
Metallorganisch-organische Hybridverbindungen aus einwertigen Münzmetallkationen, P_n-Ligandkomplexen und mehrzähligen N-Donorliganden

Dissertation

Zur Erlangung eines

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



DISSERTATION

von

Bianca Attenberger
aus Grafenwiesen

Regensburg 2014

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 10.01.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2014

Vorsitzender: Prof. Dr. Arnd Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Oliver Tepner



Universität Regensburg

Eidesstattliche Erklärung

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

Bianca Attenberger

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2009 bis Januar 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. V. Peresykina, M. Scheer: Diphosphorus Complexes as Building Blocks for the Design of Phosphorus-Containing Organometallic-Organic Hybrid Materials, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11718 – 11722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11516 – 11519.

für meine familie und Simon

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
1.1	Supramolekulare Chemie.....	1
1.1.1	Anorganisch-organische Hybridverbindungen: von klassischen Koordinationspolymeren zu Metall-organischen Gerüstverbindungen	3
1.1.2	Metallorganisch-organische Hybridverbindungen: Metallamakrocyclen, Koordinationskäfige und molekulare Vierecke	12
1.2	P _n -Ligandkomplexe und Einblicke in deren Koordinationschemie	17
1.3	P _n -Ligandkomplexe als Präkursoren zum Aufbau metallorganisch-organischer Hybridverbindungen	26
2	AUFGABENSTELLUNG.....	29
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
3.1	Synthese metallorganisch-organischer Hybridverbindungen.....	31
3.1.1	Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und zweizähligen Bipyridylliganden	32
3.1.1.1	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und Ag[Al{OC(CF ₃) ₃] ₄]	32
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin</i>	<i>33</i>
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker trans-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen.....</i>	<i>36</i>
	<i>Umsetzungen mit trans-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen und aromatischen Lösungsmitteln</i>	<i>40</i>
3.1.1.2	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und Ag[BF ₄] ₄	56
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin</i>	<i>57</i>
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker trans-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen.....</i>	<i>62</i>
3.1.1.3	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und [Cu(CH ₃ CN) ₄][BF ₄]	65
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin</i>	<i>66</i>
	<i>Umsetzungen mit dem organischen Linker trans-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen.....</i>	<i>68</i>
3.1.2	Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und dem vierzähligen Liganden 2,2'-Bipyrimidin.....	70
3.1.2.1	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und Ag[BF ₄] ₄	71
3.1.2.2	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und [Cu(CH ₃ CN) ₄][BF ₄]	86
3.1.2.3	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und [Cu(CH ₃ CN) ₄][PF ₆]	93
3.1.3	Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und funktionalisierten zweizähligen Liganden.....	100

Inhalt

3.1.3.1	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und Ag[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄].....	102
3.1.3.2	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und Ag[BF ₄]..	104
3.1.3.3	Umsetzungen mit dem P _n -Ligandkomplex [Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2:2} -P ₂)] und [Cu(CH ₃ CN) ₄][BF ₄].....	108
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	115
4.1	Allgemeiner Teil	115
4.1.1	Arbeitsmethoden.....	115
4.1.2	Charakterisierungsmethoden	115
4.1.3	Ausgangsmaterialien	117
4.2	Darstellung der metallorganisch-organischen Hybridverbindungen.....	118
4.2.1	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)} ₂ -(η ¹ -C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ Ag ₂][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₂ (6)	118
4.2.2	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)} ₂ -(μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂)Ag ₂] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _{2n} (7a) und [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₄ -(Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)) ₄ (μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₂ Ag ₄][Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₄ (7b)	121
4.2.3	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₂ Ag ₂] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _{2n} (8)	125
4.2.4	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂)Cu ₂][BF ₄] _{2n} (9)	127
4.2.5	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{2:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₃ Ag ₂] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _{2n} (10)	129
4.2.6	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)}(μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₃ Ag] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (11a) und [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)}(μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂)Ag] _n -[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _n (11b)	131
4.2.7	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)}-(μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂)(η ¹ -C ₇ H ₈)Ag ₂] _n [Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] _{2n} (12a) und [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₄ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂) ₂ (η ¹ -C ₇ H ₈)Ag ₄]-[Al{OC(CF ₃) ₃ } ₄] ₄ (12b)	133
4.2.8	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)} ₂ -(μ,η ^{1:1} -C ₁₀ H ₈ N ₂)Ag ₂] _n [BF ₄] _{2n} (13)	137
4.2.9	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)}-(μ,η ^{1:1} -C ₁₀ H ₈ N ₂)Ag ₂] _n [BF ₄] _{2n} (14)	141
4.2.10	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₃ ,η ^{1:2:2} -P ₂)} ₂ -(μ,η ^{1:1} -C ₁₂ H ₁₀ N ₂)Ag ₂] _n [BF ₄] _{2n} (15).....	144
4.2.11	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1} -C ₁₀ H ₈ N ₂)-(η ¹ -CH ₃ CN)Cu ₂] _n [BF ₄] _{2n} (17)	147
4.2.12	Darstellung von [{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ ₄ ,η ^{1:1:2:2} -P ₂)} ₂ (μ,η ^{1:1:1:1} -C ₈ H ₆ N ₄)Ag ₂] ₂ -(μ,η ^{1:1:1:1} -C ₈ H ₆ N ₄) _n [BF ₄] _{4n} (19)	150
4.2.13	Darstellung von [(μ,η ^{1:1:1:1} -C ₈ H ₆ N ₄)Ag] _n [BF ₄] _n (20).....	154
4.2.14	Darstellung von [(μ,η ^{1:1:1:1} -C ₈ H ₆ N ₄) ₃ Ag ₂] _n [BF ₄] _{2n} (21).....	157

Inhalt

4.2.15	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:2:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_n\text{Ag}_4[\text{BF}_4]_{4n}$ (22a) und $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2\text{Ag}_2[\text{BF}_4]_{2n}$ (22b)	159
4.2.16	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)](\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ag}_n[\text{BF}_4]_n$ (23)	163
4.2.17	Darstellung von $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3\text{Cu}]_n[\text{BF}_4]_n$ (24a) und $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)](\mu_2, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (24b)	165
4.2.18	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_4(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2[\text{BF}_4]_2$ (25).....	169
4.2.19	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2[\text{PF}_6]_2$ (26)	171
4.2.20	$[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}]_n[\text{PF}_6]_n$ (27)	173
4.2.21	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CuCl})_2\}_n$ (28).....	175
4.2.22	Darstellung des Linkers Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (29).....	177
4.2.23	Darstellung des Linkers Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat) (30).....	178
4.2.24	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ag}_2[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (31).....	179
4.2.25	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_3[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_2\text{Ag}_2[\text{BF}_4]_2$ (32).....	181
4.2.26	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2[\text{BF}_4]$ (33)..	183
4.2.27	Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2[\text{BF}_4]$ (34)..	186
5	ZUSAMMENFASSUNG	189
5.1	Verbindungen von Silber(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und den zweizähligen organischen Linkern 4,4'-Bipyridin bzw. <i>trans</i> -1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen	189
5.2	Verbindungen von Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und den zweizähligen organischen Linkern 4,4'-Bipyridin bzw. <i>trans</i> -1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen	193
5.3	Verbindungen von Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und dem vierzähligen organischen Linker 2,2'-Bipyrimidin	195
5.4	Verbindungen von Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und funktionalisierten zweizähligen Liganden.....	200
5.5	Einordnung der Ergebnisse und Ausblick.....	203
6	ANHANG.....	205
6.1	Liste der verwendeten Abkürzungen	205
6.2	Liste der nummerierten Verbindungen	208
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	211
8	DANKSAGUNG	219

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

J.-M. P. Lehn^[1], D. J. Cram^[2] und C. J. Pedersen^[3] erhielten im Jahre 1987 den Chemie-Nobelpreis für ihre Arbeiten im Bereich der Supramolekularen Chemie. In seinem Nobel-Vortrag erklärt Lehn sein Forschungsgebiet mit folgenden Worten: „*Supramolekulare Chemie kann als ‚Chemie jenseits des Moleküls‘ definiert werden. Sie bezieht sich auf organisierte komplexe Einheiten, die aus der Zusammenlagerung von zwei oder mehr chemischen Spezies hervorgehen und durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden.*“ (J.-M. P. Lehn, 1988, S. 92)^[1]

Der Aufbau supramolekularer Aggregate basiert auf drei grundlegenden Prinzipien (Abbildung 1).^[4]

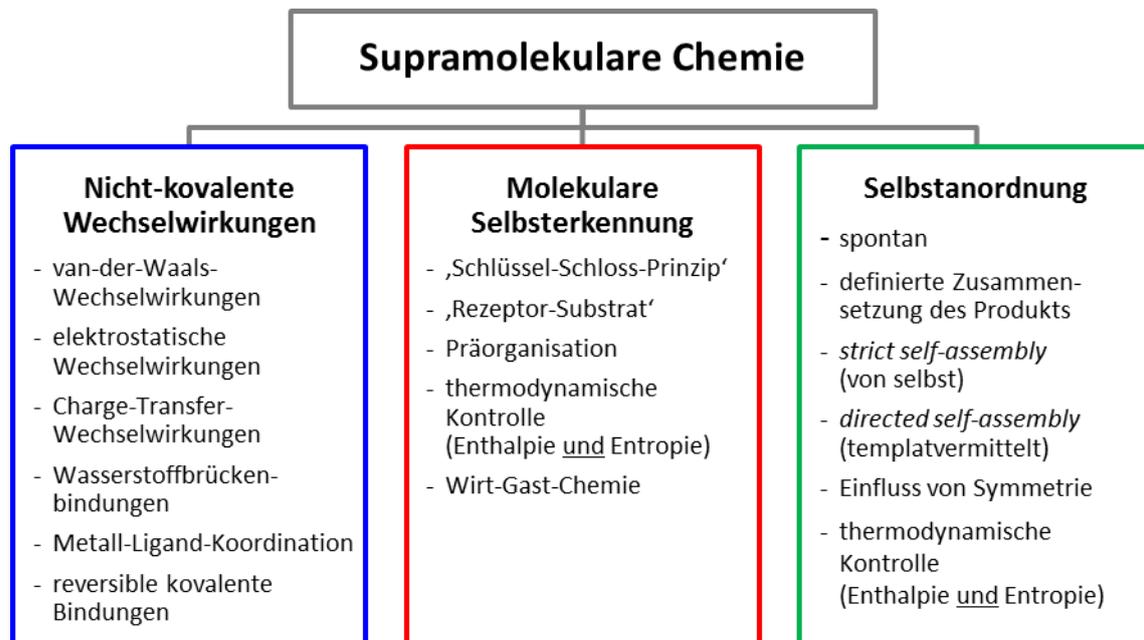


Abbildung 1: Grundprinzipien zum Aufbau supramolekularer Strukturen.^[4j]

Supramolekulare Aggregate werden über schwache, nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten. Die Bindungsstärke reicht von sehr schwachen Wechselwirkungen (z.B. Solvateffekte oder Kation- π -Wechselwirkungen) bis hin zu mitunter relativ starken elektrostatischen Kräften. Die Bindungsbildung muss in jedem Fall reversibel sein. Die zweite Säule bildet die molekulare Selbsterkennung.^[4c,4e,4f,4j-m] Sie beruht im Wesentlichen auf dem durch E. Fischer und P. Ehrlich eingeführtem ‚Schlüssel-Schloss-Prinzip‘ für die Enzym-Substrat-Erkennung.^[5] Sowohl die Form, Größe wie auch die elektronischen Eigenschaften usw. aller

Inhalt

Bausteine supramolekularer Verbindungen müssen korrespondieren und wie Puzzleteile zueinander passen. Es werden nicht nur enthalpische Faktoren, sondern auch entropische Einflüsse berücksichtigt (= thermodynamische Kontrolle). Nach dem Prinzip der Selbstanordnung führt die Mischung der Edukte zur spontanen Bildung eines bestimmten Produkts mit bereits vor der Reaktion bekannter, genau definierter Zusammensetzung. Es können dabei die Ansätze ‚strict self-assembly‘ und ‚directed self-assembly‘ unterschieden werden. Wobei bei erst genannter Form die Selbstanordnung von alleine durch das Zusammengeben der supramolekularen Baueinheiten geschieht, vollzieht sie sich bei zweit genannter Art erst durch die Zugabe eines Templats. Auch hier spielen sowohl Enthalpie- als auch Entropie-Effekte eine Rolle. Außerdem darf der Einfluss der Symmetrie der Bausteine nicht vernachlässigt werden (Abbildung 1).^[4c,4e,4f,4j-m]

Sind Metallionen am Aufbau der supramolekularen Verbindungen beteiligt, werden die gebildeten Aggregate heute oft unter der präziseren Bezeichnung der ‚Metallo-supramolekularen Chemie‘ kategorisiert.^[4j,4m] Den Grundstein für die spätere Begriffsprägung durch E. C. Constable 1994^[6] legten J.-M. P. Lehn *et al.* bereits im Jahre 1987. Damals gelang die Darstellung di- bzw. trinuklearer doppelhelikaler Strukturen aus multitopischen Pyridinlinkern und Cu(I)-Kationen durch spontane Selbstanordnung.^[7]

Unter dem Überbegriff der metallo-supramolekularen Chemie lassen sich heute unzählige Verbindungen zusammenfassen. Im Folgenden soll eine Unterteilung in zwei Unterbereiche vorgenommen werden. Zum einen wird in Abschnitt 1.1.1 auf anorganisch-organische Hybridverbindungen eingegangen. Diese sind aufgebaut aus einer rein anorganischen Komponente (nackte Metallionen oder polyatomare Gruppen) und einem organischen Konnektor. Zum anderen werden in Kapitel 1.1.2 metallorganisch-organische Hybridmaterialien behandelt, welche aus metallorganischen und rein organischen Bestandteilen gebildet werden.

1.1.1 Anorganisch-organische Hybridverbindungen: von klassischen Koordinationspolymeren zu Metall-organischen Gerüstverbindungen

Koordinationspolymere sind nach einer von J. C. Bailar im Jahre 1964 gegebenen Definition aus Metallionen und organischen Linkern aufgebaut.^[8] Im Festkörper ergeben sich daraus unendliche Strukturen, die über koordinative Bindungen und andere schwache Kräfte (z.B. van-der-Waals-, π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen) zusammengehalten werden. Die Entstehung von Koordinationspolymeren beruht auf den Prinzipien der molekularen Erkennung sowie der metallvermittelten Selbstanordnung der Bausteine in Lösung, schematisch dargestellt in Abbildung 2 (vgl. auch Abbildung 1, S. 1). Hinsichtlich der Dimensionalität und Topologie der dabei entstehenden Produkte gibt es keine Einschränkungen. Mögliche Motive sind beispielsweise eindimensionale Zickzack-Ketten oder Leitermotive, 2D-Gitternetz- und Wabenstrukturen sowie auch diamantartig und kubisch aufgebaute Aggregate mit Verknüpfungen in alle drei Raumrichtungen (Abbildung 2). Die dabei entstehenden Verbindungen sind in der Regel unlöslich bzw. depolymerisieren beim Wiederauflösen.^[4b,4i,9]

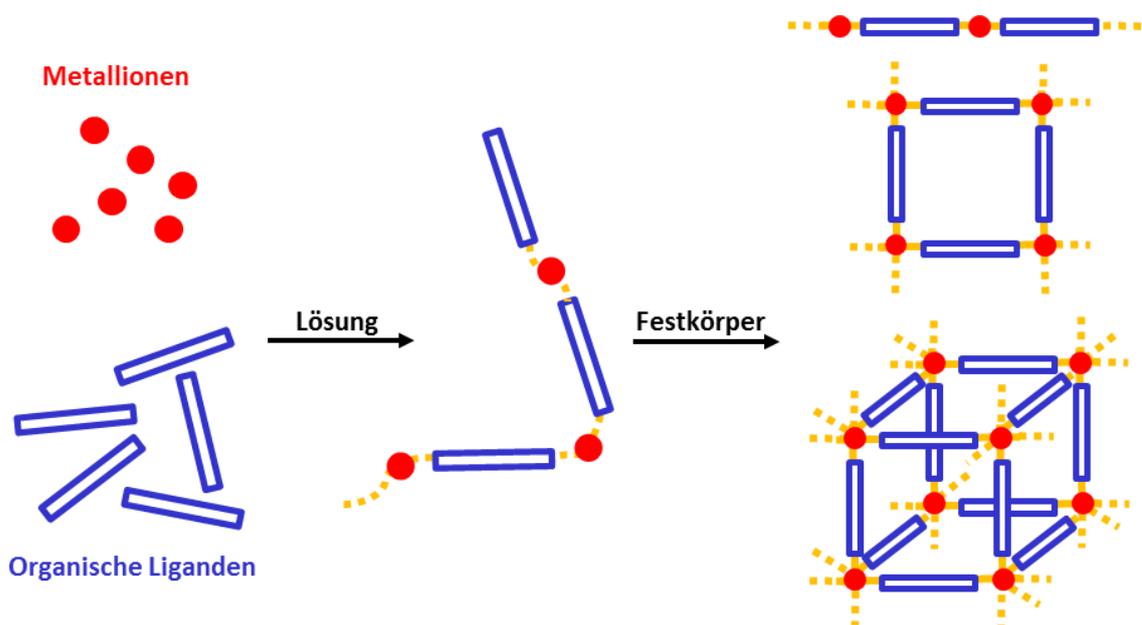


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Bildung von Koordinationspolymeren.^[4i]

Oftmals wird die Bezeichnung ‚Koordinationspolymer‘ (CP, coordination polymer) synonym mit diversen anderen Begriffen wie z. B. ‚metall-organische Materialien‘ (MOMs, metal-organic materials) oder ‚metall-organische Gerüstverbindungen‘ (MOFs, metal-organic frameworks) verwendet.^[4i,10]

Eine Unterscheidung scheint jedoch aufgrund der Vielfalt der mittlerweile existierenden Beispiele sinnvoll. So versuchen J. J. Perry *et al.* eine Einteilung und Abgrenzung der zugehörigen Unterklassen vorzunehmen (Abbildung 3).^[10b]

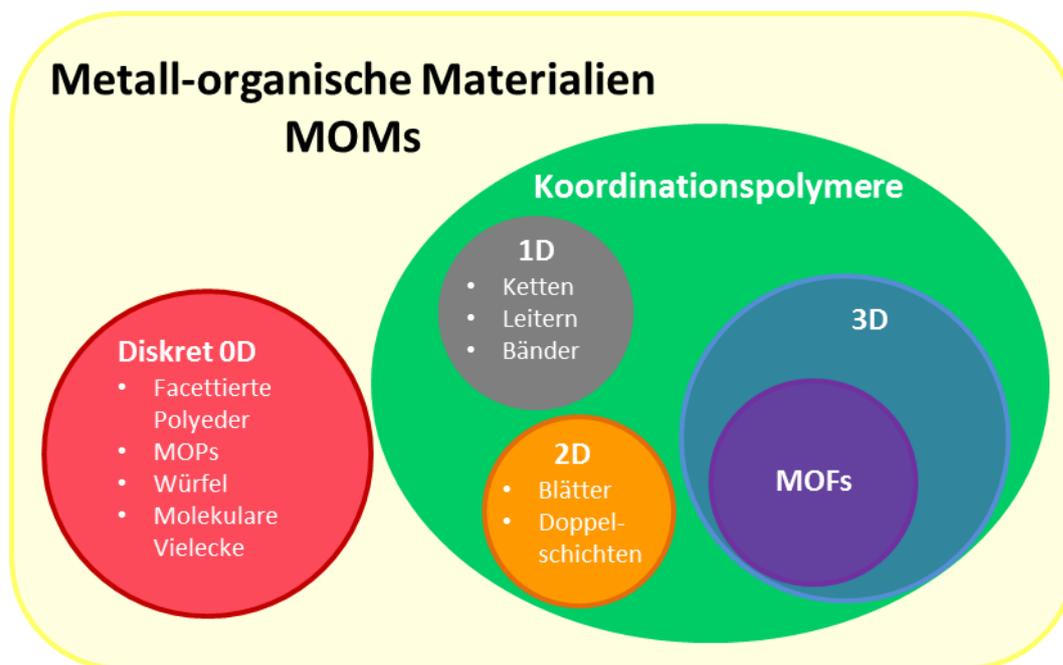


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Einteilung von metall-organischen Materialien.^[10b]

Metall-organische Materialien schließen sowohl diskrete (nulldimensional, 0D) als auch 1D-, 2D- und 3D-Strukturen ein. Die polymeren Verbindungen können unter dem Überbegriff ‚Koordinationspolymere‘ zusammengefasst werden.^[10b] Zu den 0D-Strukturen zählen beispielsweise metall-organische Polyeder (MOP, metal-organic polyhedra).^[11] MOPs sind diskrete Aggregate, die oftmals als sogenannte molekulare Reaktionskolben verwendet werden. Durch die geschickte Wahl der organischen Liganden und metallionischen Bausteine kann die Größe und Form der daraus entstehenden Verbindungen gesteuert werden.^[11-12] In diesem Zusammenhang müssen die Arbeiten von M. Fujita *et al.* Erwähnung finden, die sich eingehend mit der Darstellung von MOPs sowie deren Anwendungsmöglichkeiten beschäftigen.^[12b-d,13] Ein oktaedrischer Palladium-Komplex mit dem organischen Liganden 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) beispielsweise fungiert unter anderem als kristalliner molekularer Reaktionskolben für eine Photodimerisierungsreaktion.^[13e] Ferner gelingt damit eine Stabilisierung eines *in situ* generierten ungesättigten Übergangsmetallkomplexes.^[13d] Die Verifizierung der eingesetzten Edukte ‚im Reaktionskolben‘ und der entstandenen Produkte gelang in beiden Fällen per Einkristallröntgenstrukturanalyse.^[12d,13d,13e]

Einleitung

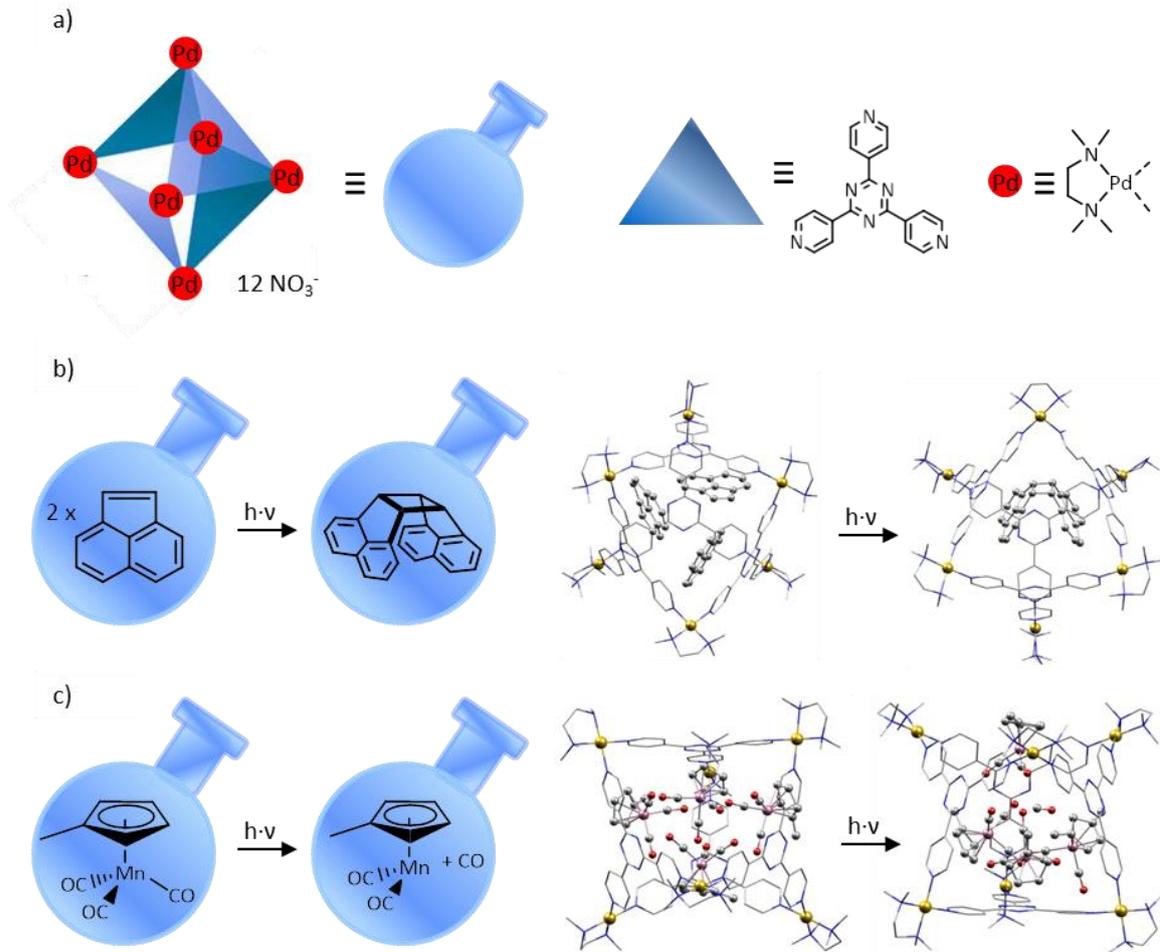


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung der chemischen Struktur des oktaedrischen Käfigs, der als kristalliner molekularer Reaktionskolben fungiert b) *Links*: schematische Darstellung der ablaufenden Photodimerisierungsreaktion von Acenaphthylen; *Rechts*: Molekülstruktur im Kristall der Verbindungen vor und nach der Photodimerisierungsreaktion c) *Links*: schematische Darstellung der Photolyse (Bestrahlung mit UV-Licht bei 100 K) von [Cp^{Me}Mn(CO)₃] unter Entstehung einer ungesättigten, stabilen 16 Valenzelektronenspezies mit quadratisch pyramidalem Aufbau; *Rechts*: Molekülstruktur im Kristall der Verbindungen vor und nach Photolyse. Liganden und organische Reste sind jeweils dünner dargestellt (wireframe-Modell), H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Pd = gold, N = blau, C = grau, Mn = rosa, O = rot.^[12d]

Im Laufe der letzten zwei Dekaden nahm die Anzahl der unter dem Schlüsselbegriff ‚MOF‘ zu findenden Publikationen enorm zu.^[14] Eine klare Definition und Abgrenzung ist mittlerweile, wie bereits erwähnt, schwierig geworden.^[10c] Als ein Pionier auf dem Gebiet der metall-organischen Gerüstverbindungen gilt O. M. Yaghi, der im Jahre 1995 den Begriff ‚MOF‘ maßgeblich prägte, als er von einer dreidimensionalen Verbindung mit der Summenformel [Cu(4,4'-Bipyridin)_{1,5}][NO₃] berichtete.^[15] Ein Koordinationspolymer beschreibt lediglich ausgedehnte Strukturen, die aus Metallen und Liganden aufgebaut werden, ohne Beachtung der daraus resultierenden Struktur oder Morphologie. Ein MOF (vgl. violetter Kreis in Abbildung 3) hingegen definiert sich nicht nur

Inhalt

als eine Klasse von Hybridmaterialien, die durch Metallionen und organischen Brückenliganden (,Linker') zu Polymeren verknüpft werden, sondern die entstehenden Produkte zeichnen sich zudem durch eine große Stabilität und hohe Kristallinität aus. Die Möglichkeit der beliebigen Modifikation der untereinander verknüpften Bausteine lässt eine gezielte Darstellung poröser Strukturen mit wohldefinierter Anordnung sowie Dimension zu. Heute zählen streng genommen hierzu nur dreidimensionale Aggregate.^[15-16] In CPs werden in der Regel lediglich einzelne Metallatome durch die organischen Linker verbrückt, wohingegen in MOFs polyatomare Gruppen als Verknüpfungseinheiten dienen. Die koordinativen Bindungen in MOFs sind daher auch stärker. Metall-organische Gerüstverbindungen sind im Gesamten neutral und es besteht die Möglichkeit, die Poren komplett zu entleeren (Entfernung etwaiger Lösungsmittelmoleküle). Demgegenüber sind klassische Koordinationspolymere im Allgemeinen geladen und in den Hohlräumen befinden sich Gegenionen. Eine komplette Leerung der Kavitäten ist daher unmöglich. Nach O. M. Yaghi *et al.* sind dies gute Gründe, um eine Unterscheidung zwischen einfachen Koordinationspolymeren und MOFs vorzunehmen.^[16d] Somit ist aber auch die Verbindung, auf der die eigentliche Begriffsprägung von MOFs basiert, nicht mehr als metall-organische Gerüstverbindung einzustufen.^[10c,15,16d] Vor der Einführung des Begriffs ,MOF' wurden alle porösen Koordinationspolymere und -netzwerke, ungeachtet ihrer Dimensionalität, unter dem Begriff ,poröse Koordinationsverbindungen' (PCN, porous coordination network) kategorisiert (vgl. oranger, grauer und blauer Kreis in Abbildung 3). Häufig werden heute die beiden Begriffe ,MOF' und ,PCN', sowie auch die unpräzise Bezeichnung ,CP' synonym nebeneinander verwendet, unabhängig von der Dimensionalität der vorliegenden Strukturen.^[4],10a-d]

Die Möglichkeit zur Variation aller Baueinheiten einer solchen Gerüstverbindung führt dazu, dass sich eine breite Palette an möglichen und vielversprechenden Anwendungen ergibt. Eine Übersicht über diverse Eigenschaften von MOFs gibt Abbildung 5.^[4k,4l,10a,10d]

Die möglichen Einsatzgebiete aufgrund dieser zahlreichen Charakteristika, die in MOFs bzw. PCNs eingebaut werden können, sind weitreichend und vielfältig. Daher sollen an dieser Stelle nur zwei Anwendungen^[10a,10d,14b,17] exemplarisch herausgegriffen und mit Hilfe eines Beispiels kurz beschrieben werden.

Einleitung

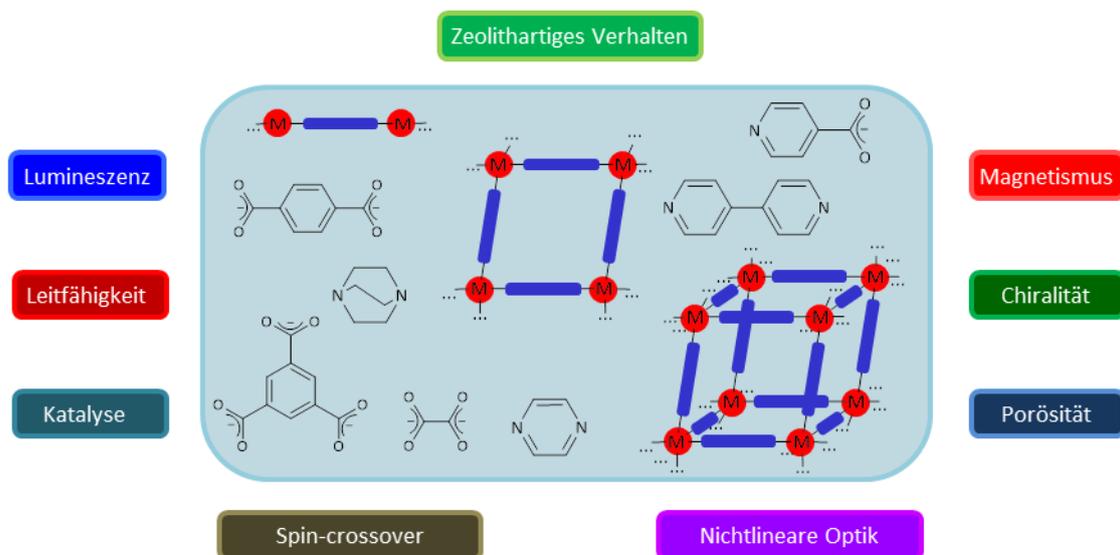


Abbildung 5: Schematische Darstellung der anwendungsorientierten Eigenschaften von MOFs und PCNs mit Abbildung prototypischer Linker.^[10d]

Zeolithe sind mikroporöse kristalline Feststoffe, chemisch gesehen Alumosilikate mit der allgemeinen Formel $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot w H_2O$. Das Gerüst wird aus eckenverknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut. Diese rein anorganischen Materialien sind heutzutage aus der täglichen Laborpraxis nicht mehr wegzudenken. So werden sie beispielsweise als Molekularsieb zur Trocknung von Flüssigkeiten und Gasen sowie als Ionenaustauscher eingesetzt und finden Anwendung in der heterogenen Katalyse.^[4k,17a,17b,18] MOFs werden oft mit Zeolithen verglichen. Beiden Substanzklassen gemein ist erstens das Vorhandensein von Poren mit definiertem und einheitlichem Volumen, zweitens die große innere Oberfläche aufgrund dieses porösen Aufbaus, und drittens die Möglichkeit zur reversiblen Einlagerung von Gastmolekülen in den Hohlräumen. MOFs können allerdings meist nicht die thermische Stabilität von Alumosilikate erreichen. Ein großer Nachteil der Substanzklasse der Zeolithe liegt jedoch in den limitierten strukturellen Gestaltungsmöglichkeiten. Obwohl die PCNs im Vergleich zum rein anorganischen Analogon primär nur durch schwächere, koordinative Bindungen zusammen gehalten, und, wenn überhaupt, sekundär durch van-der-Waals- oder π - π -Wechselwirkungen stabilisiert werden, sind sie die Hoffnungsträger aufgrund der nahezu unendlichen Palette an Variationsmöglichkeiten bei der Maßschneiderung ihrer Baueinheiten. Die organische Synthese bietet unzählige Möglichkeiten die Linker zu gestalten und auf die jeweilige Anwendung hin perfekt abzustimmen. Dies ist ein unschlagbarer Vorteil auf Seiten der MOFs!^[19] Die Katalyse wurde stets als eine der ersten Anwendungsmöglichkeiten von MOFs gesehen.^[19] Es sind sogar bereits einige Beispiele bekannt, mit denen eine enantioselektive Katalyse unter Verwendung homochiraler MOFs als Katalysatoren gelungen ist.^[20]

Inhalt

M. Fujita *et al.* berichten bereits im Jahre 1994^[21] von einer Reaktion, die allgemein als eine der ersten erfolgreichen MOF-Katalysen angesehen wird.^[14b,19] Es handelt sich bei der beschriebenen Verbindung um ein zweidimensionales Netzwerk, aufgebaut aus 4,4'-Bipyridin und Cadmiumnitrat, in dessen Hohlräumen form- und gröÙenselektiv Dibrombenzol eingelagert werden kann.^[21] Nach heutigen Maßstäben kann hier nicht mehr zweifelsfrei von einem MOF-basierten Katalysator gesprochen werden, da die vorliegende Struktur im Festkörper bei einer Entfernung der Gastsolvensmoleküle sehr wahrscheinlich kollabiert wäre. Zudem bestehen die Knotenpunkte des Netzwerks nur aus Cadmiumkationen und nicht aus polyatomaren Bausteinen.^[16d,19] Dennoch lieferte dieses Ergebnis den initialen Anstoß, den Fokus bei der Eruiierung der Einsatzgebiete metall-organischer Gerüststrukturen auf die Katalyse zu richten, da bereits damals festgestellt werden konnte, dass das PCN mit der Summenformel $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ die Möglichkeit zur Katalyse der Cyanosylierung von Aldehyden bietet. Es erfolgt hingegen keine Reaktion, wenn nur die Edukte, also das Bipyridinderivat oder die Cadmiumverbindung alleine eingesetzt werden. Dieses Testergebnis liefert den abschließenden Beweis, dass das poröse, metall-organische Netzwerk als Ganzes die Reaktion katalysieren muss und nicht nur einer der Bestandteile der eventuell zum Teil dissoziierten Verbindung in Lösung (Abbildung 6).^[14b,19,21]

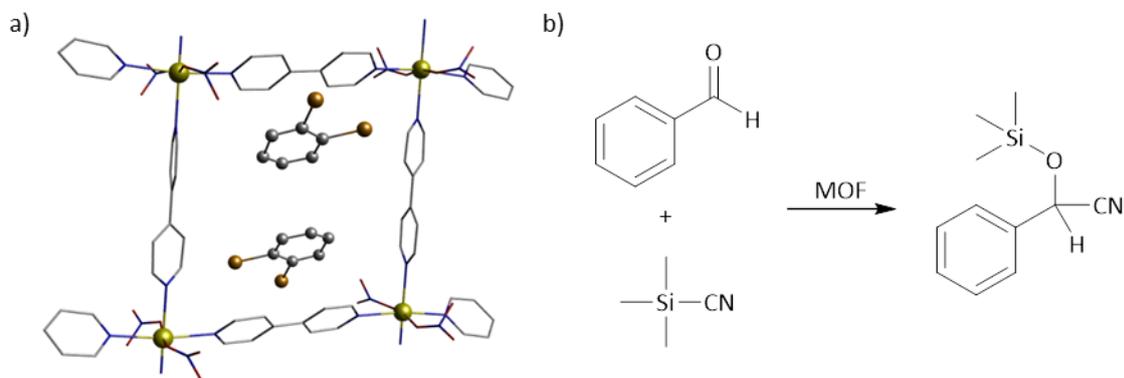


Abbildung 6: a) Ausschnitt aus der Struktur im Kristall des MOFs $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ mit zwei Molekülen Dibrombenzol in den Hohlräumen. Cd = gelb; N = blau; C = grau; Br = orange, O = rot. Liganden und koordinierende Anionen sind jeweils dünner dargestellt (wireframe-Modell), H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. b) Reaktionsgleichung der Cyanosylierungsreaktion, die durch das MOF $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ katalysiert wird.^[19,21]

Einleitung

PCNs gelten in Hinsicht auf Gasspeicherungs- und Gastrennungprozesse als ein Material der Zukunft.^[22] Es soll an dieser Stelle die IRMOF-Reihe^[23] vorgestellt werden, die sich aus der Stammverbindung MOF-5 entwickelt hat. Bei MOF-5 handelt es sich um ein metall-organisches Netzwerk, das auf hydrothermale Weg aus Zinkacetat und Terephthalsäure synthetisiert werden kann. Die Knoten werden von $[Zn_4O]^{6+}$ -Clustern ausgebildet, die durch jeweils sechs 1,4-Benzoldicarboxylat-Linker (BDC) zu einem dreidimensionalen kubischen Netzwerk mit der Summenformel $[Zn_4O(BDC)_3]$ verknüpft werden. In der Struktur treten, unter der Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der angrenzenden Atome sowie der Orientierung der Benzolringe in den anionischen Linkermolekülen, Hohlräume mit Durchmessern von 15.1 Å bzw. 11.0 Å auf, die direkt nach der Synthese zum Teil mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. Die Solvensmoleküle können jedoch ohne Verlust der porösen Struktur und Kristallinität vollständig entfernt werden. Zudem sind Einkristalle von MOF-5 bis zu Temperaturen von 300°C stabil.^[24]

Da die Vielzahl der zur Verfügung stehenden organischen Liganden die Möglichkeit bietet, die Porengröße nahezu beliebig zu variieren, konstruierten O. M. Yaghi *et al.* ausgehend von MOF-5 die sogenannte IRMOF-Reihe und stellten diese 2002 vor.^[23] Der Name leitet sich von 'isorecticular' ab und bedeutet soviel wie 'gleichnetzig'.^[16a,23,25] In diesem Zusammenhang sei kurz der Ansatz der 'reticular synthesis'^[25] erklärt, den ebenfalls Yaghi und seine Mitarbeiter eingeführt haben, und der seither beim Aufbau von MOFs zumeist Verwendung findet. Es wird von sogenannten sekundären Baueinheiten (SBUs, secondury building units) ausgegangen. Diese SBUs sind in der Regel starre und robuste Gebilde, die sich bei der Synthese selbst nicht mehr verändern.^[16a,23,25] Oft kommen als SBUs die bereits erwähnten MOPs^[10b,11,16d,26] (vgl. blauer Kreis in Abbildung 3) oder POMs (polyoxometallates)^[27] zum Einsatz.

Bei der Darstellung der IRMOFs wurde das Prinzip der retikularen Synthese angewandt. Als SBUs kamen wie bereits bei MOF-5 die oktaedrischen Zink-Cluster zum Einsatz. Durch Verwendung verschiedener linearer Linker konnten insgesamt 16 verschiedene Gerüstverbindungen mit unterschiedlicher Porengröße synthetisiert werden. Variiert wurden dabei die Länge und die Art der Reste zwischen den verbrückenden funktionellen Gruppen. Alle der 16 dargestellten IRMOFs basieren auf dem Strukturprinzip der zugrundeliegenden Stammverbindung MOF-5 (= IRMOF-1) (Abbildung 7).

Inhalt

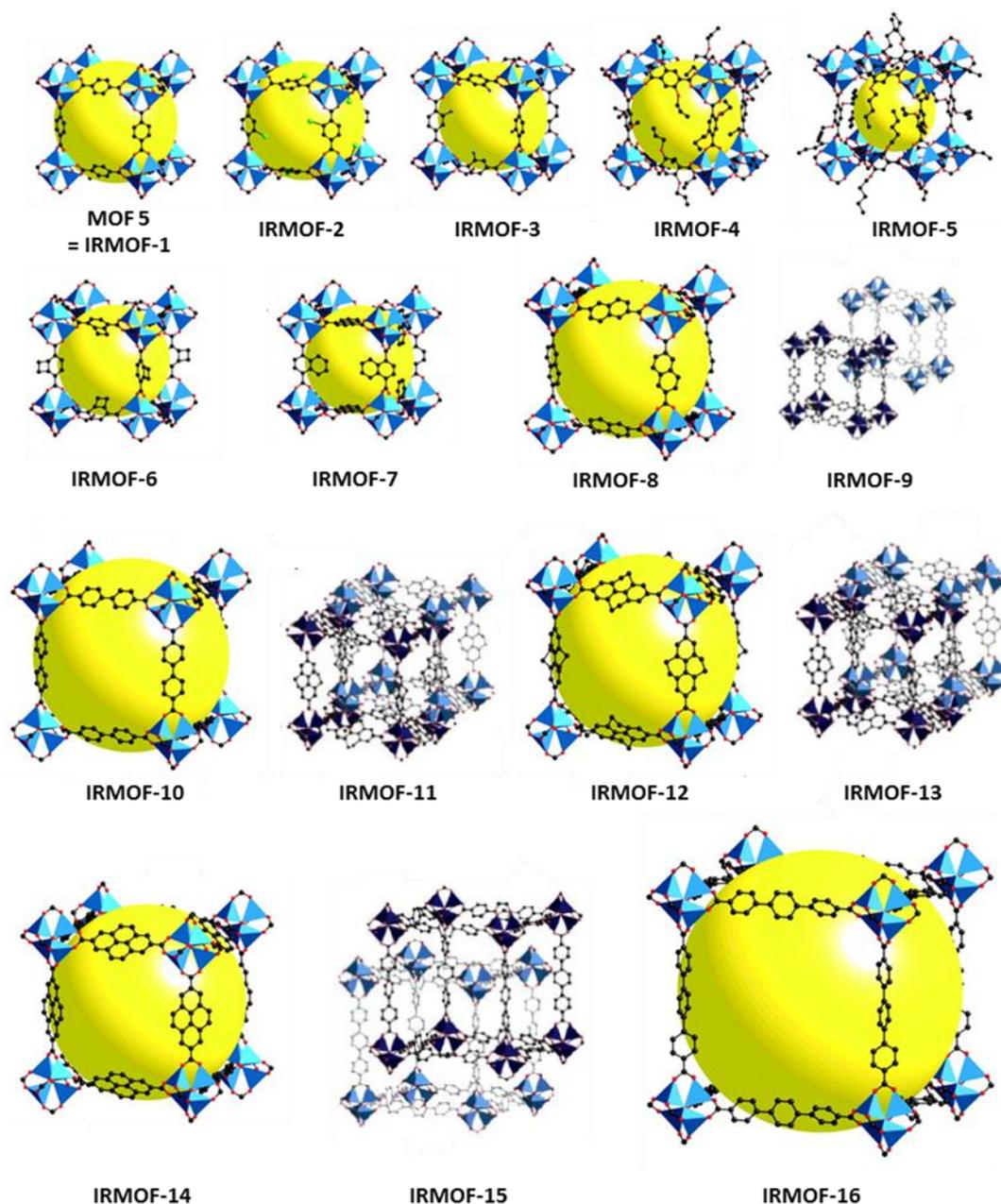


Abbildung 7: Ausschnitte aus der Struktur im Festkörper der 16 Vertreter der IRMOF-Reihe; die gelbe Kugel deutet die Porengröße an. **Abbildung entlehnt aus:** J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3-14 und M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469-472.^[16a,23]

Beim Vergleich der Stammverbindung MOF-5 mit IRMOF-16 lässt sich insgesamt eine Verdoppelung der Zelldimensionen und eine Verachtfachung des Volumens feststellen.^[14b,23] Die Porengröße lässt sich jedoch nicht unendlich beliebig gestalten. Bei Überschreitung einer gewissen Grenze tritt oftmals *Interpenetration*^[28] auf, d.h. die Netzwerke sind ineinander verwoben. Auch für die Darstellung von IRMOF-9, IRMOF-11, IRMOF-13 und IRMOF-15 konnte diese Art der Anordnung beobachtet werden. Bei der Synthese von MOFs wird prinzipiell

Einleitung

versucht, Interpenetration zu vermeiden, da dadurch die Hohlräume gefüllt werden und so die Porosität stark vermindert wird oder gar verloren geht.^[16a,17a,23] Diverse Vertreter der IRMOF-Reihe wurden im Laufe der letzten Jahre hinsichtlich Ihrer Adsorptions- und Speicherfähigkeit gegenüber verschiedener Gase eingehend untersucht.^[14b,16a,17b,23-24,29] Abbildung 8b zeigt einen Vergleich von MOF-5 mit Aktivkohle und X-Zeolithe bezüglich ihrer Gasspeichereigenschaften. Es wird eine klare Überlegenheit des Hybridmaterials deutlich (Abbildung 8a).^[17b]

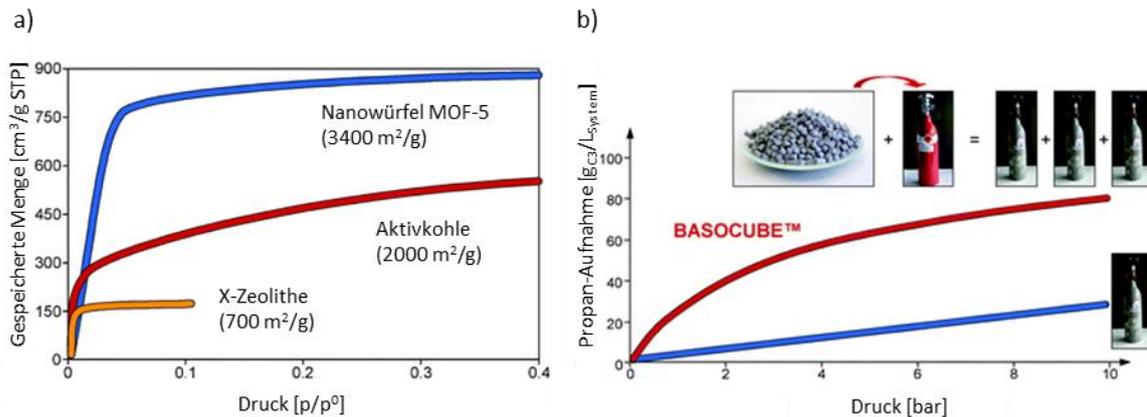


Abbildung 8: a) Adsorptions-Isothermen von Argon bei 87 K von MOF-5 im Vergleich zu Aktivkohle und Zeolithe X. In Klammern angegeben die jeweilige spezifische Oberfläche. b) Vergleich der Füllmenge an komprimiertem Propangas in einer Gasflasche mit und ohne MOF-5 Pellets (BASOCUBE™) bei RT. **Abbildung entlehnt aus:** U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.^[17b]

Insbesondere sollte die Eignung der IRMOFs als Wasserstoff-,^[29a,29c,29d] Kohlenstoffdioxid-^[30] und Methanspeicher^[23] getestet werden. In allen Bereichen konnten sehr gute Ergebnisse mit spezifischen Vertretern erzielt werden. BASF setzt bereits BASOCUBE™ (= MOF-5 in Pellet-Form) in Propangasflaschen ein, da so etwa das dreifache Gasvolumens pro Einheit komprimiert werden kann (Abbildung 8b).^[17b]

Ferner sei erwähnt, dass sogar eine nachträgliche Veränderung von MOFs, die sogenannte postsynthetische Modifikation (PSM, postsynthetic modification) möglich ist.^[31] So gelingt beispielsweise eine PSM mit IRMOF-3 (s. Abbildung 7, erste Reihe, Mitte), das mit Aminoterephthalsäure dargestellt wird. Die Aminogruppen (-NH₂) können nachträglich unter Verwendung von Salicylaldehyd in einer einfachen Kondensationsreaktion zu einem Salicyliden-Rest (-N=C-C₆H₄OH) umfunktionalisiert werden. Mit dem so modifizierten IRMOF-3 ist eine Komplexierung und somit Immobilisierung von Vanadium auf der Porenoberfläche erreicht worden.^[32]

1.1.2 Metallorganisch-organische Hybridverbindungen: Metallamakrocyclen, Koordinationskäfige und molekulare Vierecke

Weitaus weniger Beispiele existieren für Hybridverbindungen, die an metallorganischen Verknüpfungsstellen durch organische Linker verbunden sind. Von polymeren Verbindungen wird bisher nicht berichtet.^[10e,33] Im Vergleich zu den in Kapitel 1.1.1 vorgestellten Koordinationspolymeren und metall-organischen Gerüstverbindungen werden bei den Beispielen dieses Abschnitts die Metallionen bzw. polyatomaren metallhaltigen Einheiten (= anorganischer Teil) durch metallorganische Fragmente ersetzt, in denen definitionsgemäß eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegen muss.^[34] Durch geschickte Wahl der einzelnen Bausteine können diverse metallo-supramolekulare Verbindungen beispielsweise in Form von Metallamakrocyclen,^[33a,33c,33f,33g,35] Koordinationskäfigen^[33c,33g,35a,36] und molekularen Quadraten^[37] erhalten werden.

