum (cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ 985 (m), 951(st), 924(st).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{36}Br_2MoN_4O_2$, 644.03 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	40.6	5.6	8.6
Ber.:	41.01	5.63	8.70.

5.4.4. Darstellung von $MoO_2(\eta^2-t-Bu_2Pz)(\mu-O)MoO_2(\eta^2-t-Bu_2Pz) \cdot 2 THF$ (**7**)

Zu einer Mischung von MoO_2Cl_2 (0.40 g, 2.01 mmol), $t-Bu_2PzK$ (2.0 eq., 0.88 g, 4.02 mmol) und Molekularsieb (0.3 g, 4 Å) wurde 25 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 10 mL reduziert. Durch Lagerung der Lösung bei -24 °C konnten nach 3 d Einkristalle von **7** erhalten werden, die sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten (0.03 g, 1%). Durch die geringe Ausbeute und nicht-Reproduzierbarkeit auf diesem Weg konnten außer der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.

5.4.5. Reproduktionsversuche der Verbindung **7**

Zum einen wurde die Umsetzung von **5** mit Wasser gewählt. Dazu wurde **5** (0.10 g, 0.21 mmol) in 20 mL THF gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur entgastes Wasser (0.5 eq., 1.85 mg, 1.85 µL, 0.10 mmol) als Tropfen an die Innenseite des Reaktionskolbens gegeben. Dieser Tropfen diffundierte nach einiger Zeit in die Lösung. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und der Kolben für 3 Tage bei -24 °C gelagert. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle, die sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten. Da es sich nicht um die

gewünschte Zielverbindung **7** handelte sondern um einen $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Cluster (**8**), wurde von weiteren spektroskopischen Untersuchungen abgesehen.

Zum anderen wurde die Umsetzung von **4** mit Na_2O durchgeführt. Dazu wurde **4** (0.20 g, 0.58 mmol) mit Na_2O (0.5 eq., 0.018 g, 0.29 mmol) vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 d gerührt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf ca. 2 mL reduziert und die Lösung anschließend für 4 d bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Dadurch entstanden blaue Kristalle, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Da es sich aber auch hier nicht um Verbindung **7** handelte, jedoch um einen weiteren $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Cluster **9**, wurde auch hier von weiteren spektroskopischen Untersuchungen abgesehen.

5.4.6. Darstellung von $[\text{MoOCl}_2(\mu\text{-O})_2\text{MoOCl}_2][(\text{HNEt}_3)]_2$ (**10**)

Zu einer Mischung von MoO_2Cl_2 (1.0 g, 5.03 mmol) und *t*-Bu₂PzH (2.0 eq., 1.81 g, 10.06 mmol) in 50 mL THF wurde NEt_3 (2.2 eq., 1.12 g, 1.54 mL, 11.07 mmol) gegeben und die Lösung 19 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf ca. 25 mL eingeeengt, kalt über Celite filtriert und bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 36 h konnte ein brauner kristalliner Feststoff erhalten werden (2.62 g, 35%). Durch Umkristallisation aus Toluol konnten Kristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Da es sich bei der Verbindung **4** nicht um eine gewünschte Mo-Pz Verbindung handelt, wurde von weiteren spektroskopischen Untersuchungen der Kristalle abgesehen.

5.4.7. Substitutionsreaktionen der Verbindung 4

5.4.7.1. Umsetzung von 4 mit MeLi, Darstellung von MoOMe₂(*t*-Bu₂Pz) (11)

4 (0.52 g, 1.52 mmol) und MeLi (3.0 eq., 0.10 g, 4.55 mmol) wurden vorgelegt. Dazu wurde unter CO₂/Aceton Kühlung 25 mL -78 °C kaltes Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78 °C gerührt und anschließend kalt über Celite filtriert. Durch Einengen des Lösungsmittels und anschließender Lagerung bei -24 °C konnte **11** als grüner, kristalliner Feststoff erhalten werden (0.25 g, 25%). Mehrere Kristallisationsversuche führten nicht zu Einkristallen.

MS (70 eV): m/z (%): 323 (25) [M⁺], 307 (40) [M⁺ – O], 293 (25) [M⁺ – 2 Me]

Elementaranalyse für C₁₃H₂₅MoN₂O, 323.10 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	48.5	7.5	8.7
Ber.:	48.60	7.84	8.72.

5.4.7.2. Umsetzung von 4 mit Ag(S₂CNEt₂)

4 (0.13 g, 0.38 mmol) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt. Dazu wurde unter Lichtausschluss AgS₂CNEt₂ (1.0 eq., 0.097 g, 0.38 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Lichtausschluss gerührt und anschließend über Celite filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels entstandene Feststoff konnte als Gemisch von **5** und MoO₂(S₂CNEt₂)₂ identifiziert werden.

5.5. Darstellung der Wolfram(VI)-Pyrazolat-Komplexe

5.5.1. Darstellung von $\text{WO}_2(\text{t-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**12**)

WO_2Cl_2 (DME) (0.50 g, 1.45 mmol) und $\text{t-Bu}_2\text{PzK}$ (2.0 eq., 0.63 g, 2.90 mmol) wurden vorgelegt. Dazu wurden 45 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 3 h gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abdestilliert, wobei **12** als gelbes Pulver erhalten wurde (0.69 g, 83%).

Schmp: 125 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ 1.18 (s, 18 H, t-BuH), 6.44 (s, 1 H, Ring-**H**) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ 162.15 (s, 4 C, $\alpha\text{-C}$), 108.57 (s, 2 C, $\beta\text{-C}$), 32.44 (s, 4 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.05 (s, 12 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS, EI (70 eV): m/z (%): 574 (20) [M^+], 559 (40) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 532 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$], 516 (, ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 35), 165 (100) [$\text{Pz} - \text{Me}^+$], 57 (40) [t-Bu^+].

Infrarotspektrum (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 1254 (st), 1026 (m), 996 (m), 960 (st), 821 (m), 793 (m), 722 (st)..

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{WN}_4\text{O}_2$, 574.25 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	45.8	6.6	9.6
Ber.:	46.00	6.67	9.75.

5.5.2. Darstellung von $(\text{t-Bu}_2\text{Pz})_2\text{Cl}_3\text{W}(\mu\text{-O})\text{WCl}_3(\text{t-Bu}_2\text{Pz})_2$ (**13**)

WO_2Cl_2 (DME) (0.80 g, 2.32 mmol) und $\text{t-Bu}_2\text{PzK}$ (1.0 eq., 0.51 g, 2.32 mmol) wurden vorgelegt. Dazu wurde 25 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde von unlöslichen Bestandteilen über

Celite abfiltriert. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels entstandene rote Feststoff (1.06 g, 35 %) konnte als **13** identifiziert werden.