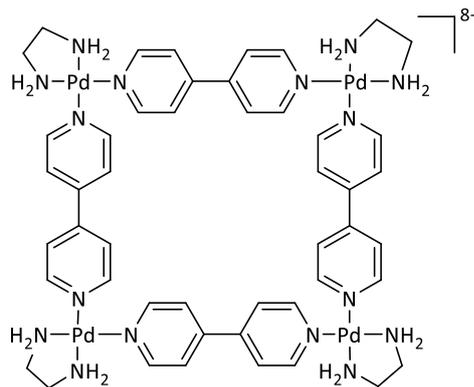
An dieser Stelle sind insbesondere die Arbeiten von F. E. Hahn^[37a,37b,37d,37g-i,38] und K. Severin^[33g,35a,35b,36] zu erwähnen, die sich intensiv mit der Darstellung metallo-supramolekularer Verbindungen aus metallorganischen und organischen Bausteinen beschäftigen.

Die Arbeitsgruppe um F. E. Hahn verwendet unterschiedliche N-heterocyclische Carben-Derivate (= NHCs) zum Aufbau von Hybridmaterialien. Die NHCs werden als organische Reste an den Metallkationen verwendet und teilweise fungieren sie zudem als Konnektoren zwischen den metallorganischen Baueinheiten. Die erhaltenen Produkte sind molekulare Rechtecke^[37a,37c,37d], vergleichbar mit den anorganisch-organischen Hybridverbindungen die in der Arbeitsgruppe um M. Fujita^[39] dargestellt werden (Abbildung 9). Während beim molekularen Viereck in Abbildung 9a anorganische Bausteine die Eckpunkte ausbilden (Pd(II)-Kationen mit chelatisierenden Diaminoethan-Resten (= en)), sind in Abbildung 9b dazu analog aufgebaute Hybridverbindungen gezeigt, die metallorganische statt anorganischer Bestandteile beinhalten. Insgesamt vier [Ni(II)Cp]-Fragmente werden paarweise durch NHCs sowie 4,4'-Bipyridin-Moleküle verbrückt (Abbildung 9b, links). Das in Abbildung 9b rechts gezeigte Produkt kann durch eine schrittweise Synthese erhalten werden. Es fällt auf, dass insgesamt vier [Pt(II)(dmpe)]-Fragmente (dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan) über zwei unterschiedliche Carbene zum molekularen Viereck verbrückt sind. Es sind keine N-und/oder O-Donor-Liganden mehr enthalten. Großes Anwendungspotential der NHC-haltigen Hybridverbindungen (= OMFs, organometallic frameworks) wird in der Katalyse, in den Materialwissenschaften und im Einsatz als aktive Spezies bei biologischen Prozessen gesehen.^[37h,37i,40]

Einleitung

a)

M. Fujita



b)

F. E. Hahn

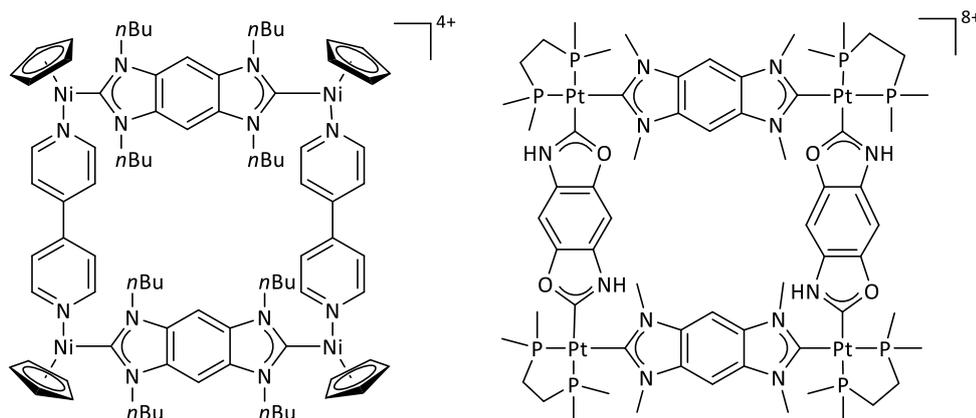


Abbildung 9: a) Beispiele anorganisch-organischer Hybridverbindungen: Molekulares Quadrat dargestellt aus $[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ und 4,4'-Bipyridin.^[39] b) Beispiele metallorganisch-organischer Hybridverbindungen: Molekulare Quadrate die N-heterocyclische Carben-Derivate enthalten. *Links:* Vier Halbsandwichkomplexe werden über NHCs und 4,4'-Bipyridin verknüpft. *Rechts:* Vier $[\text{Pt}(\text{II})(\text{dmpe})]$ -Fragmente werden über unterschiedliche substituierte Dicarbene verknüpft.^[37a,37c]

K. Severin beschäftigt sich intensiv mit der Darstellung von Metallamakrocyclen bzw. Koordinationskäfigen (CCs, coordination cages) deren Verknüpfungspunkte durch verschiedene Halbsandwichkomplexe gebildet werden. Die Verbindung dieser metallorganischen Baueinheiten erfolgt über unterschiedliche N- und/oder O-Donorliganden. In Abbildung 10 sind schematisch unterschiedliche Struktur motive gezeigt, die bei diesen Umsetzungen erhalten werden.^[35a]

Durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten sowohl bei den metallorganischen als auch bei den organischen Bausteinen gelingt die Darstellung vieler interessanter Verbindungen. Die Produkte sind sehr stabil und in der Regel gut löslich in üblichen organischen Lösungsmitteln.

Inhalt

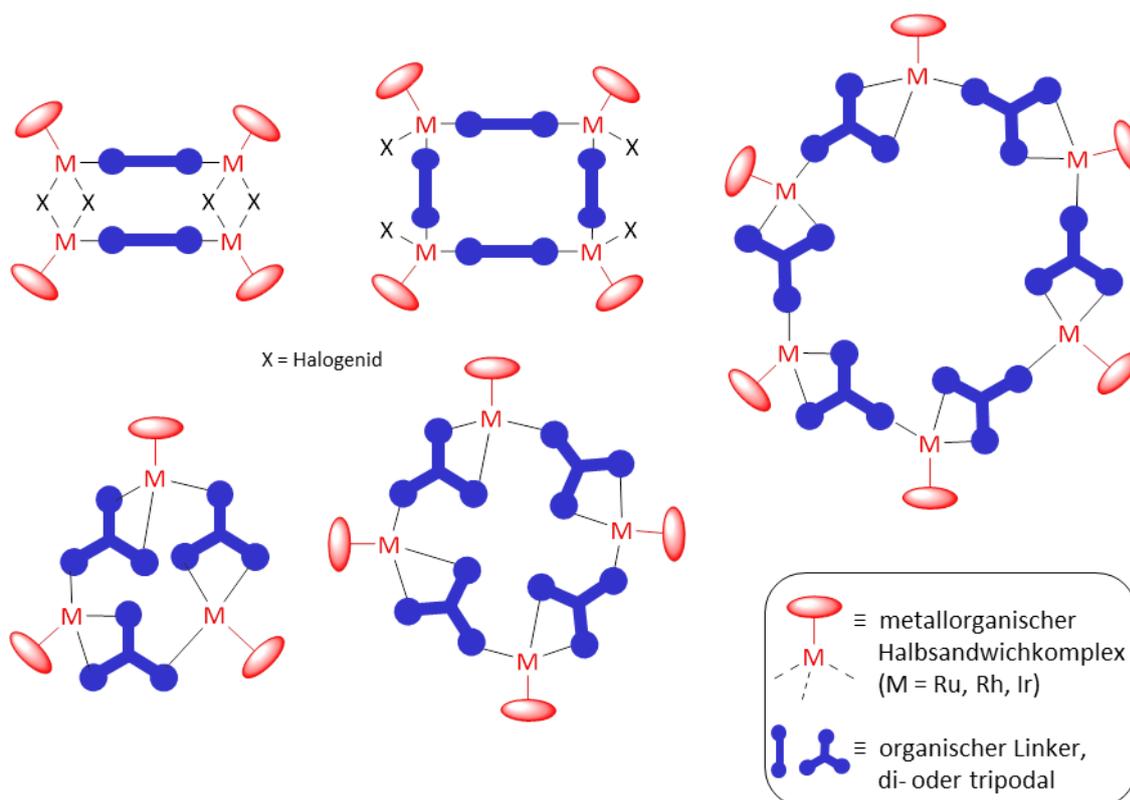


Abbildung 10: Schematische Repräsentation der möglichen Struktur motive bei der Darstellung metallorganisch-organischer Hybridverbindungen mit Halbsandwichkomplexen an den Eckpunkten der Metallamakrocyklen. Konnektoren sind zwei- oder dreizählige organische Liganden mit N- und/oder O-Donorfunktionalitäten.^[35a]

Die metallorganischen Baueinheiten sind zum Teil kommerziell erhältlich oder können in einfachen einstufigen Synthesen hergestellt werden. Die Aren- und Cyclopentadienylreste am Metall fungieren als Zuschauer-Liganden und nehmen nicht an der Reaktion teil. Durch die Modifikation der Reste an den π -Liganden kann jedoch die Löslichkeit sowie das Redoxpotential der erhaltenen Produkte maßgeblich gesteuert werden. Metallkationen wie Ru(II) bzw. Rh(III) und Ir(III) können an den insgesamt drei Koordinationsstellen, an denen labile Liganden gebunden sind, von den organischen Linkern koordiniert werden. Bei Verwendung neutraler organischer Konnektoren entstehen polykationische Metallamakrocyklen. Neutrale Makrocyklen sind durch Verwendung anionischer Linker zugänglich. Diese Derivate können analog zu organischen Kronenethern sehr selektiv als Wirte für kationische Gastmoleküle fungieren.^[33g,35a] Neben der Verwendung als Rezeptoren für kleine Moleküle und Ionen (molekulare Erkennung) sollen CCs und Metallamakrocyklen künftig beispielsweise als Nanoreaktoren, zur Stabilisierung reaktiver Moleküle sowie instabiler Spezies eingesetzt werden und auch Anwendung im medizinischen Bereich (Anti-Tumormittel, gezielte Pharmakotherapie) finden.^[33g,35a,35b,36a]

Einleitung

Ebenfalls in der Arbeitsgruppe um K. Severin konnte ein Koordinationskäfig aus dinuklearen Ru(II)-Komplexen^[36b] dargestellt werden, an dessen Beispiel sich eindrucksvoll die drei dem Aufbau (metallo-)supramolekularer Verbindungen zugrundeliegenden Prinzipien (vgl. Abbildung 1, S. 1) aufzeigen und bestätigen lassen. Zwei [(*para*-Cymol)-Ru(II)]-Fragmente sind über 3,4-Dimethoxy-2,5-furandicarboxylat-Linker zu einem Metalla-Kronenether verbrückt. Jedes Ruthenium-Zentrum trägt zusätzlich einen labilen Liganden, wodurch die Möglichkeit des Angriffs durch einen weiteren organischen Linker gegeben ist. Bei der Umsetzung der dinuklearen Ru(II)-Bausteinen mit einem vierzähligen Pyridinliganden in Chloroform entsteht ein achtkerniger Koordinationskäfig **A** (Abbildung 11).

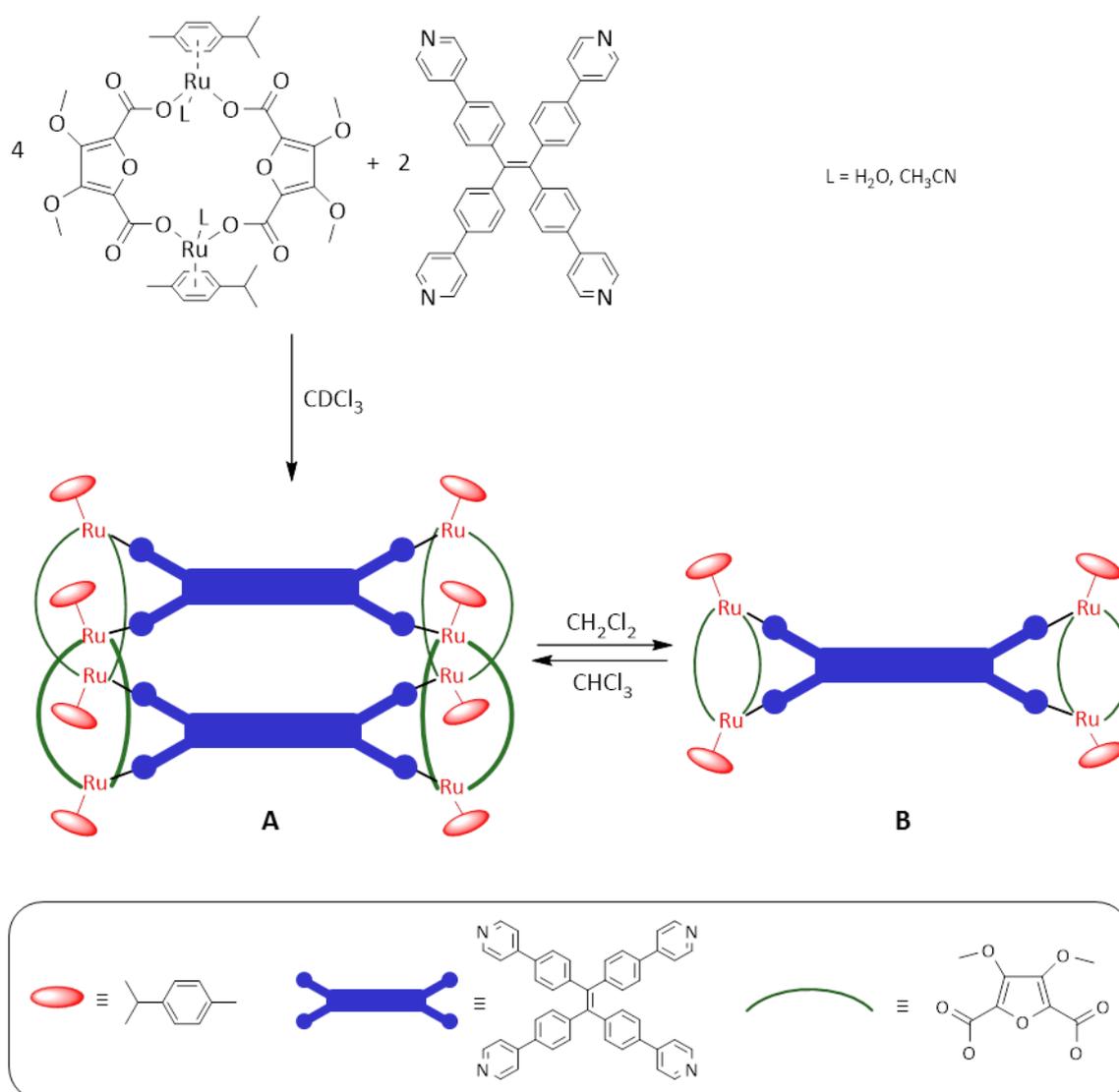


Abbildung 11: Synthese des octanuklearen Koordinationskäfigs **A** und schematische Darstellung der lösungsmittelinduzierten Umlagerung zur tetranuklearen Verbindung **B**.^[36b]

Inhalt

Bei Durchführung der gleichen Reaktion in Dichlormethan wird selektiv der tetranukleare Komplex **B** gebildet (Abbildung 11). Die Verbindungen können durch Austausch des Lösungsmittels ineinander umgewandelt werden. Obwohl sich die beiden verwendeten Lösungsmittel CH_2Cl_2 und CHCl_3 kaum unterscheiden, entsteht durch Selbstanordnung der einzelnen Bausteine in Lösung, thermodynamisch kontrolliert, nach dem Prinzip der molekularen Selbsterkennung, selektiv ausschließlich ein bestimmtes Produkt. Beim anschließenden Austausch der Lösungsmittel können aufgrund der reversible Bindungsbildung beide Produkte **A** und **B** ineinander überführt werden (Abbildung 11).^[36b]

1.2 P_n-Ligandkomplexe und Einblicke in deren Koordinationschemie

Komplexe, die „nackte“ Phosphoratome, das heißt ohne jegliche organische Substituenten oder Reste wie SiR₃ bzw. NR₃ (R = Alkyl-/ Arylrest) beinhalten und ausschließlich an Übergangsmetallfragmente oder andere P-Atome gebunden sind, werden als P_n-Ligandkomplexe bezeichnet. Hergestellt wird diese vielfältige Klasse an Komplexen überwiegend ausgehend von weißem Phosphor unter photo- oder thermolytischen Bedingungen. Seit der Darstellung der ersten Vertreter in den frühen 1970er Jahren durch A. P. Ginsberg *et al.*^[41], L. F. Dahl *et al.*^[42] und L. Markó *et al.*^[43] (s. Abbildung 12) ist eine Vielzahl weiterer Beispiele unter Beteiligung fast aller d-Block-Elemente^[44] hinzugekommen.

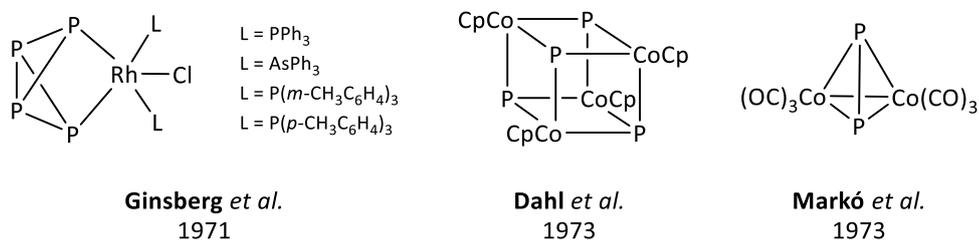


Abbildung 12: Pionierarbeiten in der Darstellung nackter Phosphorliganden – die drei ersten Vertreter.

A. P. Ginsberg *et al.* konnten bereits 1971 einen Rhodiumkomplex $[\text{ClRh}(\text{L})_2(\eta^2\text{-P}_4)]$ darstellen, in dem eine verzerrte P₄-Einheit *side-on* an das Übergangsmetall koordiniert ist. Untersuchungen zu dieser Verbindung durch I. Krossing *et al.* aus dem Jahre 2002 können diesen damals beschriebenen Koordinationsmodus nicht belegen und gehen stattdessen vom Vorliegen einer [P₄]²⁻-Einheit aus.^[45] Zwei Jahre später konnte die Gruppe um L. F. Dahl einen Cobaltcluster $[(\text{CpCo})_4\text{P}_4]$ mit verzerrtem Cuban-Strukturmotiv vorstellen. Im gleichen Jahr wurden die Arbeiten von L. Markó *et al.* veröffentlicht, in denen der erste Tetrahedrankomplex $[(\text{Co}(\text{CO})_3)_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$, in dem zwei Ecken des P₄-Tetraeders durch ein Co(CO)₃-Fragment substituiert sind, beschrieben wurde.

Die meisten stabilen P_n-Ligandkomplexe sind bekannt für n = 1 bis 6.^[44] Es gibt jedoch mehrere Vertreter mit einer größeren Anzahl an nackten P-Atomen. Das bisher größte und auch röntgenografisch charakterisierte Aggregat stellt ein Cobalt-Komplex mit n = 24 dar.^[46] Um eine kleine Übersicht über die Vielzahl an existierenden neutralen P_n-Ligandkomplexen zu schaffen, sei auf Tabelle 1 verwiesen, in der exemplarisch Vertreter für n = 2, 3 und 5 aufgeführt sind.

Inhalt

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger Beispiele für neutrale P_n -Ligandkomplexe mit $n = 2, 3$ oder 5 .

	allgemeines Strukturmotiv	Übergangsmetall M	Art des Cyclopentadienylrestes Cp^R
A $n = 2$		Cr	$Cp^{[47]}$
		Mo	$Cp^{[48]}$; $Cp^{*[49]}$
		W	$Cp^{[50]}$; $Cp^{*[51]}$
B $n = 3$		Cr	$Cp^{[47]}$; $Cp^{*[49c,52]}$
		Mo	$Cp^{[48,53]}$; $Cp^{*[49]}$; $Cp^{[53b]}$; $Cp^{[53b]}$
		W	$Cp^{*[49c]}$
C $n = 5$		Fe	$Cp^{*[54]}$, $Cp^{Et[55]}$, $Cp^{[53b,54c]}$, $Cp^{[56]}$, $Cp^{2Si[57]}$, $Cp^{bn[58]}$, $Cp^{BIG[59]}$
		Ru	$Cp^{*[55,60]}$, $Cp^{Et[55]}$
		Os	$Cp^{*[60]}$, $Cp^{Et[60]}$

Bei den in Tabelle 1 gezeigten Vertretern für $n = 2, 3$ (Strukturmotiv **A + B**) werden formal zwei bzw. eine Ecke eines P_4 -Tetraeders durch Übergangsmetallfragmente mit jeweils insgesamt 15 Valenzelektronen ersetzt. Im Tetrahedrankomplex **A** liegt eine P_2 -Einheit zugrunde, wobei in **B** ein *cyclo*- P_3 -Ring präsent ist. Die gezeigten Beispiele der Komplexe mit $n = 5$ (Strukturmotiv **C**) beinhalten einen *cyclo*- P_5 -Ring, der das Isobalananalogon eines Cyclopentadienylanions darstellt. Da die Phosphoratome aller in Tabelle 1 aufgelisteten Komplexe über gut zugängliche, freie Elektronenpaare verfügen, finden sie am eigenen Arbeitskreis vielfach Verwendung im Bereich der Koordinationschemie.^[61]

Die Umsetzungen des Tetrahedrankomplexes **A** mit Cu(I)-Halogeniden resultieren beispielsweise in der Ausbildung 1D-polymerer Strukturen (s. Abbildung 13).^[62] Viergliedrige Ringe aus Cu_2Hal_2 ($Hal = Cl, Br, I$) werden über zwei Tetrahedrankomplexe der Struktur **A** verbrückt, wobei neutrale eindimensionale Polymerstränge entstehen.

Einleitung

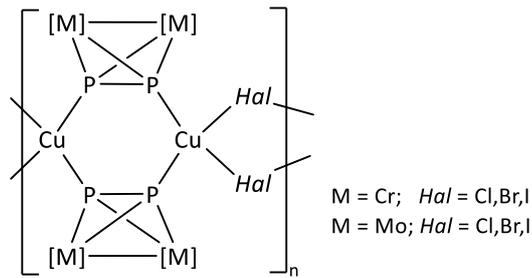


Abbildung 13: a) Allgemeine Formel für bekannte 1D-Polymere mit Kupfer(I)-Halogeniden und Komplex **A**.^[62a,62c]

Bei Verwendung von Ag(I)- und Au(I)-Salzen wenig bzw. schwach koordinierender Anionen (WCAs, weakly coordinierender anionen) kommt es zur Bildung dimerer Verbindungen. Zugrunde liegt ein Sechsringmotiv, ausgebildet aus zwei monovalenten Kationen die über zwei Komplexe des Strukturmotivs **A** verbrückt werden. An jedes Metallkation koordiniert ein weiterer Tetrahedrankomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^{2:2}-P_2)] (= Mo_2P_2)$ *side-on* (s. Abbildung 14).^[62a,63]

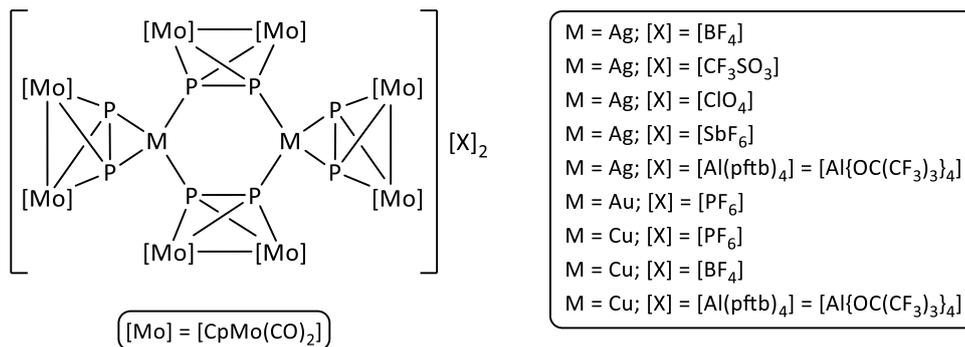


Abbildung 14: Allgemeine Formel für bekannte Verbindungen aus einwertigen Münzmetallkationen mit WCAs und einem Tetrahedrankomplex der Struktur **A**.^[63a]

Bei der Verwendung von Silbernitrit entsteht ebenfalls eine dimere Verbindung. Diese ist im Gegensatz zu den oben gezeigten Beispielen neutral, da die beiden *side-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Einheiten durch zwei $[NO_2]^-$ -Ionen ersetzt werden.^[63a] Mit Silbernitrat kann, wie vorangehend für die Verwendung von Kupferhalogeniden gezeigt, ein eindimensionales Polymer dargestellt werden, wobei die $[NO_3]^-$ -Ionen nicht nur als Gegenanionen fungieren, sondern auch die aus zwei Silberkationen und zwei Mo_2P_2 -Komplexen gebildeten Sechsringe zusammen mit einem weiteren $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ -Komplex untereinander verknüpfen.^[62a]

Inhalt

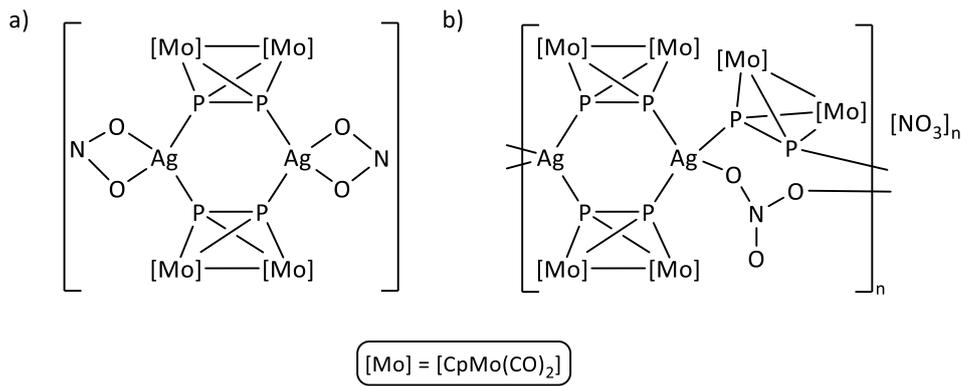
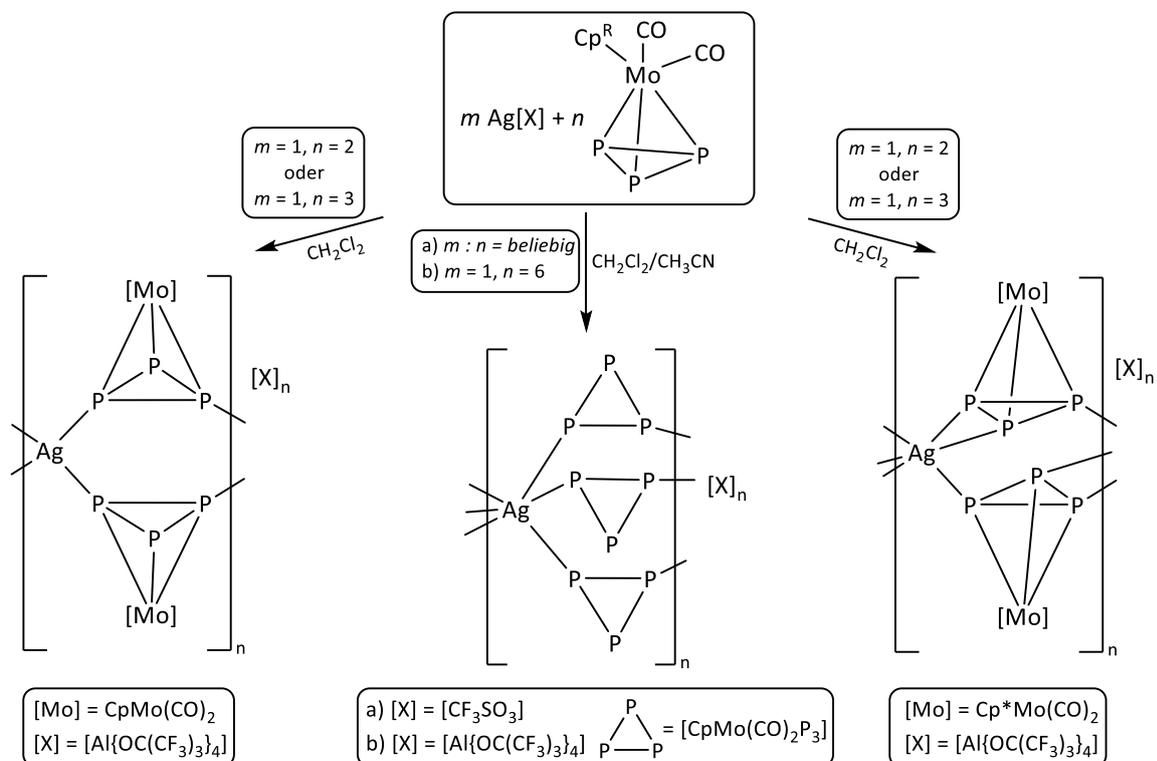


Abbildung 15: a) Strukturformel der Verbindung $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2)\}\{\eta^2\text{-(NO}_2)\}_2]_2$.^[63a]
 b) Strukturformel der Wiederholeinheit des 1D-Polymer $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2)\}_3\{\mu, \eta^{1:1}\text{-(NO}_3)\}]_n$
 $[\text{NO}_3]_n$.^[62a]

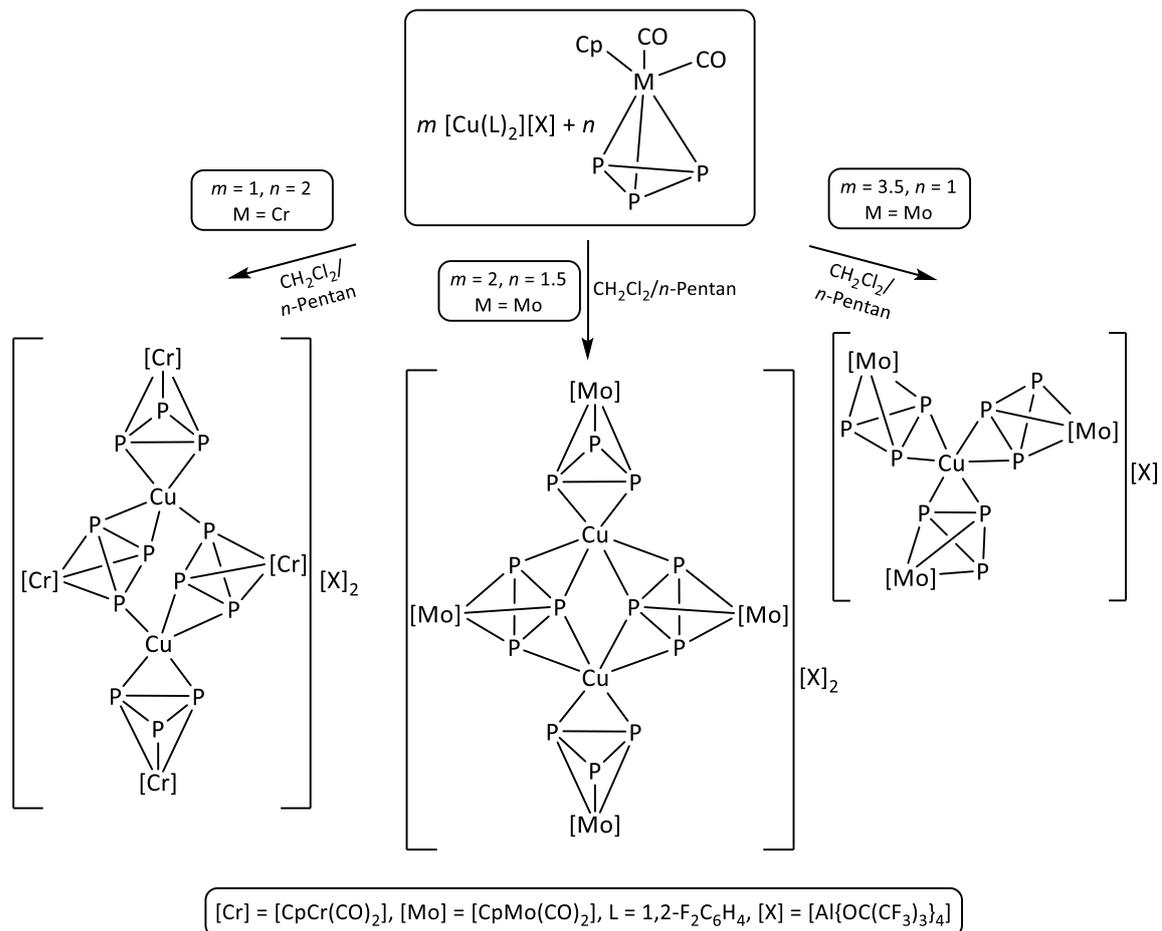
Der Einsatz von P_n -Ligandkomplexen mit einem *cyclo*- P_3 -Ring (Strukturmotiv **B**) führt ebenfalls zu unterschiedlichen, sehr interessanten Koordinationsverbindungen. Erste Untersuchungen wurden mit dem Komplex $[\text{Cp}^R\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ in Kombination mit einwertigen Münzmetallkationen und WCAs durchgeführt. Es konnten verschiedene Polymere mit Silbertriflat und dem Silbersalz des schwach koordinierenden Anion Tetrakis(perfluoro-*tert*-butoxy)aluminat ($\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$) dargestellt werden (Schema 1).^[64]



Schema 1: Strukturformeln der Produkte der Umsetzungen von $[\text{Cp}^R\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ mit einwertigen $\text{Ag}(\text{I})$ -Kationen schwach koordinierender Anionen.^[64]

Einleitung

Neuere Ergebnisse mit $\text{Cu}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ resultieren ebenso in der Bildung molekularer Aggregate. Unter Verwendung von $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ wird eine dikationische Spezies erhalten, in der zwei Kupferkationen über einen Komplex der Struktur **B** in einem $\mu, \eta^{2:1}$ -Modus verbrückt werden. Zwei weitere Komplexe $[\text{CpCr}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ koordinieren zusätzlich *side-on* an das Kupferatom (Schema 2, links).^[63b] Mit dem Molybdänanalogon lassen sich zwei unterschiedliche Verbindungen verwirklichen. Der dimere Komplex (Schema 2, Mitte) ist dem Chromderivat (Schema 2, links) sehr ähnlich, lediglich die Koordination folgt in diesem Fall einem $\mu, \eta^{2:2}$ -Modus, der hier erstmalig für Komplexe des Strukturmotivs **B** beobachtet wird. Der monokationische Komplex weist einen propellanartigen Aufbau der P_n -Ligandkomplexe um das Kupferkation auf (Schema 2, rechts). Auch diese Art der Anordnung von *cyclo*- P_3 -Komplexen **B** um ein einziges Metallkation war bislang noch nicht beobachtet worden.



Schema 2: Strukturformeln der Produkte der Umsetzungen von $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($M = \text{Cr}$ oder Mo) mit $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]]$.^[63b]

Inhalt

Die weitaus vielfältigsten Koordinationsverbindungen gehen aus der Verwendung des Komplexes mit Strukturmotiv **C** hervor. Mit $\text{Ag(I)}^{-[65]}$ und $\text{Cu(I)}\text{-Kationen}^{[63b]}$ schwach koordinierender Anionen können eindimensionale Polymere dargestellt werden, in denen der P_n -Ligandkomplex verschiedene Koordinationsmodi einnimmt (Abbildung 16).

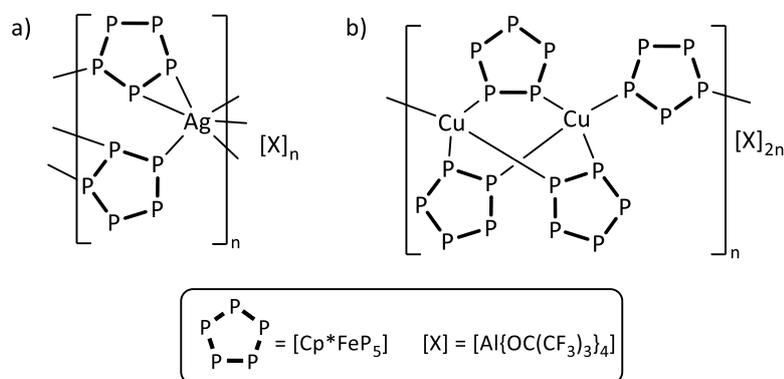
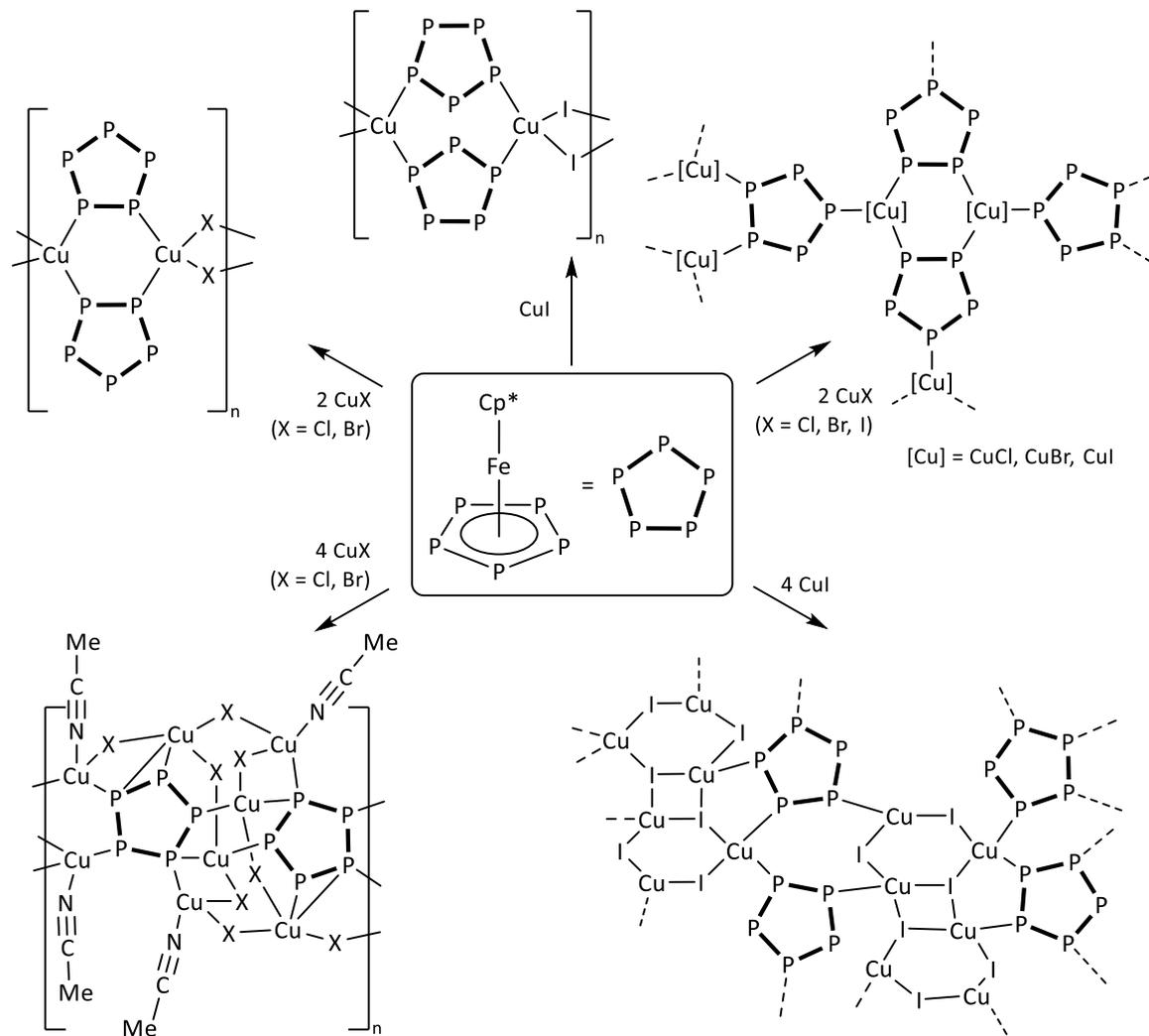


Abbildung 16: a) Strukturformel der Wiederholeinheit des 1D-Polymers $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:2:1}\text{-P}_5)\}_2]_n$ $[\text{Al}(\text{pftb})_4]_n^{[65]}$ b) Strukturformel der Wiederholeinheit des Koordinationspolymers $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_{3,\eta}^{5:1:1}\text{-P}_5)\}_4]_n$ $[\text{Al}(\text{pftb})_4]_{2n}^{[63b]}$

Werden als Quelle für das Cu(I)-Kation Ausgangsverbindungen mit koordinierenden Anionen eingesetzt, so sind diverse ein- und zweidimensionale Polymere^[66] und sogar sphärische Aggregate^[67] zugänglich. Eine Übersicht über einige der dargestellten Koordinationspolymere bietet Schema 3. Es können Verbindungen sowohl mit Cu(I)Cl, Cu(I)Br als auch Cu(I)I erhalten werden, in denen der verwendete P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (= Cp*FeP₅, Pentamethylcyclopentadienylpentaphosphaferrocen bzw. kurz Pentaphosphaferrocen) abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen die unterschiedlichsten Verknüpfungsmuster eingeht. Neben den bis zu diesem Zeitpunkt bereits bekannten 1,2- und 1,2,4-Koordinationsmodi können erstmals auch neuartige Polymere erhalten werden, in denen die P₅-Ringe des Pentaphosphaferrocens einen 1,3- bzw. 1,2,3,4-Koordinationsmodus aufweisen. Zum Teil gelang es sogar, die Verbindungen ausgehend von Cu(II)-Halogeniden herzustellen, die Produkte enthalten jedoch aufgrund auftretender Redoxprozesse in Lösung ausnahmslos einwertige Kupferionen.^[66b]

Einleitung



Schema 3: Übersicht über die Darstellung verschiedener Koordinationspolymere mit Kupferhalogeniden CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$.^[66b]

Die wohl faszinierendsten Resultate der Umsetzungen von Kupfer(I)-Halogeniden mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ sind die sphärischen Aggregate. Bereits 2003 konnte ein erstes fullerenartiges Supramolekül $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ vorgestellt werden. Es ist aus insgesamt 90 anorganischen Gerüstatomen aufgebaut. Die Struktur erinnert an das Fulleren C_{60} , bestehend aus Fünf- und Sechsringmotiven. Die Anwesenheit und Identität eines Gastmoleküls im Inneren des Nanoballs konnte zu diesem Zeitpunkt kristallografisch nicht eindeutig belegt werden.^[67a] In der Folgezeit konnten noch weitere Beispiele ballähnlich aufgebaute Supramoleküle synthetisiert werden. Dabei gelang es auch, das Konzept neben $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ auf andere Kupferhalogenide zu übertragen.^[67b,67e,67g] Auch konnten Aggregate mit einer anderen Anzahl an Gerüstatomen^[67c,67d,67g] dargestellt werden und es gelang, verschiedene Gastmoleküle^[67b-e,67g] im Inneren der fullerenähnlichen Verbindungen nachzuweisen. Die Moleküle im Hohlraum der Bälle bewirken einen Templateffekt, der die Bildung dieser

Inhalt

beeindruckenden molekularen Strukturen erst ermöglicht.^[67c-e,67g] Eine Auswahl an Nanobällen ist in Abbildung 17 gezeigt.^[67g]

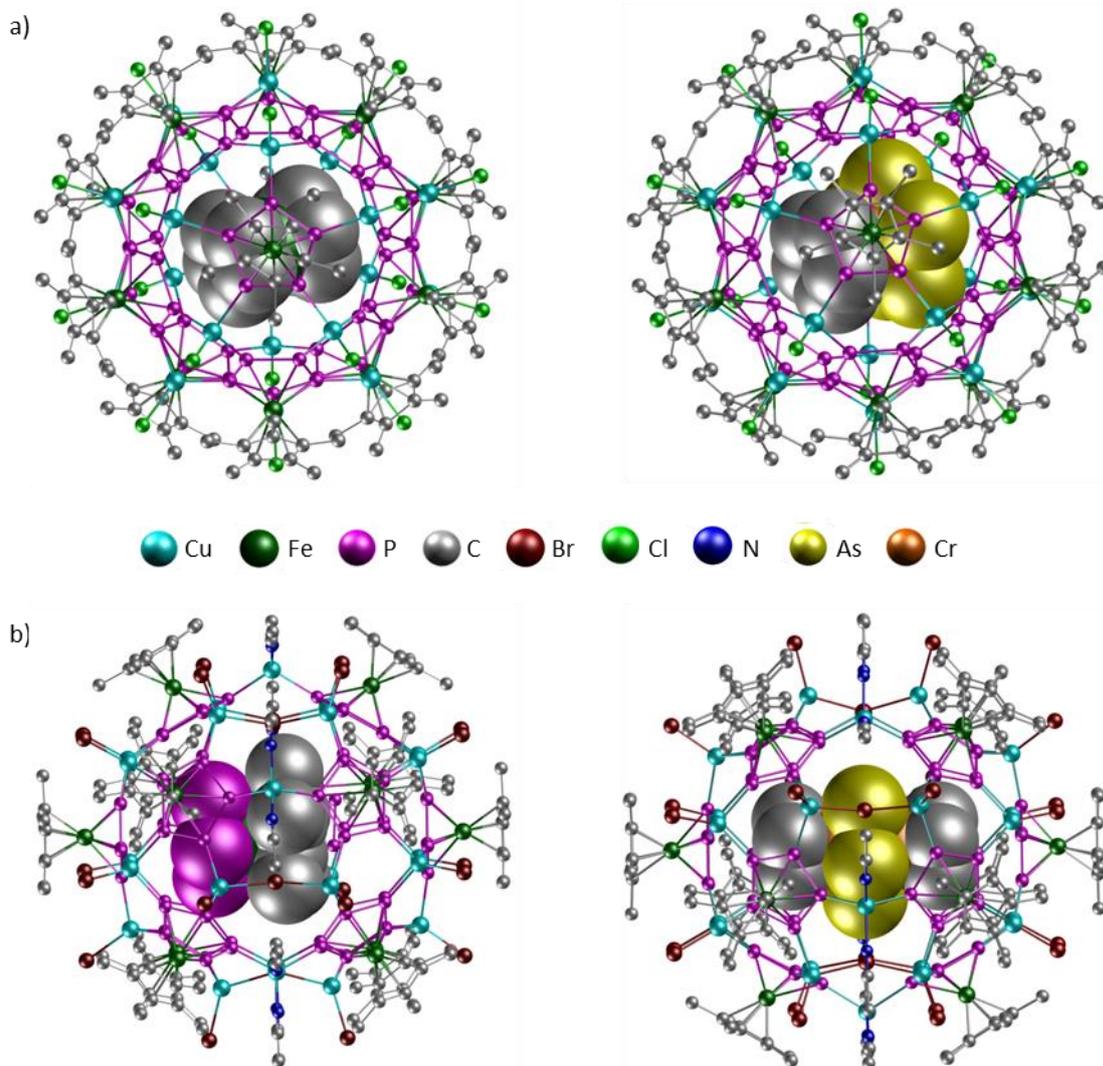


Abbildung 17: Vergleich der Molekülstruktur **a)** der Nanobälle mit insgesamt 80 Gerüstatomen (aufgebaut aus Cu(I)Cl und [Cp*Fe(η⁵-P₅)]; Gastmoleküle: links: [Cp₂Fe]; rechts: [CpCr(η⁵-As₅)] und **b)** der Nanobälle mit insgesamt 90 Gerüstatomen. (aufgebaut aus Cu(I)Br und [Cp*Fe(η⁵-P₅)]; Gastmoleküle: links: [Cp*Fe(η⁵-P₅)], rechts: [(CpCr)₂(μ,η^{5:5}-As₅)]. (H-Atome jeweils aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Gastmoleküle in den Hohlräumen sind im spacefilling-Modell dargestellt)^[67g]

Die in Abbildung 17a abgebildeten Aggregate wurden aus Cu(I)Cl und [Cp*Fe(η⁵-P₅)] aufgebaut. Insgesamt sind 80 Gerüstatome präsent und es erfolgt eine Verknüpfung von zwölf Fünfringen (*cyclo*-P₅-Liganden des Pentaphosphaferrocens) mit 30 sechsgliedrigen Ringen aus [Cu₂P₄]-Einheiten. Somit stellt dieser Ball das erste metallorganische Analogon des ikosaedrischen C₈₀ dar, das im Grundgerüst keine Kohlenstoffatome enthält. Links gezeigt ist der 80er-Ball mit dem Templat Ferrocen, rechts wird der sonst instabile

Einleitung

16-Valenzelektronensandwichkomplex $[\text{CpCr}(\eta^5\text{-As}_5)]$, entstanden durch die Fragmentierung des Tripeldeckerkomplexes $[(\text{CpCr})_2(\mu, \eta^{5:5}\text{-As}_5)]$, kristallografisch nachgewiesen.^[67d,67g] Abbildung 17b zeigt zwei sphärische Aggregate erhalten aus der Umsetzung von Cu(I)Br mit Pentaphosphaferrocen. Hier wird insgesamt eine Anzahl von 90 anorganischen Gerüstatomen zugänglich. Es gelingt die Umhüllung eines Pentaphosphaferrocenmoleküls (links, Abbildung 17b) sowie auch der Einschluss eines intakten $[(\text{CpCr})_2(\mu, \eta^{5:5}\text{-As}_5)]$ -Komplexes (rechts, Abbildung 17b).^[67e,67g]

Am eigenen Arbeitskreis gelang es schließlich, abhängig von der gewählten Stöchiometrie der Edukte, ein kapselartiges, metallorganisches Supramolekül aus Cu(I)Cl und Pentaphosphaferrocen darzustellen, im Kontrast zu den vorher in Abbildung 17 gezeigten ballähnlichen Strukturen (Abbildung 18).

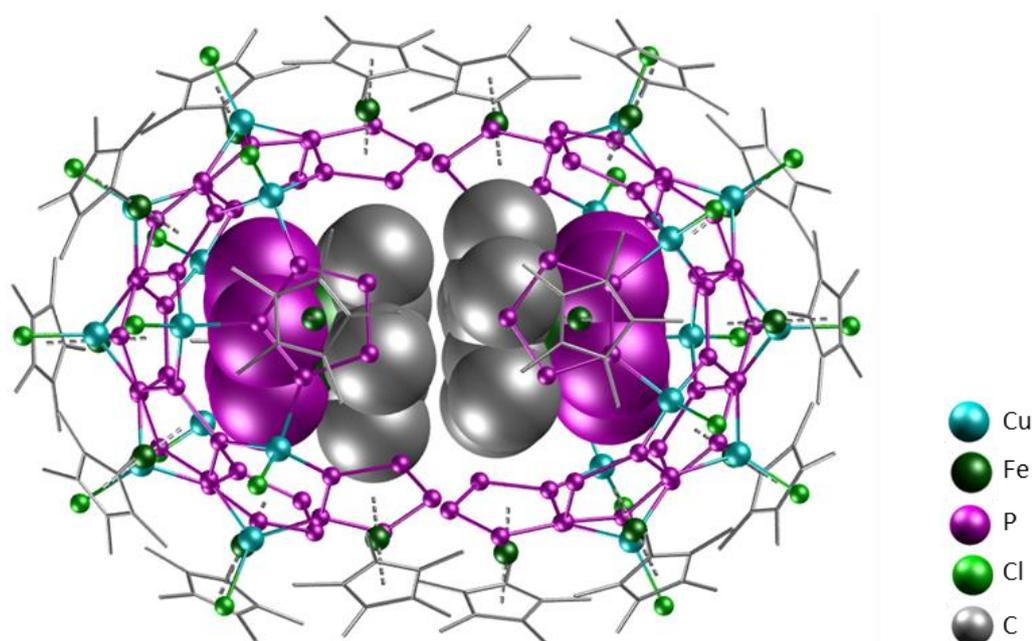


Abbildung 18: Struktur der metallorganischen Nanokapsel aufgebaut aus Cu(I)Cl und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$. Im Inneren befinden sich zwei Gastmoleküle (spacefilling Modell) des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$. (Cp^* -Reste dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).^[63b]

Diese Nanokapsel besteht aus zwei Halbschalen, die jeweils von zehn $[\text{CuCl}]$ -Einheiten und neun Molekülen des P_n -Ligandkomplexes Pentaphosphaferrocen gebildet werden. Die Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ kommen dabei in insgesamt drei unterschiedlichen Koordinationsmodi vor. In Summe besteht das Aggregat sogar aus insgesamt 110 anorganischen Gerüstatomen. Im Inneren der Kapsel befinden sich zwei intakte Pentaphosphaferrocenmoleküle und es wird angenommen, dass diese auch hier die Rolle eines Templates bei der Entstehung der Verbindung übernehmen.^[63b,68]

1.3 P_n-Ligandkomplexe als Präkursoren zum Aufbau metallorganisch-organischer Hybridverbindungen

Auf dem Gebiet der Darstellung metallorganisch-organischer Hybridmaterialien wurden am Arbeitskreis Scheer noch nicht viele Vorarbeiten geleistet. Alle in Kapitel 1.3 beschriebenen Verbindungen werden aus i) Metall-Kationen, ii) metallorganischen Liganden (= P_n-Ligandkomplexe) und iii) rein organischen Linkern (= N-Donorliganden) aufgebaut. Das durch Metallkation und P_n-Ligandkomplex gebildete Fragment wird im Gesamten als die metallorganische Einheit betrachtet. Dr. Stefan Welsch konnte 2007 im Rahmen seiner Diplomarbeit ein 1D-Polymer aus Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄], dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Cr₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und einem Dicyanolinker herstellen. In diesem Polymer sind zwei Ag(I)-Kationen über zwei metallorganische Tetrahedrankomplexe verbrückt. Die so entstehenden Sechsringe aus zwei Silber- und vier Phosphoratomen werden über den zweizähligen organischen Linker 1,4-Dicyanobenzol zu einem eindimensionalen Koordinationspolymer verknüpft. Die Koordinationssphäre an den Silberkationen wird durch einen weiteren *end-on*-koordinierenden P_n-Ligandkomplex komplettiert (Abbildung 19).^[69]

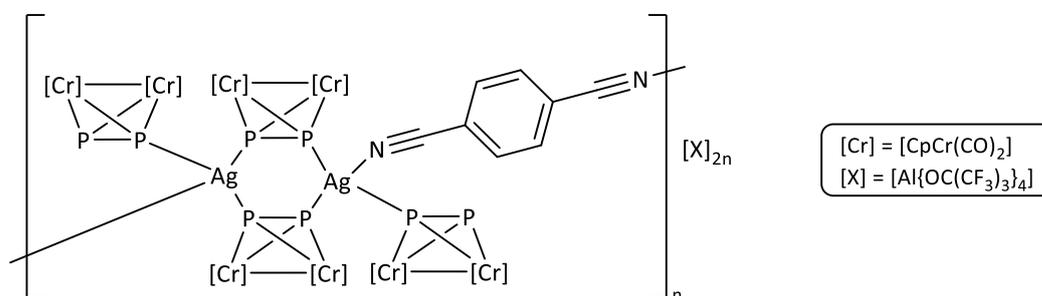


Abbildung 19: Strukturformel der Wiederholeinheit des 1D-Polymers $[Ag_2\{Cp_2Cr_2(CO)_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_2)\}_2\{Cp_2Cr_2(CO)_4(\mu_3, \eta^{2:2:1}-P_2)\}_2\{\mu, \eta^{1:1}-(C_8H_4N_2)\}]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_{2n}$.^[69]

Parallel zu den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit konnten am eigenen Arbeitskreis insgesamt vier weitere Vertreter metallorganisch-organischer Hybridverbindungen aus $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$, $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ und verschiedenen organischen Bipyridylliganden synthetisiert werden. Die Verwendung der ditopischen organischen Liganden 4,4'-Bipyridin (= bipy) bzw. *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (= dpe) führt dabei zur Entstehung zweidimensionaler Polymere (Abbildung 20). Zur Synthese dieser Netzwerke werden jeweils äquimolare Mengen der Edukte eingesetzt. Beide in Abbildung 20 gezeigten Polymere beinhalten als zentrales Strukturmotiv Cu₂P₄-Sechsringe, ausgebildet durch die Verbrückung von zwei Kupferkationen mittels zweier Tetrahedrankomplexe Mo₂P₂. An jedes Cu(I)-Kation

Einleitung

koordinieren zwei bipy-Moleküle (Abbildung 20a) respektive dpe-Moleküle (Abbildung 20b), die zugleich die Verknüpfung zu jeweils zwei weiteren Kupfer-Phosphor-Sechsringen ausbilden. Dieses Verknüpfungsmuster ermöglicht die Entstehung von Netzwerken, die sich in zwei unterschiedliche Raumrichtungen ausdehnen.^[63b]

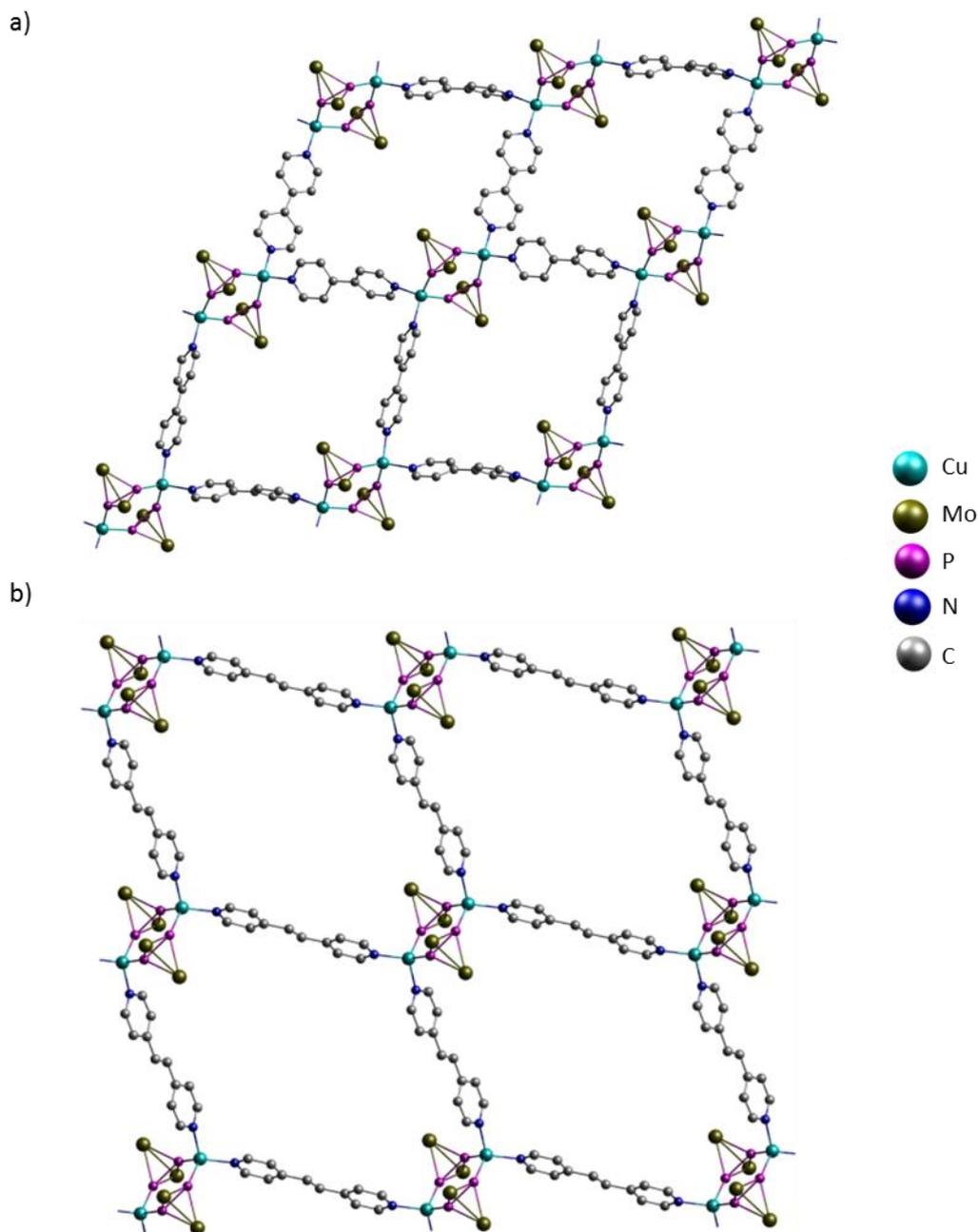


Abbildung 20: a) Ausschnitt aus der Struktur im Festkörper des 2D-Polymers von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ b) Ausschnitt aus der Struktur im Festkörper des 2D-Polymers von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (Cp-, CO-Liganden, H-Atome und Anionen sind jeweils aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).^[63b]

Inhalt

Zu einem eindimensionalen Polymer gelangte S. Welsch durch Einsatz des doppelt-zweizähligen Liganden 1,6,7,12-Tetraazaperylen (= tap) bei der Umsetzung mit jeweils zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ und Mo_2P_2 . Es werden erneut sechsgliedrige Ringe aus zwei Cu(I)-Ionen und zwei verbrückende Einheiten des P_n -Ligandkomplexes $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ gebildet. Durch einen tap-Linker erfolgt jeweils die Verknüpfung mit der nächsten sechsgliedrigen Baueinheit. Ein Ausschnitt der dabei entstehenden Struktur im Festkörper ist in Abbildung 21 gezeigt.

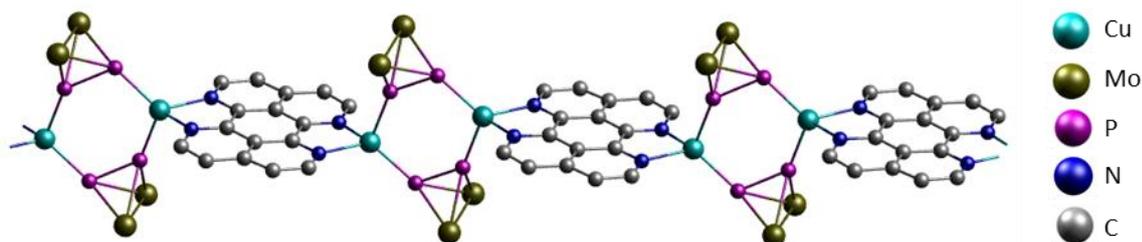


Abbildung 21: Ausschnitt aus der Struktur im Festkörper des 1D-Polymers von $[(\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2))_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4)\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (Cp-, CO-Liganden, H-Atome und Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).^[63b]

Eine weitere Hybridverbindung konnte mit dem P_n -Liganden Pentaphosphaferrocen erhalten werden. Hierbei wurden zwei Äquivalente $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ mit je einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ und 4,4'-Bipyridin umgesetzt. Die dadurch erhaltene Struktur im Festkörper wird aus eisenbahnschienenartig aufgebauten eindimensionalen Strängen ausgebildet. Zwei Kupferkationen werden in einer 1,2-Koordination von einem Pentaphosphaferrocenmolekül verbrückt. Jedes Cu(I)-Kation wird zudem von zwei organischen Linkermolekülen sowie einem terminalen Acetonitrilliganden koordiniert (Abbildung 22).^[63b]

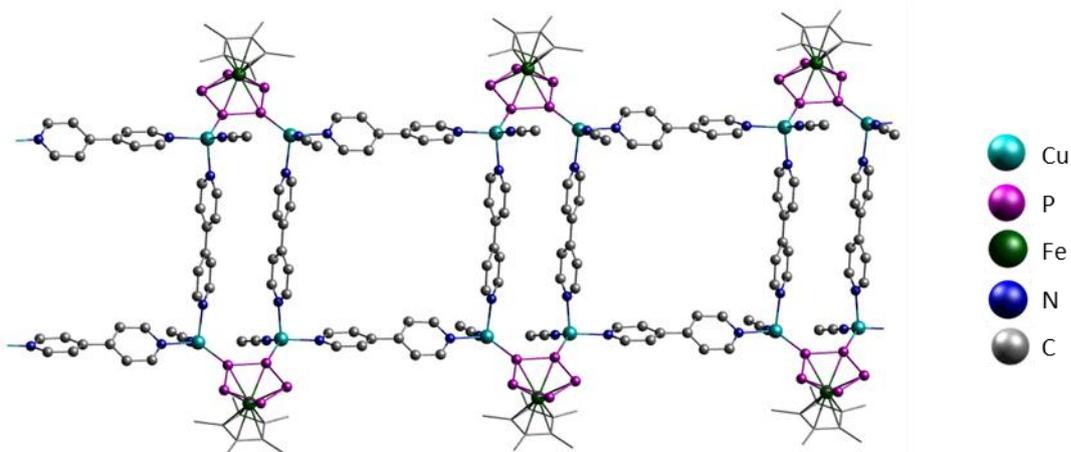


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Struktur im Festkörper des 1D-Polymers von $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu_3, \eta^{5:1:1}\text{-P}_5))_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cu}_4]_n[\text{BF}_4]_{4n}$ (H-Atome und Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; die Cp^* -Liganden sind dünner dargestellt (wireframe-Modell)).^[63b]

2 Aufgabenstellung

Die in der Einleitung beschriebenen Spezies $[M_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_4][X]_2$ (s. Abbildung 14) wurden einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Am Beispiel der dimeren Verbindung, die bei der Umsetzung von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit dem P_n -Ligandkomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (**2**) erhalten wird (**3a**), wurden theoretische Rechnungen angestellt, um das Verhalten dieser Art von Verbindungen in Lösung besser verstehen zu können. Es war möglich, ein Gleichgewicht zwischen zwei monomeren (**I**, **II**) und einer dimeren Spezies (Dikation von **3a**) zu formulieren (Abbildung 23) und durch Molmassenbestimmung zu bestätigen.

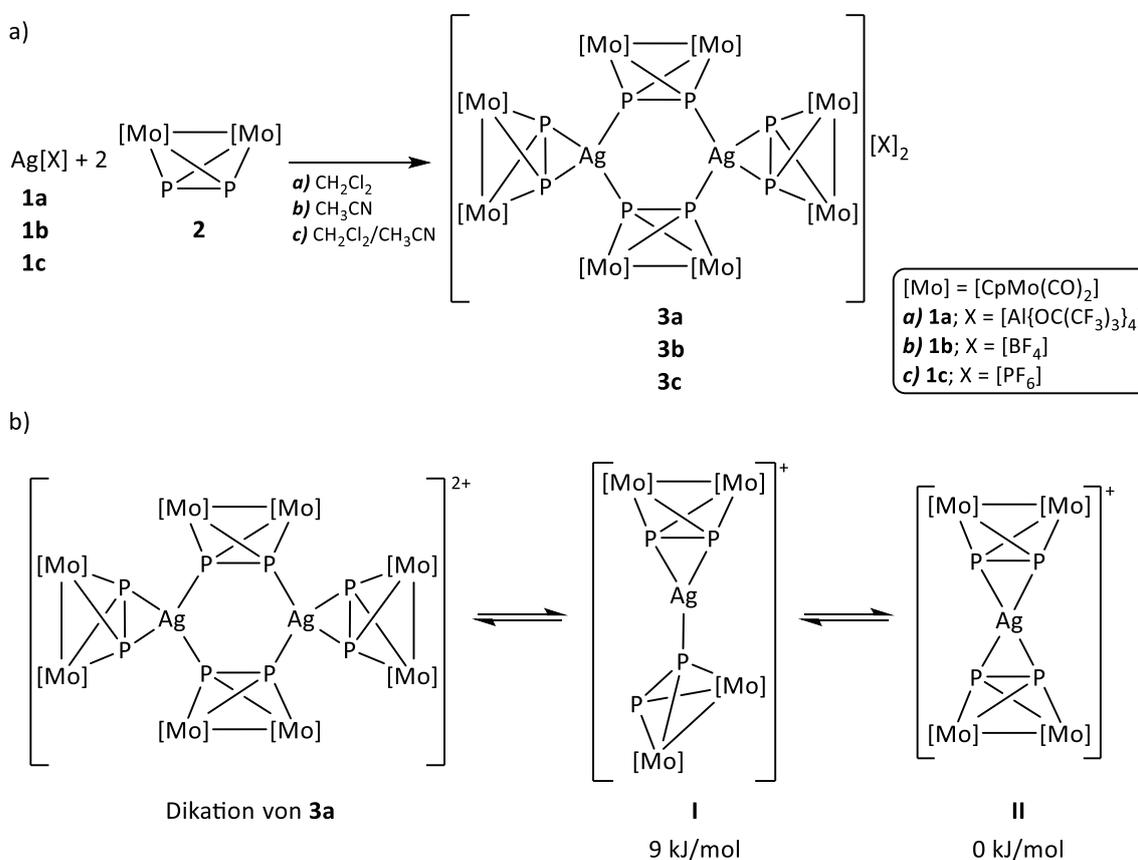


Abbildung 23: a) Reaktionsgleichung für die Darstellung der dimeren Verbindungen $\{[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-P_2)]_2[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_2)]_2Ag_2[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (**3a**), $\{[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-P_2)]_2[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_2)]_2Ag_2[BF_4]_2$ (**3b**) sowie $\{[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-P_2)]_2[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_2)]_2Ag_2[PF_6]_2$ (**3c**) b) Postuliertes Gleichgewicht zwischen mono- und dikationischen Spezies des Dikations der Verbindung **3a** in CH_2Cl_2 -Lösung bei RT.^[63a]

Anhand der DFT-Rechnungen konnte ferner herausgefunden werden, dass der Wechsel des Koordinationsmodus einer Mo_2P_2 -Einheit (**2**) von η^2 (**II**) nach η^1 (**I**) mit $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überaus gering ist.^[63a] Durch diesen Übergang von einer *side-on* in eine *end-on* Donation entsteht am

Aufgabenstellung

Silberkation vorübergehend eine koordinativ ungesättigte Position, die somit eine Angriffsstelle für einen weiteren Liganden bieten könnte (Abbildung 23b). Auch für die Verbindungen **3b** und **3c** mit anderen WCAs (Abbildung 23a) werden ähnliche Gleichgewichte in Lösung (Abbildung 23b) angenommen. Es entstand daraus die Frage, ob mit organischen Brückenliganden eine weitere Komponente in das System miteingeführt werden könnte, um so neuartige metallorganisch-organische Hybridverbindungen mit interessanten, MOF-ähnlichen Eigenschaften aufzubauen. Durch die Wahl eines geeigneten P_n -Ligandkomplexes in Kombination mit dem passenden organischen Linker könnte so beispielsweise das Porenvolumen der entstehenden Gerüstverbindung vergrößert werden.

Anknüpfend an die Vorauswahl des P_n -Ligandkomplexes und der organischen Komponenten wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Ziele verfolgt:

- Untersuchungen zum Reaktionsverhalten monovalenter Münzmetallverbindungen MX ($M = Ag, Cu$; $X = [Al\{OC(CF_3)_3\}_4], [BF_4], [PF_6]$) mit dem P_n -Ligandkomplex MO_2P_2 und organischen Bipyridyl- bzw. Bipyrimidin-Liganden auf Basis des in Abbildung 23b postulierten Gleichgewichts zwischen mono- und dikationischen Spezies in Lösung.
- Erprobung geeigneter Lösungsmittelkombinationen bzw. Untersuchung des Produktbildungsverhaltens abhängig von der Wahl des Lösungsmittels.
- Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen und Versuche zur Steuerung des Reaktionsverlaufs zur gezielten Darstellung bestimmter Verbindungen durch Optimierung der Synthesewege.
- Design und Darstellung funktionalisierter organischer Linker und Umsetzung mit Münzmetallverbindungen $M[X]$ ($M = Ag, Cu$; $X = [Al\{OC(CF_3)_3\}_4], [BF_4]$) und MO_2P_2 .
- Weiterführende analytische Charakterisierung der Verbindungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese metallorganisch-organischer Hybridverbindungen

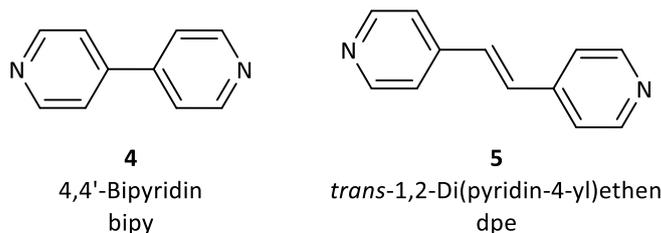
Im Rahmen dieser Arbeit mussten erst einige Voruntersuchungen geleistet werden, um den geeigneten P_n -Ligandkomplex für die Zielerreichung auszuwählen. Es stellte sich heraus, dass $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ nicht und der sonst am Arbeitskreis sehr häufig verwendete Komplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ nur bedingt brauchbar ist. Schließlich erwies sich der Tetrahedrankomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2,2}\text{-P}_2)]$ als am besten geeignet. Eine zusätzliche Kombination metallorganischer P_n -Ligandkomplexe mit rein organischen Linkern und Metallkationen ist bisher nur rudimentär erprobt (s. Kapitel 1.3, S. 26f.). Diverse Vertreter verschiedener Klassen organischer Brückenliganden sind bekannt und finden zahlreiche Verwendung bei der Synthese supramolekularer Aggregate. Für die Herstellung metall-organischer bzw. metallorganisch-organischer Hybridmaterialien kommen überwiegend Linker mit N- bzw. O-Donoratomen zum Einsatz.^[4l,10d,10e,17a,33b,33g] Für den P_n -Ligandkomplex Mo_2P_2 (**2**) in Kombination mit den Ag(I)-Salzen $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**) und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) führt die Verwendung von diversen Dicyanoliganden nicht zu den gewünschten metallorganisch-organischen Hybridverbindungen. Nachgewiesen werden kann lediglich die Bildung der Ausgangsverbindungen $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_4][\text{X}]_2$ (**3a**: $\text{X} = \text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4$; **3b**: $\text{X} = \text{BF}_4$) (Abbildung 23a). Die diversen Cyanoliganden in Kombination mit Mo_2P_2 (**2**) vermögen nicht das Silber-Kation zu koordinieren.¹

Daher erscheint es naheliegend, eine Alternative zur Verbindungsklasse der Dicyanolinker zu finden. Es werden neben diversen Dicyano-Derivaten zahlreiche andere organische Liganden, genauer gesagt Dicarboxylat-, Dipyridyl-, Tripyridyl- sowie ein doppelt zweizähniger Bipyrimidin-Ligand getestet. Die Wahl fällt schlussendlich auf die Bipyridyl- und den vierzähligen Chelatliganden, die sich aufgrund der stärkeren Donoreigenschaften als die besten Kandidaten erweisen.

¹ Im Folgenden werden der Einfachheit halber die im chemischen Kontext unüblichen/unbekannten Begriffe „linkerhaltig“ (= der organische Brückenligand ist im Produkt enthalten) sowie „linkerfrei“ (= der organische Brückenligand ist im Produkt nicht enthalten) verwendet.

3.1.1 Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und zweizähligen Bipyridylliganden

Für die Darstellung der Verbindungen, die in Kapitel 3.1.1 beschrieben werden, kommen die beiden organischen Linker 4,4'-Bipyridin (**4**; bipy) und *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; dpe) zum Einsatz.



Sowohl bei **4** als auch bei **5** handelt es sich um einen zweizähligen Brückenliganden mit symmetrischem Aufbau. Zur Ausbildung einer Koordination am Metallkation ($\text{M}^+ = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$; im Folgenden auch „Metallzentrum“ genannt) kommt jeweils der *para*-ständige Stickstoff in den heteroaromatischen Pyridin-Ringen in Frage.

3.1.1.1 Umsetzungen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$

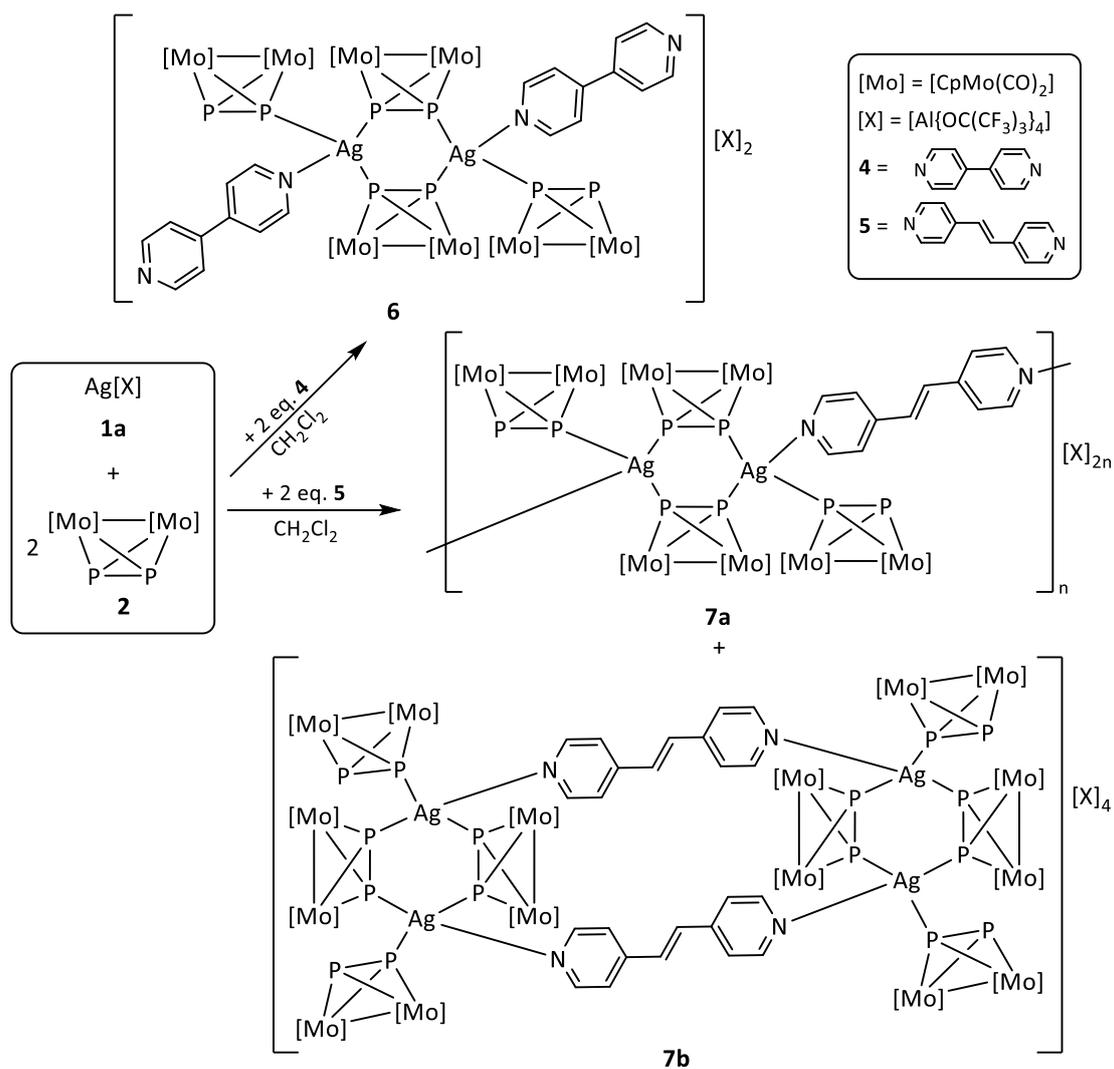
In der Aufgabenstellung wird beschrieben, dass Spezies wie **3a** Gleichgewichte in Lösung (Dikation von **3a**, **I** und **II**, Abbildung 23b) zeigen.^[63a] Durch den Übergang von einer *side-on* in eine *end-on* Koordination entsteht am Silberkation temporär eine koordinativ ungesättigte Stelle, die potentiell für den Angriff eines weiteren Koordinationspartners zur Verfügung steht.

Die Umsetzung von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit **2** und den beiden organischen Pyridinliganden **4** und **5** resultiert in der Bildung von Hybridpolymeren und diskreten Verbindungen.

Zunächst sind im Folgenden die Ergebnisse aufgeführt, die mit den Liganden bipy (**4**) und dpe (**5**) unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel erzielt wurden (Schema 4).

Kristalle aller in Schema 4 gezeigten Produkte können durch gemeinsames Auflösen aller Edukte in Dichlormethan, anschließender Filtration und abschließender Lagerung bei -28°C erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion



Schema 4: Übersicht der Reaktionen von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit $[Cp_2Mo_2(CO)_4P_2]$ (**2**) und bipy (**4**) bzw. dpe (**5**) in CH_2Cl_2 sowie der erhaltenen Produkte **6**, **7a** und **7b**.

Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin

Die Umsetzung von einem Äquivalent $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**), zwei Äquivalenten $[Cp_2Mo_2(CO)_4P_2]$ (**2**) sowie zwei Äquivalenten des Brückenliganden bipy (**4**) in CH_2Cl_2 führt zum Erhalt eines kristallinen Produkts. Neben der bekannten linkerfreien Verbindung $[Ag_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_4][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (**3a** \times CH_2Cl_2)^[63a] können zudem Einkristalle in Form orange-gelber Plättchen von **6** erhalten und charakterisiert werden (Schema 4). Die Gesamtausbeute beträgt 90 %.

Verbindung **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Formeleinheiten und einem CH_2Cl_2 Solvensmolekül pro Elementarzelle. Es liegt eine diskrete Verbindung vor, aufgebaut aus zwei $Ag(I)$ -Kationen, die über zwei Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) verbrückt werden. Die tetraedrische Koordinationssphäre wird durch einen *end-on*-koordinierenden P_n -Ligandkomplex **2** sowie

Ergebnisse und Diskussion

einen bipy-Liganden **4** komplettiert. Die Linkermoleküle von **4** sind bezüglich der Ag-Ag-Achse in *trans*-Stellung angeordnet (Abbildung 24).

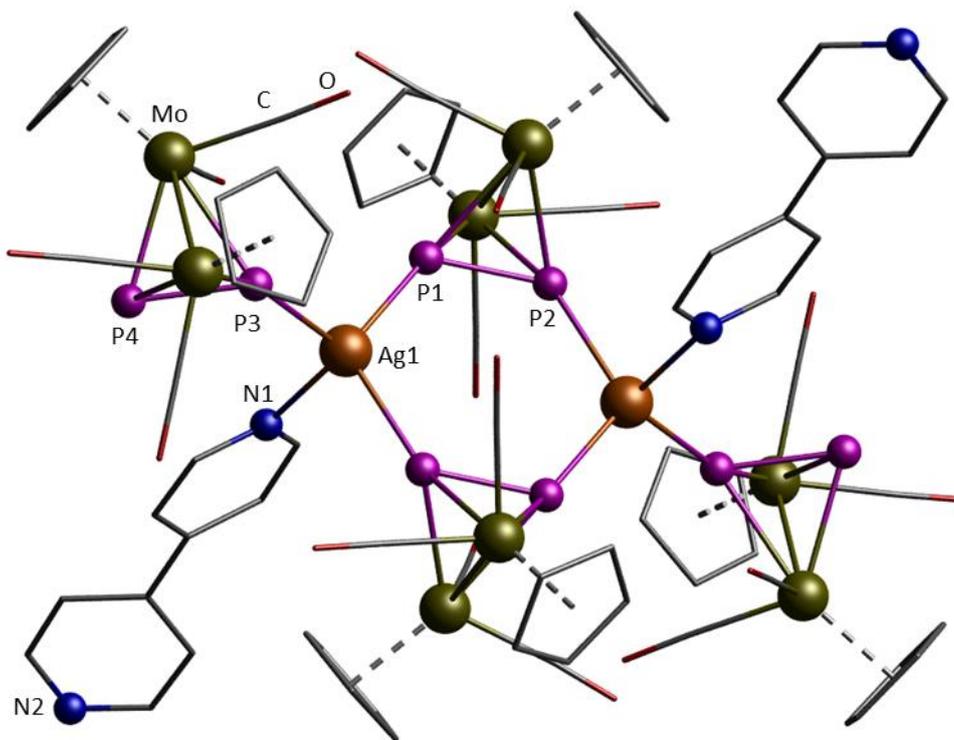


Abbildung 24: Struktur des Dikations von **6** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bipy (**4**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenanionen sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.510(1), Ag1–P2 2.522(1), Ag1–P3 2.463(1), Ag1–N1 2.340(5), P1–P2 2.087(2), P3–P4 2.088(2), N1–Ag1–P2 97.2(1), P2–Ag1–P1 116.45(5), P1–Ag1–P3 115.84(4), P3–Ag1–N1 109.4(1), N1–Ag1–P1 102.9(1), P2–Ag1–P3 112.63(4).

In **6** geht die in der linkerfreien Ausgangsverbindung **3a** ursprünglich *side-on*-koordinierte Mo_2P_2 -Einheit (**2**) in einen *end-on* Koordinationsmodus über. An die temporär freie Koordinationsstelle am Silberion doniert ein Ligand **4**, der jedoch mit dem Stickstoffatom N2 keine Verknüpfung zur nächsten dikationischen-Einheit eingeht. Der zentrale Ag_2P_4 -Sechsring weicht mit einem Faltungswinkel von $0.26(5)^\circ$ kaum von der Planarität ab. Das Ag(I)-Kation wird verzerrt tetraedrisch von drei P- sowie einem N-Atom umgeben, wobei der durchschnittliche Bindungswinkel mit 109.0° kaum vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Die P–P-Bindungslängen in **6** unterscheiden sich untereinander nur wenig: Im verbrückenden Mo_2P_2 -Komplex (**2**) beträgt der Abstand der P-Atome $2.087(2)$ Å, in der *end-on*-koordinierten Einheit **2** $2.088(2)$ Å, und ist damit nur minimal verlängert im Vergleich zum freien Komplex **2** ($2.079(2)$ Å^[48a]; $2.080(2)$ Å^[63a]). Die Ag–P-Abstände liegen in typischen Bereichen. Die Aluminatanionen befinden sich jeweils zwischen den bipy-Liganden (**4**) zweier benachbarter

Ergebnisse und Diskussion

dikationischer Einheiten. Es sind Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und Protonen des Linkers **4** und auch mit den Protonen am Cp-Ring des metallorganischen Komplexes **2** zu beobachten. Kontakte zwischen den Silberkationen und den Anionen treten nicht auf. Es ist anzunehmen, dass die Lage und Größe der Anionen dafür verantwortlich ist, dass im Falle von **6** keine Polymerisation erfolgt, sondern stattdessen eine molekulare Verbindung gebildet wird. Verbindung **6** löst sich ausgezeichnet in Dichlormethan und Acetonitril, ist hingegen völlig unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Alkanen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur erhält man ein breites Singulett bei -87.0 ppm ($\omega_{\frac{1}{2}} = 241.5$ Hz), welches im Vergleich zum unkoordinierten P_n -Ligandkomplex **2** zu hohem Feld (-43.2 ppm), und im Vergleich zur linkerfreien Verbindung **3a** (-96.1 ppm)^[70] zu tiefem Feld verschoben ist. In den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden alle zu erwartenden Signale für den organischen Liganden **4**, die CO- und Cp-Reste von **2** sowie für das Aluminatanion detektiert. Lediglich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum können aufgrund von zu wenig Substanz in Lösung die Signale für das quartäre Kohlenstoffatom des Liganden **4** sowie die C-Atome der CF_3 -Gruppen des Anions nicht gefunden werden. Im ESI-Massenspektrum kann im kationischen Modus sowohl ein Peak der monokationischen Einheit aus einem Silberkation mit jeweils einem Komplex **2** und Ligand **4** als auch der Peak mit 100 % Intensität dem Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$ zugeordnet werden. Im anionischen Modus wiederum kann der Peak mit 100 % Intensität einem intakten $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Anion zugewiesen werden. Alle Beobachtungen weisen auf eine Dissoziation der Verbindung **6** in Lösung hin: Obwohl die isolierten Kristalle zu einem kleinen Teil die linkerfreie Verbindung **3a** enthält, zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur ein breites Signal. Somit sind Gleichgewichte zwischen mono- und dikationischen Spezies sowie auch linkerhaltigen und linkerfreien Spezies anzunehmen.

Im IR-Spektrum von **6** (KBr-Verreibung) können Banden dem Komplex **2** (Cp-Rest: 3126 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung] und 1422 cm^{-1} [(C=C)-Valenzschwingung]; CO-Liganden: 1914 bis 1988 cm^{-1}), dem organischen Linker **4** (2857 bis 2955 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung] und 1488 bis 1600 cm^{-1} [(C=C)- und (C=N)-Valenzschwingung]) sowie die typischen Schwingungen des Aluminatanions^[71] (1168 bis 1353 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 828 cm^{-1} , 728 cm^{-1} und 561 cm^{-1}) zugewiesen werden.

Bei Reproduktionsversuchen wird stets eine Mischung aus **6** (Hauptkomponente) und der linkerfreien Verbindung **3a** erhalten. Eine manuelle Separation ist aufgrund der großen optischen Ähnlichkeit der Kristalle nicht möglich. Gleiches gilt für die Auftrennung durch Umkristallisation aufgrund annähernd identischer Lösungseigenschaften.

Umsetzungen mit dem organischen Linker *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen

Analog zu vorangegangener Reaktion werden ein Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**), zwei Äquivalente $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**) sowie dieses Mal zwei Äquivalente des Linkers dpe (**5**) in Dichlormethan gelöst. Durch Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ können innerhalb von fünf Tagen orange Kristalle von **7a** erhalten werden. Die Mutterlauge derselben Reaktionsmischung wird eingeengt und erneut bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Auf diesem Weg können neben weiteren Kristallen der Verbindung **7a** zusätzlich einige Einkristalle von Verbindung **7b** erhalten werden. Die Gesamtausbeute für **7a** + **7b** beläuft sich auf 59 %.

Produkt **7a** kann zusätzlich auch auf anderem Wege dargestellt werden: durch das direkte Auflösen der vorgebildeten Verbindung $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**3a**) und anschließender Zugabe des Liganden dpe (**5**). Die Ausbeute an **7a** beträgt in diesem Fall allerdings nur 33 %. Die Struktur im Kristall von **7a** ist in Abbildung 25, jene von **7b** in Abbildung 26 gezeigt.

Der zentrale Baustein des eindimensionalen metallorganisch-organischen Polymers **7a** ist ein aus zwei Silberkationen und zwei P_n -Ligandkomplex-Einheiten **2** aufgebauter Sechsring. Diese Metall-Phosphor-Sechsringe (im Folgenden auch als ‚ M_2P_4 ‘ abgekürzt) werden jeweils durch einen der zweizähligen Liganden **5** untereinander verknüpft.

Im Vergleich zur linkerfreien Ausgangsverbindung **3a** sind die vormals *side-on*-koordinierten Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) in eine *end-on* Koordination übergegangen, was die Einführung eines weiteren Liganden am ungesättigten Silberzentrum ermöglicht. Durch das Hinzufügen des Brückenliganden **5** bleibt folglich das ursprüngliche Ag_2P_4 -Sechsringmotiv der linkerfreien Stammverbindung **3a** erhalten. Bemerkenswerterweise ist der Sechsring in Verbindung **7a** mit Faltungswinkeln von $2.23(7)^\circ$ bzw. $1.99(7)^\circ$ annähernd planar, wohingegen in **3a** eine ausgeprägte Sesselkonformation vorliegt (Faltungswinkel: $20.69(2)^\circ$). Die Silberkationen weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung, bestehend aus 3 P- und einem N-Atom, auf. Verglichen mit dem freien P_n -Ligandkomplex **2** ($2.079(2)\text{ \AA}$,^[48a] $2.080(2)\text{ \AA}$ ^[63a]) sind die P–P-Bindungslängen im Hybridpolymer **7a** minimal verlängert ($2.083(4)\text{ \AA}$ bis $2.095(4)\text{ \AA}$). Die Ag–P-Abstände liegen in typischen Bereichen und weisen keinerlei Besonderheiten auf ($2.464(3)\text{ \AA}$ bis $2.537(2)\text{ \AA}$). Die Pyridin-Linker **5** sind relativ zueinander gesehen in *trans*-Position orientiert, wobei die Pyridin-Ringebene annähernd im rechten Winkel zur Ag_2P_4 -Sechsringebene liegt ($88.0(2)^\circ$ bzw. $87.6(2)^\circ$).

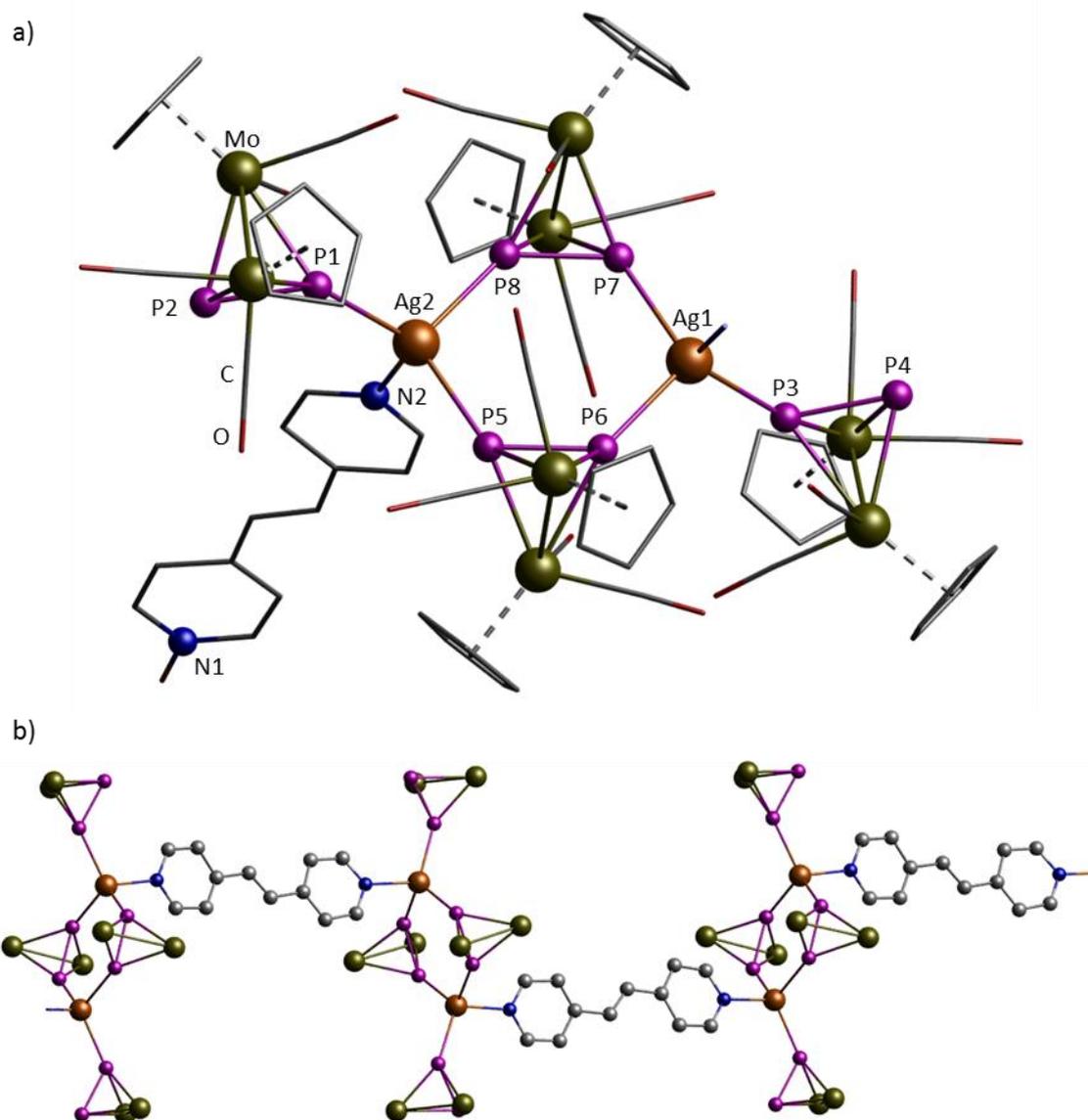


Abbildung 25: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **7a** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **7a** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Anionen, Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P3 2.472(3), Ag1–P6 2.537(2), Ag1–P7 2.509(2), Ag1–N1 2.328(6), Ag2–P1 2.464(3), Ag2–P5 2.525(2), Ag2–P8 2.535(2), Ag2–N2 2.319(6), P1–P2 2.083(4), P3–P4 2.089(4), P5–P6 2.095(4), P7–P8 2.087(4), P3–Ag1–N1 109.3(2), P7–Ag1–N1 103.0(2), P6–Ag1–P7 109.68(8), P3–Ag1–P6 114.80(8), P1–Ag2–N2 112.4(2), P5–Ag2–N2 100.1(2), P5–Ag2–P8 108.59(8), P1–Ag2–P8 115.06(9).