Schmp: 238 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ 1.40 (s, 18 H, *t*-BuH), 6.69 (s, 1 H, Ring-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ 157.20 (s, 4 C, $\alpha\text{-C}$), 99.50 (s, 2 C, $\beta\text{-C}$), 31.87 (s, 4 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.75 (s, 12 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (70 eV): *m/z* (%): 649 (15) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{t-Bu}_2\text{Pz})\text{Cl}_3 - \text{O}$], 593 (100) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{t-Bu}_2\text{Pz})\text{Cl}_3 - 2 \text{Cl}$], 451 (80) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{t-Bu}_2\text{Pz})\text{Cl}_3 - \text{t-Bu}_2\text{Pz} - \text{Cl}$], 165 (35) [$\text{t-Bu}_2\text{Pz} - \text{Me}^+$], 57 (83) [t-Bu^+].

Infrarotspektrum (cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ 1253 (st), 1098 (m), 1021 (m), 985 (st), 940 (st), 886 (m), 821 (st), 722 (st), 483 (m).

Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{OW}_2$, 1310.33 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Cl</u>
Gef.:	40.4	5.9	8.1	15.0
Ber.:	40.23	5.83	8.53	16.19

5.6. Sauerstoff-Transfer-Reaktionen mit den Komplexen 4 und 5

5.6.1. Stöchiometrische Reaktionen

5.6.1.1. Allgemeine Vorschrift des NMR-Experiments mit 4 und 5

In einem NMR-Röhrchen wurde **4** (0.048 g, 0.14 mmol) bzw. **5** (0.019 g, 0.039 mmol) sowie jeweils 1 eq. PPh_3 vorgelegt. Dazu wurde Toluol- d_8 gegeben und die Proben jeweils sofort bei 80 °C per $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie gemessen, wobei die Reaktion durch Integration der Signale von OPPh_3 und PPh_3 verfolgt wurde. Alle 15 min.

wurde eine weitere Messung durchgeführt, bis keine Änderung der Signalintensitäten im ^{31}P -Spektrum mehr zu beobachten war.

4: Umsatz: kann nicht angegeben werden, da im ^{31}P -NMR neben dem Signal für PPh_3 ($\delta = -3.2$ ppm) und $\text{MoO}_2\text{Cl}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{OPPh}_3)$ ($\delta = 43.9$ ppm) verschiedene, nicht zuzuordnende Signale zu sehen sind.

5: Umsatz: ca. 80% nach 4 h, ^{31}P -NMR: $\delta = 28.52$ (br s, OPPh_3), -3.9 (br s, PPh_3)

5.6.1.2. UV-Experiment mit 5

5 (0.2 mL einer $3.9 \cdot 10^{-3}$ M Lösung in Toluol, $7.8 \cdot 10^{-7}$ mol) und $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (0.15 mL einer 1.48 M Lösung in Toluol, $2.22 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden in eine Küvette (1.0 mm) gegeben und mit Toluol auf 3 mL aufgefüllt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 80 °C 1 h lang alle 60 s UV-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine kurze Reaktionszeit gewählt, da anhand der NMR-Untersuchungen zu erkennen war, nach ca. 4 h Zersetzung des Molybdän-Komplexes stattfand.

5.6.2. Katalytische Reaktionen mit 5 als Katalysator

5.6.2.1. GC-MS-Untersuchungen

Eine Mischung von 5 (0.019 g, 0.038 mmol), PPh_3 (0.10 g, 0.38 mmol) und DMSO (0.03 g, 0.38 mmol) wurde 1 h auf 80 °C erhitzt und anschließend per GC-MS untersucht.

MS (70 eV): m/z (%): 278 (OPPh_3), 262 (PPh_3), 91 (Toluol), 78 (DMSO),
62 (DMS).

5.6.2.2. NMR-Experiment mit **5**, Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten **k**

In vier NMR-Röhrchen wurde jeweils **5** (0.019 g, 0.039 mmol) sowie P(p-C₆H₄F)₃ (10 eq. 0.12 g, 0.38 mmol) gegeben. Dazu wurde 0.5 mL DMSO-*d*₆ gegeben und die Proben jeweils sofort bei 50, 60, 70 und 80 °C per ¹⁹F-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die Reaktion durch Integration der Signale von OP(p-C₆H₄F)₃ und P(p-C₆H₄F)₃ verfolgt wurde. Es wurde in verschiedenen Zeitabständen weitere Messungen durchgeführt, bis 100% Umsatz zu beobachten war.

Geschwindigkeitskonstanten:

T [K]	k _{Kat} [s ⁻¹]
323	1.09 · 10 ⁻⁴
333	3.05 · 10 ⁻⁴
343	6.40 · 10 ⁻⁴
353	1.44 · 10 ⁻³

5.6.3. Katalytische Reaktion mit **12** als Katalysator

5.6.3.1. Vorversuch: NMR-Experiment mit **12**

In ein NMR-Röhrchen wurde **12** (0.020 g, 0.053 mmol) sowie P(p-C₆H₄F)₃ (10 eq. 0.16 g, 0.53 mmol) gegeben. Dazu wurde 0.5 mL DMSO-*d*₆ gegeben und die Probe sofort bei 80 °C per ¹⁹F-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die Reaktion durch Integration der Signale von OP(p-C₆H₄F)₃ und P(p-C₆H₄F)₃ verfolgt wurde. Es wurde in verschiedenen Zeitabständen weitere Messungen durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante konnte bei 353 K auf 1.96 · 10⁻⁴ s⁻¹ bestimmt werden.

5.6.4. Darstellung von $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PEt}_3)_2$ (**14**)

Zu einer Lösung von **5** (0.20 g, 0.41 mmol) in 15 mL Pentan wurde PEt_3 (3.0 eq., 0.15 g, 1.23 mmol) mit einer Spritze bei 0 °C zugetropft und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt und die Lösung bei -24 °C 2 d gelagert. Dadurch entstanden wenige Kristalle von **14**, die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eigneten. Aufgrund der geringen Ausbeute und Reproduzierbarkeitsproblemen auf diesem Wege konnten außer der Kristallstruktur keine weiteren spektroskopischen Daten ermittelt werden.

5.6.5. Darstellung von $\text{MoO}(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\eta^1\text{-}t\text{-Bu}_2\text{Pz})(\text{PMe}_3)_2$ (**15**)

Eine Lösung von $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ (0.28 g, 0.68 mmol) in 20 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension von $t\text{-Bu}_2\text{PzK}$ (2.0 eq., 0.30 g, 1.36 mmol) in 10 mL Toluol getropft und 15 h gerührt. Nach Filtration über Celite, Einengen des Lösungsmittels auf ca. 5 mL und Kristallisation bei -24 °C konnte **15** als blaugrüne Kristalle, die sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten, isoliert werden (0.15 g, 35 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ 0.72 (s, 18 H, PMe_3H), 1.49 (s, 18 H, $t\text{-BuH}$), 1.60 (s, 18 H, $t\text{-BuH}$), 6.05 (s, 2 H, Ring-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 0.95 (s, PMe_3) ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 548 (20) [$\text{M}^+ - \text{PMe}_3$], 532 (80) [$\text{M}^+ - \text{PMe}_3 - \text{O}$], 472 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{PMe}_3$].