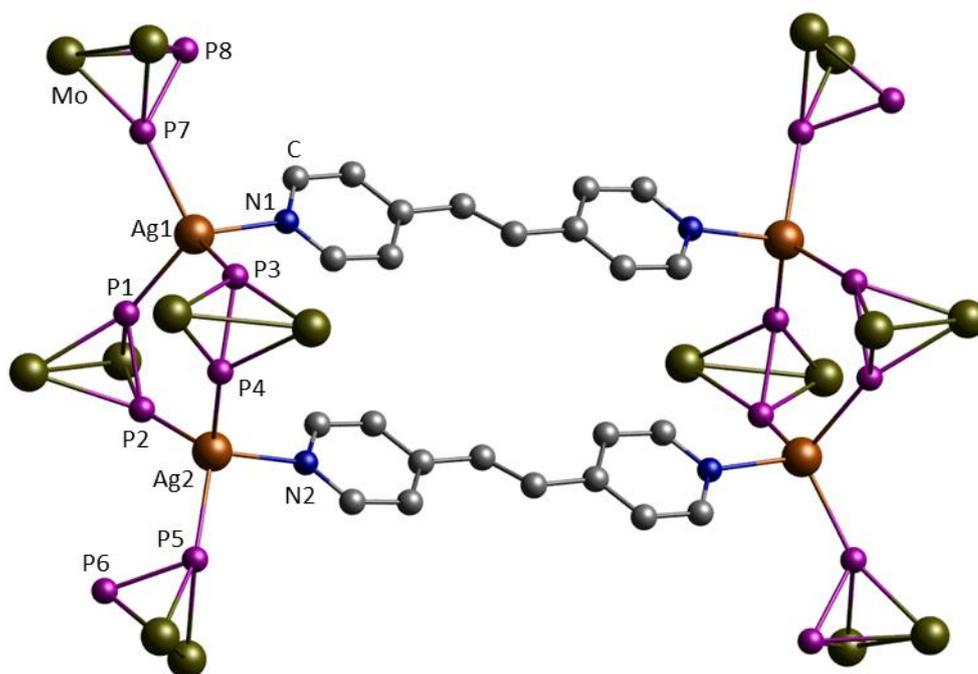


Abbildung 26: Struktur des Metallaparacyclophans **7b** im Festkörper (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Anionen, Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.500(3), Ag1–P3 2.567(2), Ag1–P7 2.490(3), Ag1–N1 2.304(7), Ag2–P2 2.556(3), Ag2–P4 2.480(2), Ag2–P5 2.522(3), Ag2–N2 2.317(7), P1–P2 2.102(4), P3–P4 2.087(3), P5–P6 2.093(4), P7–P8 2.090(4), P1–Ag1–P3 109.74(9), P1–Ag1–P7 112.53(9), P7–Ag1–N1 107.7(2), P3–Ag1–N1 100.7(2), P2–Ag2–P4 108.27(8), P2–Ag2–P5 119.82(9), P5–Ag2–N2 101.6(2), P4–Ag2–N2 111.5(2).

Verbindung **7b** stellt ein Strukturisomer zum Polymer **7a** dar: Die organischen Linkermoleküle sind hier, im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Verbindung **7a**, in einer *cis*-Anordnung relativ zur Ag-Ag-Achse und liegen zueinander coplanar. Diese Anordnung der Liganden resultiert in der Ausbildung eines diskreten Metallaparacyclophans. Die P–P- (2.087(3) Å bis 2.102(4) Å) sowie Ag–P-Bindungslängen (2.480(2) Å bis 2.566(2) Å) in Verbindung **7b** befinden sich in ähnlichen Bereichen wie in Polymer **7a**. Im Gegensatz zu **7a** ist in **7b** jedoch eine deutliche Abweichung des Ag₂P₄-Sechsrings von der Planarität festzustellen: Mit Faltungswinkeln von 21.34(5)° bzw. 23.70(7)° liegt in **7b** vielmehr eine verzerrte Wannenkongformation vor. Eine π - π -Wechselwirkung zwischen den heteroaromatischen Ringen, die man aufgrund der Anordnung der dpe-Liganden (**5**) vermuten würde, liegt mit einem Abstand der Ringcentroide von 5.372(1) Å nicht vor. Auch eine photochemisch induzierte 2+2-Cycloaddition, wie diese für Verbindungen, die parallel zueinander verlaufende dpe-Liganden (**5**) enthalten, bekannt ist,^[72] kommt beim Metallaparacyclophan **7b** bei dem großen Abstand der C=C-Bindungen zueinander (5.49(1) Å) vermutlich nicht in Frage. Eine Cycloaddition kann laut Literatur nämlich nur dann stattfinden, wenn die beiden Doppelbindungen exakt parallel angeordnet sind und die Entfernung der C=C-Bindungen weniger als 4.2 Å beträgt.^[38,72f] Verbindung **7b** stellt das erste Beispiel für ein

Ergebnisse und Diskussion

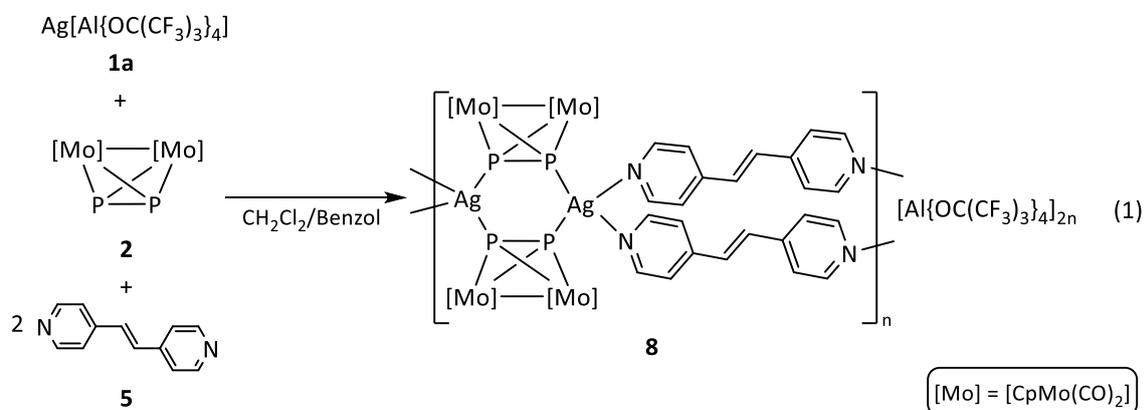
Metallaparacyclophan dar, das einzig aus Metall-Kationen, P_n -Ligandkomplexen und rein organischen Linkern aufgebaut ist. Im Gegensatz zu **7b** sind in der Literatur lediglich metallaparacyclophanartige Verbindungen bekannt, in denen die rechteckige Anordnung bereits durch einen bimetallichen molekularen Clip vorgegeben ist.^[73]

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur zeigt nur ein breites Singulett bei -87.5 ppm ($\omega_{1/2} = 330.6$ Hz), das im Vergleich zum unkoordinierten P_n -Ligandkomplex **2** zu hohem Feld verschoben ist (-43.2 ppm). Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum des linkerfreien Komplexes **3a** liegt in CD_2Cl_2 bei -96.1 ppm.^[70] In CD_3CN erhält man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein vergleichsweise scharfes Singulett bei -70.8 ppm ($\omega_{1/2} = 45.3$ Hz). Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7** in CD_2Cl_2 und CDCl_3 zeigen charakteristische Signale für die organischen Liganden, CO- und Cp-Reste sowie auch für das Aluminatanion. Im ESI-Massenspektrum von **7** in CH_2Cl_2 werden im kationischen Modus ein Basispeak für die monokationische Spezies $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$ sowie davon abgeleitete, kleinere Fragmente detektiert. Im anionischen Modus kann der Peak mit 100 % Intensität einem intakten $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden. Die Beobachtungen aus den NMR- und Massenspektren sprechen dafür, dass in Lösung eine teilweise Dissoziation der Verbindungen **7a** und **7b** auftritt. Es kann ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen mono- und dikationischen Spezies in Lösung angenommen werden.

Im IR-Spektrum von **7** (KBr-Verreibung) lassen sich folgende Banden dem organischen Linker dpe (**5**) zuweisen: 2856 bis 2964 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung], 1604 cm^{-1} [(C=C_{Alken})-Valenzschwingung] sowie 1506 und 1559 cm^{-1} [(C=C_{Aromat})- und (C=N)-Valenzschwingung].

Umsetzungen mit *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen und aromatischen Lösungsmitteln

Auf der Suche nach einer Möglichkeit, das Metallaparacyclophan **7b** gezielt herzustellen, wird die Reaktion in Anwesenheit von Benzol durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass eine π - π -Wechselwirkung zwischen den Pyridin-Ringen des Linkers **5** und dem aromatischen Lösungsmittel zu einer bevorzugten Ausbildung von **7b** führt. Dies ist nicht der Fall. Stattdessen kann das 2D-Polymer **8** erhalten werden (Gleichung 1), welches analog zu einer am eigenen Arbeitskreis dargestellten Verbindung **9** (Abbildung 20b, S. 27) aufgebaut ist.^[63b,74] Für weitere Details betreffend Verbindung **9** wird auf Abschnitt 3.1.1.3 verwiesen. Wird eine Lösung aus einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**3a**), zwei Äquivalenten **2** und zwei Äquivalenten dpe (**5**) in CH_2Cl_2 mit Benzol überschichtet, so bilden sich orange Kristalle von **8** (Gleichung 1).



Polymer **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit acht Formeleinheiten und sowohl Dichlormethan- als auch Benzolmolekülen in der Elementarzelle. Die Struktur im Festkörper weist eine zweidimensionale Verknüpfung von Ag_2P_4 -Sechsringen auf. Die Silberkationen sind jeweils verzerrt tetraedrisch von zwei P- sowie zwei N-Atomen umgeben (Abbildung 27). Die Berechnung der durchschnittlichen Bindungswinkel an den Silberionen resultiert in annähernd idealen Tetraederwinkeln (Ag1: 109.49°; Ag2: 109.70°; Ag3: 108.81°; Ag4: 109.29°). Es entsteht ein Netzwerk mit rautenförmigen Hohlräumen. Die Größe der Maschen umfasst 1.3 nm x 2.4 nm bzw. ein Volumen von 8264 Å³. Die Berechnung der Dimensionen der Hohlräume erfolgt, indem vom größten Abstand der Ag^+ -Ionen voneinander zweimal der Ionenradius von Ag^+ mit der Koordinationszahl 4 (1.14 Å)^[75] subtrahiert wird. Die Aluminatanionen liegen in der Ebene über- bzw. unterhalb der Maschen und ragen teilweise in diese hinein. Es treten schwache Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen der CF_3 -Gruppen der Anionen und Protonen der dpe-Linker (**5**) bzw. der Cp-Reste des Komplexes **2** auf. Die in der Kristallpackung enthaltenen Benzolmoleküle liegen in den Maschen.

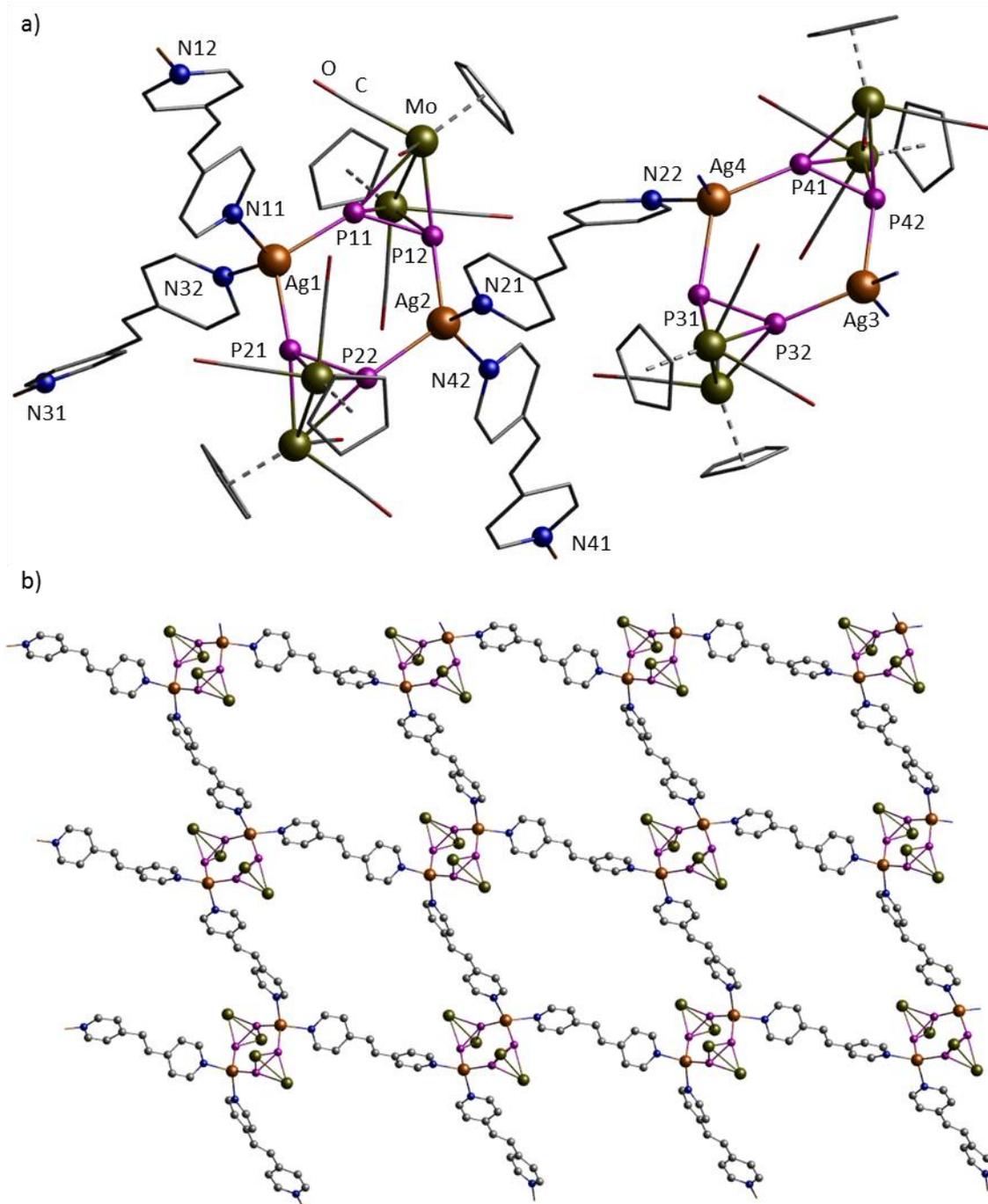


Abbildung 27: **a)** Struktur des kationischen Teils der asymmetrischen Einheit von **8** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). **b)** Kationisches 2D-Netzwerk von Verbindung **8** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P11 2.467(1), Ag1–P21 2.498(1), Ag2–P12 2.532(1), Ag2–P22 2.507(1), Ag3–P32 2.449(1), Ag3–P42 2.570(1), Ag4–P31 2.595(1), Ag4–P41 2.482(1), Ag1–N11 2.280(4), Ag1–N32 2.313(4), Ag2–N21 2.298(4), Ag2–N42 2.290(4), Ag3–N12 2.343(4), Ag3–N31 2.278(4), Ag4–N22 2.316(4), Ag4–N41 2.306(4), P11–P12 2.087(2), P21–P22 2.087(2), P31–P32 2.091(2), P41–P42 2.090(2), N11–Ag1–N32 114.0(2), N11–Ag1–P11 108.3(1), N32–Ag1–P21 102.6(1), N21–Ag2–N42 120.0(2), N21–Ag2–P12 105.4(1), N42–Ag2–P22 107.2(1), N12–Ag3–N31 121.1(2), N12–Ag3–P32 106.2(1), N31–Ag3–P42 95.6(1), N22–Ag4–N41 119.3(2), N22–Ag4–P31 96.4(1), N41–Ag4–P41 108.4(1).

Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich struktureller Parameter der hier gezeigten Verbindung **8** mit ihrem Kupferanalogon **9** ist Tabelle 3 (s. S. 69) zu entnehmen.

Polymer **8** löst sich nur mäßig in Dichlormethan und Acetonitril. Es ist hingegen komplett unlöslich in *n*-Alkanen und Toluol.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 wird ein Singulett bei -88.7 ppm detektiert. Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen alle zu erwartenden charakteristischen Signale für Cp- und CO-Reste sowie für dpe (**5**) und das Anion. Im ^1H - sowie auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich zudem jeweils ein Singulett bei 7.36 ppm bzw. 128.7 ppm dem in der Festkörperstruktur enthaltenen Benzol zuordnen. Das Lösungsmittel kann somit durch das Waschen und Trocknen der Kristalle nicht vollständig entfernt werden.

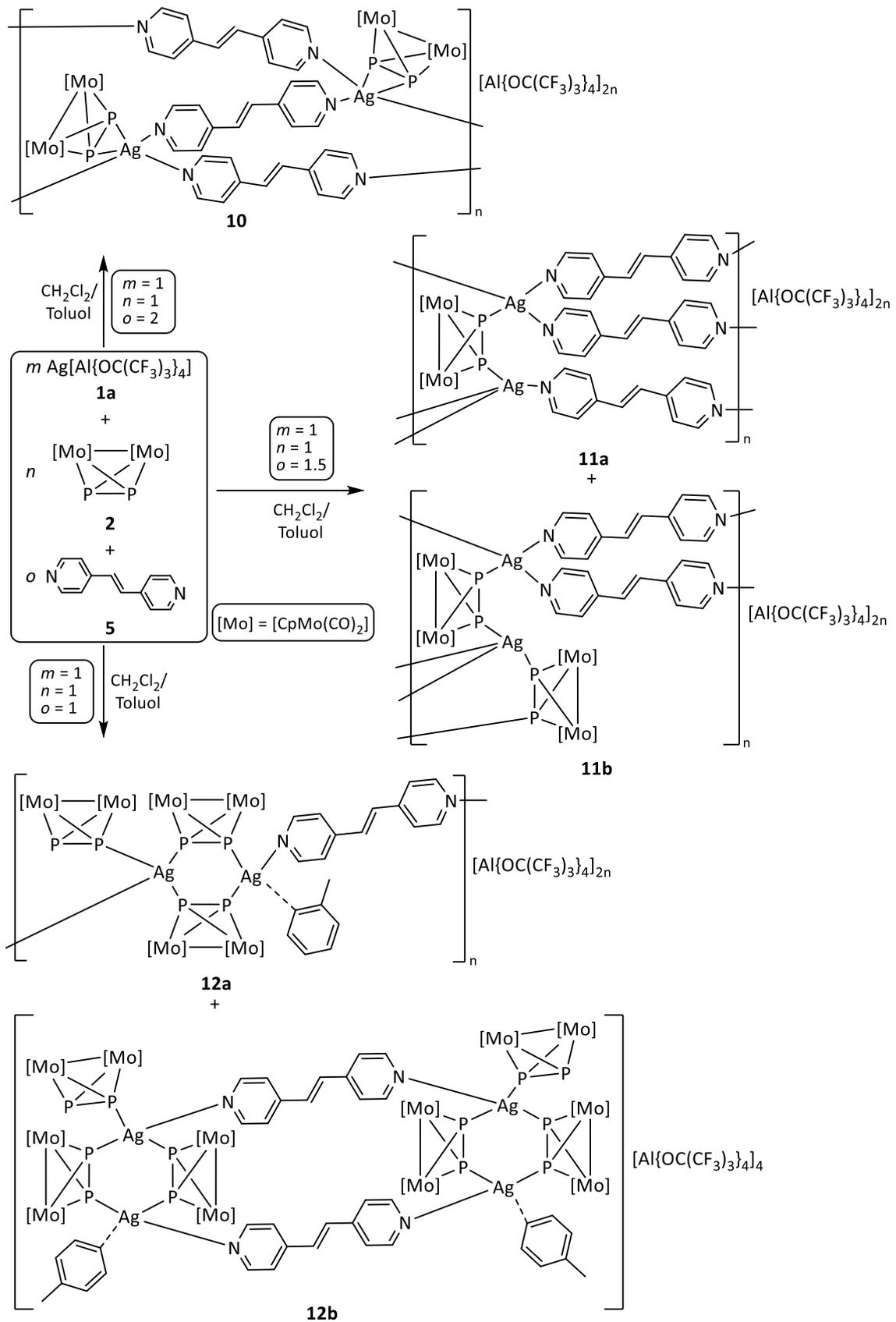
Das ESI-Massenspektrum ergibt im kationischen Modus ein kompliziertes Fragmentierungsmuster. Es können lediglich der Peak mit 100 % Intensität dem linkerfreien Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$ und das Fragment $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2(\mathbf{5})_2 - \text{H}]^+$, detektiert mit sehr geringer Intensität, zugeordnet werden.

Es wird mehrfach versucht, Verbindung **8** zu reproduzieren. Dies gelingt in einigen Fällen, jedoch sind die Ausbeuten extrem gering und es kommt in allen Fällen zur simultanen Bildung eines amorphen Feststoffes bzw. zur zusätzlichen Entstehung des 1D-Polymers **7a**. Die Ausbildung des Metallaparacyclophan **7b** kann hingegen der Erwartungen in keinem der Fälle beobachtet werden.

Auch durch die Verwendung des aromatischen Lösungsmittels Toluol kann der Erhalt der Verbindung **7b** nicht forciert werden, sondern stattdessen ein 1D-Polymer, ein neues Metallaparacyclophan sowie zwei zweidimensionale Netzwerke und sogar ein dreidimensionales Hybridpolymer dargestellt werden. Die jeweiligen Reaktionsverläufe sind Schema 5 zu entnehmen.

Wird eine Lösung aus $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**) zusammen mit zwei Äquivalenten **2** in CH_2Cl_2 gelöst, gerührt und sodann die filtrierte rote Lösung mit einer Toluollösung von ebenfalls zwei Äquivalenten dpe (**5**) überschichtet, so resultiert dies in der Bildung von Einkristallen der Verbindung **10** neben braunem amorphen Feststoff (Schema 5).

Ergebnisse und Diskussion



Scheme 5: Übersicht der Reaktionen von Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] (**1a**) mit [Cp₂Mo₂(CO)₄P₂] (**2**) und dpe (**5**) in CH₂Cl₂ in Kombination mit dem aromatischen Lösungsmittel Toluol sowie der erhaltenen Produkte **10**, **11a**, **11b**, sowie **12a** und **12b**.

Die Struktur im Kristall von **10** ist in Abbildung 28 wiedergegeben

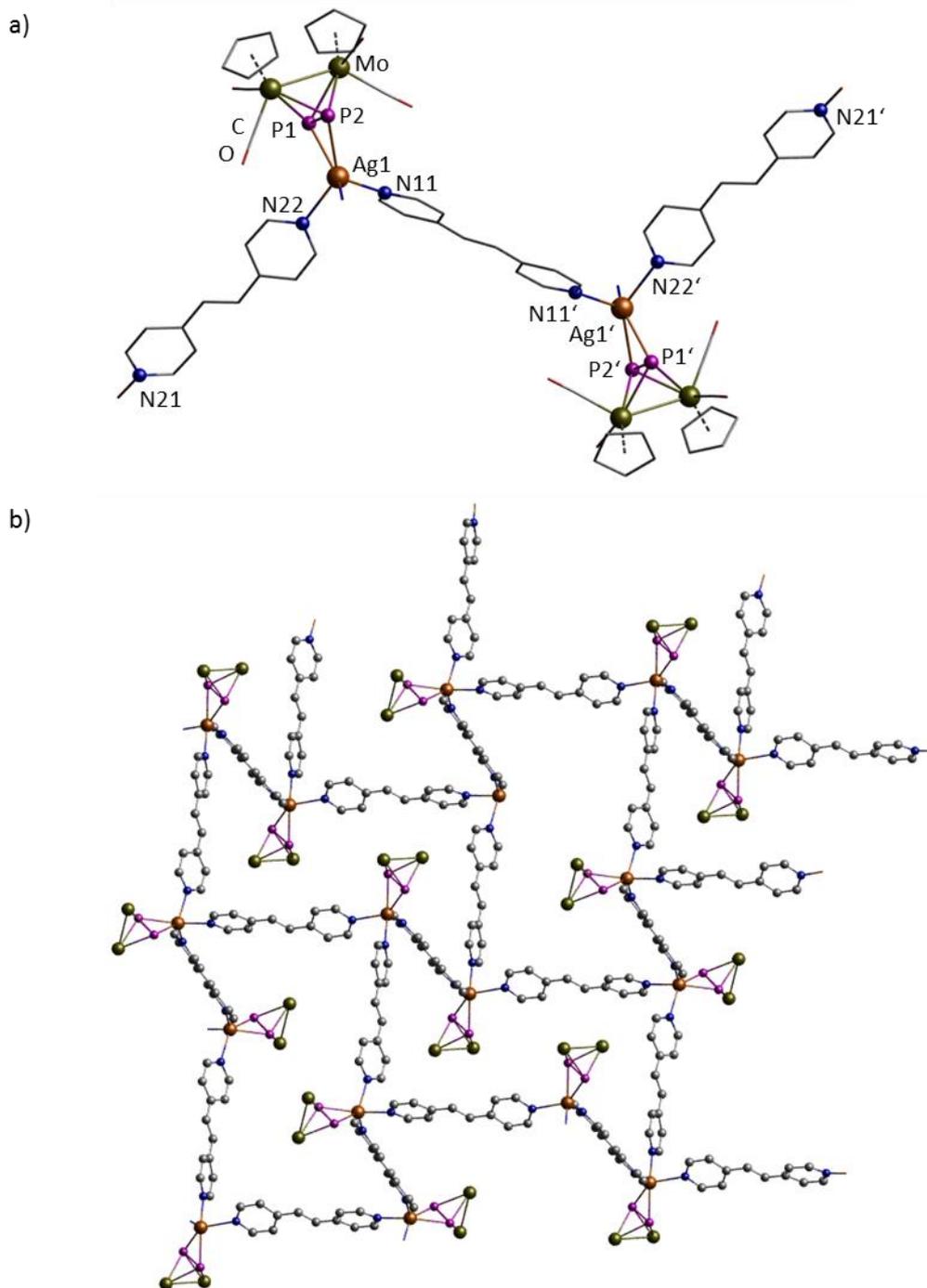


Abbildung 28: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **10** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Anionen sind nicht abgebildet). b) Kationisches 2D-Netzwerk von Verbindung **10** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.548(2), Ag1–P2 2.610(2), Ag1–N11 2.328(6), Ag1–N22 2.433(7), Ag1–N21 2.316(6), P1–P2 2.132(3), P1–Ag1–P2 48.81(6), P1–Ag1–N11 109.0(2), P1–Ag1–N22 102.0(2), P1–Ag1–N21 143.5(2), P2–Ag1–N11 125.5(2), P2–Ag1–N22 137.4(2), N11–Ag1–N22 90.3(2), N11–Ag1–N22 105.5(2), N21–Ag1–P2 100.4(2), N22–Ag1–N21 89.4(2).

Ergebnisse und Diskussion

Polymer **10** ist ein zweidimensional aufgebautes Netzwerk, in dem das bisher stets präsente Ag_2P_4 -Sechsring-Motiv fehlt. Ein Silberion wird verzerrt pseudotetraedrisch von einem P_n -Ligandkomplex **2** und insgesamt drei Linkermolekülen **5** umgeben. Pseudotetraedrisch daher, weil die Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) *side-on* koordinieren. Der durchschnittliche Bindungswinkel am Silberion beträgt 105.18° .

In der Aufgabenstellung wurde darauf eingegangen, dass beim Auflösen der Verbindung **3a** in CH_2Cl_2 Gleichgewichte zwischen verschiedenen monomeren und dimeren Einheiten vorliegen (Abbildung 23b, S. 29).^[63a] Eine Vorbildung der Verbindung **3a** sollte durch das Zusammengeben der Komponenten **1a** und **2** gewährleistet werden. Die Bildung von Verbindung **10** könnte dadurch zustande kommen, dass eine Einheit **2** durch einen dpe-Liganden (**5**) aus dem Monokation verdrängt wird und zusätzlich zwei weitere Linker **5** das Silberion koordinativ absättigen. Alternativ könnte angenommen werden, dass sogar noch kleinere Fragmente wie beispielsweise $[\text{Ag}(\mathbf{2})]^+$ in Lösung vorliegen.

Eine weitere beachtenswerte Besonderheit von **10** ist, dass hier das Phänomen einer *Polycatenation*, genauer gesagt *Interpenetration* auftritt.^[28,76] Abbildung 29 soll dies veranschaulichen.

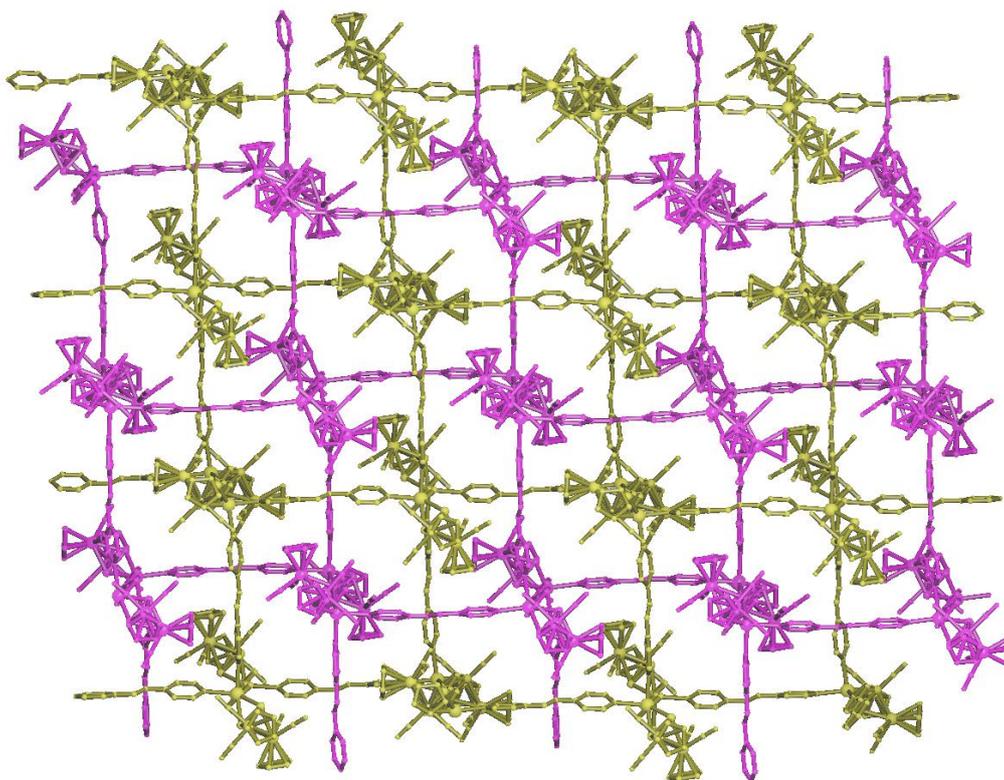


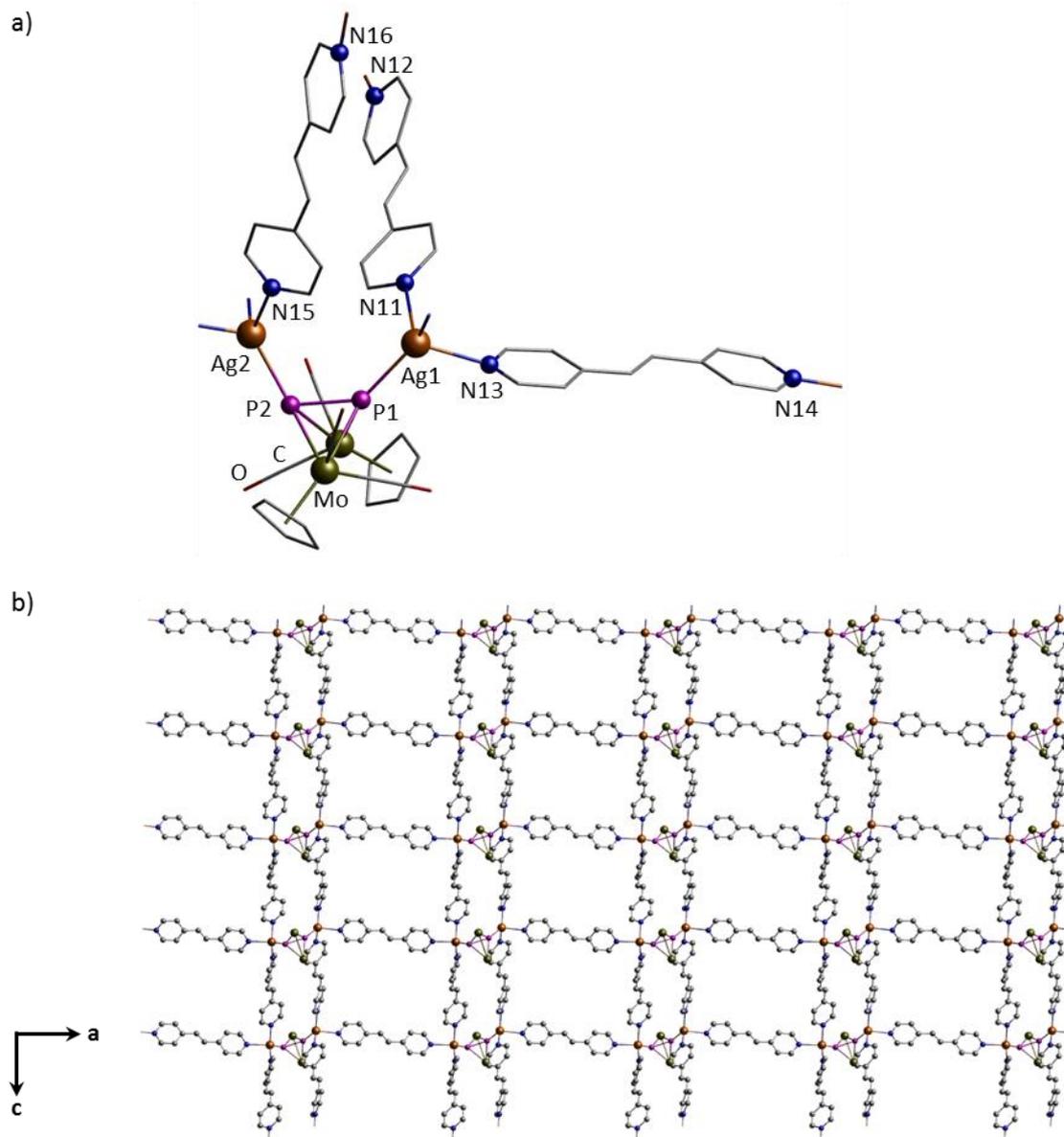
Abbildung 29: Zwei Schichten (Schicht 1: pink; Schicht 2: gelb) des kationischen 2D-Netzwerks von Verbindung **10**. [Diese Abbildung wurde von Dr. Eugenia V. Peresykina mit dem Programm Jana erzeugt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.]

Ergebnisse und Diskussion

Es ist deutlich zu erkennen, dass die zweidimensionalen polymeren Schichten ineinander verwoben sind. Die Kreuzungspunkte liegen jeweils auf Höhe der Ethen-Brücke im dpe-Molekül (**5**). Es gibt diverse Arten der Interpenetration, ausgiebig mit diesem Thema beschäftigt sich die Arbeitsgruppe um S. R. Batten in Australien. S. R. Batten versucht ein Klassifizierungsschema für interpenetrierende Koordinationsverbindungen zu schaffen.^[28a] Auf einer frei zugänglichen Internetseite^[77] stellt er eine sehr umfangreiche Liste aller ihm bekannten Beispiele zusammen. Interpenetration definiert die Ausweitung eines polymeren Netzwerks, so dass es dabei keine direkte Verbindung zwischen den einzelnen Schichten oder Strängen gibt, jedoch das dadurch entstehende Gesamtnetzwerk nicht ohne Brechen von Bindungen in den einzelnen Schichten, Strängen usw. wieder getrennt werden kann. Man könnte sich den Aufbau solcher Verbindungen metaphorisch wie einen gewebten Stoff oder auch als eine aus einzelnen Gliedern bestehende Kette vorstellen. Bei der Darstellung metall-organischer Gerüstverbindungen kommt es oft zur Ausbildung interpenetrierender Struktur motive.^[28a,77] Nach dem von S. R. Batten gegebenen Klassifizierungsschema, lässt sich die gezeigte Verbindung **10** als 2D → 2D parallel interpenetriert einordnen.^[28a,77] Da bisher keine polymeren metallorganisch-organischen Hybridverbindungen in der Literatur vorgestellt werden, handelt es sich bei Netzwerk **10** um das erste Hybridpolymer mit interpenetrierenden Schichten im Festkörper. Die Anionen von **10** sind auf zwei unterschiedliche Lagen im Kristall verteilt. Zum einen in den Hohlräumen, die durch zwei interpenetrierende Schichten ausgebildet werden. Zum anderen zwischen zwei benachbarten interpenetrierten Schichtpaaren. In beiden Fällen sind schwache Wechselwirkungen zwischen Fluoratomen und Protonen zu beobachten. Verbindung **10** löst sich nur wenig in CH₂Cl₂ und CH₃CN. Im ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ können dennoch alle zu erwartenden Signale, bis auf die quartären C-Atome des Liganden **5** und der Anionen in charakteristischen Bereichen gefunden werden. Das breite Singulett im ³¹P{¹H}-NMR bei -80.9 ppm ist im Vergleich zu den aus den gleichen Edukten aufgebauten Verbindungen **7a** und **7b** (-87.5 ppm) sowie **8** (-88.7 ppm) nach tiefem Feld verschoben. Im ESI-Massenspektrum entspricht der Peak mit 100 % Intensität, wie bereits bei allen vorher vorgestellten Verbindungen, dem Fragment [Ag{**2**}₂]⁺. Zudem können andere Fragmente identifiziert werden, die alle beteiligten Komponenten inklusive dem Aluminatanion enthalten sowie Bruchstücke ohne den P_n-Ligandkomplex **2**. Trotz intensiver Bemühungen können bei diversen Reproduktionsversuchen nur wenige Kristalle erhalten werden. Die Bestimmung der Zellparameter ergibt, dass es sich sowohl um Kristalle der Zielverbindung **10** als auch um jene des eindimensionalen Polymers **7a** handelt. Eine Veränderung der Stöchiometrie (äquimolare Mengen an **1a** und **2** sowie eineinhalb Äquivalente des Linkers **5**) führt neben der Bildung braunen, amorphen Feststoffs auch zu zwei neuen kristallinen Produkten: ein weiteres 2D-Netzwerk **11a** (Schema 5) sowie eine einzigartige

Ergebnisse und Diskussion

dreidimensionale Verbindung **11b** (Schema 5). Die Strukturen im Festkörper sind in Abbildung 30 bzw. Abbildung 31 gezeigt.



Ergebnisse und Diskussion

Das zweidimensionale Netzwerk von **11a** (Abbildung 30) kann metaphorisch wie folgt beschrieben werden: Es liegen unendlich viele gewellte Leitern nebeneinander, wobei die Sprossen und Holme von dpe-Liganden (**5**) gebildet werden. An den Verbindungsstellen von Sprosse und Holm sind die Silberionen positioniert. Jede Leiter ist zudem an jedem Knotenpunkt (Silberkation) noch über einen P_n -Ligandkomplex **2** mit der benachbarten Leiter verknüpft. Durch das Verknüpfungsmuster entstehen zwei unterschiedlich große Maschen. Die kleineren (aufgespannt durch je zwei Einheiten des Komplexes **2** und des Linkers **5**) haben einen Durchmesser von 1.4 nm und 1.6 nm, die größeren (ausgebildet durch jeweils vier dpe-Linker (**5**)) von ca. 2.0 nm. Die einzelnen Schichten sind gewellt, wobei die Aluminatanionen zwischen den Schichten liegen und teilweise in die größere der beiden Maschen hineinragen. Es sind abermals schwache Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen der Anionen und Wasserstoffatomen des P_n -Ligandkomplexes **2** und der Linker **5** zu beobachten.

Verbindung **11a** lässt sich sowohl von **8** als auch vom Polymer **10** ableiten. Im Vergleich zu **8** wird in **11a** eine verbrückende Mo_2P_2 -Einheit (**2**) durch zwei dpe-Linker (**5**) substituiert. Dies führt dazu, dass das M_2P_4 -Sechsringsmotiv nicht präsent ist und stattdessen eine $[Ag_2(\mathbf{2})]$ -Baueinheit zugrunde liegt. In Gegenüberstellung zu **10** ist für **11a** festzuhalten, dass die Koordinationsumgebung am Silberkation exakt identisch ist: Es erfolgt eine verzerrt tetraedrische Koordination durch je ein P- und drei N-Atome. In **10** jedoch werden $[Ag(\eta^1\text{-}\mathbf{2})]$ -Bausteine verlinkt, wohingegen in **11a** $[Ag_2(\eta^{1:1}\text{-}\mathbf{2})]$ -Einheiten verknüpft werden. Der grundlegende Unterschied zwischen Verbindung **10** und **11a** ist, dass in Ersterer die Komplexe **2** als *end-on*-koordinierende, in Zweiterer als verbrückende Einheiten fungieren.

Polymer **11b** (Abbildung 31) stellt das erste und einzige im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Beispiel dar, in dem eine dreidimensionale Verknüpfung auftritt. Die bekannten sechsgliedrigen Ringe liegen hier wieder zugrunde und es erfolgt eine zusätzliche Verbrückung zu einem weiteren Silberkation über einen Mo_2P_2 -Komplex (**2**). Diese Silberionen tragen jeweils drei Liganden **5**, womit die tetraedrische Koordinationssphäre komplettiert wird. Auch die Ag(I)-Kationen im Sechsring (Ag1) weisen eine Vierfachkoordination auf: Ein dpe-Linkermolekül (**5**), das an einem Ag2-Atom koordiniert, sättigt die Sphäre koordinativ ab. Demnach sind alle mit Ag1 bezeichneten Silberatome von drei P- und einem N-Atom, und die mit Ag2 titulierten genau umgekehrt von drei N- und einem P-Atom umgeben. Alle P_n -Ligandkomplexe **2** wirken in Verbindung **11b** verbrückend. Die Aluminatanionen befinden sich in den Hohlräumen in der Nähe der Linker **5**. Die Cp-Reste des Komplexes **2** sind zu den Anionen hin orientiert. Zwischen den Anionen und den Komplexen **2** und Linkern **5** sind zahlreiche Fluor-Wasserstoff-Wechselwirkungen zu beobachten.

Ergebnisse und Diskussion

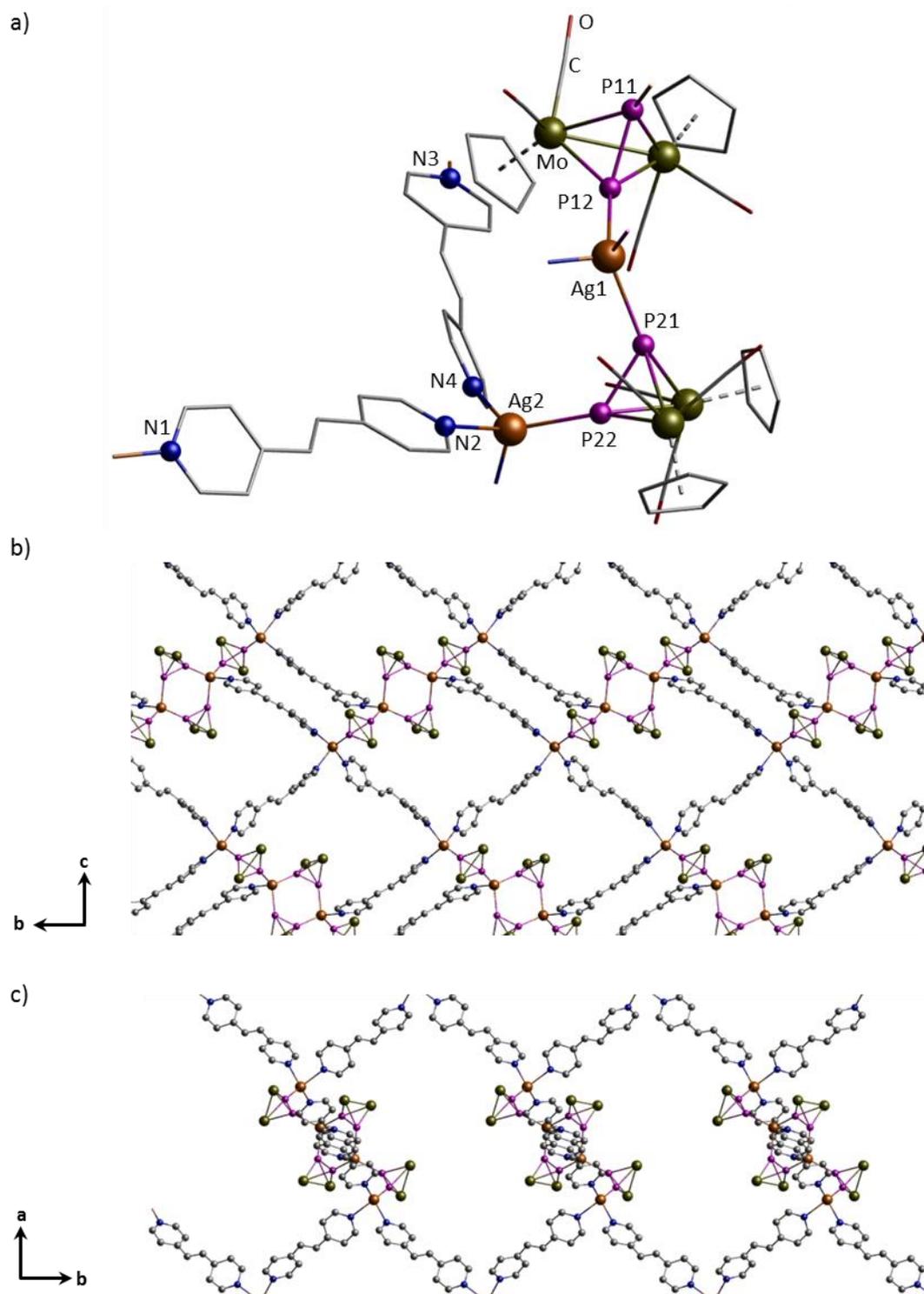


Abbildung 31: a) Struktur der asymmetrischen Einheit von **11b** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Anionen sind nicht abgebildet). b) Ausschnitt aus dem kationischen 3D-Netzwerk von Verbindung **11b**; Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse. c) Ausschnitt aus dem kationischen 3D-Netzwerk von Verbindung **11b**; Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse. (b) + c): aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). [Auf Angabe von Bindungslängen und -winkeln wird verzichtet, da die Strukturverfeinerung aufgrund aufwändig zu verfeinernder Fehlordnungen der Anionen und Solvensmoleküle noch nicht abgeschlossen ist.]

Ergebnisse und Diskussion

Da die Produkte **11a** und **11b** nicht beide getrennt voneinander erhalten werden können, wird eine weitergehende analytische Untersuchung der Mischung der Kristalle und des Pulvers vorgenommen. Das Gemisch löst sich extrem schlecht in allen gängigen Lösungsmitteln. Es wird eine NMR-Charakterisierung in CD₃CN durchgeführt. Es können im ¹H-NMR-Spektrum lediglich die charakteristischen Signale für den Liganden **5** detektiert werden. Im ¹⁹F{¹H}-Spektrum wird das übliche Signal für das Anion gefunden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum enthält, vermutlich aufgrund zu geringer Konzentration der Substanz in Lösung, kein Signal. Auch im ESI-Massenspektrum werden im kationischen Modus ausschließlich Peaks gefunden, die sich Fragmenten ohne den P_n-Ligandkomplex **2** zuweisen lassen. Der intensivste Peak gehört zum Linkerfragment [5]⁺.

Bei dem Versuch die Darstellung der Produkte **11a** und **11b** zu wiederholen, können neben viel amorphen Feststoff lediglich wenige Kristalle der Verbindung **11a** produziert werden. Auch Verbindung **11a** alleine ist praktisch in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die NMR-Spektren, aufgenommen von wenigen Kristallen von **11a** und dem amorphen Feststoff, zeigen ein ähnliches Bild wie bereits für die Mischung beobachtet: Im ¹H-NMR-Spektrum können zusätzlich sehr schwache Signale für die Cp-Reste am Mo₂P₂ (**2**) erhalten werden. Erstaunlicherweise liegt die chemische Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR in CD₃CN mit einem scharfen Singulett bei -41.5 ppm eher im Bereich des freien Komplexes **2** (-41.2 ppm). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden bei einer beachtlichen Anzahl an Scans lediglich die Signale für die Kohlenstoffatome des Liganden **5** und die des Aluminatanions, nicht aber die der Cp-Reste von **2** beobachtet. Im Massenspektrum ist der intensivste Peak demselben Fragment wie für die Mischung **11a** + **11b** beobachtet zuzuordnen. Im kationischen Modus können keine Molybdän-haltigen Fragmente detektiert werden. Auch das IR-Spektrum des Pulvers aus der erneuten Darstellung von **11a** zeigt charakteristische Schwingungen für den Liganden **5** und das [Al(pftb)₄]⁻-Anion, die CO-Banden des P_n-Ligandkomplexes **2** können nicht detektiert werden. Alle Beobachtungen geben deutliche Hinweise darauf, dass es sich bei der beachtlichen Menge des amorphen Feststoffs, dessen Bildung sich nicht verhindern lässt, nicht wie angenommen ebenfalls um Verbindung **11a** in Pulverform handelt, sondern um Mo₂P₂-freie Polymere, aufgebaut aus Silberkationen und den organischen Liganden **5**.

Bei einer abgeänderten Reaktionsführung (Schema 5) kann Verbindung **12a** isoliert werden. Zu einer Dichlormethan-Stammlösung aus äquimolaren Mengen Ag[Al{OC(CF₃)₃]₄] (**1a**), Mo₂P₂ (**2**) und dpe (**5**) wird Toluol zugesetzt und zusätzlich mit reinem Toluol überschichtet. So kann das eindimensionale Polymer **12a** erhalten werden. Die Ausbildung einer beachtlichen Menge an linkerfreier Verbindung **3a** kann nicht verhindert werden. Die Struktur von **12a** im Festkörper ist in Abbildung 32 gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

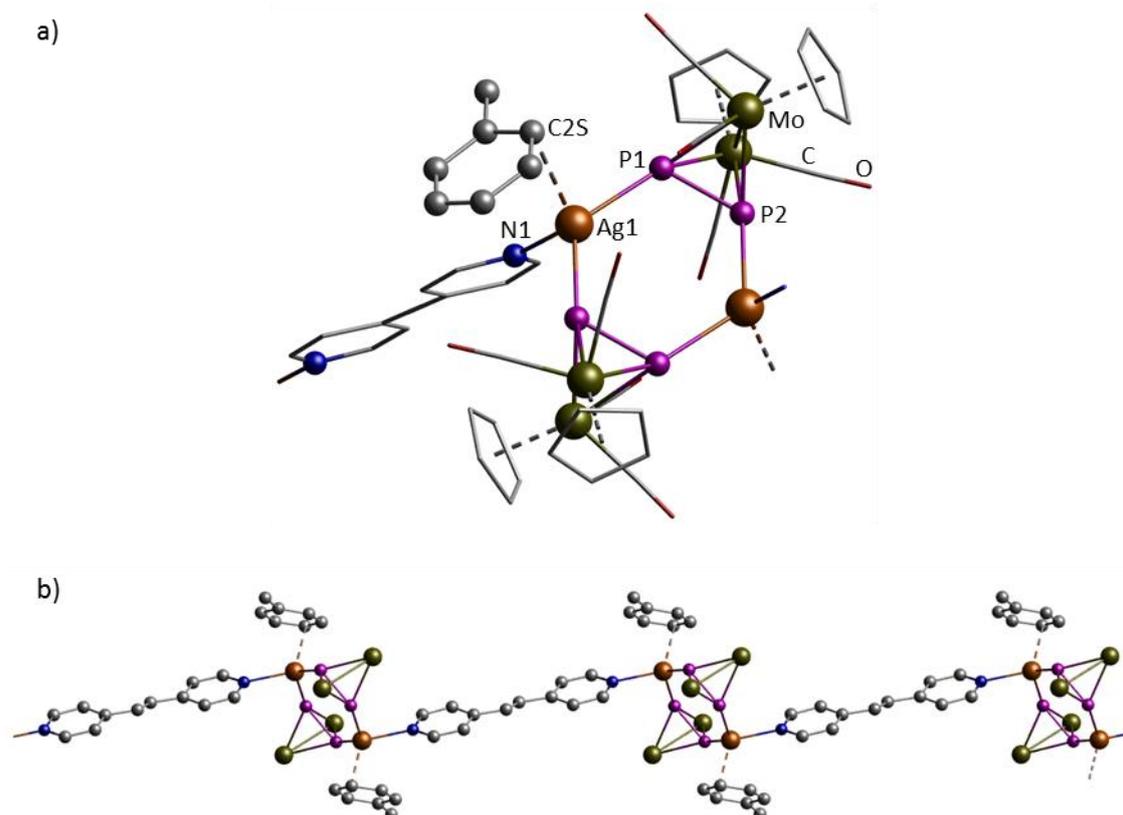


Abbildung 32: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **12a** im Festkörper (Cp-, CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **12a** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.4644(7), Ag1–P2 2.4871(7), Ag1–N1 2.322(3), Ag1–C2S 2.722(3), P1–P2 2.097(1), P1–Ag1–P2 126.03(3), P1–Ag1–C2S 93.43(7), C2S–Ag1–N1 116.5(1), N1–Ag1–P2 98.32(7).

Verbindung **12a** kann wiederum als eindimensional aufgebautes Polymer beschrieben werden und es erinnert an die auf S. 29 f. vorgestellte Verbindung **7a**. Bei genauerer Betrachtung weist **12a** im Vergleich zu **7a** jedoch deutliche Unterschiede auf: Zugrunde liegt ebenfalls das Ag_2P_4 -Sechsringsmotiv und die Verknüpfung dieser erfolgt desgleichen über die Liganden **5**, allerdings mit dem Unterschied, dass die einzelnen Sechsringe allesamt gleich orientiert sind und exakt parallel liegen. Diese hier fehlende Neigung der Sechsringe relativ zueinander führt zu einem treppenförmigen Verlauf der Polymerstränge. Die Silberkationen sind um $7.00(2)^\circ$ aus der Ebene der vier P-Atome abgewinkelt. Die koordinative Absättigung des Silberions geschieht nicht, wie üblich, mittels einer *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Einheit (**2**), sondern durch ein Toluolmolekül. Der Abstand des Metallkations zum *ortho*-Kohlenstoff C2S ist deutlich geringer (2.722(3) Å) als zu allen anderen C-Atomen im Toluol ($d(\text{Ag1}, \text{C1S}/\text{C3S}-\text{C6S})$: 2.947 Å – 3.725 Å; $d(\text{Ag1}, \text{Ringcentroid ctr})$: 2.970 Å). Das Toluolmolekül ist in diesem Falle η^1 -gebunden, was neben der η^2 -Koordination die häufigste Art einer Koordination des Toluolliganden an Silberkationen ist.^[78] In den Literaturbeispielen ist der Abstand des Silberkations zum

Ergebnisse und Diskussion

η^1 -koordinierendem Toluol zwischen 2.396(3) Å und 2.53(2) Å.^[78b,78c] Der in **12a** gefundene Bindungsabstand (2.722(3) Å) liegt somit deutlich über diesen Werten und knapp unter der Summe des van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff (1.7 Å)^[75] und des Ionenradius für tetraedrisch koordinierte Ag(I)-Ionen (1.14 Å)^[75]. Die polymeren Stränge von **12a** verlaufen in Richtung der kristallografischen c-Achse. Durch die dazwischen liegenden Aluminatanionen sind die Stränge voneinander separiert. Es ist einzig eine schwache Wechselwirkung ($d(\text{C}\cdots\text{H}) = 2.618 \text{ Å}$) des *meta*-Kohlenstoffatoms im Toluolliganden mit einem Proton am Cp-Rest von Mo_2P_2 (**2**) des benachbarten Strangs zu beobachten.

Das Polymer **12a** löst sich gut in Dichlormethan und Acetonitril. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum alle zu erwartenden Signale. Das Integral für den Cp-Rest ist im Vergleich zum Integral des Liganden dpe (**5**) sehr groß. So käme man auf insgesamt zehn Moleküle des P_n -Ligandkomplexes **2** pro Molekül dpe (**5**) in der NMR-Probe. In **12a** ist das Verhältnis der an der Verbindung beteiligten Komponenten **1a** : **2** : **5** = 2 : 2 : 1, in der linkerfreien Verbindung **3a** hingegen **1a** : **2** = 2 : 4. Somit ist ungefähr die doppelte Menge an **3a** entstanden als an Polymer **12a**. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die C-Atome des Linkers **5** wegen zu geringer Mengen in Lösung nicht mehr detektiert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -93.6 ppm. Im Vergleich zu allen anderen Verbindungen mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**), Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) ist eine deutliche Hochfeldverschiebung zu beobachten. Die Vergleichswerte liegen zwischen -80.9 und -88.7 ppm.

Beim Versuch, Verbindung **12a** gezielt darzustellen, wird wie folgt vorgegangen: Zwei Äquivalente $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**) werden zusammen mit drei Äquivalenten Mo_2P_2 (**2**) und einem Äquivalent dpe (**5**) in CH_2Cl_2 gelöst und 1 mL Toluol hinzugefügt. Nach Rühren und Abfiltrieren wird mit etwa der gleichen Menge Toluol überschichtet. Nach zehn Tagen werden die Zellparameter der gebildeten Kristalle überprüft. Es stellt sich heraus, dass es sich wie gewünscht um das 1D-Polymer **12a** handelt. Nach weiteren sechs Tagen erfolgt eine erneute Überprüfung der Zellparameter. Bereits unter dem Mikroskop ist ersichtlich, dass es sich um mindestens zwei verschiedene Kristallsorten handelt: Zum einen kann eindeutig die polymere Verbindung **7a** identifiziert werden, zum anderen können bei der zweiten Sorte von Kristallen bis dato unbekannte Zellparameter gefunden werden. Die röntgenografische Untersuchung der Kristalle mit den unbekanntenen Zellkonstanten klärt auf, dass Produkt **12b** die in Abbildung 33 gezeigte Struktur im Festkörper aufweist. Zu diesem späteren Zeitpunkt kann das Vorliegen von Kristallen der Verbindung **12a** nicht mehr nachgewiesen werden.

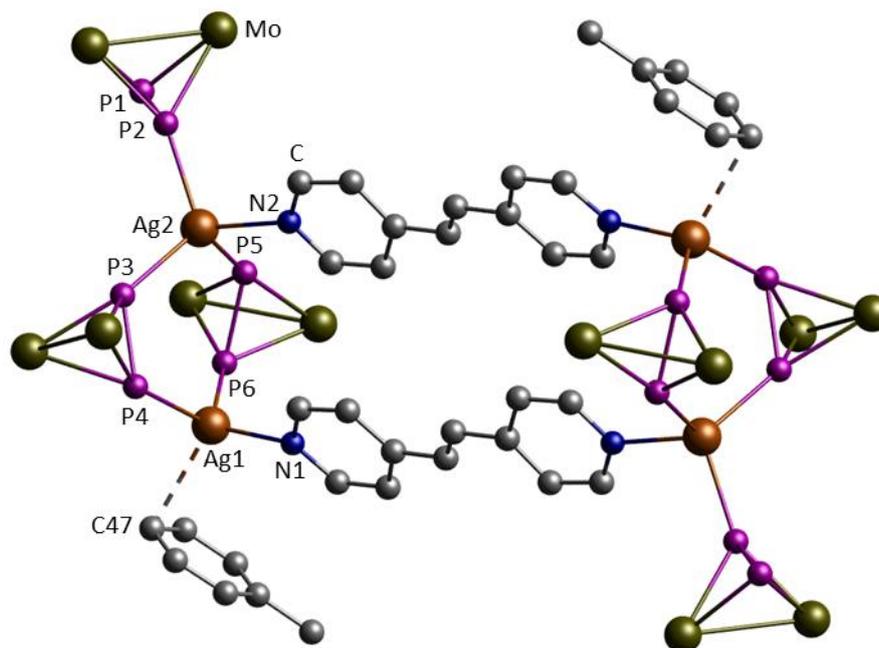
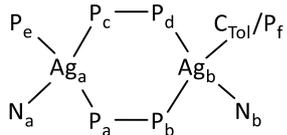


Abbildung 33: Struktur des Metallaparacyclophans **12b** im Festkörper (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, Anionen und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P4 2.581(2), Ag1–P6 2.466(2) Ag1–N1 2.267(7), Ag1–C47 2.70(1), Ag2–P3 2.489(2), Ag2–P5 2.561(2), Ag2–P2 2.486(2), Ag2–N2 2.304(7), P1–P2 2.088(3), P3–P4 2.100(3), P5–P6 2.099(3), P4–Ag1–P6 115.79(7), P6–Ag1–N1 117.7(2), N1–Ag1–C47 109.3(4), C47–Ag1–P4 94.6(4), P3–Ag2–P5 111.15(8), P3–Ag2–P2 114.19(7), P2–Ag2–N2 105.2(2), N2–Ag2–P5 95.6(2).

Bei **12b** handelt es sich um ein Metallaparacyclophan, dessen Aufbau sehr an Verbindung **7b** erinnert. Ein Unterschied zeigt sich in der Koordination der Silberkationen: Ag1 in **12b** wird durch ein Toluolmolekül koordinativ abgesättigt und nicht wie in **7b** durch eine *end-on*-koordinierende Einheit **2**. Der Toluolligand ist mit dem *para*-Kohlenstoffatom η^1 -gebunden. Der Bindungsabstand ist mit 2.70(1) Å etwas kürzer als im Polymer **12b**, in dem Toluol ebenfalls η^1 -koordiniert ist, allerdings mit dem *ortho*-C-Atom. Die Abstände vom Silberkation zu den anderen C-Atomen im Toluolmolekül liegen zwischen 2.90 Å und 4.01 Å, und somit über der Summe der van-der-Waals- bzw. Ionenradien (vgl. S. 52). Bezüglich der Bindungslängen und -winkel sind die Verbindungen **12b** und **7b** sehr ähnlich, wobei die Bindungswinkel am unterschiedlich koordinierten Silberkation (Ag_b) stärker voneinander abweichen als jene am Ag_a , das in beiden Verbindungen von drei P- und einem N-Atom umgeben ist (Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich struktureller Parameter der Metallaparacyclophane **7b** und **12b**.

	7b	12b
		
$d(\text{Ag}_a, \text{P}_a) / \text{\AA}$	2.567(2)	2.561(2)
$d(\text{Ag}_a, \text{P}_c) / \text{\AA}$	2.500(3)	2.489(2)
$d(\text{Ag}_a, \text{N}_a) / \text{\AA}$	2.304(7)	2.304(7)
$d(\text{Ag}_a, \text{P}_e) / \text{\AA}$	2.490(3)	2.486(2)
$d(\text{Ag}_b, \text{P}_b) / \text{\AA}$	2.480(2)	2.466(2)
$d(\text{Ag}_b, \text{P}_d) / \text{\AA}$	2.556(3)	2.581(2)
$d(\text{Ag}_b, \text{N}_b) / \text{\AA}$	2.317(7)	2.267(2)
$d(\text{Ag}_b, \text{P}_f/\text{C}_{\text{Tol}}) / \text{\AA}$	2.522(3)	2.70(1)
$d(\text{P}_a, \text{P}_b) / \text{\AA}$	2.087(3)	2.099(3)
$d(\text{P}_c, \text{P}_d) / \text{\AA}$	2.102(4)	2.100(3)
$\sphericalangle (\text{P}_a, \text{Ag}_a, \text{P}_c) / ^\circ$	109.74(9)	111.15(8)
$\sphericalangle (\text{P}_a, \text{Ag}_a, \text{N}_a) / ^\circ$	100.7(2)	95.6(2)
$\sphericalangle (\text{N}_a, \text{Ag}_a, \text{P}_e) / ^\circ$	107.7(2)	105.2(2)
$\sphericalangle (\text{P}_c, \text{Ag}_a, \text{P}_e) / ^\circ$	112.53(9)	114.19(7)
$\sphericalangle (\text{N}_a, \text{Ag}_a, \text{P}_c) / ^\circ$	111.1(2)	116.1(2)
$\sphericalangle (\text{P}_a, \text{Ag}_a, \text{P}_e) / ^\circ$	114.45(8)	113.21(7)
$\sphericalangle (\text{P}_b, \text{Ag}_b, \text{P}_d) / ^\circ$	108.27(8)	115.79(7)
$\sphericalangle (\text{P}_b, \text{Ag}_b, \text{N}_b) / ^\circ$	111.5(2)	117.7(2)
$\sphericalangle (\text{N}_b, \text{Ag}_b, \text{P}_f/\text{C}_{\text{Tol}}) / ^\circ$	101.6(2)	109.3(4)
$\sphericalangle (\text{P}_d, \text{Ag}_b, \text{P}_f/\text{C}_{\text{Tol}}) / ^\circ$	119.82(9)	94.6(4)
$\sphericalangle (\text{N}_b, \text{Ag}_b, \text{P}_d) / ^\circ$	100.8(2)	101.5(2)
$\sphericalangle (\text{P}_b, \text{Ag}_b, \text{P}_f/\text{C}_{\text{Tol}}) / ^\circ$	113.74(8)	114.9(3)
$\text{Ag}_2\text{P}_4\text{-Faltungswinkel} / ^\circ$		
$\text{P}_a\text{P}_b\text{P}_c\text{P}_d$ und $\text{P}_a\text{Ag}_a\text{P}_c$	21.27(5)	25.51(8)
$\text{P}_a\text{P}_b\text{P}_c\text{P}_d$ und $\text{P}_b\text{Ag}_b\text{P}_d$	23.81(7)	31.32(7)

Die durchschnittlichen Bindungswinkel an den Silberkationen liegen alle sehr nahe am idealen Tetraederwinkel (**7b**: 109.37° und 109.29°; **12b**: 109.24° und 108.97°). In beiden Paracyclophanen weisen die sechsgliedrigen Baueinheiten verzerrte Wannenkonformation auf, wobei die Ag_2P_4 -Faltungswinkel in **12b** untereinander deutlicher schwanken, was ebenfalls mit der unterschiedlichen Koordination der Silberionen zu erklären ist (vgl. Tabelle 2). Ferner können Packungseffekte sowie die Lage der Anionen eine Rolle spielen. Die Anionen liegen in der Nähe der dpe-Liganden (**5**) und es treten Fluor-Wasserstoffwechselwirkungen auf. Des Weiteren bilden die Aluminatanionen noch schwache Kontakte zu den Cp-Resten der Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) zweier benachbarter tetrakationischer Paracyclophaneinheiten von **12b** aus.

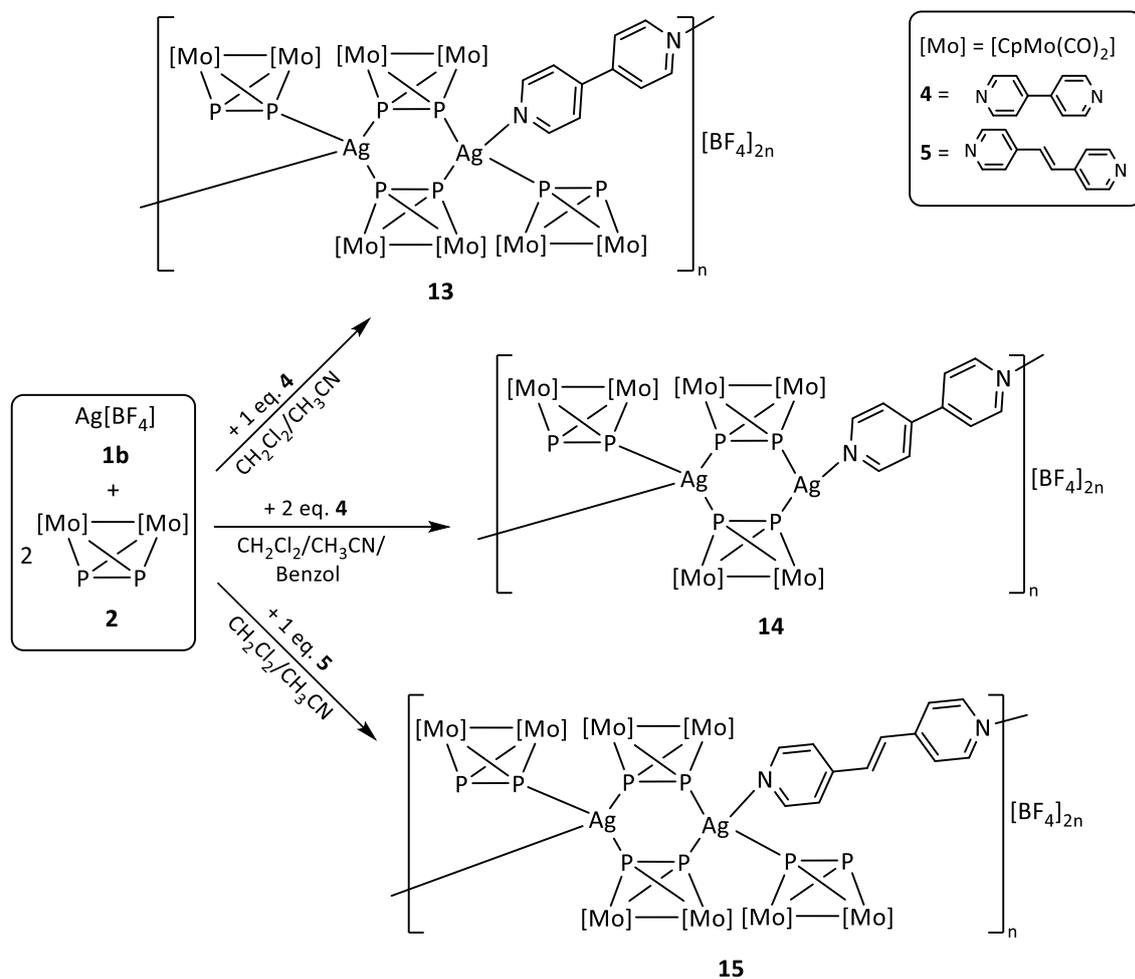
Ergebnisse und Diskussion

Diskrete Metallaparacyclophane bilden sich sowohl bei Umsetzung in Dichlormethanlösung als auch bei gleichzeitiger Zugabe des aromatischen Lösungsmittels Toluol neben eindimensionalen Polymeren (Verbindungen **7a** und **7b** wie auch **12a** und **12b**). In den Paracyclophanen **7b** und **12b** sind die organischen Liganden **5** jeweils in *cis*-Anordnung relativ zur Ag, Ag-Achse, in den 1D-Polymeren **7a** sowie **12a** hingegen in *trans*-Stellung angeordnet. Die alleinige Darstellung diskreter Verbindungen wie **7b** und **12b** durch Zugabe aromatischer Lösungsmittel, die π - π -Wechselwirkungen zu den Pyridin-Ringen der organischen Linker ausbilden, kann nicht erreicht werden. Es wird angenommen, dass die Polymere **7a** und **12a** mit den Paracyclophanen **7b** und **12b** im Gleichgewicht stehen. Die diskreten Verbindungen **7b** und **12b** sind vermutlich metastabil. Die Reaktionsverläufe der Bildung von **7a** und **7b** bzw. **12a** und **12b** bedürfen zukünftig einer eingehenderen Untersuchung.

Generell werden alle im vorangegangenen Abschnitt erhaltenen Verbindungen in geringen Ausbeuten neben anderen kristallinen und/oder amorphen Produkten und zum Teil nicht selektiv erhalten. Ob es zur Ausbildung ein- oder zweidimensionaler Produkte kommt, scheint - beruhend auf den Beobachtungen aus allen durchgeführten Experimenten - eine Kombination aus den Faktoren "Stöchiometrie der eingesetzten Edukte" und "Konzentration des organischen Lösungsmittels an der Grenzfläche zu Dichlormethan" zu sein. Was die unterschiedliche Ausbildung der zwei- und dreidimensionalen Produkte **10**, **11a** und **11b** bedingt, ist ungeklärt. Eine eindeutige Aussage darüber, welche Faktoren letztendlich das Produktbildungsverhalten steuern, kann abschließend noch nicht getroffen werden.

3.1.1.2 Umsetzungen mit dem P_n -Ligandkomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ und $Ag[BF_4]$

Neben dem Ag(I)-Salz des schwach koordinierenden Anions $[Al(pftb)_4]^-$ (**1a**) wird auch $Ag[BF_4]$ (**1b**) als Silber(I)-Quelle in Kombination mit dem P_n -Ligandkomplex **2** und diversen organischen Linkern verwendet (Schema 6). Beim $[BF_4]^-$ -Anion handelt es sich um ein wenig koordinierendes Anion, das im Vergleich zum perfluorierten Aluminatanion, welches bei den in Kapitel 3.1.1.1 beschriebenen Umsetzungen verwendet wurde, deutlich kleiner ist. Ziel war es, herauszufinden, ob der Größenunterschied der verwendeten schwach bzw. wenig koordinierenden Anionen einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Produktbildung hat.



Schema 6: Übersicht der Reaktionen von $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und bipy (**4**) bzw. dpe (**5**) sowie der erhaltenen Produkte **13**, **14** und **15**.

Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin

In einer Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril werden $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) sowie **2** und **4** gelöst und die filtrierte Lösung bei -28°C gelagert. So werden Kristalle von Verbindung **13** in Form oranger Plättchen in moderaten Ausbeuten (55 %) erhalten. Im Gegensatz zur diskreten Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4(\text{bipy})_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**6**; Schema 4, S. 33), die bei der Umsetzung von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ (**1a**) mit Mo_2P_2 (**2**) und bipy (**4**) gebildet wird, entsteht bei der analogen Reaktion mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) ein eindimensionales Zickzack-Polymer **13** (Schema 6). Die polymere Struktur von **13** im Festkörper ist in Abbildung 34 dargestellt.

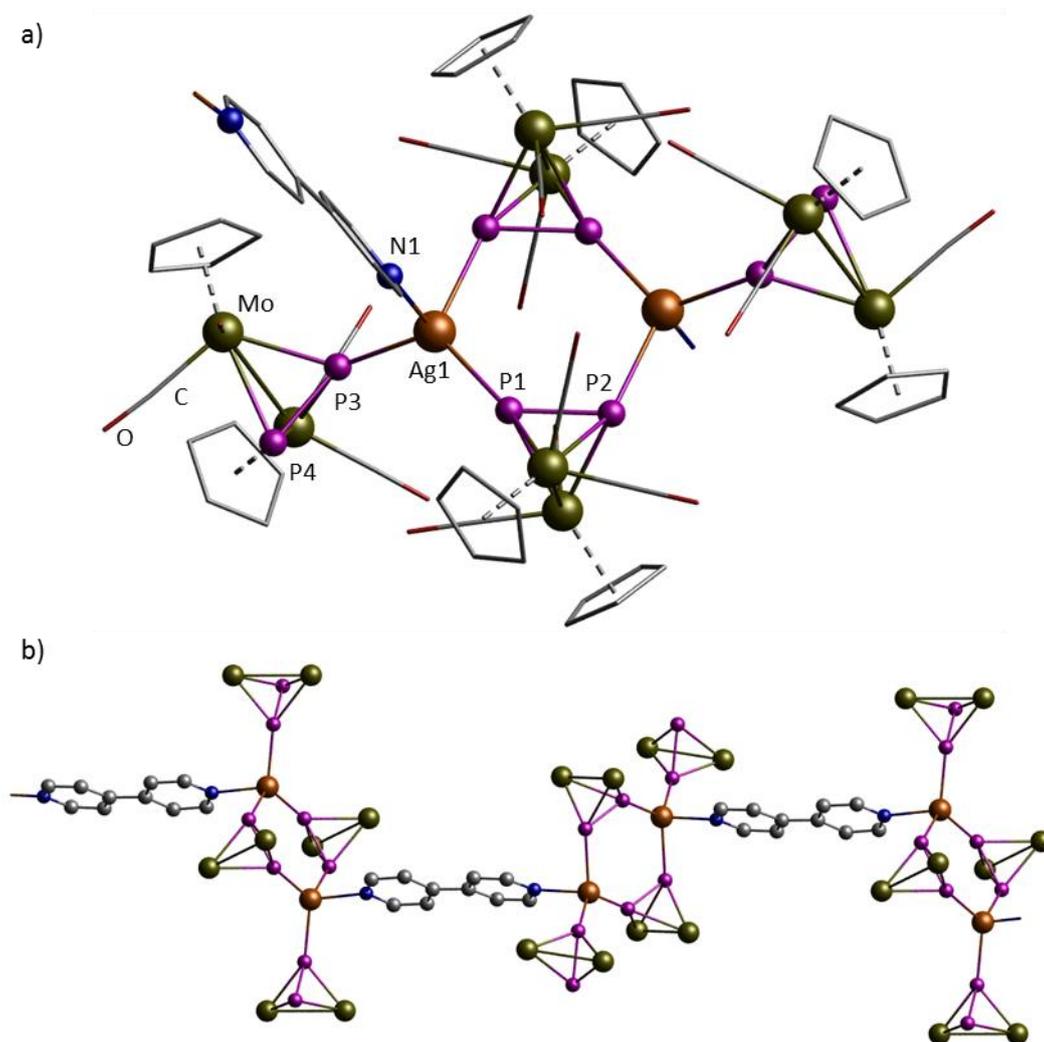


Abbildung 34: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **13** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bipy (**4**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); Anionen und H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **13** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, Anionen und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.471(2), Ag1–P2 2.514(2), Ag1–P3 2.445(3), Ag1–N1 2.342(6), P1–P2 2.087(3), P3–P4 2.085(3), P1–Ag1–P2 116.71(7), P2–Ag1–N1 90.8(2), P3–Ag1–N1 103.5(2), P1–Ag1–P3 121.81(8).

Ergebnisse und Diskussion

Die zentrale Baueinheit des polymeren Strangs ist auch im Falle von **13** der Ag_2P_4 -Sechsring. Wiederum koordiniert an jedes Ag-Kation ein P_n -Ligandkomplex **2** *end-on*. Zudem erfolgt die Verknüpfung zum nächsten sechsgliedrigen Baustein mittels eines bipy-Brückenliganden (**4**). Die einzelnen Ag_2P_4 -Sechsringe (Faltungswinkel: $7.79(1)^\circ$) sind dabei gegeneinander geneigt, wodurch der zickzackartige Aufbau zustande kommt. Vermutlich kann es im Falle von **13** im Gegensatz zu **6** aufgrund der im Vergleich zu den $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Ionen ($V = 758 \text{ \AA}^3$)^[79] deutlich kleineren Tetrafluoroboratanionen ($V = 73 \text{ \AA}^3$)^[80] zu einer Polymerisation mit dem Linker bipy (**4**) kommen. Die Bindungslängen in **13** liegen in ähnlichen Bereichen wie im Polymer **7a**. Bei näherer Betrachtung der Koordinationssphäre des Silberkations können Unterschiede im Vergleich der analog aufgebauten Polymere bezüglich der einzelnen P–Ag–P- bzw. P–Ag–N-Bindungswinkel konstatiert werden: In **7a** liegen diese zwischen $99.8(2)^\circ$ und $117.99(8)^\circ$ (Durchschnittswinkel: 109.1°) bzw. $97.0(2)^\circ$ und $120.26(8)^\circ$ (Durchschnittswinkel: 108.9°). Im Polymer **13** sind die Bindungswinkel bis zu $121.81(8)^\circ$ aufgeweitet und der kleinste Winkel ist mit $90.8(2)^\circ$ sogar annähernd rechtwinklig. Der Durchschnittswinkel beträgt 108.2° . Das Boratom des Anions liegt fast exakt in der Ebene des bipy-Liganden (**4**). Es treten schwache Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen des Anions und Wasserstoffatomen am Pyridin-Ring bzw. der Cp-Reste am Mo_2P_2 (**2**) des nächsten kationischen Polymerstrangs auf. Kristalle der Verbindung **13** lösen sich unter teilweiser Depolymerisation ausreichend gut in Acetonitril um eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung vornehmen zu können. Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden charakteristische Signale für Mo_2P_2 (**2**) und den organischen Linker **4** detektiert. Zu beachten gilt, dass im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich zwei Singulett für die isotopomeren Anionen $^{10}\text{BF}_4^-$ und $^{11}\text{BF}_4^-$ zu beobachten sind. Die natürliche Häufigkeit von ^{10}B zu ^{11}B entspricht einem Verhältnis von 20 % zu 80 %. Mit einem Kernspin von 3 des ^{10}B -Kerns wäre ein Septett im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erwarten. Auch für das Isotop ^{11}B (Kernspin = $3/2$) müsste im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Quartett mit vier Linien gleicher Intensität detektiert werden.^[81] In beiden Fällen kann die Kopplung nicht aufgelöst werden und so werden für die Tetrafluoroboratanionen in der Regel zwei verbreiterte Singulett mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 4 erhalten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN weist lediglich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -71.6 ppm auf und liegt somit in einem vergleichbaren Bereich wie das Signal für **7a** (-70.8 ppm, ebenfalls in CD_3CN). Im Vergleich zum freien Komplex **2** (-41.2 ppm in CD_3CN) erfolgt eine deutliche Hochfeldverschiebung. Der Basispeak im ESI-Massenspektrum lässt sich dem linkerfreien Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$ zuweisen. Bruchstücke, die bipy (**4**) enthalten, können nicht gefunden werden.

Wird dieselbe Reaktion mit einer veränderten Stöchiometrie (**1b** : **2** : **4** = 1 : 2 : 2) und unter zusätzlicher Verwendung des aromatischen Lösungsmittels Benzol durchgeführt (Schema 6), so kann Verbindung **14** erhalten werden (Abbildung 35). Aus der Mutterlauge dieser Reaktion kann ausschließlich Verbindung **13** (Schema 6) kristallisiert werden. Eine Reproduktion von **14** kann bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht erfolgen.

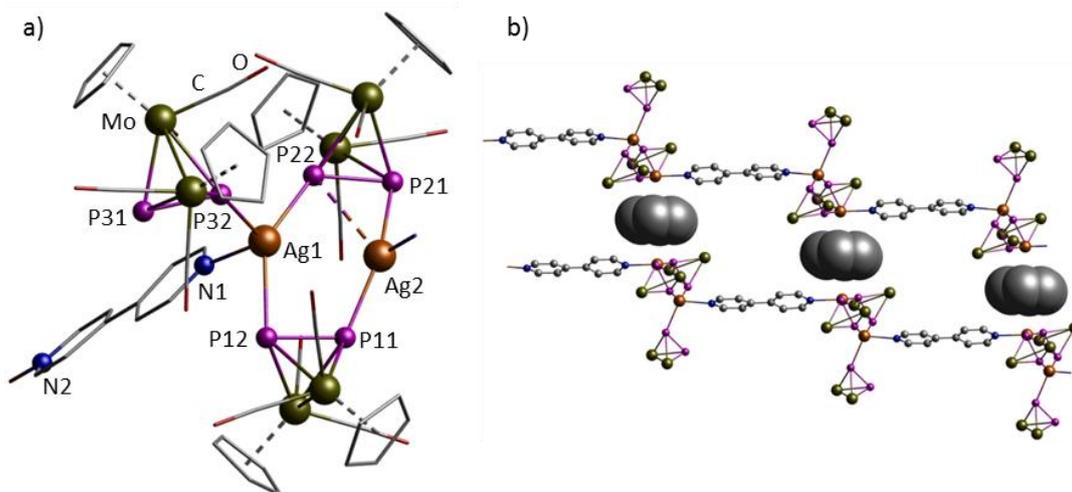


Abbildung 35: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **14** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bipy (**4**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitte aus zwei übereinanderliegenden Strängen des kationischen Teil des 1D-Polymers **14** mit Lage der Benzolmoleküle (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden Anionen und H-Atome nicht dargestellt; Benzollösungsmittelmoleküle sind als spacefilling-Modell dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P12 2.667(1), Ag1–P22 2.573(1), Ag1–P32 2.528(1), Ag1–N1 2.363(5), Ag2–P11 2.426(1), Ag2–P21 2.524(1), Ag2...P22 2.960(1), P11–P12 2.116(2), P21–P22 2.135(1), P31–P32 2.094(2), P22–Ag1–P32 107.15(4), P32–Ag1–N1 109.63(9), P12–Ag1–N1 86.9(1), P12–Ag1–P22 142.30(4), P12–Ag1–P32 105.72(4), P22–Ag1–N1 98.9(1), P11–Ag2–P21 153.69(4), P11–Ag2–P22 120.84(4), P11–Ag2–N2 111.2(1), P21–Ag2–P22 44.96(3), P21–Ag2–N2 95.1(1), P22–Ag2–N2 111.3(1).

Bei **14** handelt es sich ebenfalls um eine eindimensionale polymere Verbindung, die allerdings im Gegensatz zu **13** neben Gemeinsamkeiten auch deutliche Unterschiede aufweist: Zugrunde liegt das Ag_2P_4 -Sechsringmotiv. Die Verknüpfung der Ringe erfolgt zwar auch in **14** wie bereits in **13** über die Linker **4**, indes mit der Besonderheit, dass die sechsgliedrigen Baueinheiten durchgehend die gleiche Orientierung aufweisen. Die hier fehlende Neigung relativ zueinander führt dazu, dass die einzelnen Polymerstränge in **14** treppenartig aufgebaut sind und nicht wie bei **7a** und **13** im Zickzack verlaufen. Eine treppenförmige Verknüpfung der Ag_2P_4 -Sechsringe, wie sie in **14** auftritt, wurde bereits für Verbindung **12a** (Schema 6, S. 56) beobachtet. Das Silberkation Ag1 ist, wie gewohnt, verzerrt tetraedrisch von drei P- und einem N-Donoratom umgeben. Der durchschnittliche Bindungswinkel beläuft sich auf 108.4° . Dem hingegen besitzt

Ergebnisse und Diskussion

das Silberkation Ag^+ in **14** keinen *end-on*-koordinierenden Komplex **2**, so dass diese Silberionen formal jeweils nur drei Koordinationspartner haben. Die Distanz zwischen dem Silberkation Ag^+ und dem Phosphoratom des Sechsrings P22 beträgt 2.960(1) Å. Betrachtet man die Summe der van-der-Waals- und Ionenradien (Ag^+ : 1.14 Å, P: 1.9 Å)^[75] ergibt sich ein Grenzwert von 3.04 Å. Die in **14** beobachtete Distanz $\text{Ag}^+\cdots\text{P22}$ ist zwar signifikant länger als die bisher in der Literatur für andere Ag^+ - Mo_2P_2 -Verbindungen beobachteten (Maximalwert: 2.774 Å in der Verbindung $[\text{Ag}_2(\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2)(\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu,\eta^{2:1:1}\text{-P}_2)\}_2)][\text{SbF}_6]_2$ ^[63a]), liegt aber dennoch unter dem oben berechneten Grenzwert von 3.04 Å. Eine gewisse Art Wechselwirkung kann daher bestehen und aufgrunddessen wurde in der dikationischen Wiederholeinheit in Abbildung 35a eine gestrichelte Bindung zwischen Ag^+ und P22 eingezeichnet. Die längsten als eine koordinative Bindung bezeichneten $\text{Ag}-\text{P}$ -Abstände sind 2.8645(11) Å^[82] und 2.893(3) Å^[83] in dem metallaparacyclophanartig aufgebautem Silber-Phosphol-Komplex $[\{1\text{-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol}\}_4\text{-[1,2-bis(4-pyridyl)acetylen]}_2\text{Ag}_4][\text{PF}_6]_4$ ^[82] bzw. im homodimetallischen Komplex $[\{1\text{-Phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphol}\}_3\text{Ag}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ ^[83]. Die Autoren S. Welsch *et al.* sprechen ab Abständen von mehr als 2.96 Å zwischen Phosphoratom und Silberkationen nicht mehr von bindenden Wechselwirkungen.^[83] Die größte Distanz zwischen einem Phosphoratom und einem Silberkation, die von den Autoren noch als eine Bindung beschrieben wird, hat sogar eine Länge von 3.087(2) Å in der Verbindung $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{CN})]$. G. A. Bowmaker *et al.* diskutieren, dass es sich hier wohl um eines der Beispiele mit einem der am stärksten gebundenen Cyanidionen handeln muss. Im Umkehrschluss ist die $\text{Ag}-\text{P}$ -Bindung als extrem labil einzustufen.^[84] Unter Einbeziehung einer Koordination des Phosphoratoms P22 am Silberkation Ag^+ in Verbindung **14** beträgt der durchschnittliche Bindungswinkel am Ag^+ -Ion Ag^+ 106.2° und weicht damit um drei Grad vom idealen Tetraederwinkel ab. Für eine trigonal planare Koordination am Silberkation Ag^+ mit nur schwacher Wechselwirkung zum Phosphoratom P22 spricht, dass die betreffenden Atome (Ag^+ , P11, P21 und N2) fast in einer Ebene liegen (Torsionswinkel: 0.8°). Zudem beträgt die Winkelsumme aller Bindungswinkel am Silberkation Ag^+ ($\angle(\text{P11}, \text{Ag}^+, \text{N2}) + \angle(\text{P21}, \text{Ag}^+, \text{N2}) + \angle(\text{P11}, \text{Ag}^+, \text{P21})$) genau 360°. Beide $\text{P}-\text{P}$ -Bindungsabstände der verbrückenden Einheiten **2** sind mit 2.116(2) Å bzw. 2.135(1) Å etwas länger als in allen anderen bisher gezeigten Beispielen. Der längste beobachtete Abstand liegt im Metallaparacyclophan **7b** vor und beträgt 2.102(4) Å. Der analoge Abstand in der linkerfreien Verbindung **3b** ist mit 2.096(3) Å ebenfalls kürzer, genauso wie im freien Komplex **2** (2.079(2) Å^[48a]; 2.080(2) Å^[63a]). Die Torsionswinkel weisen Werte von 69.46(1)° (zwischen den Ebenen P11P12P21P22 und P11Ag2P21) und 20.27(5)° (zwischen den Ebenen P11P12P21P22 und P12Ag1P22) auf. Die Bindungswinkel P12- Ag^+ -P22 und P11- Ag^+ -P21 an den Silberionen zu den verbrückenden Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) sind extrem aufgeweitet (142.30(4)° am Ag^+ und

Ergebnisse und Diskussion

153.69(4)° am Ag2). Grund hierfür ist vermutlich die P22...Ag2-Wechselwirkung. Zum Vergleich: in der linkerfreien Verbindung **3b** misst der analoge Winkel 120.28(8)°. ^[63a] Auch der Abstand zwischen den beiden Silberkationen ist mit 3.0740(4) Å vergleichsweise gering, so befindet er sich in den bisher gezeigten Beispielen im Bereich zwischen 4.3338(3) Å (**11a**) und 5.0168(9) Å (**7a**). Es ergibt sich eine komplett andere Ausprägung des Ag₂P₄-Sechsrings als bisher beobachtet. Zwischen den Silberkationen Ag₂ zweier benachbarter Polymerstränge liegen regelmäßig angeordnet Benzolmoleküle (s. Abbildung 35b). Der Abstand der Ag₂-Ionen zu den Ringcentroiden der Benzolmoleküle beträgt 3.448(1) Å. Dieser Wert liegt knapp über der Summe der van-der-Waals-Radien (3.4 Å), ^[75] so dass zwischen den Silberkationen und den Benzolmolekülen keine direkte Koordination sondern höchstens sehr schwache Metall-π-Wechselwirkungen vorliegen können. Für in der Literatur bekannte Verbindungen mit an Ag(I) η¹-gebundene Benzolmoleküle können hingegen Bindungsabstände zwischen 2.47 Å und 2.57 Å ^[78c,85] und für eine η²-Koordination Abstände zwischen 2.39 Å und 2.74 Å beobachtet werden. ^[78c,86] Die Tetrafluoraboratanionen liegen, ähnlich wie in Verbindung **13**, in der Nähe der organischen bipy-Linker (**4**) und es sind schwache Wechselwirkungen zwischen der Fluoratome und Protonen der Pyridin-Ringe zu beobachten.

In den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren finden sich alle zu erwartenden Signale für den P_n-Ligandkomplex **2** sowie den Linker **4** wieder. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum kann ein breites Singulett für das Tetrafluoroboratanion detektiert werden. Signale für die Benzolmoleküle können sowohl im Protonen- als auch im Kohlenstoffspektrum zugewiesen werden. Je einem Linkermolekül **4** wird ein Benzolmolekül detektiert, was in exakter Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von Verbindung **14** steht. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird typischerweise ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -70.6 ppm detektiert und liegt somit in vergleichbaren Bereichen wie die Signale für die Polymere [Ag₂(Mo₂P₂)₄(dpe)]_n[Al{OC(CF₃)₃}₄]_{2n} (**7a**, Schema 4; -70.8 ppm) und [Ag₂(Mo₂P₂)₄(dpe)]_n[BF₄]_{2n} (**13**, Schema 6; -71.6 ppm).

Im Massenspektrum ist der intensivste Peak erneut der des Fragments [Ag(**2**)₂]⁺. Fragmente, die den organischen Linker **4** oder Benzolmoleküle beinhalten, können wiederum nicht identifiziert werden.

Umsetzungen mit dem organischen Linker *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen

Werden $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**), Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 2 : 1 in einer Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril gelöst und die filtrierte Lösung bei -28°C aufbewahrt, so wird Verbindung **15** in nur geringen Ausbeuten (28 %) erhalten (Schema 6).

Es kommt zur Ausbildung eines 1D-Polymers, was die Darstellung der Molekülstruktur, erhalten aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse, verdeutlicht (Abbildung 36).

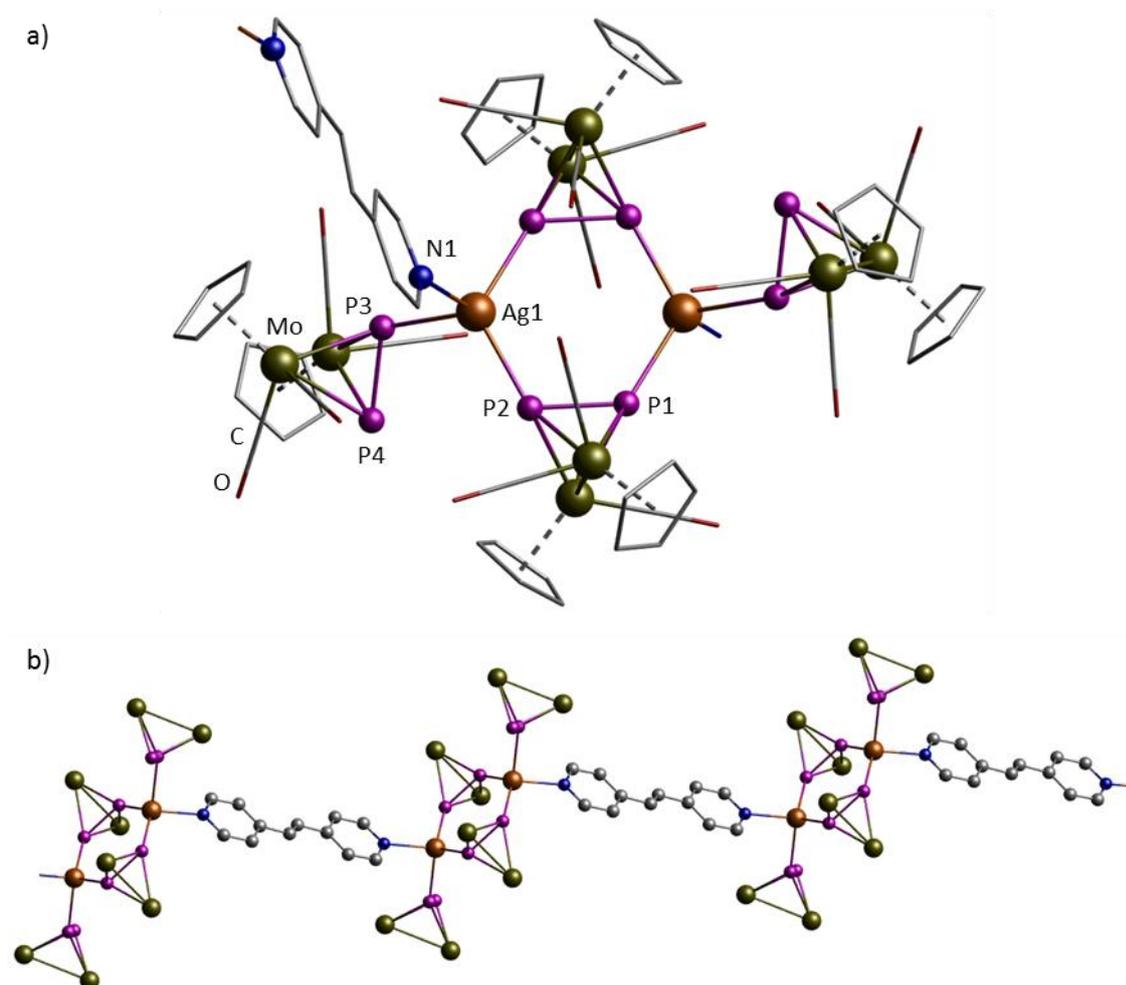


Abbildung 36: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **15** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Anionen sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **15** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, Anionen und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.491 (2), Ag1–P2 2.482(2), Ag1–P3 2.536(2), Ag1–N1 2.331(6), P1–P2 2.097(2), P3–P4 2.086(3), P1–Ag1–P2 122.10(6), P1–Ag1–N1 106.3(2), P3–Ag1–N1 95.6(2), P2–Ag1–P3 113.99(6).

Ergebnisse und Diskussion

Die dikationische Wiederholeinheit zeigt ein analoges Strukturmotiv zu den Verbindungen **7a** und **13**. Richtet man jedoch den Blick auf den Polymerstrang (s. Abbildung 36b), so fällt auf, dass hier eine treppenanaloge Verknüpfung der Ag_2P_4 -Sechsringe vorliegt, wie bereits bei Verbindung **14** beobachtet. Im Gegensatz zur linkerfreien dimeren Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4][\text{BF}_4]_2$ (**3b**) ist in **15** jedes der Silberkationen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die vierte Koordinationsstelle wird an beiden Silberionen des Sechsrings von jeweils einem *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Komplex (**2**) besetzt. Der treppenartige Verlauf wird durch die jeweilige Gleichorientierung der dikationischen Wiederholeinheiten bedingt. Die Silberkationen sind, relativ zur P_4 -Ebene im Ag_2P_4 -Sechsring gesehen, um $5.26(1)^\circ$ abgewinkelt. Die für **15** in Abbildung 36 angegebenen Bindungslängen sind fast identisch mit denen in Polymer **13**, welches mit dem kürzeren bipy-Linker (**4**) aufgebaut wird (vgl. Abbildung 34). Mit $2.097(2)$ Å in der verbrückenden bzw. $2.086(3)$ Å in der *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Einheit (**2**) sind die P–P-Bindungslängen im Vergleich zum freien Komplex **2** ($2.079(2)$ Å^[48a]; $2.080(2)$ Å^[63a]) nur minimal verlängert. Bemerkenswert ist, dass das 1D-Polymer **15** das einzige Beispiel der in dieser Arbeit vorgestellten auf Ag^+ basierenden Polymere darstellt, welches bei diesem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte ($\text{Ag(I)} : \text{P}_n\text{-Ligandkomplex} : \text{organischer Linker} = 2 : 4 : 1$) eine treppenähnliche Verknüpfung aufweist. Sonst wird dieses Muster nur bei den eindimensionalen Polymeren beobachtet, die statt der *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Einheit (**2**) ein Solvatmolekül oder keinen vierten koordinierenden Liganden tragen (Toluol bei **12a** bzw. Polymer **14**). Die Tetrafluorobaratanionen in **15** befinden sich zwischen den Cp-Liganden der Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) zweier benachbarter Stränge. Zwischen den Protonen der Ethenbrücke im dpe (**5**) sind Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen eines CO-Liganden am Molybdän von Komplex **2** der beiden Nachbarstränge zu beobachten.