5.7. Darstellung von NacSac-Komplexen mit den Elementen Mo und Ti

5.7.1. Verbesserte Darstellung von NacSacH (16)

Die Literatur bekannte Verbindung NacSacH (**16**) konnte auf folgendem Weg in einer höheren Ausbeute erhalten werden:^[196,197]

a) Acetylaceton (acacH) (5.0 g, 0.05 mol) und NaH (2.0 eq., 2.40 g, 0.1 mol) wurden vorgelegt und unter Kühlung in 150 mL Et₂O gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 5 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf die Hälfte reduziert und zu der Lösung (TMS)Cl (1 eq., 5.43 g, 0.05 mol) gegeben und für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt (TMS)acac (6.96 g, 80%) NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ 0.09 (s, 9 H, TMSH), 1.73 (s, 3 H, MeH), 2.15 (s, 3 H, MeH), 6.23 (s, 1 H, γ-H).

b) Zu einer Lösung zu dem in a) hergestellten (TMS)acac (6.0 g, 0.034 mol) in 100 mL Toluol wurde 2-Methylthioanilin (1 eq., 4.78 g, 0.034 mol) gegeben und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert. Bei Raumtemperatur kristallisierte **17**, wodurch eine Einkristallröntgenstruktur der Verbindung erhalten werden konnte.

Sdp: 120 °C (10⁻³ bar)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 1.52 (s, 3 H, SMeH), 1.81 (s, 3 H, MeH), 2.03 (s, 3 H, MeH), 5.06 (s, 1 H, γ-H), 12.85 (br s, 1 H, NH) ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 221 (100) [M⁺], 206 (65) [M⁺ – Me], 191 (55) [M⁺ – 2 Me], 163 (35) [M⁺ – Me – COMe], 124 (30) [CH₃COCH=C-CH₃]

Elementaranalyse für C₁₂H₁₅NOS, 221.09 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	65.2	7.0	6.5
Ber.:	65.12	6.83	6.33.

5.7.2. Darstellung von NacSacLi (17)

Zu einer Lösung von NacSacH (0.33 g, 1.49 mmol) in Toluol wurde MeLi (1.0 eq., 0.93 mL einer 1.6 M Lösung in Et₂O, 1.49 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels entstandene gelbe Pulver konnte als Verbindung **17** identifiziert werden, verunreinigt durch 1/6 Toluol, das sich auch durch mehrere Tage evakuieren im Vakuum nicht entfernen ließ.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 1.54 (s, 3 H, SMeH), 1.69 (s, 3 H, MeH), 1.99 (s, 3 H, MeH), 2.10 (s, 0.5 H, Toluol-CH₃H), 4.91 (s, 1 H, Ring-H), 6.76 - 6.97 (m, 0.83 H, Toluol-PhH) ppm.

Elementaranalyse für C₁₂H₁₄LiNOS · 1/6 Toluol, 242.33 g/mol :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Gef.:	64.6	6.4	5.7
Ber.:	65.21	6.33	5.77.

5.7.3. Darstellung von $\text{MoO}_2(\text{NacSac})_2$ (**18**)

Zu NacSacH (0.30 g, 1.40 mmol) in 30 mL Toluol wurde Methyllithium (0.84 mL einer 1.6 M Lösung in Et_2O , 1.40 mmol) gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde MoO_2Cl_2 (0.13 g, 0.70 mmol 0.5 eq.) zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, wobei ein roter Feststoff entstand (0.18 g, 45%), der als **18** identifiziert werden konnte. Allerdings handelte es sich bei Verbindung **18** um 3 Isomere (gekennzeichnet durch •, Δ und *), was durch HT-NMR gezeigt werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ 1.50–2.10 (m, 81 H, $\text{SMeH}^{\Delta*}$, $\text{MeH}^{\Delta*}$), 5.22 (s, 4 H, $\gamma\text{-H}^{\bullet}$), 5.25 und 5.27 (s, 4 H, $\gamma\text{-H}^{\Delta}$), 5.30 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}^*$), 6.80–7.02 (m, 27 H, $\text{PhH}^{\Delta*}$), 7.39–7.42 (m, 9 H, $\text{PhH}^{\Delta*}$) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 343 K): δ 1.59 [s, SMeH], 1.96 [s, MeH], 2.01 [s, MeH], 5.26 [br s, $\gamma\text{-H}$] ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 570 (63) [M^+], 554 (23) [$\text{M}^+ - \text{O}$], 350 (100) [$\text{M}^+ - \text{NacSac}$], 334 (16) [$\text{M}^+ - \text{NacSac} - \text{O}$].

5.7.4. Darstellung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NacSac})_2$ (**19**)

Zu einer Lösung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (0.78 g, 0.34 mmol) in 20 mL Toluol wurde eine Lösung von NacSacH (2.0 eq., 0.15 g, 0.68 mmol) in 15 mL Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration über Celite und Lagerung bei -24°C ergab die Titelverbindung als rötliche Kristalle (0.11 g, 60%). Durch Umkristallisation aus Toluol konnten Einkristalle erhalten werden, die sich zur

röntgenographischen Untersuchung geeigneten. In Lösung liegen von der Verbindung **19** drei Isomere (gekennzeichnet durch •, Δ und *) vor.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ 1.45 [d, 6 H, SMeH^\bullet], 1.65 [s, 6 H, SMeH^Δ], 1.78 [s, 12 H, MeH^Δ], 1.90 - 2.0 [m, 18 H, SMeH^* , MeH^*], 2.29 [s, 6 H, $\text{NMe}_2\text{H}^\Delta$], 2.70 [d, 12 H, NMe_2H^*], 3,15 [s, 6 H, $\text{NMe}_2\text{H}^\Delta$], 3.44 (s, 6 H, $\text{NMe}_2\text{H}^\bullet$), 3.63 (s, 6 H, $\text{NMe}_2\text{H}^\bullet$), 4,74 [s, 1 H, $\gamma\text{-H}^\Delta$], 5.05 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}^\bullet$), 5,27 [s, 1 H, $\gamma\text{-H}^\bullet$], 5,32 [s, 2 H, $\gamma\text{-H}^*$], 5.34 (s, 1 H, $\gamma\text{-H}^\Delta$) 6,77-7,02 [m, 36 H, $\text{PhH}^{\Delta*}$], 7,41-7,57 [m, 12 H, $\text{PhH}^{\Delta*}$] ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 353 K): δ 1.85 [br s, SMeH], 2.40 [s, MeH], 2.60 [br s, MeH], 4.71 [br s, $\gamma\text{-H}$] ppm.

MS (70 eV): m/z (%): 576 (10) [M^+], 532 (100) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$], 488 (20) [$\text{M}^+ - 2 \text{NMe}_2$].

6. Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden abdestilliert oder im Vakuum in Kühlfallen einkondensiert und in die dafür vorgesehenen Behälter gegeben.

Aceton aus Kühlbädern wurde zum Spülen der Glasgeräte weiterverwendet, danach destillativ aufgereinigt und erneut eingesetzt.

Natriumrückstände wurden in Ethylalkohol aufgelöst und danach dem KOH-Reinigungsbad zugeführt.

Die bei den Reduktionen verbliebenen Kalium-Reste wurden in *i*-Propylalkohol aufgelöst und anschließend ebenfalls in das KOH-Reinigungsbad gegeben.

Auch die beim Vortrocknen der Lösungsmittel angefallenen festen KOH-Rückstände wurden dem KOH-Reinigungsbad zugeführt.

Andere Trockenmittelreste wie Calciumdihydrid oder P_4O_{10} wurden nach vorsichtiger Hydrolyse mit Wasser in die Basen- bzw. Säureabfälle überführt.

Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser zur Reinigung von Glasfiltern wurden mehrmals verwendet, danach neutralisiert und in Schwermetallabfallbehältern gesammelt.

Schwermetallhaltige Abfälle wurden in den dafür vorgesehenen Behälter entsorgt. Alle anderen Chemikalienrückstände wurden vorsichtig mit wässrigem Aceton hydrolysiert und je nach Zusammensetzung in die Gefäße für saure bzw. basische Abfälle gegeben.

Das KOH-Reinigungsbad wurde nach Einengen des Volumens unter Spezifikation und Angabe des Gehalts aller Bestandteile beim zentralen Sammelager der chemischen Institute zur Entsorgung abgegeben.

Die bei dieser Arbeit angefallenen Mengen an Sonderabfällen können wie folgt abgeschätzt werden:

Halogenfreie Lösungsmittelabfälle:	25 L
Saure Chemikalienabfälle:	10 L
Basische Chemikalienabfälle:	15 L
Schwermetallhaltige Chemikalienabfälle:	5 L

7. Kristallographischer Anhang

7.1. Kristall und Verfeinerungsdaten von 1

Strukturkennzeichen	1
Summenformel	C ₃₅ H ₆₃ MoN ₇
Molare Masse	677.86
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.897(2) Å α = 91.11(3)° b = 10.588(2) Å β = 103.56(3)° c = 19.985(4) Å γ = 108.67(3)°
Volumen	1918.7(7) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.173 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.373 mm ⁻¹
F(000)	728
Gemessener θ-Bereich	2.04 to 24.76°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	31446
Unabhängige Reflexe	6531 [R _{int} = 0.0717]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6531 / 0 / 496
Goodness-of-fit an F ²	0.997
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1044
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1096
Größtes Maximum und Minimum	0.882 und -0.620 e·Å ⁻³

7.2. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 2

Strukturkennzeichen	2
Summenformel	C ₂₅ H ₄₂ MoN ₉
Molare Masse	564.62
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 9.2550(19) Å α = 100.95(3)° b = 12.931(3) Å β = 108.62(3)° c = 13.565(3) Å γ = 105.31(3)°
Volumen	1415.4(5) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.325 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.493 mm ⁻¹
F(000)	594
Gemessener θ -Bereich	1.66 to 24.72°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	13551
Unabhängige Reflexe	4817 [R _{int} = 0.0514]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4817 / 0 / 310
Goodness-of-fit an F ²	1.082
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1075
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1131
Größtes Maximum und Minimum	0.653 und -0.678 e·Å ⁻³

7.3. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 3

Strukturkennzeichen	3
Summenformel	C ₄₄ H ₇₆ MoN ₈
Molare Masse	813.07
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 24.771(5) Å α = 90° b = 11.442(2) Å β = 125.65(3)° c = 20.144(4) Å γ = 90°
Volumen	4639.3(16) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.164 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.320 mm ⁻¹
F(000)	1752
Gemessener θ-Bereich	2.02 to 24.77°
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 28, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	14192
Unabhängige Reflexe	3959 [R _{int} = 0.0815]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3959 / 0 / 240
Goodness-of-fit an F ²	0.918
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0650
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0670
Größtes Maximum und Minimum	0.743 und -0.334 e·Å ⁻³

7.4. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 4

Strukturkennzeichen	4
Summenformel	C ₁₁ H ₁₉ ClMoN ₂ O ₂
Molare Masse	342.67
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen	a = 15.35(1) Å α = 90° b = 10.28(1) Å β = 106.87(7)° c = 19.75(2) Å γ = 90°
Volumen	2980(6) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.528 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.052 mm ⁻¹
F(000)	1392
Gemessener θ-Bereich	2.16 to 27.91°
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	21708
Unabhängige Reflexe	5532 [R _{int} = 0.0363]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5532 / 2 / 321
Goodness-of-fit an F ²	1.053
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0545
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0546
Größtes Maximum und Minimum	0.284 und -0.311 e ⁻ Å ⁻³

7.5. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 6

Strukturkennzeichen	6
Summenformel	C ₂₂ H ₃₆ Br ₂ MoN ₄ O ₂
Molare Masse	644.03
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Zelldimensionen	a = 17.9568(11) Å α = 90° b = 15.4586(14) Å β = 90° c = 10.0275(6) Å γ = 90°
Volumen	2783.5(3) Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.442 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.361 mm ⁻¹
F(000)	1184
Gemessener θ-Bereich	1.74 to 24.77°
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 21, -17 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	15505
Unabhängige Reflexe	4342 [R _{int} = 0.0394]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4342 / 1 / 292
Goodness-of-fit an F ²	0.962
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0417
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0427
Größtes Maximum und Minimum	0.564 und -0.477 e ⁻ Å ⁻³

7.6. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 7

Strukturkennzeichen	7
Summenformel	C ₃₀ H ₅₄ Mo ₂ N ₄ O ₇
Molare Masse	774.65
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	a = 19.8726(7) Å α = 90° b = 16.2630(5) Å β = 90° c = 22.5299(8) Å γ = 90°
Volumen	7281.4(4) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.413 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.734 mm ⁻¹
F(000)	3216
Gemessener θ-Bereich	1.81 to 24.71°
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 17, -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl der gemessenen Reflexe	113175
Unabhängige Reflexe	6207 [R _{int} = 0.0898]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	6207 / 0 / 400
Goodness-of-fit an F ²	1.041
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0997
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1041
Größtes Maximum und Minimum	0.668 und -0.659 e ⁻ Å ⁻³

7.7. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 8

Strukturkennzeichen	8	
Summenformel	$C_{76}H_{148}Mo_{12}N_8O_{46}$	
Molare Masse	3061.30	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 24.318(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.849(2)$ Å	$\beta = 110.68(3)^\circ$
	$c = 20.163(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5435.5(19)$ Å ³	
Z, berechnete Dichte	2, 1.870 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.421 mm ⁻¹	
F(000)	3064	
Gemessener θ -Bereich	1.79 to 24.80°	
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 23$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31059	
Unabhängige Reflexe	8898 [$R_{int} = 0.0873$]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	8898 / 0 / 655	
Goodness-of-fit an F^2	0.893	
Endgültige R-Werte [$l > 2 \sigma(l)$]	$R1 = 0.0426, wR2 = 0.0996$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0614, wR2 = 0.1039$	
Größtes Maximum und Minimum	1.108 und -1.493 e ⁻ Å ⁻³	