Verbindung **15** ist unlöslich in Toluol und *n*-Alkanen, löst sich kaum in CH_2Cl_2 und mäßig bis gut in CH_3CN . Die Löslichkeit in Letzterem reicht aus, um eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung in CD_3CN vornehmen zu können. So zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei -64.2 ppm. Das Signal ist im Vergleich zur linkerfreien Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4][\text{BF}_4]_2$ (**3b**; -71.3 ppm)^[63a] zu tiefem Feld verschoben, im Gegensatz zum freien Komplex Mo_2P_2 (**2**; -41.2 ppm) zu hohem Feld verschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum können sowohl die Protonen des Linkers **5** bei chemischen Verschiebungen von 7.41, 7.52 und 8.58 ppm detektiert, als auch die Cp-Protonen zugewiesen werden. Referenziert auf ein Molekül des dpe-Liganden (**5**) erhält man 1.5 Äquivalente des Komplexes **2**. Dies entspricht nicht dem stöchiometrischen Verhältnis der Liganden in Verbindung **15** (Komplex **2** : Linker **5** = 4 : 1). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Ergebnis auf die nur mäßige Löslichkeit des Polymers zurückzuführen. Im NMR-Röhrchen ist ein Bodensatz an amorphem Feststoff vorhanden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die Signale für die Cp- bzw.

Ergebnisse und Diskussion

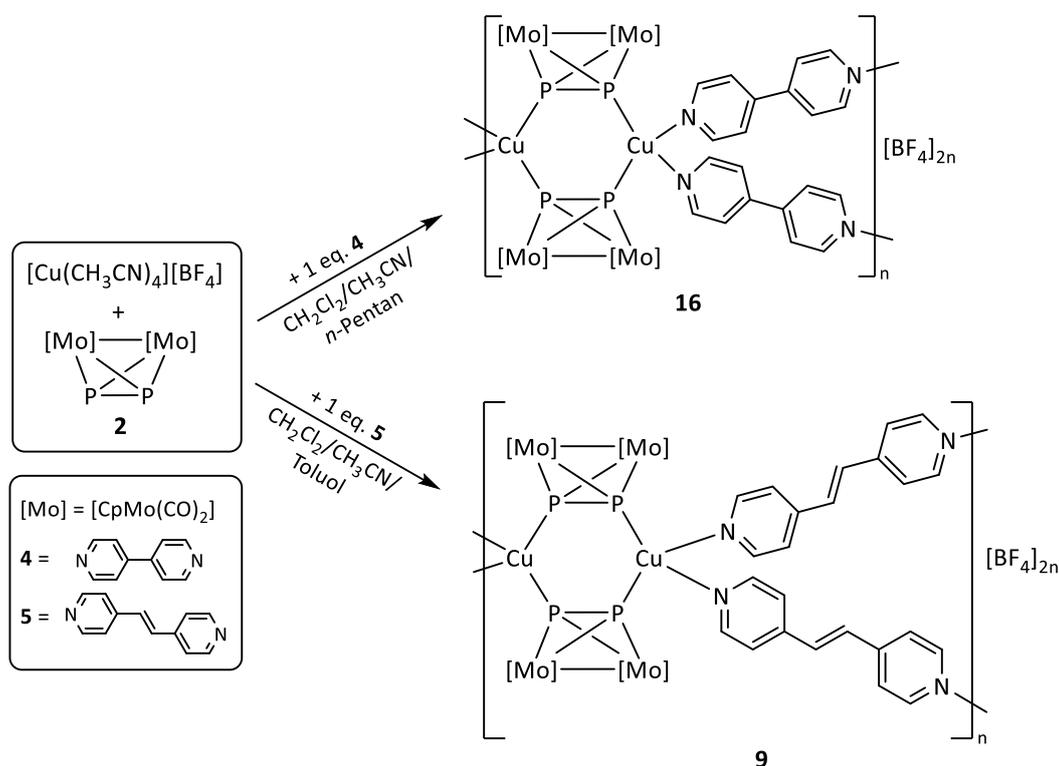
CO-Liganden am Molybdän bei δ -Werten von 87.8 ppm bzw. 225.7 ppm, sowie auch die Signale für die olefinischen und aromatischen C-Atome des dpe-Linkers (**5**) bei 122.4, 131.7 und 151.1 ppm detektiert werden. Das Signal für die quartären Kohlenstoffe im Pyridin-Ring von **5** kann aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit der Verbindung **15** nicht beobachtet werden. Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die stets beobachteten beiden Singulets für das Tetrafluoroboratanion.

Für **15** kann im ESI-Massenspektrum der Basispeak $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$ zugewiesen werden. Der Peak mit dem größten Masse-Ladungsverhältnis ($m/z = 1987.1$) korrespondiert mit $[\text{Ag}_3(\mathbf{2})_3(\text{BF}_4)_2]^+$. Fragmente, die einen intakten Linker **5** enthalten, können auch hier nicht identifiziert werden. Im Anionenmodus derselben Probe wird ein Peak detektiert, der einem intakten $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann.

Im Hinblick auf die Ergebnisse, die mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**), Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) durch die zusätzliche Verwendung aromatischer Lösungsmittel erzielt werden (vgl. S. 33 ff.), wurden analoge Reaktionen auch mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) durchgeführt. Im Falle der Zugabe von Benzol als Lösungsmittel neben Dichlormethan und Acetonitril führt dies lediglich zur Ausbildung einer dpe-freien Verbindung **32**, die an anderer Stelle (S. 97 f.) beschrieben wird. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel kann ausschließlich ein in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver erhalten werden, welches nicht weiter charakterisiert werden kann. Bemerkenswert ist jedoch, dass bei zusätzlicher Verwendung aromatischer Lösungsmittel in keinem der durchgeführten Versuche ein Hinweis auf die Bildung von Verbindung **15**, die bei ausschließlicher Verwendung von Dichlormethan und Acetonitril gebildet wird, erhalten werden kann.

3.1.1.3 Umsetzungen mit dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und [Cu(CH₃CN)₄][BF₄]

Dr. Stefan Welsch aus der eigenen Arbeitsgruppe konnte parallel zu den Synthesen für die vorliegende Arbeit einige Hybridverbindungen mit Kupfersalzen darstellen (s. Einleitung Kapitel 1.3, S. 26 ff.).^[63b] So konnte er unter Verwendung äquimolarer Mengen von [Cu(CH₃CN)₄][BF₄], [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] (**2**) und bipy (**4**) bzw. dpe (**5**) die zweidimensionalen Polymere **9** und **16** darstellen (s. Schema 7; vgl. auch Abbildung 20 auf S. 27).



Schema 7: Darstellung der bereits bekannten metallorganisch-organischen Hybridpolymere **9** und **16** mit Strukturformeln der jeweiligen dikationischen Wiederholeinheiten.^[63b] Anmerkung: Verbindung **9** wird bereits an früherer Stelle im Zusammenhang mit dem zweidimensionalen Netzwerk **8** erwähnt (vgl. Abbildung 27, S. 41).

Im Hinblick auf die Ergebnisse, die mit Silbersalzen schwach bzw. wenig koordinierender Anionen (**1a** und **1b**) erzielt werden können (s. Kapitel 3.1.1), stellt sich die Frage, ob auch mit Kupferkationen mit den Liganden **4** und **5** andere Produkte als die in Schema 7 bzw. Abbildung 20 dargestellten zugänglich sind. Es soll herausgefunden werden, welchen Einfluss die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte bzw. die Konzentration der Reaktionslösungen auf die Produktbildung ausübt.

Umsetzungen mit dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin

[Cu(CH₃CN)₄][BF₄], [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] (**2**) und der Bipyridyl-Ligand **4** werden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 4 : 1 eingesetzt. Das Kupfersalz und der P_n-Ligandkomplex **2** werden in einer 1 : 1-Mischung von CH₂Cl₂ und CH₃CN gelöst und mit der Toluol-Lösung des organischen Liganden **4** überschichtet. Völlig unabhängig von der Konzentration der Lösungen erfolgt bei Verwendung oben genannter Stöchiometrie der Edukte und unter Beibehaltung der Lösungsmittel-Kombination die Bildung eines neuen 1D-Polymers **17** (Abbildung 37). Die kristalline Ausbeute beläuft sich auf 35 %.

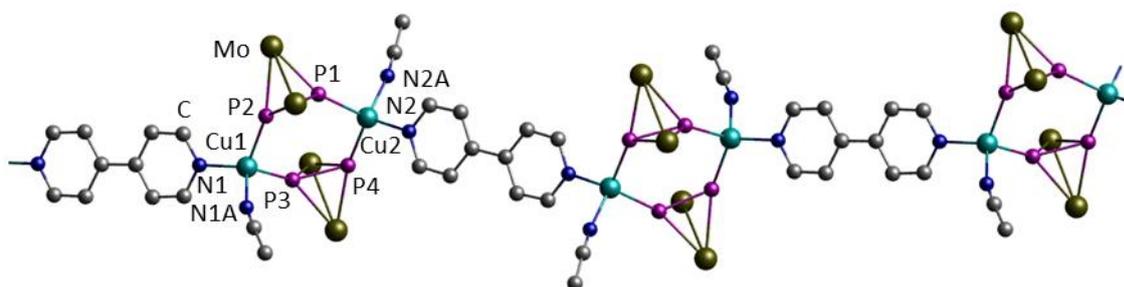


Abbildung 37: Ausschnitt aus der Struktur des kationischen 1D-Polymers **17** im (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, Anionen und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P2 2.2622(9), Cu1–P3 2.2754(8), Cu1–N1 2.027(3), Cu1–N1A 1.997(3), Cu2–P1 2.2879(8), Cu2–P4 2.2909(8), Cu2–N2 2.026(2), Cu2–N2A 2.011(2), P1–P2 2.081(1), P3–P4 2.085(1), N1–Cu1–N1A 111.7(1), N1–Cu1–P2 118.76(8), N1A–Cu1–P3 107.47(8), P2–Cu1–P3 105.26(3), P2–Cu1–N1A 106.46(8), N1–Cu1–P3 106.53(8), N2–Cu2–N2A 104.8(1), N2–Cu2–P4 113.08(7), N2A–Cu2–P1 105.99(8), P1–Cu2–P4 109.51(3), P4–Cu2–N2A 112.07(8), N2–Cu2–P1 111.12(7).

Polymer **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form roter Prismen mit zwei kristallografisch nicht-äquivalenten Kupferkationen und zwei CH₃CN-Lösungsmittelmolekülen in der Elementarzelle. Die Struktur von **17** im Festkörper zeigt ein eindimensional aufgebautes Polymer, welches erneut das bekannte M₂P₄-Sechsringsmotiv enthält. Diese Sechsringe tragen jeweils einen Liganden **4**, der die Verknüpfung zum nächsten Cu₂P₄-Sechsring ausbildet. Da alle dikationischen Einheiten gleich orientiert sind, ergibt sich ein treppenartiger Aufbau des Polymerstrangs, wie bereits für **12a**, **14** und **15** beobachtet. Die Faltungswinkel im nicht symmetrischen Cu₂P₄-Sechsring betragen 5.42(2)° bzw. 11.27(3)°. Die Pyridin-Ringebenen sind relativ dazu in einem 62°-Winkel orientiert. Alle Cu(I)-Kationen sind verzerrt tetraedrisch von zwei P- bzw. zwei N-Atomen koordiniert. Die einzelnen Winkel ähneln sich untereinander, im Vergleich zu den vorgestellten 1D-Silberpolymeren **7a**, **12a**, **13**, **14** und **15**, mehr und liegen in einem engen Bereich zwischen 105.26(3)° und 118.76(8)° am Cu1 und beim Cu2 zwischen 105.99(8)° und 112.7(8)°. Der durchschnittliche Bindungswinkel an den Kupferkationen

Ergebnisse und Diskussion

entspricht beide Male perfekt einem Tetraederwinkel von 109.4° . Im Gegensatz zu **16** stammt in **17** der zweite donierende Stickstoff aus einem Acetonitrilliganden und nicht aus einem zweiten Linkermolekül **4**. Endergebnis ist die Ausbildung eines eindimensionalen Strangs, im Gegensatz zu dem in Schema 7 dargestellten zweidimensionalen Netzwerk **16**.

Bei Verwendung anderer Konzentrationen der Reaktionslösungen gelangt man bei gleicher Stöchiometrie der eingesetzten Edukte zur selben Verbindung **17**. Auffällig ist zudem, dass auch bei **17**, wie bereits bei Polymer **12a**, das ebenfalls ein Lösungsmittelmolekül als Ligand enthält, und **14** eine treppenartige Verknüpfung der sechsgliedrigen Baueinheiten erfolgt. Die Anionen liegen an zwei unterschiedlichen Positionen im Kristallgitter. Erstens zwischen den Cp-Resten der Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) benachbarter Stränge. Durch die Tetrafluoroborationen erfolgt eine Wechselwirkung mit den Cp-Protonen und zudem mit den Acetonitrilliganden angrenzender Polymerstränge. Zweitens liegen die Anionen in der Ebene unter bzw. über der bipy-Liganden (**4**), wobei auch hier Kontakte zu den Protonen im Linker **4** sowie auch zu Cp-Resten und Acetonitrilliganden an benachbarten Strängen auftreten.

Im ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden charakteristische Signale für alle beteiligten Komponenten erhalten. Anzumerken ist, dass im Protonenspektrum ein Signal für CH_3CN neben dem Restlösemittelpeak aus CD_3CN detektiert werden kann, das sehr wahrscheinlich dem Acetonitrilliganden in Verbindung **17** zuzuordnen ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3CN zeigt ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -45.9 ppm. Im Vergleich zum freien Komplex **2** (-41.2 ppm in CD_3CN) ist eine geringe Hochfeldverschiebung festzustellen, wohingegen gegenüber der linkerfreien dimeren Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4][\text{BF}_4]_2$ (-49.1 ppm)^[63b] eine Verschiebung zu tiefem Feld zu beobachten ist. Demnach kann angenommen werden, dass Verbindung **17** in Lösung größtenteils depolymerisiert.

Das ESI-Massenspektrum in CH_3CN weist eine ausgeprägte Fragmentierung auf. Es können einige Peaks, darunter auch der intensivste Peak für einen intakten sechsgliedrigen Baustein $[\text{Cu}_2(\mathbf{2})_3(\mathbf{4})(\text{MeCN})]^+$, das alle das Polymer aufbauenden Komponenten enthält, zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Kristallen der Verbindung **17** zeigt zwischen 2260 - 2200 cm^{-1} keine Valenzschwingung für die Nitrilgruppe des Acetonitrilliganden, was laut Literatur jedoch nicht ungewöhnlich ist.^[81] Die Banden für den Komplex **2** (Cp-Rest: 3119 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung] und 1413 cm^{-1} [(C=C)-Valenzschwingung]; CO-Liganden: 1906 bis 1987 cm^{-1}), den organischen Linker **4** (2850 bis 2958 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung] und 1491 bis 1774 cm^{-1} [(C=C)- und (C=N)-Valenzschwingung]) sowie typische Schwingungen der Tetrafluoroboratanionen (1054 cm^{-1} und 1084 cm^{-1}) können detektiert werden.

Umsetzungen mit dem organischen Linker *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen

Im Falle des dpe-Liganden **5** kann bei der Umsetzung mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ und dem P_n -Ligandkomplex **2** stöchiometrie- und konzentrationsunabhängig nur Verbindung **9** erhalten werden (Schema 7). Die Wiederholeinheit von **9** ist in Abbildung 38 dargestellt. Es wird erneut eine röntgenografische Untersuchung der Einkristalle von Polymer **9** durchgeführt, da die Strukturlösung und –verfeinerung des neuen Datensatzes zu einer deutlichen Verbesserung aller relevanten Gütefaktoren führt, verglichen mit dem Ergebnis, das Dr. Stefan Welsch erhalten konnte.

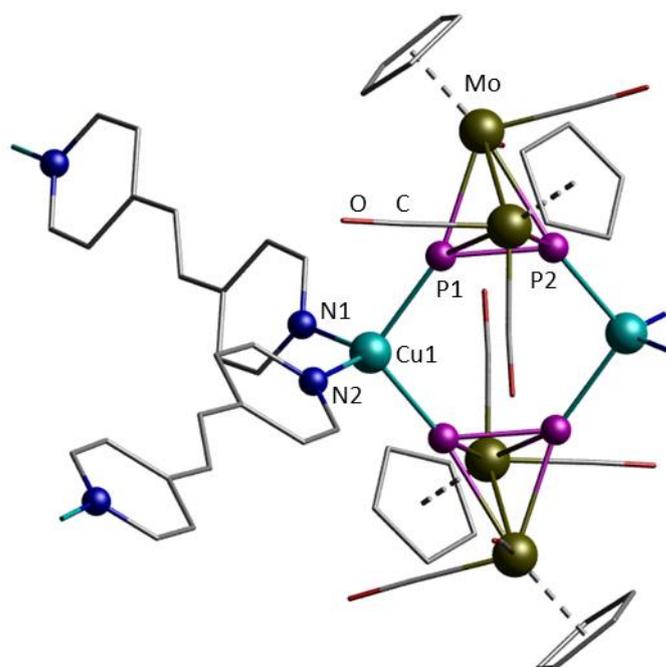
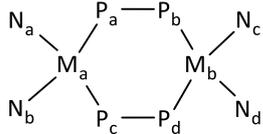


Abbildung 38: Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **9** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden dpe (**5**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); Anionen und H-Atome sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.279(1), Cu1–P2 2.273(1), Cu1–N1 2.041(4), Cu1–N2 2.009(4), P1–P2 2.083(2), N1–Cu1–N2 110.3(2), N1–Cu1–P1 109.1(1), N2–Cu1–P2 116.6(1), P1–Cu1–P2 107.97(5), P1–Cu1–N2 108.5(1), N1–Cu1–P2 104.2(1).

Das zweidimensionale Polymer **9** weist das zentrale M_2P_4 -Sechsringsmotiv auf. Diese sechsgliedrigen Einheiten sind jeweils über zwei organische Linkermoleküle **5** mit dem nächsten Sechsring verknüpft. Das 2D-Polymer **9** stellt das $\text{Cu}[\text{BF}_4]$ -Analogon zu der bereits vorgestellten Verbindung **8** dar. Einen vergleichenden Überblick über einige strukturelle Parameter soll Tabelle 3 geben.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3: Vergleich struktureller Parameter von Verbindung **8** und **9**.

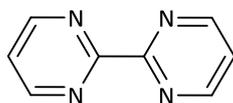
	8 M = Ag	9 M = Cu
$d(P_a, P_b) / \text{Å}$	2.087(2) 2.090(2)	2.083(2)
$d(P_c, P_d) / \text{Å}$	2.087(2) 2.091(2)	2.083(2)
$d(M_a, P_a) / \text{Å}$	2.467(1) 2.482(1)	2.279(1)
$d(M_a, P_c) / \text{Å}$	2.498(1) 2.595(1)	2.273(1)
$d(M_b, P_b) / \text{Å}$	2.532(1) 2.570(1)	2.273(1)
$d(M_b, P_d) / \text{Å}$	2.507(1) 2.449(1)	2.279(1)
$d(M_a, N_a) / \text{Å}$	2.280(4) 2.306(4)	2.041(4)
$d(M_a, N_b) / \text{Å}$	2.313(4) 2.316(4)	2.009(4)
$d(M_b, N_c) / \text{Å}$	2.298(4) 2.278(4)	2.009(4)
$d(M_b, N_d) / \text{Å}$	2.290(4) 2.343(4)	2.041(4)
$\sphericalangle (P_a, M_a, P_c) / ^\circ$	115.23(4) 123.76(4)	107.97(5)
$\sphericalangle (P_b, M_b, P_d) / ^\circ$	122.28(4) 119.87(5)	107.97(5)
$\sphericalangle (N_a, M_a, N_b) / ^\circ$	114.0(2) 119.3(2)	110.3(2)
$\sphericalangle (N_c, M_b, N_d) / ^\circ$	120.0(2) 121.1(2)	110.3(2)
M_2P_4 -Faltungswinkel / $^\circ$		
$P_aP_bP_cP_d$ und $P_aAg_aP_c$	1.44(2) / 9.52 (8)	3.61(5)
$\dots P_aP_bP_cP_d$ und $P_bAg_bP_d$	7.28(4) / 9.86(8)	3.61(5)

Die P–P-Bindungslängen sind in vergleichbaren Bereichen. Die M–P-Bindungslängen sind im Falle von Verbindung **9**, dem kleineren Radius der Kupferionen im Vergleich zu Ag^+ zufolge, gegenüber Verbindung **8** verkürzt. Die M_2P_4 -Faltungswinkel in Polymer **8** variieren aufgrund der niedrigeren Symmetrie der Verbindung und bewegen sich in einem Bereich zwischen 1° und 10° . Der Cu_2P_4 -Sechsring in **9** ist mit 3.6° nur wenig gefaltet.

Die bereits von S. Welsch durchgeführte analytische Charakterisierung von **9** wurde um die noch fehlende massenspektroskopische Untersuchung ergänzt. Der im kationischen Modus detektierte Basispeak kann dem Fragment $[Cu(2)(CH_3CN)]^+$ zugeordnet werden. Ferner können die Fragmente $[Cu(5)(CH_3CN)]^+$, $[Cu(2)(5)]^+$ sowie $[Cu(2)_2]^+$ eindeutig zugewiesen werden. Im anionischen Modus lässt sich der Basispeak einem intakten $[BF_4]^-$ -Anion zuordnen.

3.1.2 Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und dem vierzähligen Liganden 2,2'-Bipyrimidin

Im vorausgegangenen Kapitel 3.1.1 werden zahlreiche Ergebnisse von Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit P_n -Ligandkomplexen und zweizähligen organischen Liganden diskutiert. Welche Auswirkungen hat die Erhöhung der Zähigkeit der organischen Komponente auf das entstehende Strukturmotiv? Um diese Frage zu beantworten, wird mit dem bis-chelatisierenden Linker 2,2'-Bipyrimidin (**18**, bpym) gearbeitet, die erhaltenen Ergebnisse seien im Folgenden erörtert.



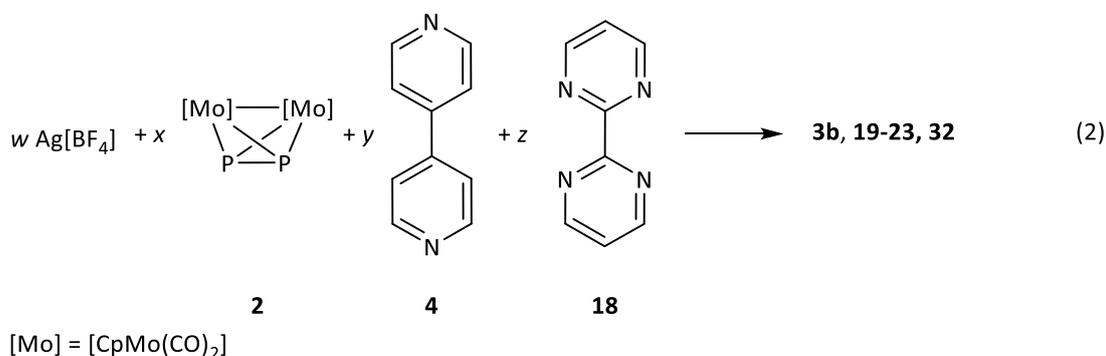
18

2,2'-Bipyrimidin
bpym

Von der ersten erfolgreichen Synthese des Liganden **18** berichten D. D. Bly und M. G. Mellon erstmals im Jahre 1962.^[87] Die selben Autoren stellen ein Jahr später den ersten Eisen(II)-Komplex vor, in dem Linker **18** enthalten ist, und untersuchen diesen vor allem hinsichtlich seiner spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit des pH-Wertes.^[88] Ligand **18** ist ein D_{2h} -symmetrischer Bis(α -Diimin)-Chelatligand, der als σ -Donor und π -Akzeptor wirkt und über drei niedrig liegende unbesetzte π^* -Molekülorbitale verfügt. Mit dem doppelt chelatisierenden Ligand **18** können Komplexe aufgebaut werden, in denen die Metallzentren etwa einen Abstand von 5.5 Å haben. Besonders interessant ist die Darstellung homodinuklearer Komplexe mit elektronenreichen Übergangsmetallfragmenten, für die lösungsmittelabhängig intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionsbanden im langwelligen Bereich beobachtet werden können.^[89]

3.1.2.1 Umsetzungen mit dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und Ag[BF₄]

Zunächst erfolgen auch hier Umsetzungen mit Silber(I)-Salzen, genauergesagt mit Ag[BF₄] (**1b**). Ein allgemeines Reaktionsschema, welches allen mit Linker **18** durchgeführten Reaktionen zugrunde liegt, wird aus Gleichung 2 ersichtlich.



Nähere Details zur jeweiligen Reaktionsführung und Produktbildung können unter Zuhilfenahme von Tabelle 4 erhalten werden.

Tabelle 4: Details zur Reaktionsführung betreffend Gleichung 2.

Nr.	w	x	y	z	Lösungsmittel	Reaktionsführung	Produkte
I	2	2	0	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	Rühren, -4°C	3b, 19
II	2	1	0	1.5	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN; <i>n</i> -Pentan	Überschichtung von 18 , RT; RT	19, 20; 32
III	2	1	0	1.5	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	Überschichtung von 1b , RT	21
IV	1	1	0	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN; <i>n</i> -Pentan	Überschichtung von 18 , RT; RT	22a, 22b
V	1	1	2	2	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN; Toluol; <i>n</i> -Pentan	Überschichtung von 18 und 4 , RT; RT; RT	23

Reaktion nach Reaktionsweg Nr. I (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4) wurde durchgeführt, in der Annahme, dass ein aus zwei Ag(I)-Kationen und zwei verbrückenden Einheiten **2** aufgebauter Sechsring über einen weiteren Liganden **18** mit dem nächsten Sechsring verknüpft wird, so dass ein 1D-Polymer entsteht, wie dies für eine von Dr. Stefan Welsch parallel zu dieser Arbeit durchgeführten Umsetzung von [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] mit dem P_n-Ligandkomplex **2** und dem ebenfalls bis-chelatisierenden Liganden 1,6,7,12-Tetraazaperylen beobachtet werden konnte (s. Einleitung Kapitel 1.3, Abbildung 21 auf S. 28).^[63b]

Diese Erwartung kann nicht bestätigt werden. Stattdessen können bei dieser Reaktion zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden. Zum einen eine bereits bekannte Verbindung [Ag₂(Mo₂P₂)₄][BF₄]₂ (**3b**), die den Ligand **18** nicht enthält - (Im Experimentellen Teil sind für **3b**

Ergebnisse und Diskussion

die Resultate der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse aufgeführt, da die gefundenen Zellparameter von den bereits bekannten^[63a] abweichen.) - zum anderen die linkerhaltige Verbindung **19** (Abbildung 39).

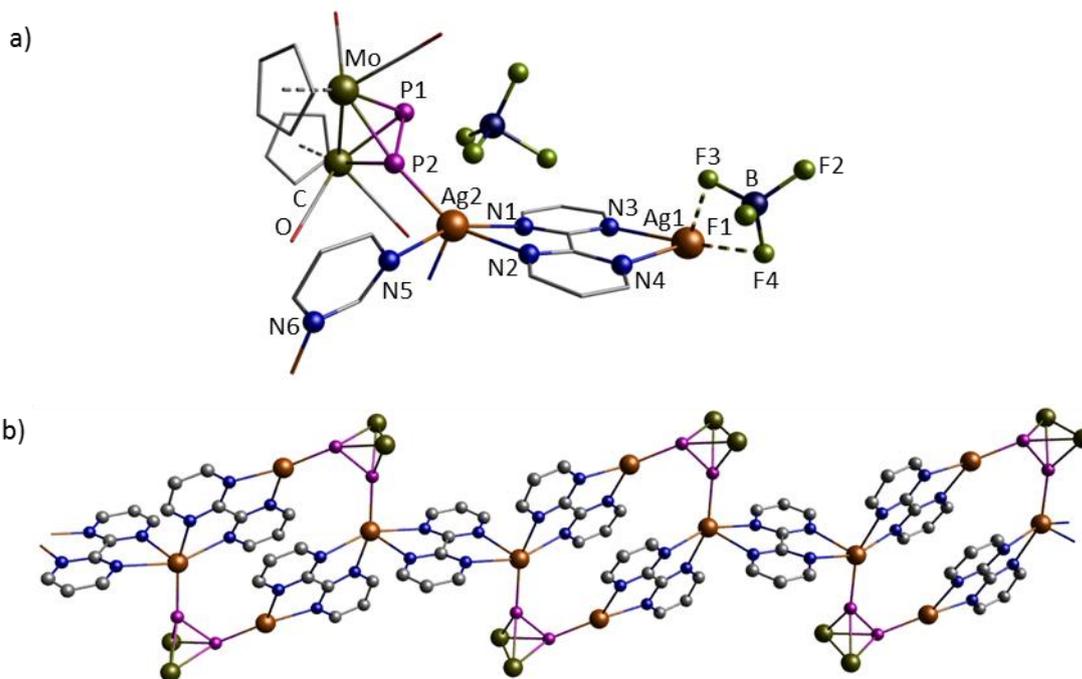


Abbildung 39: **a)** Struktur der asymmetrischen Einheit von **19** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus Polymer **19** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, H-Atome und Gegenionen nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.378 (2), Ag1–N3 2.384(5), Ag1–N4 2.297(5), Ag1···F3 3.081(6), Ag1···F4 3.103(4), Ag2–P2 2.402(2), Ag2–N1 2.502(5), Ag2–N2 2.341(5), Ag2–N5 2.581(5), Ag2–N6 2.398(5), P1–P2 2.099(2), N3–Ag1–N4 71.2(2), N3–Ag1–P1 127.3(1), P1–Ag1–N4 160.6(1), N1–Ag2–N2 68.0(2), N2–Ag2–N6 98.0(2), N5–Ag2–N6 66.4(2), N5–Ag2–P2 90.5(1), P2–Ag2–N1 112.7(1).

Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass in Polymer **19** das sonst stets präsente zentrale Ag_2P_4 -Sechsringmotiv, herrührend aus Ausgangsverbindung **3b**, fehlt. Stattdessen können hier achtgliedrige Ringe beschrieben werden, die sich formal durch das Einschieben von zwei $[\text{Ag}(\mathbf{18})]^+$ -Fragmenten in die Ag–P-Bindung, der in Lösung vorgebildeten Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4][\text{BF}_4]_2$ (**3b**), ergeben. Statt der in **3b** *side-on* koordinierenden Einheit **2** sind die tetrakationischen Bausteine jeweils durch einen der vierzähligen Liganden **18** untereinander zu einem polymeren Strang verknüpft. Die einzelnen achteckigen Glieder sind wie folgt aufgebaut: Zwei von vier Silberkationen werden über einen bpym-Ligand (**18**) verknüpft. Die mit Ag1 und Ag2 bezeichneten Kationen werden von je einem Komplex **2** verbrückt. Schließlich erfolgt die Verbindung der Glieder untereinander stets zwischen den mit Ag2 benannten Silberkationen. Daraus resultiert für das Silberkation Ag2 eine Koordinationszahl von fünf, wohingegen das mit

Ergebnisse und Diskussion

Ag1 bezeichnete Kation von nur drei Donoren (zwei N- sowie ein P-Atom) umgeben ist. Die Tetrafluoroboratanionen befinden sich in der Nähe dieser dreifach koordinierten Silberkationen, die Abstände zwischen Silber und Fluor liegen mit 3.081(6) Å ($d(\text{Ag1}, \text{F3})$) und 3.103(4) Å ($d(\text{Ag1}, \text{F4})$) unter sowie mit 4.512(4) Å ($d(\text{Ag1}, \text{F2})$) und 4.732(7) Å ($d(\text{Ag1}, \text{F1})$) über 3.2 Å (= Summe der van-der-Waals-Radien von Ag: 1.7 Å und F: 1.5 Å).^[75] Es kann daher eine Wechselwirkung zwischen dem Silberkation und den betreffenden Fluoratomen F3 und F4 angenommen werden. Die Winkel, die zwischen den N-Atomen eines Liganden **18** und Ag-Kationen eingeschlossen werden, sind durch die Geometrie von **18** wenig variabel (zwischen 66.4(2)° und 71.2(2)°). Der Abstand der Ringcentroide zweier fast parallel zueinander angeordneter bpym-Liganden (**18**) innerhalb einer achtegliedrigen Masche beträgt ca. 4.8 Å. Dieser Abstand ist zu groß, um das Vorhandensein von π - π -Wechselwirkungen zu diskutieren. In den Maschen selbst befinden sich weder Anionen noch Lösungsmittelmoleküle.

Beide Verbindungen lösen sich geringfügig in CH_2Cl_2 sowie gut in CH_3CN . Aufgrund der optischen Ähnlichkeit und der ähnlichen Lösungseigenschaften können die Kristalle nicht voneinander getrennt werden. Daher werden analytische Daten von der Mischung der beiden Kristallsorten **3b** und **19** erhoben. Es werden NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse und Vergleichswerte für die Edukte **2** und **18** sowie die linkerfreie Verbindung **3b** sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Übersicht NMR-spektroskopischer Verschiebungen [δ/ppm] für **2**, **3b**, **3b** + **19**, und **18**.

	3b + 19	18 ^[90]	2	3b ^[63a]
¹ H-NMR	5.36 ^a (10 H) C ₅ H ₅ 5.45 ^a (1 H) C ₅ H ₅ 7.75 ^a (2 H) H ⁴ _{bpym} 9.06 ^a (4 H) H ³ _{bpym}	7.42 ^b H ⁴ _{bpym} 8.95 ^b H ³ _{bpym}	5.31 ^a C ₅ H ₅	5.31 ^a C ₅ H ₅
³¹ P{ ¹ H}-NMR	-83.7 ^a		-41.2 ^a	-71.3 ^a
¹³ C{ ¹ H}-NMR	88.2 ^a C ₅ H ₅ 124.4 ^a C ⁴ _{bpym} 160.0 ^a C ³ _{bpym} 160.1 ^a C ¹ _{bpym} 224.3 ^a CO	121.8 ^b C ⁴ _{bpym} 158.2 ^b C ³ _{bpym} 163.3 ^b C ¹ _{bpym}	87.4 ^a C ₅ H ₅ 227.0 ^a CO	87.43 ^a C ₅ H ₅ 226.95 ^a CO
¹⁹ F{ ¹ H}-NMR	-150.5 ^a [¹¹ BF ₄] ⁻			-150.37 ^a [BF ₄] ⁻

^a CD₃CN; ^b CDCl₃

Ergebnisse und Diskussion

Neben den Signalen für Verbindung **19** können im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils noch ein Signal für einen weiteren Cp-Rest eines Mo_2P_2 -Komplexes (**2**) gefunden werden. Das Integral beträgt etwa 10 % des Integrals für den Cp-Rest des P_n -Ligandkomplexes **2** aus Verbindung **19**. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt hingegen nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -83.7 ppm, verglichen mit der linkerfreien Verbindung **3b** um 12.4 ppm hochfeldverschoben. Ausgehend von einer vollständigen Depolymerisation in Lösung sollte auch nur ein Signal für den Cp-Rest gefunden werden. Es kann geschlossen werden, dass in Lösung eine gewisse Anzahl der einzelnen Bausteine des Polymers bzw. Oligomere zusammenbleiben. So gelingt es, für die Mischung aus **3b** und **19** beide Verbindungen nebeneinander im ^1H -NMR-Spektrum zu detektieren. Inwieweit dies Aussagen über die Anteile an Verbindung **3b** bzw. **19** in dem Gemisch zulässt, kann nicht geklärt werden.

Im ESI-MS, aufgenommen in CH_3CN , können im kationischen Modus einige Fragmente eindeutig identifiziert werden. Der Peak höchster Intensität lässt sich dem Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ zuweisen. Daneben sind linkerhaltige Fragmente zuordnenbar (z.B. $[\text{Ag}(\mathbf{2})(\mathbf{18})]^+$ und $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_2(\mathbf{18})(\text{BF}_4)]^+$). Auch hier kann das Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$, das sowohl in der massenspektrometrischen Untersuchung von **3b** als auch in den Spektren der bereits vorgestellten Verbindungen **6**, **7a + 7b**, **8**, **10**, **13**, **14** und **15** den Basispeak ausmacht, mit 40 % Intensität gefunden werden. Im anionischen Modus kann ein Peak detektiert werden, dem ein intaktes Tetrafluoroboratanion zuzuordnen ist.

Das IR-Spektrum (KBr-Verreibung) weist für alle beteiligten Komponenten typische Banden bei bekannten Wellenzahlen auf. Die CO-Liganden werden bei 1947 und 1908 cm^{-1} als sehr intensive Banden verzeichnet. Ein Vergleich der IR-Spektren von **19** mit jenem des freien Liganden **18** – ebenfalls als KBr-Verreibung aufgenommen – lässt es zu, folgende Banden dem organischen Linker zuzuordnen: 3069 cm^{-1} bis 2964 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung], 1559 cm^{-1} und 1628 cm^{-1} sowie 1406 cm^{-1} [(C=C)-, (C=N)-Valenzschwingung].

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsführung Nr. II (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4) soll die gezielte Reproduktion von Verbindung **19** ergeben, wobei die beteiligten Edukte in der passenden Stöchiometrie eingesetzt werden. Linker **18** wird in CH_2Cl_2 gelöst und mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung aus $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) und **2** überschichtet. Die gelben Kristalle werden auf ihre Zellparameter hin überprüft, wodurch festgestellt wird, dass es sich nicht um Verbindung **19** handelt, sondern stattdessen um das 1D-Polymer **20** ohne Mo_2P_2 (**2**) (Abbildung 40). Die eingeeengte Mutterlauge dieser Reaktion wird durch langsame Diffusion von *n*-Pentan-Dämpfen in die Dichlormethan-Lösung abermals zur Kristallisation gebracht. Es werden wiederum zwei unterschiedliche Kristallsorten erhalten. Es handelt sich um Verbindung **19** und die linkerfreie Verbindung **32**, die an anderer Stelle (S. 97 f.) beschrieben wird.

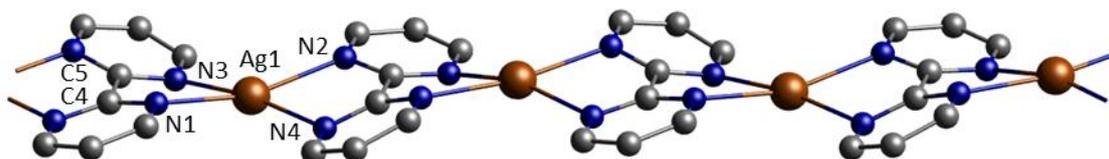


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **20** (ohne Darstellung der H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–N1 2.396(4), Ag1–N2 2.377(4), Ag1–N3 2.340(5), Ag1–N4 2.357(4), N1–Ag1–N3 71.0(2), N3–Ag1–N2 112.6(2), N2–Ag1–N4 71.7(2), N4–Ag1–N1 107.7(2), N1–Ag1–N2 161.1(2), N3–Ag1–N4 171.0(2).

Dieses Polymer **20** ist alternierend aus Silberkationen und bpym-Liganden (**18**) aufgebaut. Alle Ag–N-Bindungslängen liegen in einem ähnlichen, für diese Bindungsart typischen, Bereich. Die Koordinationssphäre am Silberkation kann am besten als verzerrt quadratisch planar beschrieben werden, wobei der Summe der Winkel 363° beträgt. Durch die vorgegebene Geometrie des Liganden **18** ist auch in diesem Beispiel, wie bereits für Verbindung **19** geschildert, der Winkel zwischen Silber und den beiden N-Atomen im selben Liganden wenig variabel, und bewegt sich um 70° . Die beiden heteroaromatischen Ringe eines Liganden sind relativ zur C4, C5-Achse verdreht, wodurch sowohl der bpym-Ligand (**18**) als auch das Polymer selbst nicht planar sind. Diesen Sachverhalt sowie die Anordnung der einzelnen eindimensionalen Stränge soll folgende Abbildung veranschaulichen (Abbildung 41).

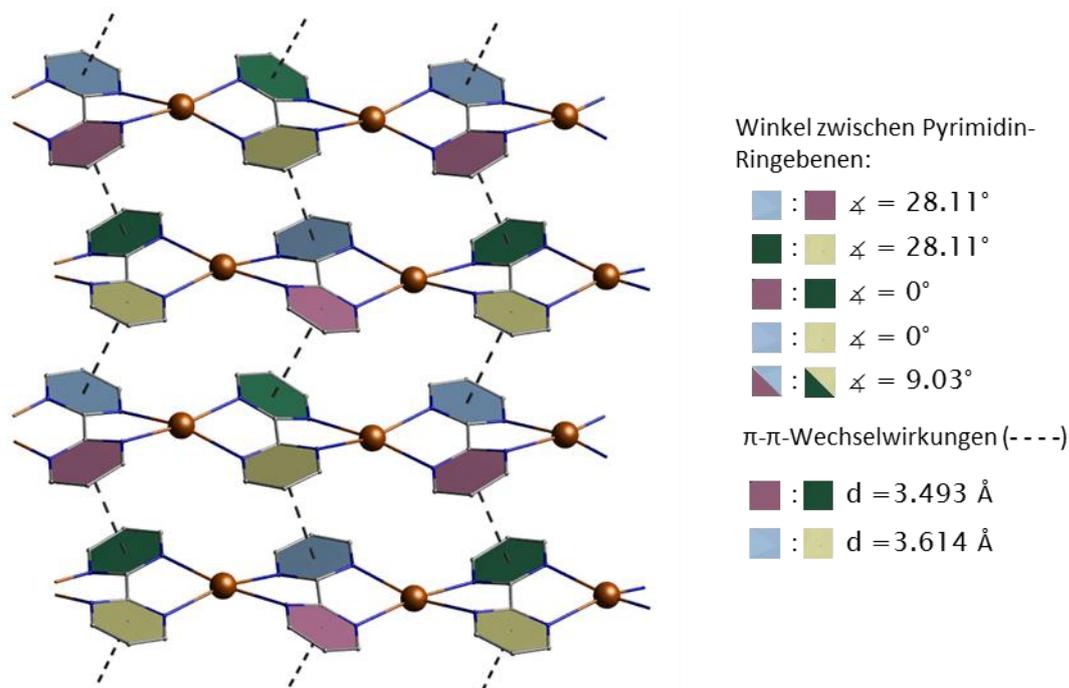


Abbildung 41: Vier Stränge des kationischen 1D-Polymeres **20** (Die Liganden bpym (**18**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet).

Wie Abbildung 41 zu entnehmen ist, ist jeder zweite Strang im Festkörper identisch orientiert. Die Anionen liegen jeweils in der Ebene der Silberkationen und es treten Wechselwirkungen zwischen F-Atomen und Protonen am bpym (**18**) auf. Zudem existiert für den einen Strang ein Kontakt jeweils eines Fluoratoms zum Silberkation, für den anderen Strang sind zwei $\text{Ag}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen zu zwei unterschiedlichen Tetrafluorboratanionen zu beobachten. Durch die Lage und Anordnung der heteroaromatischen Pyrimidin-Ringe bildet sich aus den eindimensionalen kationischen Strängen ein zweidimensionales Netzwerk, das zusätzlich zu den Anionenkontakten mit den Kationen und Protonen über π - π -Wechselwirkungen stabilisiert wird. In der CSD-Datenbank finden sich wenige Beispiele von Komplexen oder Polymeren die Ag(I)-Ionen und den Liganden **18** enthalten.^[91] In drei der bekannten Polymere liegt derselbe kationische Strang wie in **20** zugrunde. Das Anion unterscheidet sich jeweils. Bekannt sind Polymere mit den Anionen $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-[91a]}$, $[\text{ClO}_4]^{-[91b]}$ und $[\text{NO}_3]^{-[91c]}$. In den beiden letztgenannten Beispielen treten intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen den 1D-polymeren Strängen auf. Die Stärke dieser intermolekularen Kräfte sollte in **20** aus zwei Gründen größer sein: Erstens sind die Abstände der Pyrimidin-Ringebenen zueinander geringer und zweitens erfolgt die π - π -Interaktion ausgehend von allen Liganden **18** sowie durch beide Pyrimidin-Ringe, wohingegen in $[\text{Ag}(\mathbf{18})_n[\text{NO}_3]_n]^{-[91c]}$ nur jeder zweite Ligand **18**^[91c] bzw. in $[\text{Ag}(\mathbf{18})_n[\text{ClO}_4]_n]^{-[91b]}$ nur jeweils ein Pyrimidin-Ring in **18**^[91b] an der Wechselwirkung beteiligt ist.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsführung III unterscheidet sich von Nr. II (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4) lediglich dadurch, dass hier Komplex **2** und Linker **18** zusammen in CH_2Cl_2 gelöst werden und daraufhin mit einer Acetonitril-Lösung von **1b** überschichtet wird. Die gelben Kristalle von Verbindung **21**, die sich in geringen Ausbeuten neben gelbem Pulver ausbilden, weisen die in Abbildung 42 gezeigte Struktur im Festkörper auf.

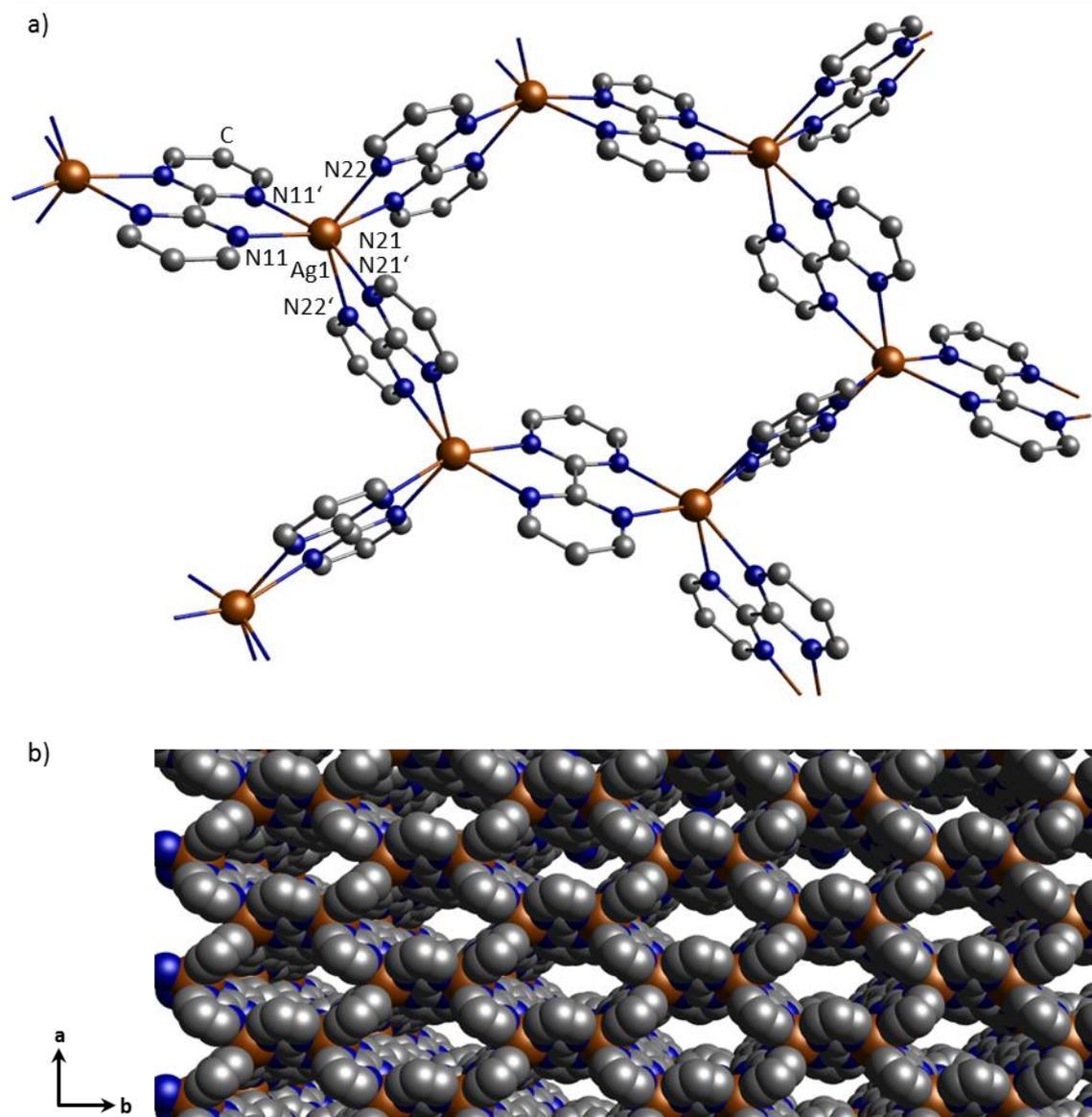


Abbildung 42: a) Ausschnitt aus dem kationischen 2D-polymeren Netzwerk **21** (ohne Darstellung der H-Atome). b) Ausschnitt aus der Packung von **21** im Festkörper. Gezeigt sind drei Schichten in Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse (ohne Darstellung der H-Atome und Gegenanionen; Darstellung als spacefilling-Modell). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–N11 2.417(3), Ag1–N21 2.593(3), Ag1–N22 2.395(3), N11–Ag1–N11' 68.2(1), N21–Ag1–N22 65.7(1), N21'–Ag1–N22' 65.7(1), N11–Ag1–N22' 111.1(1), N21'–Ag1–N21 107.5(2), N22–Ag1–N11' 111.1(1).