7.8. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 9

Strukturkennzeichen	9
Summenformel	$C_{24}H_{48}Mo_6Na_2O_{25}$
Molare Masse	1358.24
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 12.832(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.399(2) \text{ Å}$ $\beta = 91.16(2)^\circ$ $c = 17.073(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2058.7(7) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	2, 2.191 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	15.512 mm^{-1}
F(000)	1332
Gemessener θ -Bereich	4.27 to 59.23°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -0 \leq k \leq 10, -0 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2955
Unabhängige Reflexe	2956 [$R_{\text{int}} = 0.0000$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	2956 / 0 / 261
Goodness-of-fit an F^2	1.079
Endgültige R-Werte [$l > 2 \sigma(l)$]	$R1 = 0.0523, wR2 = 0.1499$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0533, wR2 = 0.1512$
Größtes Maximum und Minimum	1.480 und $-1.605 e \text{ Å}^{-3}$

7.9. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 10

Strukturkennzeichen	10
Summenformel	C ₄₀ H ₉₂ Cl ₈ Mo ₄ N ₄ O ₁₂
Molare Masse	1488.54
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2
Zelldimensionen	a = 22.229(4) Å α = 90° b = 30.480(6) Å β = 90° c = 18.454(4) Å γ = 90°
Volumen	12503(4) Å ³
Z, berechnete Dichte	8, 1.582 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.178 mm ⁻¹
F(000)	6080
Gemessener θ-Bereich	2.87 to 24.71°
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 25, -30 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	4562
Unabhängige Reflexe	2874 [R _{int} = 0.0277]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2874 / 6 / 301
Goodness-of-fit an F ²	1.098
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0229, wR2 = 0.0468
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0473
Größtes Maximum und Minimum	0.464 und -0.318 e·Å ⁻³

7.10. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 14

Strukturkennzeichen	14
Summenformel	$C_{68}H_{136}Mo_2N_8O_2P_4$
Molare Masse	1413.61
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 19.960(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.596(4)$ Å $\beta = 116.65(3)^\circ$ $c = 20.531(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$7910(3)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.187 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.441 mm ⁻¹
F(000)	3040
Gemessener θ -Bereich	1.89 to 24.81 °
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -25 \leq k \leq 25, -24 \leq l \leq 24$
Anzahl der gemessenen Reflexe	84117
Unabhängige Reflexe	13544 [$R_{int} = 0.1082$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	13544 / 0 / 793
Goodness-of-fit an F^2	0.732
Endgültige R-Werte [$l > 2 \sigma(l)$]	$R1 = 0.0319, wR2 = 0.0586$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0737, wR2 = 0.0646$
Größtes Maximum und Minimum	0.414 und -0.369 e ⁻ Å ⁻³

7.11. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 15

Strukturkennzeichen	15
Summenformel	$C_{28}H_{56}MoN_4OP_2$
Molare Masse	622.65
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 9.986(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.114(4)$ Å $\beta = 91.25(3)$ ° $c = 18.626(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3554.5(12)$ Å ³
Z, berechnete Dichte	4, 1.164 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.483 mm ⁻¹
F(000)	1328
Gemessener θ -Bereich	2.13 to 24.71 °
Indexbereich	$-4 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 22, -21 \leq l \leq 19$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5927
Unabhängige Reflexe	4420 [$R_{int} = 0.1263$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	4420 / 0 / 342
Goodness-of-fit an F^2	1.021
Endgültige R-Werte [$l > 2 \sigma(l)$]	$R1 = 0.0742, wR2 = 0.1210$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1853, wR2 = 0.1428$
Größtes Maximum und Minimum	0.495 und -0.453 e ⁻ Å ⁻³

7.12. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 16

Strukturkennzeichen	16
Summenformel	C ₁₂ H ₁₅ NOS
Molare Masse	221.31
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 7.763(2) Å α = 67.46(3)° b = 7.914(2) Å β = 70.76(3)° c = 10.206(2) Å γ = 87.93(3)°
Volumen	543.9(2) Å ³
Z, berechnete Dichte	2, 1.351 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.269 mm ⁻¹
F(000)	236
Gemessener θ-Bereich	2.30 to 26.37°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	10260
Unabhängige Reflexe	2157 [R _{int} = 0.0354]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameters	2113 / 1 / 143
Goodness-of-fit on F ²	1.082
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1861
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1879
Extinction coefficient	0.052(12)
Größtes Maximum und Minimum	0.699 und -0.792 e ⁻ Å ⁻³

7.13. Kristall- und Verfeinerungsdaten von 19

Strukturkennzeichen	19
Summenformel	$C_{28}H_{40}N_4O_2S_2Ti$
Molare Masse	576.66
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 16.371(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.5415(17) \text{ \AA}$ $\beta = 91.22(3)^\circ$ $c = 21.068(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2945.4(10) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, 1.300 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.464 mm^{-1}
F(000)	1224
Gemessener θ -Bereich	1.93 to 24.82°
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 18, -10 \leq k \leq 10, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	15822
Unabhängige Reflexe	4850 [$R_{\text{int}} = 0.0909$]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameters	4850 / 0 / 344
Goodness-of-fit on F^2	1.008
Endgültige R-Werte [$l > 2 \sigma(l)$]	$R1 = 0.0510, wR2 = 0.1075$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0844, wR2 = 0.1149$
Extinction coefficient	0.052(12)
Größtes Maximum und Minimum	0.612 und $-0.444 e \text{ \AA}^{-3}$

8. Literaturverzeichnis

- [1] N. N. Greenwood; A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1988**.
- [2] J. A. Andrews; H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6763.
- [3] A. Jones; B. D. McNicol, *J. Catal.* **1977**, *47*, 384.
- [4] J. D. Burrington; R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1979**, *59*, 79.
- [5] R. K. Grasselli; J. D. Burrington, *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 133.
- [6] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 387.
- [7] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 432.
- [8] J. Belgacem; J. Kress; J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1501.
- [9] K. J. Ivin; J. C. Mol, *Olefin metathesis polymerisation*, Academic Press, London, **1997**.
- [10] R. J. Cross; P. D. Newman; R. D. Peacock; D. Stirling, *J. Mol. Catal.* **1999**, *144*, 273.
- [11] R. K. Grasselli, *Catal. Today* **1999**, *49*, 141.
- [12] R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183.
- [13] R. H. Holm; P. Kennepohl; E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [14] J. H. Enemark; C. G. Young, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 1.
- [15] R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757.
- [16] M. K. Johnson; D. C. Rees; M. W. W. Adams, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2817.
- [17] H. Schindelin; C. Kisker; J. Hilton; K. V. Rajagopalan; D. C. Rees, *Science* **1996**, *272*, 1615.
- [18] Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Prozesses*, **1967**.
- [19] R. F. Ohm, *Chemtech.* **1980**, 198.
- [20] J. L. Herisson; Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.

- [21] M. Schuster; S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124.
- [22] R. M. E. Greene; K. J. Ivin; J. J. Rooney; J. Kress; J. A. Osborn, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2797.
- [23] K. J. Ivin; J. Kress; J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351.
- [24] J. Kress; J. A. Osborn; D. v. Amir-Ebrahimi; K. J. Ivin; J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1164.
- [25] R. M. E. Greene; K. J. Ivin; J. Kress; J. A. Osborn; J. J. Rooney, *Br. Polym. J.* **1989**, *21*, 2797.
- [26] J. Kress; J. A. Osborn; K. J. Ivin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1234.
- [27] C. J. Schaverien; J. C. Dewan; R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771.
- [28] R. R. Schrock; J. Feldmann; L. F. Cannizzo; H. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1172.
- [29] R. R. Schrock; S. A. Krouse; K. Knoll; J. Feldmann; J. S. Murdzek; D. C. Yang, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 243.
- [30] R. R. Schrock; R. T. DePue; J. Feldmann; C. J. Schaverien; J. C. Dewan; A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423.
- [31] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [32] R. R. Schrock; J. S. Murdzek; G. C. Bazan; J. Robbins; M. DiMare; M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [33] J. D. Burrington; C. T. Kartisek; R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1984**, *87*, 363.
- [34] W. A. Nugent; R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1759.
- [35] J. Kollar, Halcon, Patent US 3.350.422, US 3.351.635, **1967**.
- [36] M. N. Sheng; G. J. Zajaczek, ARCO, Patent GB 1.136.923, **1968**.

- [37] K. Weissermehl; H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [38] H. Mimoun; I. Seree de Roch; L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.
- [39] K. B. Sharpless; J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- [40] G. Wahl; D. Kleinhenz; A. Schorm; J. Sundermeyer; R. Stohwasser; C. Rummey; G. Bringmann; C. Fickert; W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.
- [41] M. Schulz; J. H. Teles; J. Sundermeyer; G. Wahl, BASF AG, Patent DE 195.33.331.4, WO 10054, **1995**.
- [42] B. K. Burgess; D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [43] F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 71.
- [44] M. K. Chan; S. Mukund; A. Kletzin; M. M. W. Adams, *Science* **1995**, *267*, 1463.
- [45] M. J. Romão; M. Archer; I. Mourna; J. J. G. Mourna; J. LeGall; R. Engh; M. Schneider; P. Hof; R. Huber, *Science* **1995**, *270*, 1170.
- [46] F. Schneider; J. Löwe; R. Huber; H. Schindelin; C. Kisker; J. Knäblein, *J. Mol. Biol.* **1996**, *263*, 53.
- [47] J. C. Boyington; V. N. Gladyshev; S. V. Khangulov; T. C. Stadtman; P. D. Sun, *Science* **1997**, *275*, 1305.
- [48] C. Kisker; H. Schindelin; A. Pacheco; W. A. Wehbi; R. M. Garret; K. V. Rajagopalan; J. H. Enemark; D. C. Rees, *Cell* **1997**, *91*, 973.
- [49] Y. Hu; S. Faham; R. Roy; M. W. Adams; D. C. Rees, *J. Mol. Biol.* **1999**, *286*, 899.
- [50] J. M. Berg; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 925.
- [51] E. W. Harlan; J. M. Berg; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6992.
- [52] R. H. Holm; J. M. Berg, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 363.

- [53] J. A. Craig; E. W. Harlan; B. S. Snyder; M. A. Whitener; R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2082.
- [54] D. M. Baird; S. Falzone; J. E. Haky, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4561.
- [55] B. E. Schultz; R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4244.
- [56] B. E. Schultz; S. F. Gheller; M. C. Muetterties; M. J. Scott; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2714.
- [57] C. Lorber; M. R. Plutino; L. I. Elding; E. Nordlander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3997.
- [58] K. Unoura; A. Yamazaki; A. Nagasawa; Y. Kato; H. Itho; H. Kudo; Y. Fukuda, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 260.
- [59] B. S. Lim; K.-M. Sung; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7410.
- [60] B. S. Lim; M. W. Willer; M. Miao; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8343.
- [61] B. S. Lim; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1920.
- [62] K.-M. Sung; R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4518.
- [63] Y.-L. Wong; Y. Yan; E. S. H. Chan; Q. Yang; T. C. W. Mak; D. K. P. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3057.
- [64] Y.-L. Wong; J.-F. Ma; W.-F. Law; Y. Yan; W.-T. Wong; Z.-Y. Zhang; T. C. W. Mak; D. K. P. Ng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 313.
- [65] Y.-L. Wong; J.-F. Ma; F. Xue; T. C. W. Mak; D. K. P. Ng, *Organometallics* **1999**, *18*, 5075.
- [66] S. Bellemin-Lapponnaz; K. S. Coleman; P. Dierkes; J.-P. Masson; J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1645.
- [67] M. Gómez; S. Jansat; G. Muller; G. Noguera; H. Teruel; V. Moliner; E. Cerrada; M. Hursthouse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1071.

- [68] Y.-L. Wong; Q. Yang; Z.-Y. Zhou; H. K. Lee; T. C. W. Mak; D. K. P. Ng, *New. J. Chem.* **2001**, 25, 353.
- [69] M. Cindric; N. Strukan; V. Vrdoljak; T. Kajfež; B. Kamenar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2113.
- [70] R. Dinda; P. Sengupta; S. Ghosh; H. Mayer-Figge; W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4434.
- [71] U. Sandbhor; S. Padhye, *Transition Met. Chem.* **2002**, 27, 681.
- [72] Y.-L. Wong; D. K. P. Ng; H. K. Lee, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5276.
- [73] C. Zhang; G. Rheinwald; V. Lozan; B. Wu; P.-G. Lassahn; H. Lang; C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1259.
- [74] R. Dinda; P. Sengupta; S. Ghosh; W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 363.
- [75] J. Zhao; X. Zhou; A. M. Santos; E. Herdtweck; C. C. Romão; F. E. Kühn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3736.
- [76] W. E. Cleland Jr.; K. M. Barnhart; K. Yamanouchi; D. Collison; F. E. Mabbs; R. B. Ortega; J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1017.
- [77] S. A. Roberts; C. G. Young; C. A. Kipke; W. E. Cleland Jr.; K. Yamanouchi; M. D. Carducci; J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3650.
- [78] I. K. Dhawan; M. A. Bruck; B. Schilling; C. Grittini; J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3801.
- [79] Z. Xiao; M. A. Bruck; C. Doyle; J. H. Enemark; C. Grittini; R. W. Gable; A. G. Wedd; C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5950.
- [80] Z. Xiao; M. A. Bruck; C. Doyle; J. H. Enemark; C. Grittini; R. W. Gable; A. G. Wedd; C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5752.
- [81] H. K. Lee; Y.-L. Wong; Z.-Y. Zhou; Z.-Y. Zhang; D. K. P. Ng; T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 539.