Ergebnisse und Diskussion

Bei **21** handelt es sich um ein zweidimensionales Polymer aus Silberkationen und bpym-Liganden (**18**). Der P_n -Ligandkomplex **2** wird auch in dieser Verbindung, wie bereits in der zuvor vorgestellten Verbindung **20**, nicht eingebaut. Netzwerk **21** lässt sich von 1D-Polymer **20** ableiten: die einzelnen Stränge von **20** sind hier an jedem Silberion durch einen der Chelatliganden **18** mit einem weiteren kationischen Strang von **20** verbrückt. Im Gegensatz zu **20** wird in **21** jedes Metallion von jeweils drei der doppelt zweizähligen Liganden **18** koordiniert, so dass hier eine 2D-Struktur mit Hohlräumen entsteht. Jede dieser Maschen wird von insgesamt sechs Silber(I)-Kationen sowie sechs bpym-Moleküle (**18**) aufgebaut. Durch die Anordnung der zweidimensionalen Schichten im Festkörper ergibt sich ein tunnelartiger Aufbau, was sehr gut aus Abbildung 42 ersichtlich wird. In den Kavitäten liegt ein Teil der Solvensmoleküle (Dichlormethan und Acetonitril). Die Anionen befinden sich regelmäßig angeordnet zwischen den einzelnen Schichten in der Ebene der Silberionen. Kontakte der Fluoratome treten jedoch nur zu den Protonen im bpym (**18**) auf, nicht aber zu den Metallzentren. Eine Wechselwirkung der einzelnen kationischen Schichten untereinander besteht nicht. Eine Besonderheit in **21** ist, dass jedes Silberkation eine Koordinationszahl von sechs aufweist, da wie oben geschildert dreimal je zwei N-Atome eines bpym-Liganden (**18**) zum Silberkation donieren. Die Koordinationssphäre ist am besten als stark verzerrt oktaedrisch zu beschreiben. Eine Koordinationszahl von sechs für Ag(I) ist relativ selten. Mit Abstand am häufigsten ist eine Vierfachkoordination für einwertige Silberkationen.^[92] Auf der Suche nach ähnlichen Verbindungen wie **21**, also mit sechsfach von Stickstoffen heteroaromatischer Ringen koordinierten monovalenten Ag(I)-Kationen als Zentralteilchen, können nur wenige Beispiele gefunden werden.^[93] Es gibt bereits mehrere Ag(I)-Komplexe und Polymere mit 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin-Liganden.^[93b-e] J. de Medoza *et al.* beschreiben einen homotrinnuklearen Silberkomplex mit makrobicyclischen Tris-Bipyridinliganden^[93a] und Z. Han *et al.* stellen die Verbindung $[Ag(\text{phen})_3][Ag(\text{phen})_2]_3[VW_{12}O_{40}] \cdot 4 H_2O$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) vor, in dem eines der beiden Silberatome sechsfach koordiniert ist.^[93f] In keinem der Fälle ist der verwendete Ligand das zur Darstellung von Verbindung **21** verwendete bpym (**18**).

Im 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen von den isolierten Kristallen und dem nicht kristallinen Feststoff, erhält man die charakteristischen Signale für den Liganden **18**. Zudem können geringe Spuren von Cp-Signalen, herrührend vom in der Reaktion anwesendem Mo_2P_2 (**2**), detektiert werden. Zu beachten ist, dass bei der Untersuchung der Kristalle keine Hinweise auf das Vorhandensein von Spezies, die den Komplex **2** enthalten, gefunden werden können. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass Versuche der gezielten Herstellung von Verbindung **21** unter Einsatz einer 1 : 1.5-Stöchiometrie von $Ag[BF_4]$ zu bpym (**18**) erfolglos bleiben. Stattdessen kann auch in diesem Fall stets das eindimensionale Polymer **20** erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsführung IV erfolgt ähnlich zu Nummer II (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4), jedoch ist die Stöchiometrie der Edukte hierbei verändert: Es soll erprobt werden, welches Ergebnis erhalten wird, wenn die beteiligten Edukte in äquimolarem Verhältnis eingesetzt werden. Überschichtet wird Ligand **18** in Dichlormethan mit einer Lösung aus dem Silbersalz und Komplex **2** (in einer CH₂Cl₂/CH₃CN-Mischung). Da nach erfolgter Diffusion der Lösungsmittel bei Raumtemperatur keine Kristallisation einsetzt, wird die Reaktionsmischung eingeeengt und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung der Lösungsmittel haben sich Kristalle gebildet. Die Untersuchung dieser Kristalle führt zu einem überraschenden Ergebnis: Es handelt sich um insgesamt drei verschiedene Kristallsorten, von denen zwei unbekannt sind und strukturell mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können. Die dritte Kristallsorte ist qualitativ weder für die Röntgenstrukturanalyse noch für eine exakte Bestimmung der Zellparameter geeignet.

Die beiden neuen, röntgenografisch charakterisierten Verbindungen **22a** und **22b**, die auf Reaktionsweg IV (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4) erhalten werden, sind in Abbildung 43 bzw. Abbildung 44 gezeigt.

In Verbindung **22a** zeigt sich ein sehr ungewöhnliches Koordinationsverhalten des Komplexes **2**. Nicht der gesamte P_{*n*}-Ligandkomplex **2** wirkt, wie sonst üblich, als verbrückende Einheit zwischen den Metall-Kationen, so dass das wohlbekanntes M₂P₄-Sechsringmotiv entsteht, sondern stattdessen geht der Mo₂P₂-Komplex (**2**) eine π-Koordination mit dem Silberkation Ag¹ ein. Zum symmetriegenerierten Silberion Ag^{1'} wird eine η¹-σ-Koordination durch das Phosphoratom P1 ausgebildet. Derselbe Koordinationsmodus des P_{*n*}-Ligandkomplexes **2** wurde erstmals bei der Darstellung von Cu(I)-Phosphol- bzw. Phosphankomplexen beobachtet und die im Festkörper beobachteten Bindungsverhältnisse wurden durch zusätzliche theoretische Rechnungen aufgeklärt. Für die Phosphol-/Phosphansysteme wurde vermutet, dass eine Voranordnung der Kupferkationen^[94] den Erhalt einer Festkörperstruktur mit dem ungewöhnlich koordinierten Mo₂P₂-Komplex (**2**) bedingt. Für die vorliegende Verbindung **22a** kann keine Präorganisation der Metallzentren erfolgen, da die Silberkationen nicht an rigide Liganden koordiniert sind. Eine Voranordnung der Metallzentren ist scheinbar nicht zwingend notwendig, um den beobachteten Koordinationsmodus des P_{*n*}-Ligandkomplex **2** im Festkörper zu erhalten.

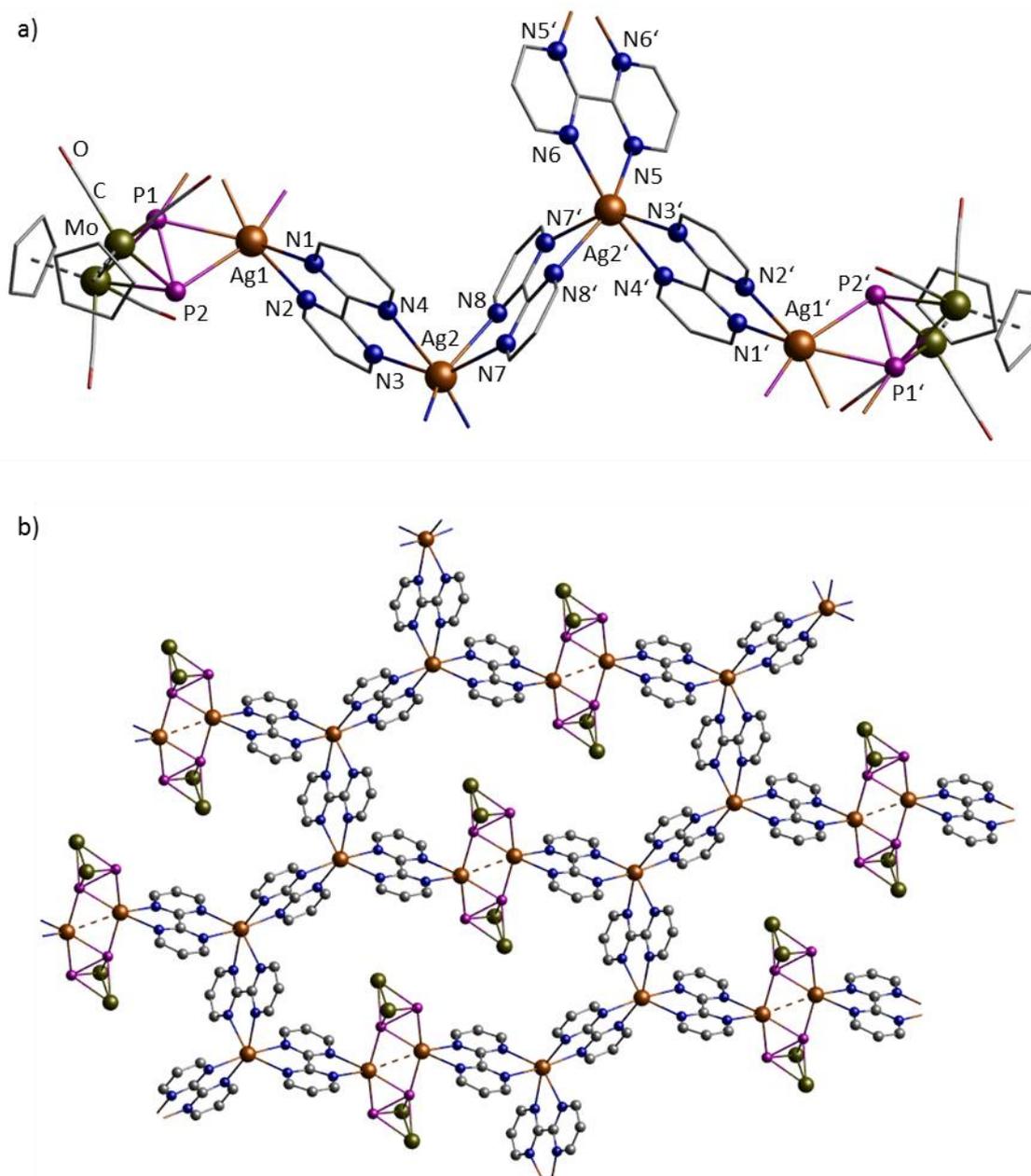


Abbildung 43: a) Struktur der tetraketionischen Wiederholeinheit von **22a** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpy_m (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen Polymer **22a** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden, Anionen und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.630(2), Ag1–P2 2.614(2), Ag1–P1 2.555(2), Ag1–N1 2.378(5), Ag1–N2 2.385(6), Ag2–N3 2.402(5), Ag2–N4 2.495(6), Ag2–N5 2.462(6), Ag2–N6 2.369(7), Ag2–N7 2.539(8), Ag2–N8 2.496(8), P1–P2 2.151(2), Ag1...Ag1' 2.939(1), P1–Ag1–P2 48.43(5), P1–Ag1–P1' 110.97(5), P1'–Ag1–N1 135.3(1), N1–Ag1–N2 70.1(2), N2–Ag1–P2 105.8(1), N3–Ag2–N4 67.2(2), N5–Ag2–N6 68.6(2), N7–Ag2–N8 65.3(2), N3–Ag2–N5 112.7(2), N6–Ag2–N7 95.6(2), N4–Ag2–N8 90.0(2).

Die Bindungsabstände zwischen den Silber- und Phosphoratomen sind in vergleichbaren Bereichen wie in allen anderen vorgestellten Verbindungen, aber eher im oberen Bereich anzusiedeln. Dabei ist der Abstand des Silberions zum verbrückenden P-Atom minimal länger (2.630(2) Å) als zum nicht-verbrückenden P-Atom (2.614(2) Å). Der Abstand zwischen den

Ergebnisse und Diskussion

Silberkationen Ag1 beträgt 2.9387(7) Å. Es kann eine d^{10} - d^{10} -intermetallische Wechselwirkung angenommen werden, da dieser Wert deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von Silber (1.7 Å)^[75] liegt. Die mit Ag1 bezeichneten Silberkationen sind insgesamt von fünf Donoren, zwei N- und drei P-Atome, umgeben. Wird die Bindung zum verbrückenden P_n -Ligandkomplex **2** als η^2 -Koordination angesehen, ergibt sich eine verzerrt pseudotetraedrische Umgebung für das Silberkation. Die Distanz vom Ag(I)-Ion zum Mittelpunkt der P-P-Kante misst 2.3915(5) Å. Der Durchschnittswinkel beträgt 106° und weicht damit nur um 3.4° vom idealen Tetraederwinkel ab. Das zweite, mit Ag2 gekennzeichnete Silberatom hat erneut die für Ag(I) seltene Koordinationszahl von sechs. Wie in Verbindung **21** wird die Koordinationssphäre auch in Netzwerk **22a** von sechs N-Atomen aus dreimal zwei Liganden **18** gebildet. Die Geometrie ist auch für Ag2, wie bereits in **21**, als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben, wobei die Verzerrung in Beispiel **22a** geringer ist. Formal gelangt man durch Entfernen einer $[Ag_2(2)_2(18)]$ -Einheit aus Verbindung **22a** zur in Abbildung 42 gezeigten Verbindung **21**.

Betrachtet man sich Verbindung **22b** in Abbildung 44, so fällt sofort auf, dass hier nun wieder das zentrale M_2P_4 -Sechsringsmotiv auftaucht.

Die Silber-Phosphor-Sechsringe werden in zwei unterschiedliche Raumrichtungen mittels eines $bpym$ -Liganden (**18**) mit dem nächsten Ag_2P_4 -Sechsring verknüpft. So entsteht ein zweidimensional aufgebautes Netzwerk. Auch hier lässt sich ein struktureller Bezug zu Verbindung **21** erkennen: Entfernt man beide P_n -Ligandkomplexe **2** aus **22b** und ersetzt diese durch einen der Chelatliganden **18**, so erhält man dasselbe Strukturmotiv, wie es im Polymer **21** zu beobachten ist.

Verbindung **22b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Alle Silberkationen sind sechsfach koordiniert, in diesem Fall von zweimal zwei Stickstoffatomen aus den $bpym$ -Liganden (**18**) sowie zwei P-Atomen von zwei Mo_2P_2 -Komplexen **2**. Es ergibt sich ein weiteres Mal eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung am Ag(I)-Kation. Die durch das Verknüpfungsmuster entstehenden Maschen weisen einen Durchmesser von 1.0 nm × 0.9 nm × 1.1 nm auf. Dies kann berechnet werden aus jeweils dem größte Abstand der Ag^+ -Ionen zueinander minus zweimal der Ionenradius von Ag^+ mit der Koordinationszahl sechs (1.29 Å).^[75]

Die $[BF_4]^-$ -Anionen liegen zwischen den Schichten und sie wechselwirken mit den CO- und Cp-Resten des P_n -Ligandkomplexes **2** und mit Protonen am $bpym$ (**18**).

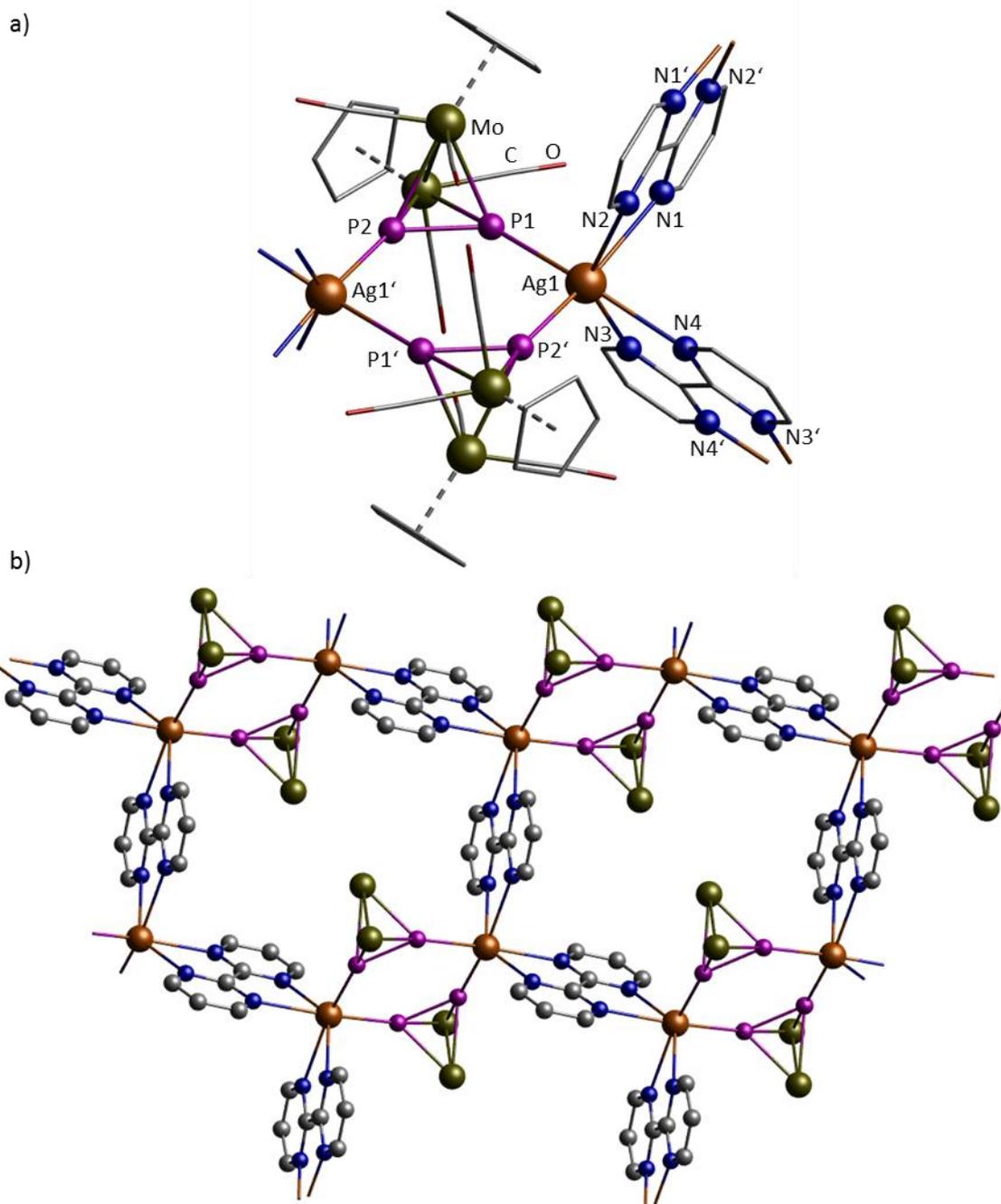


Abbildung 44: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **22b** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen Polymer **22b** aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.6040(8), Ag1–P2 2.5795(8), Ag1–N1 2.626(3), Ag1–N2 2.555(3), Ag1–N3 2.508(3), Ag1–N4 2.547(2), P1–P2 2.093(1), P1–Ag1–P2 98.39(3), P1–Ag1–N2 105.53(7), P2–Ag1–N3 114.08(6), N1–Ag1–N2 63.28(9), N3–Ag1–N4 64.85(8), N1–Ag1–N4 88.40(8).

Ergebnisse und Diskussion

Bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung einer Mischung der Verbindung **22a** + **22b** können alle charakteristischen Signale für Komplex **2** und Ligand **18** sowie für das Anion detektiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen von einer Mischung der Kristalle **22a** + **22b** in CD_3CN zeigt nur ein relativ scharfes Singulett ($\omega_{1/2} = 13.9$ Hz). bei einer chemischen Verschiebung von -79.1 ppm. Im Vergleich zum freien P_n -Ligandkomplex **2** (-41.2 ppm) ist das Signal fast um den doppelten Wert zu hohem Feld hin verschoben. Im ESI-MS können diverse Fragmente zugewiesen werden, wobei diese zum Teil auch alle an der Verbindung beteiligten Edukte beinhalten. Der Peak mit der größten Intensität kann $[\text{Ag}(\mathbf{18})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ zugeordnet werden.

Reaktionsführung Nr. V (vgl. Gleichung 2 und Tabelle 4) unterscheidet sich grundlegend von den anderen. Es wird zusätzlich eine vierte Komponente, der organische Linker **4**, hinzugefügt. Idee dessen ist es, durch Zugabe eines weiteren ‚Konkurrenten‘ um das Metall-Zentralteilchen die Koordination des Komplexes **2** und Liganden **18** zu forcieren. Die beiden organischen Komponenten **4** und **18** werden gemeinsam in CH_2Cl_2 gelöst und mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung aus $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ und **2** überschichtet. Nach erfolgter Durchmischung kann keine Kristallisation beobachtet werden. Wenig schwarzer Feststoff hat sich gebildet. Die Lösung wird daher filtriert und mit Toluol überschichtet. Dies führt zur Ausbildung von Einkristallen neben einem gräulichen Niederschlag. Bei der Untersuchung der Kristalle stellt sich heraus, dass die Zellparameter unbekannt sind. Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von Verbindung **23** werden sodann untersucht. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 45 gezeigt. Durch Kristallisation der eingeeengten Mutterlauge nach Überschichtung mit *n*-Pentan werden wiederum Kristalle mit neuen Zellparametern erhalten. Es kann jedoch festgestellt werden, dass es sich um Verbindung **23** handelt, lediglich mit anderer Lösungsmittelpackung im Festkörper. Eine exakte Reproduktion der Reaktion nach Reaktionsweg V führt zur Ausbildung eines einzigen großen Kristalls von **23**. Zusätzlich werden sehr viele kleine gelbe Plättchen erhalten, die nicht zur Bestimmung der Zellparameter geeignet sind.

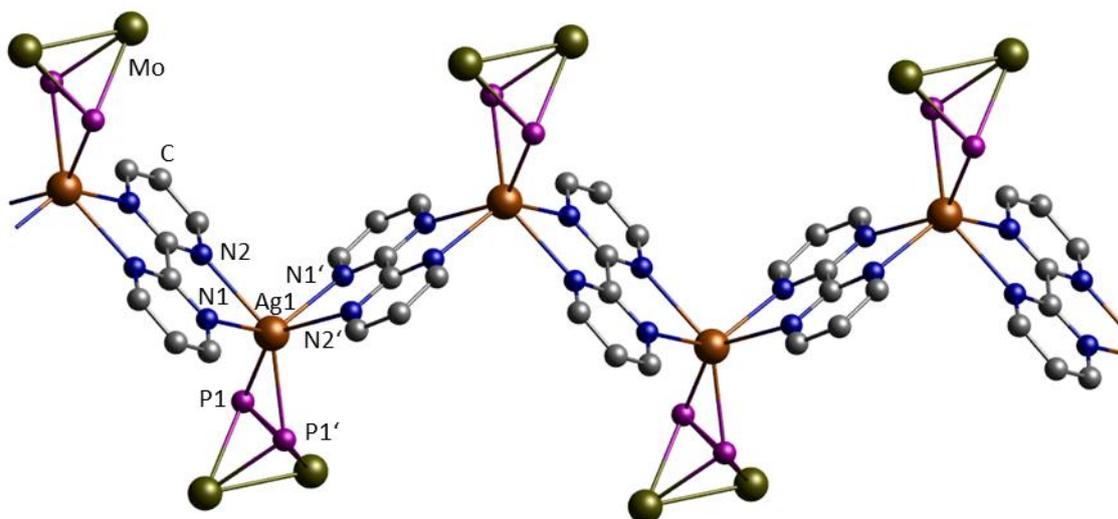


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **23** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.615(1), Ag1–N1 2.386(3), Ag1–N2 2.595(3), P1–P1' 2.138(2), P1–Ag1–P1' 48.25(4), P1–Ag1–N1 117.24(7), N1–Ag1–N2 65.9(1), N2–Ag1–N1' 88.6(1), N1'–Ag1–N2' 65.9(1), N2'–Ag1–P1' 99.96(7).

Das 1D-Polymer **23** ist als Zickzack-Strang, alternierend aufgebaut aus einem Ag-Kation und einem Liganden **18**, zu beschreiben, wobei jedes der Metallzentren zusätzlich *side-on* von einem P_n-Ligandkomplex **2** koordinativ abgesättigt wird. Der Abstand zur Mitte der P-P-Hantel beträgt 2.3868(3) Å. Der bei der Reaktion anwesende zweite organische Ligand bipy (**4**) kommt nicht im Produkt vor. Die Anionen befinden sich zwischen den kationischen Strängen fast exakt in der Ebene der Silberionen. Kontakte der Fluoratome treten jedoch nur zu Protonen des Komplexes **2** und Linker **18** auf, nicht aber zu den Ag(I)-Kationen. Die Winkel zwischen Ebenen benachbarter Bipyrimin-Liganden **18** betragen annähernd 77°. Dadurch ergibt sich ein Zickzack-Verlauf der Ag(I)-bpym-Ketten (Abbildung 46).

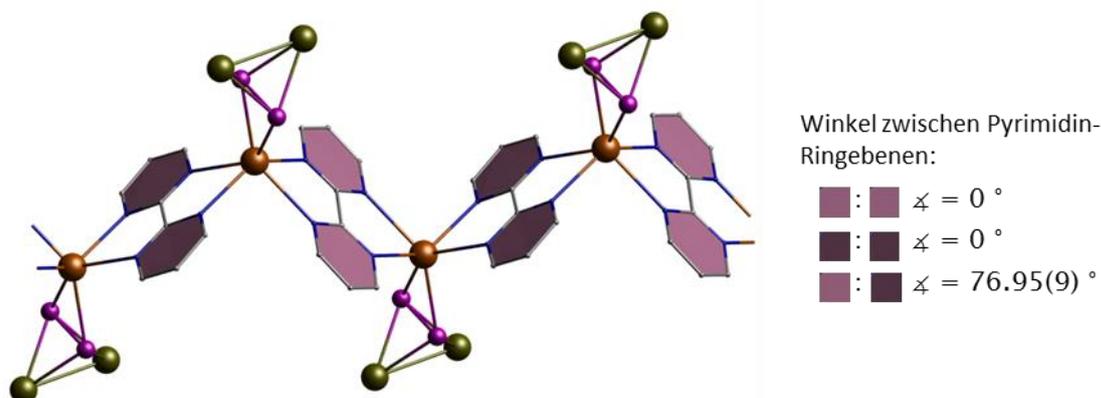


Abbildung 46: Strang des kationischen 1D-Polymers **23** (Die Liganden bpym (**18**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet).

Ergebnisse und Diskussion

Polymer **23** unterscheidet sich von **20** nur durch die zusätzlich koordinierte Mo_2P_2 -Einheit (**2**). Die stärkere Ausprägung des Zickzack-Verlaufs des Polymerstrangs in **23** ist ebenfalls der zusätzlichen Koordination von **2** geschuldet. Auch lässt sich **21** von **23** ableiten, indem die P_n -Ligandkomplexe **2** entfernt werden und stattdessen durch einen der zweimal zweizähligen Liganden **18** die Verbindung zum nächsten eindimensionalen Strang aus Silber und bpym (**18**) hergestellt wird.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des isolierten Feststoffs (Niederschlag + Kristalle von Verbindung **23**) zeigt alle zu erwartenden Signale für Polymer **23** in charakteristischen Bereichen. Zudem finden sich Signale für den unkomplexierten Liganden **4** in den Spektren, da dieser bei der beschriebenen Reaktionsführung anwesend ist. Das verhältnismäßig kleine Integral für die Cp-Protonen deutet darauf hin, dass im Präzipitat nicht nur der Linker bipy **4**, sondern auch Mo_2P_2 -freie Verbindungen wie **20** oder **21** vorliegen. Im ESI-Massenspektrum kann das Fragment mit 100 % Intensität $[Ag(\mathbf{18})_2]^+$ zugewiesen werden. Es können weitere Fragmente, darunter auch ein Fragment $[Ag(\mathbf{2})(\mathbf{18})]^+$, das der Wiederholeinheit des Polymers **23** entspricht, identifiziert werden.

Ergebnisse und Diskussion

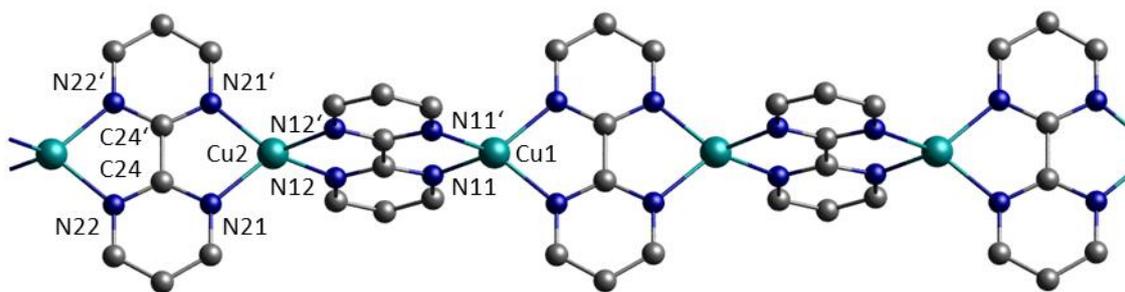


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **24a** (ohne Darstellung der H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–N11 2.030(2), Cu1–N22 2.028(2), Cu2–N12 2.028(2), Cu2–N21 2.030(2), N11–Cu1–N11' 82.8(1), N22–Cu1–N22' 82.7(1), N11–Cu1–N22 121.77(7), N11'–Cu1–N22 126.81(7), N21–Cu2–N21' 82.9(1), N12–Cu2–N12' 82.7(1), N21–Cu2–N12 121.80(8), N21–Cu2–N12' 126.80(8).

Bei **24a** handelt es sich um eine isostrukturelle Verbindung zu **20**: Ein 1D-Polymer, aufgebaut aus Cu(I)-Kationen und den Liganden **18** in einer 1:1-Stöchiometrie. Das Polymer kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Nur jeder zweite Strang im Kristall ist identisch. Die Lage der eindimensionalen Stränge von **24a** soll mit folgender Abbildung 48 verdeutlicht werden.

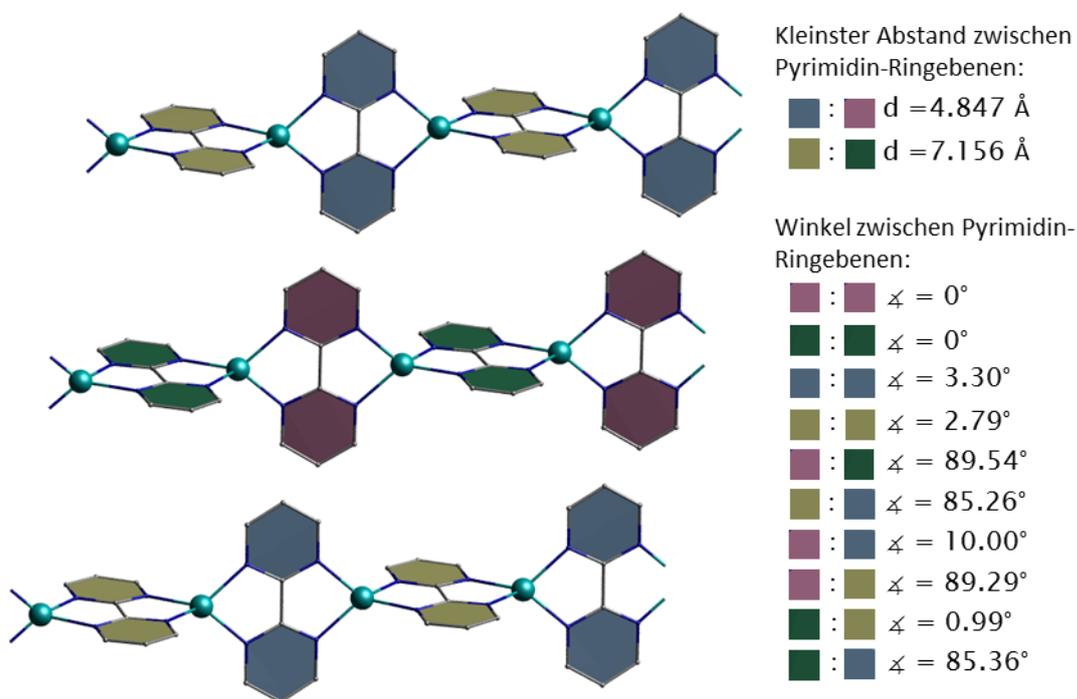


Abbildung 48: Drei Stränge des kationischen 1D-Polymers **24a** im Festkörper. (Die Liganden bpym (**18**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome, Anionen und Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet)

Ergebnisse und Diskussion

Legt man jeweils eine Ebene durch die Linker **18**, so sind die Winkel zwischen den benachbarten bpym-Liganden (**18**) im Strang annähernd rechtwinklig, und jeder zweite Linker **18** liegt im Vergleich zum nächsten in einem der beiden Stränge perfekt planar, im anderen fast coplanar. In Polymer **20** sind alle Stränge aus kristallografischer Sicht identisch, der Winkel zweier korrespondierender Ebenen beträgt lediglich 9°, wobei aber beachtet werden muss, dass in **20** die beiden heteroaromatischen Ringe eines bpym (**18**) nicht annähernd coplanar sind, sondern eine Verdrehung um die C4, C5-Bindungsachse um 28.11° vorliegt (s. Abbildung 41). Im Kristall befinden sich Acetonitril- und Dichlormethan-Solvensmoleküle, die zum Teil eine Fehlordnung aufweisen. Die ebenfalls teilweise fehlgeordneten Tetrafluoroboratanionen liegen zwischen den kationischen polymeren Strängen. Es sind schwache Wechselwirkungen zwischen Fluoratomen und den bpym-Liganden (**18**) zu beobachten. Wechselwirkungen zwischen den Kupferkationen und Fluoratomen des Anions treten nicht auf. Bei der Suche nach Verbindungen die unter anderem Cu(I) und bpym (**18**) enthalten, lassen sich in der CSD-Datenbank mehrere Beispiele finden.^[96] In keinem der Beispiele taucht jedoch der eindimensionale kationische Strang wie in Verbindung **24a** auf. In den meisten Fällen handelt es sich um molekulare Komplexe.

Im ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen von Kristallen der Verbindung **24a** können die beiden Signale für den Liganden detektiert werden. Statt des zu erwartenden Dubletts für die beiden äquivalenten Protonen an C3 des Linkers wird ein breites Singulett bei 9.05 ppm detektiert. Im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum lässt sich eindeutig das [BF₄]-Anion nachweisen. Das Fragmentierungsmuster im ESI-MS ermöglicht die Zuweisung einiger Fragmente, der Peak mit höchster Intensität kann [Cu(**18**)(CH₃CN)]⁺ zugeordnet werden. Das IR-Spektrum weist die charakteristischen Schwingungen für den vierzähligen Chelatliganden **18** auf.

Aus der eingeeengten Mutterlauge dieser Reaktion kann durch Übersichten mit *n*-Pentan neben weiterem Produkt **24a** eine zweite Kristallsorte **24b** erhalten werden, die bis dato unbekannt ist. Eine röntgenografische Analyse ergibt für Verbindung **24b** die in Abbildung 49 gezeigte Struktur im Festkörper.

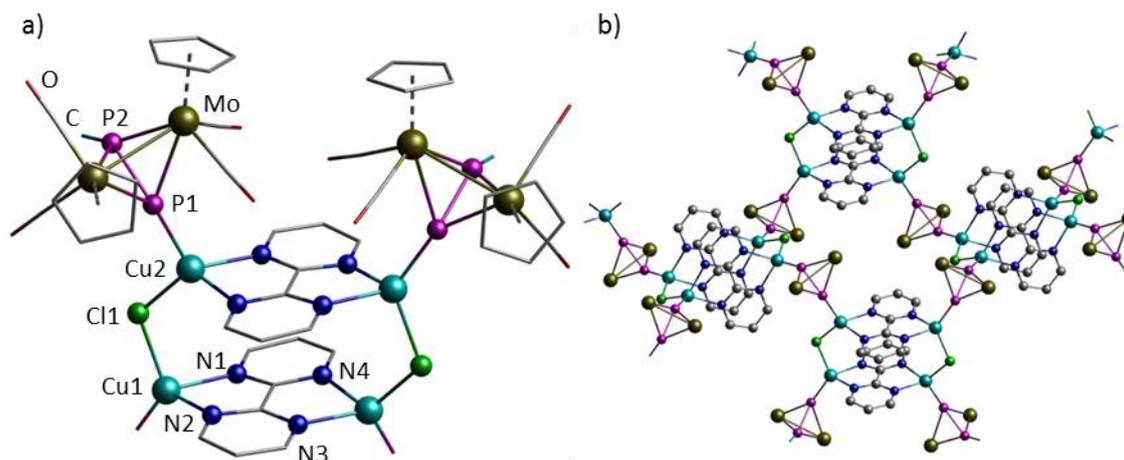


Abbildung 49: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **24b** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). b) Ausschnitt aus dem kationischen 2D-Polymer **24b** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P2 2.1820(9), Cu2–P1 2.2192(9), Cu1–Cl1 2.277(1), Cu2–Cl1 2.263(1), Cu1–N1 2.098(2), Cu1–N2 2.108(3), Cu2–N3 2.108(2), Cu2–N4 2.120(3), P1–P2 2.095(1), P2–Cu1–N1 120.22(8), P2–Cu1–N2 112.11(8), P1–Cu2–N3 115.43(8), P1–Cu2–N4 109.67(8), N1–Cu1–N2 79.7(1), N3–Cu2–N4 79.1(1), P2–Cu1–Cl1 125.78(4), P1–Cu2–Cl1 112.18(3), Cu1–Cl1–Cu2 114.21(4), N1–Cu1–Cl1 100.87(8), N2–Cu1–Cl1 108.55(8), N3–Cu2–Cl1 115.97(8), N4–Cu2–Cl1 120.84(8).

Polymer **24b** zeigt ein völlig neues Strukturmotiv mit einer grundlegenden Besonderheit. Es werden zwei Cu(I)-Kationen durch ein Chloridion verbrückt. Da lediglich $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ bei der Umsetzung verwendet wird und kein Cu(I)Cl mit eingebracht wurde, muss eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Dichlormethan stattgefunden haben. Über die photokatalytische oder thermische Zersetzung von Dichlormethan wird auch mehrfach in der Literatur berichtet.^[97] Es werden sowohl Kupferkomplexe^[97b,97d] als auch Polymere mit Ag(I)^[97c] vorgestellt, in denen Halogenidionen, die aus dem bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel abgespalten werden, vorkommen.

Die durch die Verbrückung zweier Kupferkationen resultierende $[\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ -Einheit wird an jedem Kupferkation über jeweils einen Liganden **18** mit der nächsten $[\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ -Einheit verknüpft. Diese formal sechseckigen Maschen werden ferner an jedem der Kupferionen über einen P_n-Ligandkomplex **2** mit jeweils einer weiteren $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ -Masche verbunden. Resultat dieses Koordinationsmusters ist das in Abbildung 49b gezeigte polymere Netzwerk **24b**. Die Ladungsbilanz wird schließlich durch Tetrafluoroboratanionen ausgeglichen. Zwischen den zwei parallel liegenden bpym-Liganden (**18**) treten keine π - π -Wechselwirkungen auf. Der ausgebildete Hohlraum enthält weder Anionen noch Solvensmoleküle. Die Tetrafluoroboratanionen liegen in der Nähe der $[\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ -Einheiten, Kontakte zu den Kupferkationen existieren nicht. Der Basispeak im ESI-MS entspricht dem der Verbindung **24b**.

Ergebnisse und Diskussion

Es können aber auch Fragmente mit Mo_2P_2 (**2**) detektiert und zugeordnet werden. Auch das IR-Spektrum zeigt neben den Banden für den Linker **18** deutlich die CO-Banden (1966 und 1914 cm^{-1}) des P_n -Ligandkomplexes **2**.

Die Reproduktion der unter Reaktionsweg Nr. I zusammengefassten Reaktion unter leicht veränderten Überschichtungsbedingungen (Zwischenschicht aus CH_2Cl_2/CH_3CN) führt zur sofortigen Kristallisation (vgl. Reaktionsweg Nr. II in Tabelle 6 sowie Gleichung 3). Die Überprüfung der Kristalle ergibt unbekannte Zellparameter. Es stellt sich dennoch heraus, dass es sich um eine zu **24a** isostrukturelle Verbindung handelt.

Auf Reaktionsweg Nr. III und Nr. IV soll die gezielte Darstellung von **24b** erfolgen (s. Tabelle 6 sowie Gleichung 3). Es werden zwei verschiedene Stöchiometrien erprobt. In beiden Fällen können Kristalle erhalten werden. Die Bestimmung der Zellparameter führt zu dem Ergebnis, dass es sich jeweils um eine bekannte Verbindung $[Cu_2(\mathbf{18})Cl_2]_n$ handelt, in der parallel verlaufende $[CuCl]_n$ -Ketten über die doppelt-chelatisierenden Liganden **18** verknüpft sind.^[95]

Reaktionsweg Nr. V beschreibt bezüglich der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte Reaktion Nr. III, jedoch hier mit leicht veränderter Reaktionsführung (vgl. Tabelle 6 sowie Gleichung 3). Der Komplex **2** wird im Falle von Nr. V mit den beiden Cu(I)-haltigen Edukten zusammengegeben und in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Acetonitril gelöst. So soll die Wahrscheinlichkeit einer Koordination des P_n -Ligandkomplexes **2** erhöht werden, da sich eventuell bereits Cu(I)- Mo_2P_2 -Spezies in Lösung vorbilden können und durch das Überschichten mit einer den Chelatliganden **18** enthaltenden Lösung eine zusätzliche Koordination erfolgen kann. Ligand **18** wird hier in Toluol gelöst. Auch in diesem Fall kann lediglich die bereits bekannte Verbindung **24a**, wohlgermerkt ohne den Komplex **2**, erhalten werden.

Aus der eingeeengten Mutterlauge kann nach Lagerung bei -28 °C ein neues kristallines Produkt **25** erhalten und röntgenografisch untersucht werden (Abbildung 50).

Ergebnisse und Diskussion

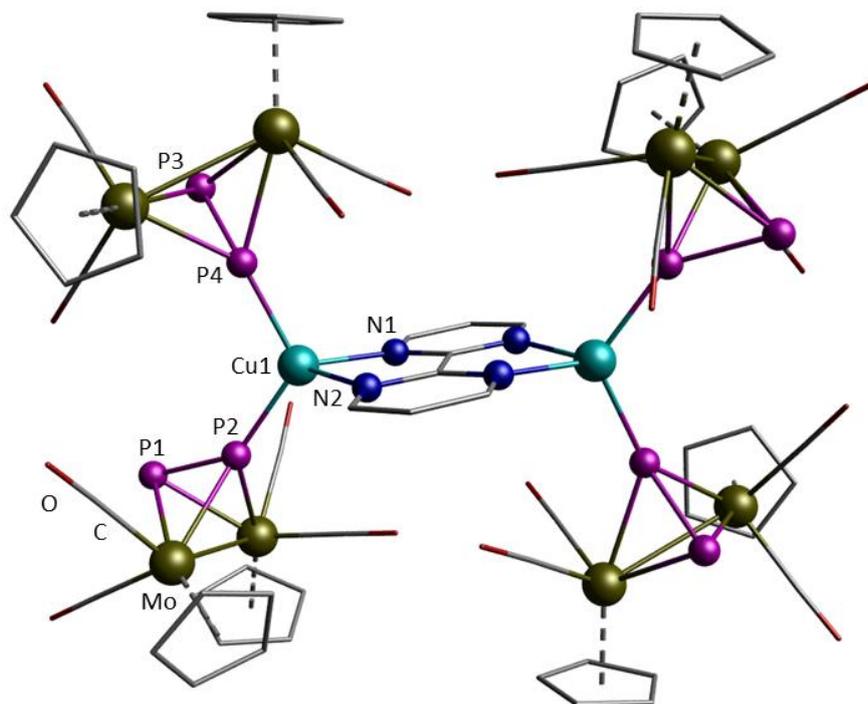


Abbildung 50: Struktur der diskreten Einheit von **25** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P2 2.2076(9), Cu1–P4 2.2283(9), Cu1–N1 2.074(3), Cu1–N2 2.099(2), P1–P2 2.083(1), P3–P4 2.086(1), N1–Cu1–N2 80.5(1), N2–Cu1–P2 113.94(8), P2–Cu1–P4 119.80(3), P4–Cu1–N1 114.10(8).

Verbindung **25** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit sowie zwei Acetonitrilmolekülen pro Elementarzelle. Es handelt sich um eine molekulare Verbindung. Zwei Kupferkationen werden über einen Chelatliganden **18** verbrückt. Die Cu(I)-Kationen erhalten schließlich durch jeweils zwei *end-on*-koordinierende Einheiten **2** eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. Die Gegenionen liegen zwischen den dikationischen Einheiten und bilden Kontakte zu mehreren unterschiedlichen Cp-Resten am Mo_2P_2 -Komplex (**2**) und zu Protonen am bpym (**18**) aus. Schwache Wechselwirkungen ausgehend von den Kupferkationen werden nicht beobachtet. Der durchschnittliche Bindungswinkel am Kupferion beläuft sich auf 108.2° . Ein ähnliches Phosphan-basiertes Strukturmotiv wird bereits erstmals 1989 von C. Vogler *et al.* in der Literatur beschrieben.^[96a] Die Mo_2P_2 -Reste sind durch vier PPh_3 -Liganden ersetzt. Weitere analoge Verbindungen wurden später auch mit anderen Liganden wie z.B. $AsPh_3$ oder $P(3-Me-C_6H_4)_3$ veröffentlicht.^[96a,96b,96d,96i]

Verbindung **25** ist sehr gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril. Die NMR-spektroskopische Untersuchung liefert alle Signale bei zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Das im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CD_3CN) erhaltene Singulett ($\delta = -55.6$ ppm) für **25** ist im Vergleich zum Signal für den freien Komplex **2** ($\delta = -41.2$ ppm) um 14.4 ppm zu hohem Feld verschoben. Lediglich das quartäre C-Atom des Liganden **18** kann im

Ergebnisse und Diskussion

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden. Ferner deutet das zu geringe Integral für die Cp-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum darauf hin, dass in dem amorphen Teil des isolierten Feststoffes von **25** Mo_2P_2 -freie Verbindungen vorliegen. Naheliegend ist, dass es sich dabei um **24a** handelt, da dies auch das einzige Produkt des ursprünglichen Ansatzes darstellt. Das ESI-MS zeigt eine intensive Fragmentierung. Der Basispeak entspricht $[\text{Cu}(\mathbf{2})(\mathbf{18})]^+$ und es kann eine sukzessive Abspaltung von insgesamt drei CO-Liganden beobachtet werden. Es können noch diverse andere Fragmente zugewiesen werden, bei dem größten detektierbaren Bruchstück handelt es sich um $[\text{Cu}_2(\mathbf{2})_2(\mathbf{18})(\text{BF}_4)]^+$. Auch das IR-Spektrum steht im Einklang mit der Molekülstruktur, so dass dem Komplex **2** und Ligand **18** entsprechende Banden zugeordnet werden können. Im Vergleich zum IR-Spektrum, das vom isolierten Feststoff des ursprünglichen Ansatzes (enthält Verbindung **24a**) gemessen wird, sind hier deutlich die CO-Banden (1913 und 1966 cm^{-1}) zu sehen.

Da auf den Reaktionswegen Nr. III bis Nr. V nicht die gewünschte Reproduktion von Verbindung **24b** erzielt werden kann, sondern alleinig das bereits bekannte Produkt $[\text{Cu}_2(\mathbf{18})\text{Cl}_2]^{[95]}$ bzw. die Verbindungen **24a** bzw. **25** hergestellt werden können, wird die Menge an zugegebenen Cu(I)Cl bei Reaktionsführung Nr. VI weiter verringert (Tabelle 6 sowie Gleichung 3). Drei Äquivalente $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ werden gemeinsam mit einem Äquivalent Cu(I)Cl eingesetzt und in einem Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN aufgelöst. Erneut werden die drei Äquivalente des Komplexes **2** zu dieser Lösung hinzugefügt. Mit dieser Mischung wird schließlich eine den Liganden **18** enthaltende Dichlormethanolösung überschichtet. Da jedoch bei erfolgter Durchmischung bei RT keine Kristallisation stattfindet, wird noch einmal filtriert, das Gesamtvolumen reduziert und mit reinem *n*-Pentan überschichtet. Es bilden sich wenige Kristalle und ein brauner, amorpher Feststoff. Die Bestimmung der Zellparameter der Kristalle zeigt, dass es sich um die gewünschte Verbindung **24b** handelt. Die Identität des braunen Feststoffs kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

Mit der Intention Verbindung **25** herzustellen, werden parallel zwei Reaktionen nach Weg Nr. VII ohne die Verwendung von Dichlormethan durchgeführt, da eine Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel ausgeschlossen werden soll (s. Tabelle 6 sowie Gleichung 3). Bei beiden Ansätzen ist die Kristallisation erfolgreich. Bei den gebildeten Produkten handelt es sich jedoch um $[\text{Cu}(\text{Mo}_2\text{P}_2)]_n[\text{BF}_4]_n$ (**24a**; s. Abbildung 47) ohne den P_n -Ligandkomplex **2**.

3.1.2.3 Umsetzungen mit dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und [Cu(CH₃CN)₄][PF₆]

Neben [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] soll mit [Cu(CH₃CN)₄][PF₆] eine weitere Cu(I)-Quelle in Kombination mit Komplex **2** und Ligand **18** erprobt werden, um selektiv metallorganisch-organische Hybridverbindungen herzustellen. Es werden erneut verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen sowie variierender Reaktionsführung durchgeführt. Eine Übersicht über alle Reaktionen sowie die dabei entstandenen Produkte bietet Gleichung 4 in Kombination mit Tabelle 7.

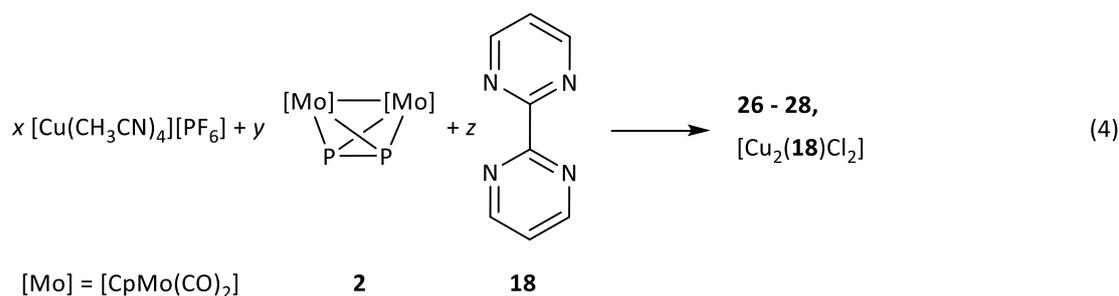


Tabelle 7: Details zur Reaktionsführung betreffend Gleichung 4.

Nr.	x	y	z	Lösungsmittel	Reaktionsführung	Produkte
I	2	2	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN; Toluol	Rühren, -4°C, -28°C, -78°C; RT	26
II	2	4	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	Überschichtung von 18 + 2 , RT; -4°C	27
III	2	4	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN; Toluol	Überschichtung mit 18 , RT	27
IV	2	2	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	Überschichtung von 18 , RT; -4°C, -28°C	28
V	1	2	1	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	Überschichtung von 18 + 2 , RT	[Cu ₂ (18)Cl ₂] ^[95]
VI	1	2	1	CH ₃ CN/Toluol	Überschichtung von 18 + 2 , RT	27

Bei Reaktionsführung Nr. I (s. Gleichung 4 und Tabelle 7) werden die beteiligten Edukte zusammen eingewogen, in einer Lösungsmittelmischung aus Acetonitril und Dichlormethan gelöst und nach mehrfacher Filtration und Lagerung bei unterschiedlichen Temperaturen schließlich mit Toluol überschichtet und so zur Kristallisation gebracht. Auf diesem Weg werden drei optisch unterschiedliche Kristallarten erhalten. Bedauerlicherweise sind die beiden braunen Kristallsorten zu klein und/oder zu verwachsen, um eine röntgenografische Charakterisierung vornehmen zu können. Lediglich die roten Stäbchen eignen sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die daraus erhaltene Struktur von **26** im Festkörper zeigt Abbildung 51.

Ergebnisse und Diskussion

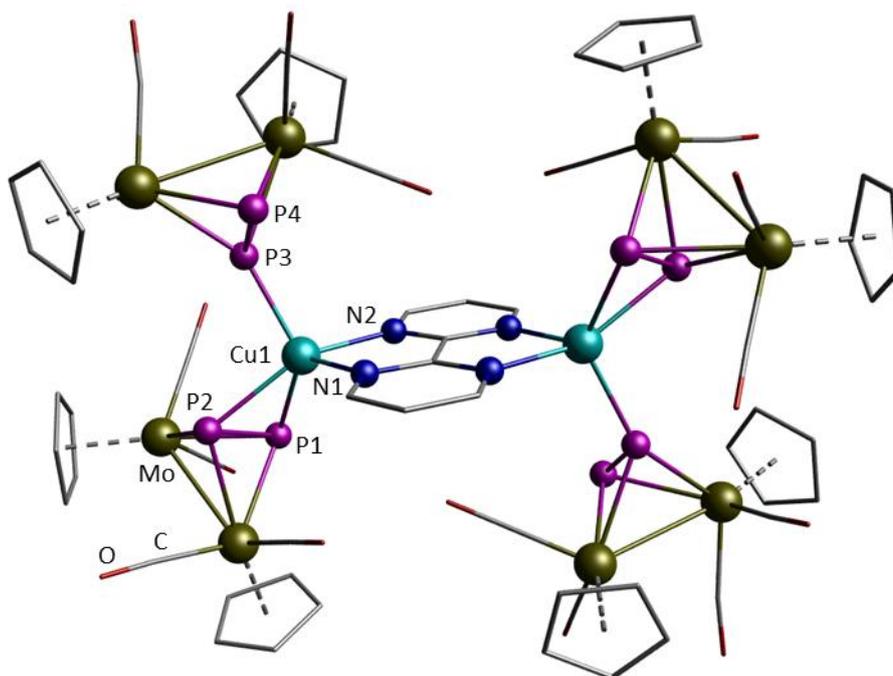


Abbildung 51: Struktur der diskreten Einheit von **26** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome und Gegenionen sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.382(3), Cu1–P2 2.378(2), Cu1–P3 2.299(2), Cu1...P4 3.661(3), Cu1–N1 2.120(7), Cu1–N2 2.100(6), P1–P2 2.149(3), P3–P4 2.090(3), N1–Cu1–N2 79.3(3), P1–Cu1–P2 53.68(8), N1–Cu1–P1 96.7(2), P2–Cu1–P3 99.42(8), P3–Cu1–N2 149.4(2).

Bei Verbindung **26** handelt es sich um eine diskrete Einheit, aufgebaut aus zwei Cu(I)-Ionen, die über einen vierzähligen Chelatliganden **18** verbrückt werden. Zusätzlich wird jedes Kupferion von zwei Einheiten **2** koordiniert. Auf den ersten Blick erinnert Verbindung **26** an die auf S. 91 f. vorgestellte dikationische Einheit **25**. Das Strukturmotiv ist identisch, lediglich das Gegenanion unterscheidet sich. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass in der diskreten Einheit von **26** jeweils ein Mo_2P_2 -Komplex **2** am Cu(I)-Kation *side-on*, der zweite *end-on* koordiniert. Das mit P4 bezeichnete Phosphoratom in letztgenanntem Komplex **2** ist mit einem Abstand von 3.661(3) Å zu weit vom Kupferkation entfernt, als dass von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden könnte. In Verbindung **25** hingegen erfolgt die Koordination aller P_n -Ligandkomplexe **2** *end-on*. Die Hexafluorophosphatanionen liegen in **26**, wie auch die $[BF_4]^-$ -Anionen in **25**, zwischen den homodinuklearen kationischen Einheiten und bilden schwache Wechselwirkungen zu Cp-Resten des Mo_2P_2 -Komplexes (**2**) und zum bpym-Linker (**18**) aus. Zu Kontakten der Kupferionen mit anderen Atomen kommt es auch in diesem Fall nicht. Als Gründe für die beobachteten unterschiedlichen Koordinationsmodi einer Mo_2P_2 -Einheit (**2**) in Verbindung **25** bzw. **26** im Festkörper könnten Packungseffekte oder die Natur des Gegenions in Frage kommen. Zum einen ist die Größe der Gegenionen unterschiedlich, zum anderen sind in der Festkörperstruktur von **25** Acetonitrilmoleküle enthalten, wohingegen in Verbindung **26**

Ergebnisse und Diskussion

die Solvenspackung von Dichlormethan ausgebildet wird. Anionenkontakte zu den Kupferkationen werden, wie bereits erwähnt, in beiden Fällen nicht ausgebildet. Es ist jedoch durchaus vorstellbar, dass bei den vorliegenden hochdynamischen Systemen in Lösung Verbindung **26** auch das Strukturmotiv von **25** im Festkörper einnehmen könnte und umgekehrt.

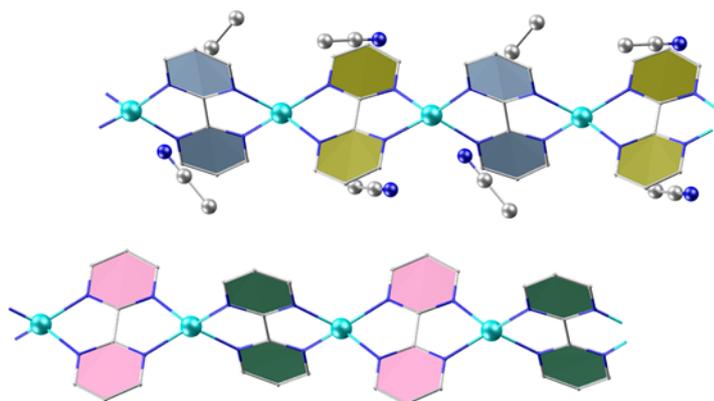
Da, wie bereits erwähnt, in der Reaktionsmischung von **26** noch weitere nicht charakterisierbare Produkte vorliegen, wird auf eine weiterführende analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte verzichtet.

Zur selektiven Darstellung des in Abbildung 51 gezeigten Produkts **26**, werden Reaktionen in der Stöchiometrie durchgeführt, in der die Edukte in der Verbindung enthalten sind (s. Reaktionsweg Nr. II und Nr. III in Tabelle 7 und Gleichung 4). Bei Durchführung Nr. II wird eine Dichlormethanlösung mit Komplex **2** und Ligand **18** in einer 4:1-Stöchiometrie mit einer Acetonitrillösung aus zwei Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ überschichtet. Nach Lagerung bei -28°C entstehen selektiv wenig rot-braune, sehr dünne Nadeln. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich um ein eindimensionales Polymer **27** handelt, welches analog zu Verbindung **24a** aufgebaut ist, daher wird auf eine Abbildung des kationischen Strangs an dieser Stelle verzichtet (vergleiche hierzu Abbildung 47). Bei Durchführung gemäß Nr. III (vgl. Gleichung 4 und Tabelle 7) wird eine $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, die die Kupferverbindung und den P_n -Ligandkomplex **2** enthält, mit einer Lösung des Liganden **18** in Toluol überschichtet. Es kommen hier dieselben Lösungsmittel zum Einsatz, wie in Reaktionsführung Nr. I. Auch hier bildet sich lediglich das eindimensionale Polymer **27**. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln bei diesem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte (2 : 4 : 1) das 1D-Polymer **27** ohne P_n -Ligandkomplex **2** entsteht.

Im 1D-Polymer **27** ist jeder zweite Strang identisch (im Gegensatz zur Silber-analogen Verbindung **20**, bei der alle Stränge aus kristallografischer Sicht gleich sind). Einer der beiden Stränge weist eine Fehlordnung auf. Zudem befinden sich, regelmäßig verteilt, Acetonitrilmoleküle in der Kristallpackung. Eine Darstellung der relativen Lage der Stränge und der Lösungsmittelmoleküle im Kristall mit zusätzlicher Verdeutlichung der Ausrichtung der Pyrimidinringebenen zueinander ist Abbildung 52 zu entnehmen.

Ergebnisse und Diskussion

Besetzung: 75 %



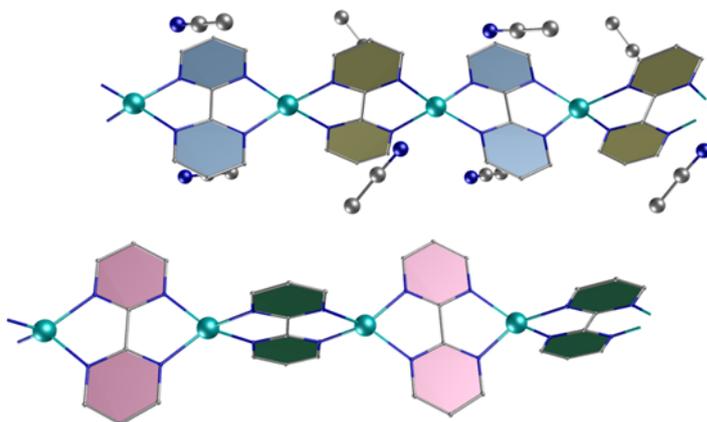
Kleinsten Abstand zwischen Pyrimidin-Ringebenen:

■	■	d = 5.369 Å
■	■	d = 7.924 Å
■	■	d = 6.279 Å
■	■	d = 6.080 Å

Winkel zwischen Pyrimidin-Ringebenen:

■	■	■	∠ = 5.49°
■	■	■	∠ = 84.51°
■	■	■	∠ = 90.00°
■	■	■	∠ = 9.24°
■	■	■	∠ = 1.43°

Besetzung: 25 %



Kleinsten Abstand zwischen Pyrimidin-Ringebenen:

■	■	d = 7.958 Å
■	■	d = 5.428 Å
■	■	d = 6.031 Å
■	■	d = 6.226 Å

Winkel zwischen Pyrimidin-Ringebenen:

■	■	■	∠ = 5.26°
■	■	■	∠ = 84.74°
■	■	■	∠ = 90.00°
■	■	■	∠ = 7.82°
■	■	■	∠ = 1.43°

Abbildung 52: Die zwei kristallografisch unterschiedlichen Stränge des kationischen 1D-Polymer **27** (Die Liganden bpym (**18**) sind dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet) und Lage der CH₃CN-Lösungsmittelmoleküle im Kristall. Oben: Strang mit 75 % Besetzung; Unten: Strang mit 25 % Besetzung. (Wahrscheinlichkeit der Besetzung bezieht sich jeweils auf den in der Abbildung oben dargestellten Strang und die Lösungsmittelmoleküle).

Im Gegensatz zur analogen Verbindung **20** mit Ag(I) treten in **27**, wie auch in **24a**, keine intermolekularen π - π -Wechselwirkungen zwischen den Pyrimidin-Ringen benachbarter Stränge auf. Die Abstände sind dafür viel zu groß, zudem ist aufgrund von Packungseffekten die Lage der einzelnen Stränge für solche Interaktionen suboptimal.

Ergebnisse und Diskussion

Da eine gezielte Herstellung von **26** auf Reaktionsweg Nr. II und Nr. III nicht möglich ist, wird erneut die Stöchiometrie aus Reaktionsweg Nr. I verwendet. Bei Reaktionsweg Nr. IV (vgl. Gleichung 4 und Tabelle 7) wird die Lösung des Liganden **18** mit einer Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ und Komplex **2** überschichtet. Hintergrund dessen: Linker **18** scheint im Vergleich zu Komplex **2** der bessere Donor für das Kupferkation zu sein, so dass bevorzugt Produkte ohne den P_n -Ligandkomplex **2** entstehen (vgl. Reaktionsweg Nr. II und Nr. III in Tabelle 7). So soll durch das gemeinsame Vorlegen der Cu(I)-Verbindung und **2** eine eventuelle Vorbildung einer $[\text{Cu}(\mathbf{2})]$ -oder $[\text{Cu}(\mathbf{2})_2]$ -Einheit erzielt werden, um dann nach Hinzugabe von **18** eine zusätzliche Koordination zu erreichen. Auf diese Weise können wenige Kristalle isoliert werden. Eine Überprüfung der Zellparameter ergibt, dass es sich eindeutig nicht um Verbindung **26** handelt, sondern um eine bis zu diesem Zeitpunkt unbekannte Verbindung **28** (Abbildung 53).

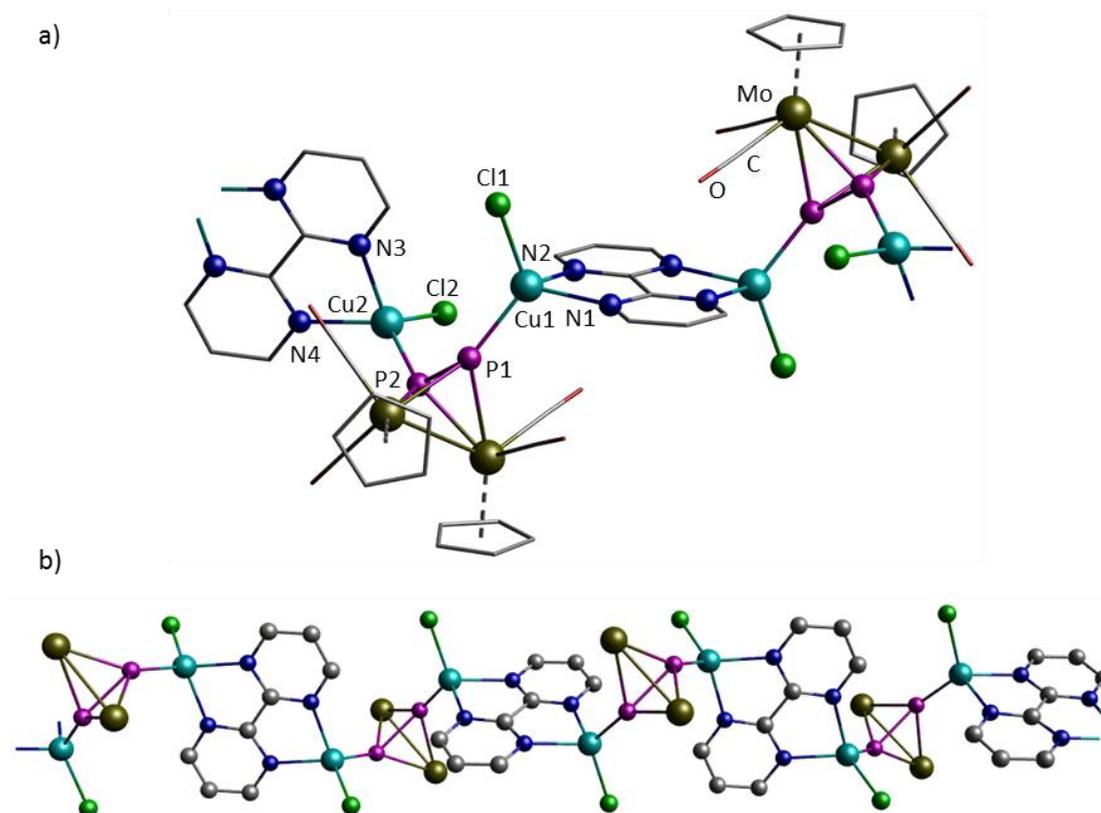


Abbildung 53: **a)** Struktur der Wiederholeinheit von **28** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden bpym (**18**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem 1D-Polymer **28** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.185(2), Cu1–N1 2.107(5), Cu1–N2 2.114(5), Cu1–Cl1 2.225(2), Cu2–P2 2.220(2), Cu2–N3 2.145(6), Cu2–N4 2.104(5), Cu2–Cl2 2.255(2), P1–P2 2.092(2), P1–Cu1–N1 115.5(2), P1–Cu1–Cl1 121.52(8), N1–Cu1–N2 79.1(2), N2–Cu1–Cl1 110.9(2), P2–Cu2–N4 119.3(2), P2–Cu2–Cl2 113.78(7), N3–Cu2–N4 78.7(2), N3–Cu2–Cl2 116.5(2).

Ergebnisse und Diskussion

Das 1D-Polymer **28** ist wie folgt aufgebaut: Zwei Cu(I)Cl-Einheiten werden über einen der doppelt zweizähligen Liganden **18** verbrückt, wobei die daraus entstehenden Einheiten wiederum durch einen P_n -Ligandkomplex **2** verknüpft werden. Die Kupferkationen weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre auf. Der durchschnittliche Bindungswinkel an den beiden Kupferkationen kommt mit 108.2° bzw. 108.7° dem Tetraederwinkel sehr nahe. Die Ebenen zweier benachbarter Linker **18** liegen in einem 75.6° -Winkel zueinander, so ergibt sich die in Abbildung 53a dargestellte Wiederholeinheit für das Polymer **28**. Erneut hat hier eine ungeplante Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel stattgefunden, wie dies bereits für Verbindung **24b** beobachtet und diskutiert wurde (vgl. S. 89 ff.).

Im ESI-MS, aufgenommen von Kristallen der Verbindung **28** korrespondiert der Basispeak mit dem Fragment $[Cu(2)(18)]^+$. Der Peak mit dem größten Masse-Ladungsverhältnis (1751.5) kann dem Bruchstück $[Cu_4Cl_4(2)_2(18)_2(CH_3CN)]^+$ zugewiesen werden.

Da eine Koordination des Komplexes **2** und des Liganden **18** erzielt werden soll und da Linker **18** der bessere Koordinationspartner zu sein scheint (vgl. Produktbildung bei Reaktionsführung Nr. II und Nr. III), werden bei Reaktionsführung Nr. V (vgl. Gleichung 4 und Tabelle 7) Mo_2P_2 (**2**) im doppelten Überschuss gegenüber $[Cu(CH_3CN)_4][PF_6]$ und bpym (**18**) eingesetzt. Zudem werden **2** und **18** gemeinsam gelöst und mit einer die Kupfer-Komponente enthaltenden Lösung überschichtet. Es erfolgt selektiv die Ausbildung weniger Kristalle in Form rot-brauner Stäbchen neben einem orangefarbenen gelartigen Produkt. Es stellt sich heraus, dass es sich bei den Kristallen um die bekannte Verbindung $[Cu_2(18)Cl_2]^{[95]}$ handelt, die auch schon bei den Ansätzen mit $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ (vgl. Reaktion Nr. III und Nr. IV aus Tabelle 6 in Kombination mit Gleichung 3) entstanden ist. Gemeinsamkeit all dieser Reaktionen ist die Reaktionsführung, denn in allen drei Fällen wird mit einer Acetonitril-Lösung, in der die Kupfer-Komponente gelöst ist, überschichtet. Die Diffusion der Lösungsmittel erfolgt jeweils bei Raumtemperatur.

Bei der Reaktion durchgeführt nach Vorschrift Nr. VI (vgl. Gleichung 4 und Tabelle 7) wird kein Dichlormethan verwendet, um so eine Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zu umgehen. In allen Reaktionen führt dies ausschließlich zur Bildung des Produkts **27**. Dieses Ergebnis geht einher mit den Resultaten, die mit dem Kupfersalz $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ unter ausschließlicher Verwendung von Acetonitril und Toluol als Lösungsmittel erzielt werden (vgl. Reaktionsweg VII aus Tabelle 6 in Kombination mit Gleichung 3).

Zusammenfassend lässt sich zu den Reaktionen mit dem Liganden **18** festhalten: Es kann keine selektive Produktbildung beobachtet werden, weder mit monovalenten Silber- noch mit Kupferkationen. In der Einleitung wird ein lineares Polymer vorgestellt, in dem Cu_2P_4 -Sechsringe, ausgebildet durch Kupferkationen und zwei Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) durch den

Ergebnisse und Diskussion

vierzähligen Liganden *tap* verknüpft werden (vgl. Abbildung 21, S. 28). In keinem der Fälle kommt es mit dem ebenfalls vierzähligen Liganden *bpym* (**18**) zur Ausbildung eines analog aufgebauten Polymers. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die bei den Reaktionen mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (vgl. S. 71 *ff.*) erzielt werden, ist die Produktvielfalt mit den verwendeten Kupfer(I)-haltigen Edukten deutlich kleiner, obwohl im Falle des Cu(I) zusätzlich Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel beobachtet wird. Durch Verzicht auf CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei den Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ können ausschließlich Mo_2P_2 -freie Produkte isoliert werden. Zudem sind die entstehenden Polymere und diskreten Verbindungen, bis auf die eindimensionalen Polymere **20**, **24a** und **27**, unterschiedlich aufgebaut, lassen sich aber zum Teil strukturell voneinander ableiten. Geringste Veränderungen in der Reaktionsführung, Stöchiometrie oder Änderungen der Umgebungsbedingungen führen zu diversen Produkten. Eine selektive Reproduktion der gewünschten Produkte ist nur eingeschränkt möglich. Meist werden Gemische von verschiedenen Kristallen und/oder amorphen bzw. mikrokristallinen Produkten erhalten, die eine vernünftige und vollständige Charakterisierung der einzelnen Produkte sehr erschweren.

3.1.3 Umsetzungen monovalenter Münzmetallkationen mit dem Tetrahedrankomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und funktionalisierten zweizähligen Liganden

Um den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen metallorganisch-organischen Hybridmaterialien Eigenschaften zu verleihen, sollen in die verwendete organische Komponente Funktionalitäten eingeführt werden. Da mit Bipyridyl-Liganden gute Ergebnisse erzielt werden und auch die Reproduzierbarkeit in den meisten Fällen unproblematisch ist, soll die Verknüpfung der metallorganischen Einheiten weiterhin über Pyridin-Ringe erfolgen. So liegt es nahe, zwischen die beiden Pyridin-Ringe die gewünschte Funktionalität einzuführen. Ursprüngliches Zielmolekül war einer der Liganden mit dem in Abbildung 54a gezeigtem Aufbau. In Kombination mit einwertigen Metallkationen und P_n -Ligandkomplexen sollen so metallorganische-organische Materialien aufgebaut werden, die zur molekularen Erkennung fähig sind. Es sollen gezielt Metallionen in einem kronenetherähnlichen Motiv komplexiert werden und bestenfalls eine geplante Wiederfreisetzung möglich sein. Ein hypothetisches Strukturmotiv, das dabei entstehen könnte, ist in Abbildung 54b schematisch dargestellt.

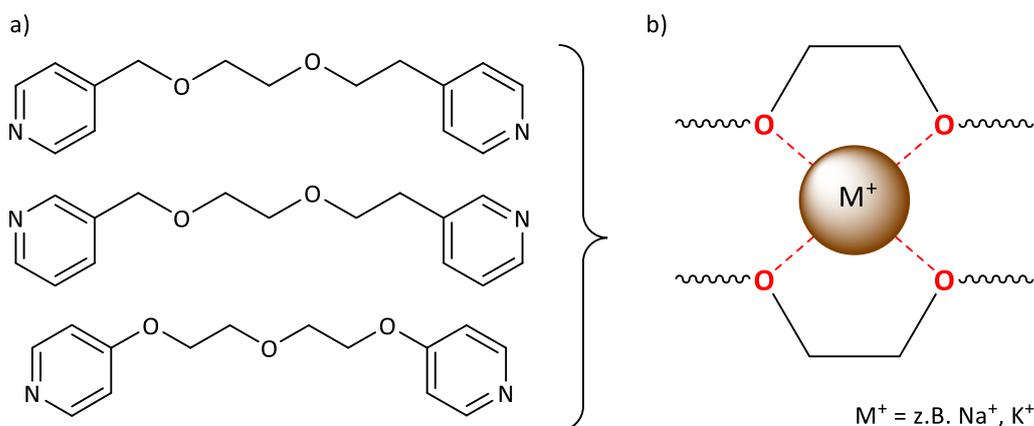
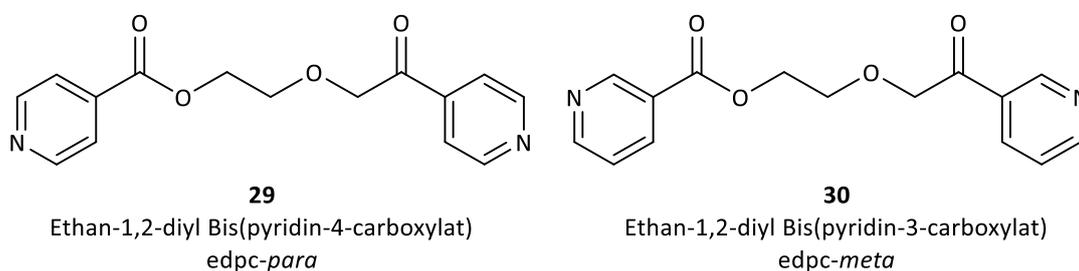


Abbildung 54: a) Verschiedene hypothetische Bipyridylliganden mit Ether-Brücken in der aliphatischen Kette. b) Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer hypothetischen Verbindung mit Metallkation-Komplexierung.

Im Rahmen dieser Arbeit gelingt es nicht, die in Abbildung 54a gezeigten, nicht literaturbekannten Verbindungen in ausreichender Menge bzw. Reinheit darzustellen. Aus diesem Grund werden zwei verwandte literaturbekannte Verbindungen synthetisiert, wohlwissend, dass eine Komplexierung vermittelt durch Ester-Funktionalitäten schwieriger, dennoch nicht unmöglich sein sollte. Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (**29**; *edpc-para*) bzw. Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (**30**, *edpc-meta*) werden analog bzw. leicht

Ergebnisse und Diskussion

abgewandelt nach einer Literaturvorschrift von B. Chatterjee *et al.* aus dem Jahr 2004 hergestellt.^[98]



Bei den Liganden **29** und **30** handelt es sich um symmetrisch aufgebaute, flexible zweizählige organische Linker. In *para*- bzw. *meta*-Stellung zum Stickstoffatom im Pyridin-Ring befindet sich eine Carboxylatfunktion.

In der Literatur werden einige diskrete Verbindungen vorgestellt, die mit verschiedenen Übergangsmetallkationen ($M = \text{Pt}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Hg}$) und **29** ein ähnliches Strukturmotiv wie schematisch in Abbildung 54b gezeigt, ohne das M^+ -Kation, ausbilden.^[98-99] Zudem sind zwei polymere Verbindungen dieser Art mit Kupferhalogeniden und Ligand **29**^[100] sowie eine Cobalt-Verbindung mit edpc-*meta* (**30**)^[101] (s. Abbildung 55) bereits beschrieben.

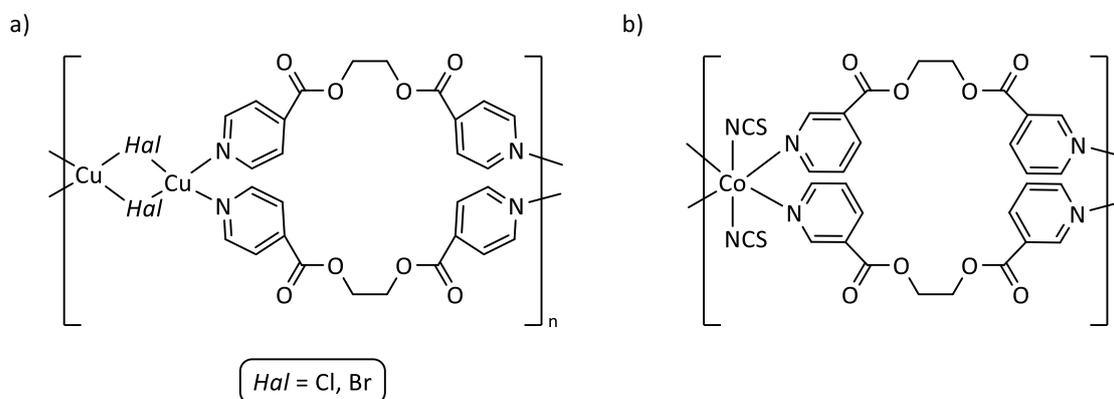
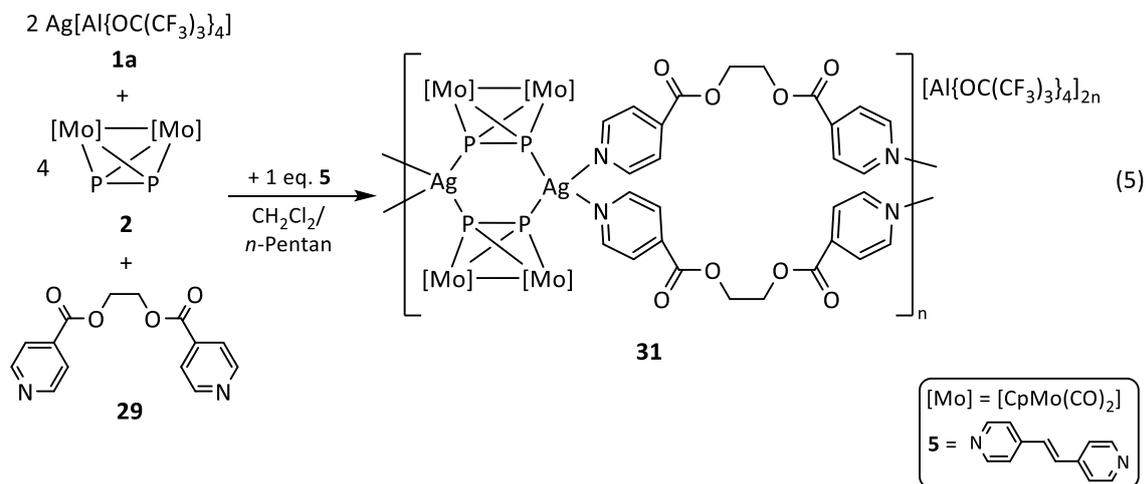


Abbildung 55: a) Strukturformel der Wiederholeinheit der 1D-Koordinationspolymere von $[(\text{CuHal})_2(\text{edpc-para})_2]_n$ ($Hal = \text{Cl}, \text{Br}$).^[100] b) Strukturformel der Wiederholeinheit des 1D-Koordinationspolymers $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{edpc-meta})_2]_n$.^[101]

3.1.3.1 Umsetzungen mit dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und Ag[Al{OC(CF₃)₃]₄

Die Umsetzung von Ag[Al{OC(CF₃)₃]₄ (**1a**) mit P_n-Ligandkomplex **2** und den organischen Linkern **29** und **5** gemäß Gleichung 5 führt zu einer polymeren Verbindung **31**.



Die Struktur im Festkörper der Hybridverbindung **31** ist in Abbildung 56 dargestellt. Das 1D-Polymer **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit acht Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Lösungsmittel ist nicht in der Kristallpackung enthalten. Strukturell liegt in Verbindung **31** das zentrale Ag₂P₄-Sechsringsmotiv zugrunde. Über insgesamt vier der organischen Liganden *edpc-para* (**29**) erfolgt die Verknüpfung zu den jeweils benachbarten sechsgliedrigen Baueinheiten. Die Ebenen von je zwei benachbarten M₂P₄-Sechsringen liegen in einem 55°-Winkel zueinander. Jeder zweite Ring ist gleich orientiert. Am ähnlichsten scheint **31** dem Metallaparacyclophan **7b** zu sein, mit dem Unterschied, dass in **31** eine Polymerisation erfolgt. Zur Erinnerung: In **7b** sind die äußeren Silberatome jeweils durch eine *end-on*-koordinierende Mo₂P₂-Einheit (**2**) abgesättigt und so entstand eine diskrete Verbindung.

Die Aluminatanionen von **31** befinden sich zwischen den kationischen Strängen in der Ebene ober- und unterhalb der von den Liganden **29** ausgebildeten Maschen. Es treten Kontakte zwischen den heteroaromatischen Ringen im Linker **29** und Fluoratomen des Anions auf. Ferner sind auch schwache F...F-Kontakte zwischen benachbarten Gegenionen beobachtbar.

Zu beachten ist, dass bei dem Versuch Verbindung **31** gezielt aus Ag[Al{OC(CF₃)₃]₄ (**1a**), Mo₂P₂ (**2**) und *edpc-para* (**29**) ohne die Zugabe des organischen Linkers *dpe* (**5**) darzustellen, lediglich die linkerfreie Verbindung [Ag₂{Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}]₄[Al{OC(CF₃)₃]₄ (**3a**) sowie der Linker **29** nebeneinander kristallisiert werden können.

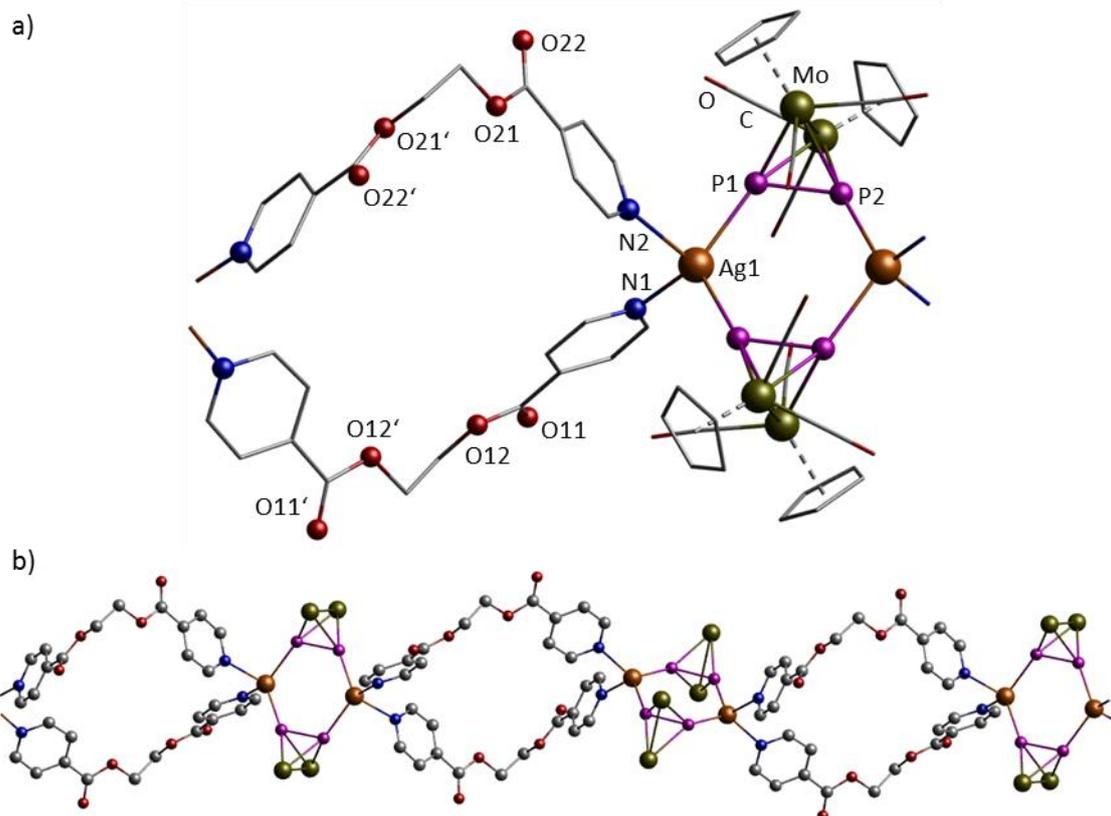
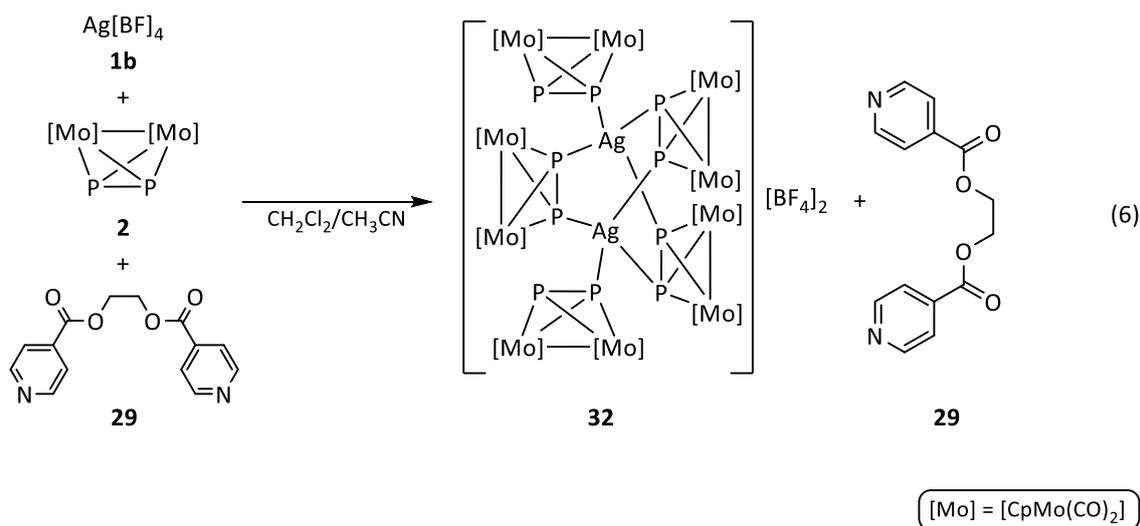


Abbildung 56: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **31** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden *edpc-para* (**29**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). b) Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **31** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ag1–P1 2.472(1), Ag1–P2 2.466(1), Ag1–N1 2.308(4), Ag1–N2 2.362(4), P1–P2 2.084(2), O12···O21 10.371(5), O12···O21' 10.754(4), P1–Ag1–P2 114.55(4), P1–Ag1–N2 90.3(1), N1–Ag1–N2 96.1(2), N1–Ag1–P2 105.8(1).

Bei der nach Gleichung 5 durchgeführten Reaktion entsteht das gewünschte Motiv mit zwei parallel verlaufenden *edpc-para*-Liganden (**29**). Es ergibt sich daraus die Frage, ob eine Metallkomplexierung möglich ist. Die Abstände der dafür in Frage kommenden Sauerstoffatome (O12 und O21) nach dem in Abbildung 54b gezeigten Muster sind relativ groß (10.371(5) Å bzw. 10.754(4) Å). Berechnet man die ungefähre Größe des potentiellen komplexierten Metallkations mit Hilfe der van-der-Waals-Radien, ergibt sich ein Radius von ca. 3.9 Å. Die Berechnung erfolgt ausgehend von der größeren diagonalen Distanz der Sauerstoffatome O21···O12' bzw. O21'···O12. [Berechnung: $r(M^+) = [d(O12, O21') - 2 \times \text{vdW}(O)] / 2$; wobei $d(O12, O21') = 10.754(4)$ Å und $\text{vdW}(O) = 1.5$ Å^[75]]. Der erhaltene Radius ist größer als die van-der-Waals-Radien sämtlicher Metallkationen. Aufgrund der Flexibilität der Liganden **29** sollte es jedoch denkbar sein, dass der Abstand der Sauerstoffatome zueinander noch verringert werden kann, möglicherweise induziert durch eine Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.

3.1.3.2 Umsetzungen mit dem P_n -Ligandkomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ und $Ag[BF_4]$

Da die im vorherigen Kapitel beschriebene Verbindung **31** nicht gezielt ohne die Zugabe von dpe (**5**) reproduziert werden kann, soll eine analoge Verbindung mit $Ag[BF_4]$ (**1b**) anstelle des $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) als Ag^+ -Quelle aufgebaut werden. In einem ersten Versuch werden die entsprechenden Edukte in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt (Gleichung 6).



Komplex **2** und Ligand **29** werden in Dichlormethan vorgelegt und mit einer Acetonitril-Lösung von Silbertetrafluoroborat (**1b**) überschichtet. Es kann dabei nicht das gewünschte analoge Produkt zu Polymer **31** erhalten werden, stattdessen entsteht eine Verbindung, die den organischen Ligand **29** nicht enthält. Es handelt sich bei diesem Produkt jedoch nicht um die bekannte linkerfreie Verbindung $[Ag_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_4][BF_4]_2$ (**3b**), sondern um die in Abbildung 57 gezeigte molekulare Verbindung $[Ag_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_5][BF_4]_2$ (**32**).

In **32** werden zwei Silberkationen durch insgesamt drei Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) verbrückt. Ferner wird jedes Silberion von einem Komplex **2** *end-on* koordiniert, wodurch die $Ag(I)$ -Kationen verzerrt tetraedrisch von je vier P-Atomen umgeben werden. So ergibt sich eine propellanartige Anordnung der P_n -Ligandkomplexe **2** um die beiden $Ag(I)$ -Kationen. Mit einem Abstand der beiden Silberkationen von 3.4172(1) Å kann nicht von einer d^{10} - d^{10} -intermetallischen Wechselwirkung ausgegangen werden, da der Wert über der Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Ag-Atomen liegt (van-der-Waals-Radius Ag: 1.7 Å).^[75] Ohne näher auf die Bindungsverhältnisse in **32** eingehen zu wollen, da eine abschließende Strukturverfeinerung aufgrund von Fehlordnungen der Anionen bzw. der Mo_2P_2 -Komplexe noch nicht vorliegt, erinnert die Geometrie des Ag_2P_4 -Sechsrings sehr stark an das eindimensionale Polymer **14**, in dem eine ähnliche Ausprägung des zentralen Strukturmotivs zu beobachten ist.

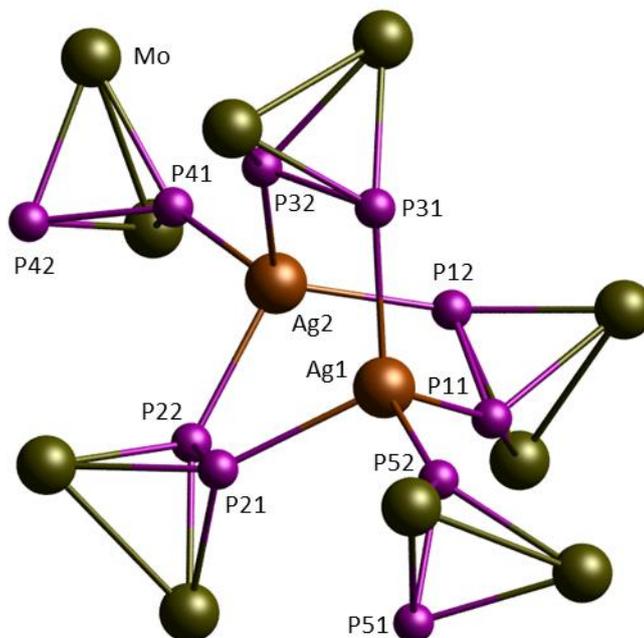


Abbildung 57: Struktur der diskreten Verbindung **32** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Gegenanionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). [Auf die Angabe von Bindungslängen und -winkeln wird in diesem Fall verzichtet, da die Strukturverfeinerung noch nicht abgeschlossen ist.]

Das Propellan **32** löst sich wenig in Dichlormethan und mäßig bis gut in Acetonitril. In unpolaren Lösungsmitteln ist es unlöslich. Im ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen in CD_3CN finden sich charakteristische Signale für die Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) bzw. das Anion. Das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von -72.4 ppm detektiert. Im Vergleich zur bekannten linkerfreien Verbindung $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4][\text{BF}_4]_2$ (**3b**; -71.3 ppm)^[63a] findet eine Verschiebung zu hohem Feld um 1 ppm statt, im Gegensatz zum freien Komplex **2** (-41.2 ppm) ist eine deutliche Hochfeldverschiebung festzuhalten. Im ESI-MS korrespondiert der Basispeak im kationischen Modus mit dem Fragment $[\text{Ag}(\mathbf{2})_2]^+$. Das größte Fragment, das sich zuweisen lässt, entspricht $[\text{Ag}_2(\mathbf{2})_3(\text{BF}_4)]^+$. Im anionischen Modus wird ein Peak detektiert, der einem intakten Tetrafluoroboratanion zuzuordnen ist.

Zwei weitere Versuche analog Gleichung 6, wobei einmal Na^+ in Form von $\text{Na}[\text{BF}_4]$, sowie das andere Mal K^+ als $\text{K}[\text{PF}_6]$ zugegeben werden, werden durchgeführt. Diese Addition von Alkalimetallsalzen zur Reaktionsmischung zielt darauf ab, ein Strukturmotiv wie in Abbildung 54b gezeigt vorzubilden, um schließlich zu einem Polymer zu gelangen, welches analog zu **31** aufgebaut ist. Wie in Kapitel 3.1.3.1 geschildert, sollte eine Verkleinerung der O-O-Abstände aufgrund der Flexibilität der Linker **29** möglich sein und kann mutmaßlich durch die Zugabe der entsprechenden Alkalimetallsalze forciert werden. Stattdessen können beim Ansatz mit $\text{Na}[\text{BF}_4]$ lediglich die linkerfreien Verbindungen **32** und **3b** neben braunem

Ergebnisse und Diskussion

amorphen Feststoff erhalten werden. Für die Probe mit zugesetztem $K[PF_6]$ wird eine ähnliche Beobachtung gemacht: Es kann die bekannte Verbindung **3c** kristallisiert werden. Hier ist demnach ein Anionen-Austausch mit dem Alkalimetallsalz erfolgt.

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die gezielte Darstellung des Propellans **32** durch Verwendung verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse von $Ag[BF_4]$ (**1