- [82] H. W. Roesky; B. Meller; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt; U. Scholz; G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- [83] L. J. Laughlin; C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1050.
- [84] V. N. Nemykin; S. R. Davie; S. Mondal; N. Rubie; M. L. Kirk; A. Somogyi; P. Basu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 756.
- [85] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497.
- [86] S. Trofimenko, *Progr. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115.
- [87] A. P. Sadimenko; S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247.
- [88] A. P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *80*, 157.
- [89] F. Nief, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 891.
- [90] J. G. Vos; W. L. Groenefeld, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 71.
- [91] D. Carmona; J. Ferrer; L. A. Oro; M. C. Apreda; C. Foces-Foces; F. H. Cano; J. Elguero; M. L. Jimeno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1463.
- [92] A. M. Santos; F. E. Kühn; K. Bruus-Jensen; I. Lucas; C. C. Romão; E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332.
- [93] G. B. Deacon; E. E. Delbridge; B. W. Skelton; A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2251; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2372.
- [94] G. B. Deacon; A. Gitlits; P. W. Roesky; M. R. Bürgenstein; K. C. Lim; B. W. Skelton; A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127.
- [95] G. B. Deacon; C. M. Forsyth; A. Gitlits; R. Harika; P. C. Junk; B. W. Skelton; A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3249; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3383.
- [96] J. R. Perera; M. J. Heeg; H. B. Schlegel; C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536.
- [97] J. C. Röder; F. Meyer; E. Kaifer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2304-2306; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2414.

- [98] W. Zheng; H. Hohmeister; N. C. Mösch-Zanetti; H. W. Roesky; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *40*, 2363.
- [99] C. W. Eigenbrot; K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1553.
- [100] C. W. Eigenbrot; K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2653.
- [101] H. Schumann; P. R. Lee; J. Loebel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073.
- [102] G. B. Deacon; B. M. Gatehouse; S. Nickel; S. N. Platts, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 613.
- [103] H. Schumann; J. Loebel; J. Pickhardt; C. Qian; Z. Xie, *Organometallics* **1991**, *10*, 215.
- [104] J. E. Cosgriff; G. B. Deacon; B. M. Gatehouse; H. Hemling; H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 906.
- [105] J. E. Cosgriff; G. B. Deacon; B. M. Gatehouse, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1881.
- [106] J. E. Cosgriff; G. B. Deacon; B. M. Gatehouse; H. Hemling; H. Schumann, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1223.
- [107] J. E. Cosgriff; G. B. Deacon; G. D. Fallon; B. M. Gatehouse; H. Schumann; R. Weimann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 953.
- [108] J. E. Cosgriff; G. B. Deacon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 286; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 298.
- [109] G. B. Deacon; E. E. Delbridge; B. W. Skelton; A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 543.
- [110] G. B. Deacon; E. E. Delbridge; C. M. Forsyth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1766; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1880.
- [111] D. Pfeiffer; B. J. Ximba; L. M. Liable-Sands; A. L. Rheingold; M. J. Heeg; D. M. Coleman; H. B. Schlegel; T. F. Kuech; C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4539.

- [112] G. B. Deacon; A. Gitlits; B. W. Skelton; A. H. White, *Chem. Commun.* **1999**, 1213.
- [113] D. Röttger; G. Erker; M. Grehl; R. Fröhlich, *Organometallics* **1994**, *13*, 3897.
- [114] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.
- [115] B. F. Fieselmann; G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2074.
- [116] M. J. Calhorda; A. R. Dias, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 291.
- [117] I. A. Guzei; A. G. Baboul; G. P. A. Yap; A. L. Rheingold; H. B. Schlegel; C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387.
- [118] I. A. Guzei; C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4415.
- [119] I. A. Guzei; G. P. A. Yap; C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738.
- [120] C. Yélamos; M. J. Heeg; C. H. Winter, *Organometallics* **1999**, *18*, 1168.
- [121] N. C. Mösch-Zanetti; R. Krätzner; C. Lehmann; T. R. Schneider; I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 13.
- [122] K. R. Gust; J. E. Knox; M. J. Heeg; H. B. Schlegel; C. H. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2327.
- [123] K. R. Gust; J. E. Knox; M. J. Heeg; H. B. Schlegel; C. H. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1591; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1661.
- [124] C. Yélamos; M. J. Heeg; C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3892.
- [125] D. Pfeiffer; M. J. Heeg; C. H. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2517; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2674.
- [126] G. B. Deacon; E. E. Delbridge; C. M. Forsyth; P. C. Junk; B. W. Skelton; A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 733.
- [127] D. Pfeiffer; M. J. Heeg; C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2377.
- [128] W. Zheng; N. C. Mösch-Zanetti; T. Blunck; H. W. Roesky; M. Noltemeyer; H.-G. Schmidt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3299.

- [129] K. Most; N. C. Mösch-Zanetti; D. Vidovic; J. Magull, *Organometallics* **2003**, *22*, 5485.
- [130] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [131] A. F. Holleman; E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [132] M. H. Chisholm; F. A. Cotton; M. W. Extine, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1329.
- [133] E. Katayev; Y. Li; A. L. Odom, *Chem. Commun.* **2002**, 838.
- [134] N. C. Mösch-Zanetti; M. Ferbinteanu; J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 950.
- [135] H. Cai; T. Chen; X. Wang; A. J. Schultz; T. F. Koetzle; Z. Xue, *Chem. Commun.* **2002**, 230.
- [136] P. B. Hitchcock; D. L. Hughes; G. J. Leigh; J. R. Sanders; J. S. de Souza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1161.
- [137] F. Becke; P. Wiegeleben; T. Rüffer; C. Wagner; R. Boese; D. Bläser; D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 475.
- [138] H. C. L. Abbenhuis; D. M. Grove; G. P. M. van Mier; A. L. Spek; G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 361.
- [139] H. C. L. Abbenhuis; R. van Belzen; D. M. Grove; A. J. A. Klomp; G. P. M. van Mier; A. L. Spek; G. van Koten, *Organometallics* **1993**, *12*, 210.
- [140] J. R. Hagadorn; J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 893.
- [141] Y. Mu; W. E. Piers; D. C. MacQuarrie; M. J. Zaworotko; V. G. Young, Jr., *Organometallics* **1996**, *15*, 2720.
- [142] M. H. A. Benvenutti; P. B. Hitchcock; J. L. Kiplinger; J. F. Nixon; T. G. Richmond, *Chem. Commun.* **1997**, 1539.
- [143] J. A. M. Brandts; E. Kruiswijk; J. Boersma; A. L. Spek; G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 93.

- [144] J. Pflug; A. Bertuleit; G. Kehr; R. Fröhlich; G. Erker, *Organometallics* **1999**, *18*, 3818.
- [145] W. A. Nugent; D. W. Ovenall; S. J. Holmes, *Organometallics* **1983**, *2*, 161.
- [146] K. J. Ahmed; M. H. Chisholm; K. Folting; J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 152.
- [147] J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010.
- [148] J. M. Boncella; M. L. Cajigal; K. A. Abboud, *Organometallics* **1996**, *15*, 1905.
- [149] Y.-C. Tsai; M. J. A. Johnson; D. J. Mindiola; C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10426.
- [150] K. W. Chiu; R. A. Jones; G. Wilkinson; A. M. R. Galas; M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2088.
- [151] N. C. Mösch-Zanetti; M. Hewitt; T. R. Schneider; J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1181.
- [152] D. C. Bradley; M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273.
- [153] V. C. Gibson; T. P. Kee; A. Shaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 579.
- [154] K. Most; S. Köpke; F. Dall'Antonia; N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Commun.* **2002**, 1676.
- [155] L. M. Thomson; M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3995.
- [156] J. M. Hawkins; J. C. Dewan; K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1501.
- [157] P. Barbaro; C. Bianchini; G. Scapacci; D. Masi; P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3180.
- [158] C. J. Hinshaw; G. Peng; R. Singh; J. T. Spence; J. H. Enemark; M. Bruck; J. Kristofzski; S. L. Merbs; R. B. Ortega; P. A. Wexler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4483.
- [159] C. Böker; N. M.; H. Gornitzka; B. O. Kneisel; M. Teichert; R. Herbst-Irmer; A. Meller, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 565.

- [160] C. Schnitter, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1998**.
- [161] M. Schiefer, *Dissertation*, Universität Göttingen, **2002**.
- [162] K. Wieghardt; W. Holzbach; E. Hofer; J. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2700.
- [163] C. P. Marabella; J. H. Enemark; K. F. Miller; A. Bruce; N. Pariyadath; J. L. Corbin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3456.
- [164] T. Shibahara; H. Kuroya; S. I. Ooi; Y. Mori, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L315.
- [165] M. v. Caparelli; B. Piggott; S. Thorpe; R. Sheppard, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *98*, L53.
- [166] V. Chilou; P. Gouzerh; Y. Jeannin; F. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 76.
- [167] H. Arzoumanian; R. Bakhtchadjian; G. Agrifoglio; H. Krentzien; J.-C. Daran, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2255.
- [168] M. T. Pope; A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1994**.
- [169] J. L. Stark; V. G. Young Jr.; E. A. Maatta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2547; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2751.
- [170] C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1.
- [171] A. R. Moore; H. Kwen; A. M. Beatty; E. A. Maatta, *Chem. Commun.* **2000**, 1793.
- [172] Y. Wei; B. Xu; C. L. Barnes; Z. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4083.
- [173] T. Glowiak; M. Sabat, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *5*, 247.
- [174] R. Mattes; D. Altmepfen; M. Fetzer, *Z. Naturforsch., B* **1976**, *31*, 1356.
- [175] K. J. Moynihan; P. M. Boorman; J. M. Ball; V. D. Patel; K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, *38*, 2258.

- [176] A. W. Addison; T. N. Rao; J. Redjk; J. V. Rijn; G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [177] R. A. Sheldon; J. K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [178] K. Sato; M. Aoki; R. Noyori, *Science* **1998**, *281*, 1646.
- [179] W. A. Herrmann; J. J. Haider; J. Fridgen; G. M. Lobmaier; M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 69.
- [180] A. Thapper; O. Balmes; C. Lorber; P. H. Svensson; R. H. Holm; E. Nordlander, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 162.
- [181] A. A. Eagle; E. R. T. Tiekink; G. N. George; C. G. Young, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4563.
- [182] K. Dreisch; C. Andersson; C. Stalhandske, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2417.
- [183] C. D. Garner; J. M. Charnock, In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, **1987**.
- [184] E. I. Stiefel, In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, Pergamon, Oxford, **1987**.
- [185] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* **1977**, *22*, 1.
- [186] J. Sobczak; J. J. Ziolkowski, *Transition Met. Chem.* **1983**, *8*, 333.
- [187] J. M. Berg; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3035.
- [188] J. P. Caradonna; P. R. Reddy; R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2139.
- [189] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1998**.
- [190] J. Topich; J. T. Lyon, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3202.
- [191] C. Limberg; M. Büchner; K. Heinze; O. Walter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 872.

- [192] Die Berechnungen, sowie die Auswertungen und Zusammenfassungen der Ergebnisse wurden von Dr. A. C. Stückl, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen **2003**, durchgeführt.
- [193] B. Delly, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 508.
- [194] Accelrys Inc., *Cerius² Modeling Environment*, Version 4.6, San Diego, **2001**.
- [195] Origin 6.1, *OriginLab Corporation*, Northampton (USA), **1991-2000**.
- [196] R. C. Paul; S. K. Vasisht, *Z. Naturforsch., B* **1975**, *30*, 811.
- [197] K. Hiraki; M. Onishi; M. Hayashida; K. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1410.
- [198] K. Most, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, **2001**.
- [199] A. A. Naiini; S. L. Ringrose; Y. Su; R. A. Jacobson; J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1290.
- [200] L. Kakaliou; W. J. Scanlon IV; B. Qian; S. W. Beak; M. R. Smith III, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5964.
- [201] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- [202] G. M. Sheldrick SHELXS-97, *Program for Solving X-ray Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.
- [203] G. M. Sheldrick SHELXL-97, *Program for Refining X-ray Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.
- [204] G. Foex, *Table de Constantes selectionées. Diamagnetisme et Paramagnetisme*, Masson, Paris, **1957**.
- [205] J. Elguero; E. Gonzales; R. Jacquier, *R. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 707.
- [206] J. U. Hoßbach, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, in Arbeit.
- [207] F. Stoffelbach; D. Saurenz; R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2699.
- [208] D. C. Bradley; M. H. Chisholm, *J. Chem. Soc.(A)* **1971**, 2741.

[209] A. W. Johnson; H. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5232.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: **Kerstin Most**
Geburtsdatum: 23.09.1975
Geburtsort: Kassel
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet
Eltern: Manfred Most
Regina Most, geb. Kittlaus

Schulische Ausbildung

1982 – 1986: Grundschule Brückenhof / Nordshausen
1986 – 1988: Förderstufe Luisenschule in Kassel
1988 – 1995: Albert-Schweitzer-Gymnasium in Kassel
Juni 1995: Abitur

Universitäre Ausbildung

1995 – 1996: Studium der Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität zu Mainz
1996 – 2001: Studium der Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen
Oktober 1998: Diplomvorprüfung in Chemie
Mai 2000 – Januar 2001: Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen
Februar 2001: Diplomhauptprüfung in Chemie
Februar 2001 – Dezember 2003: Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. N. C. Mösch-Zanetti am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen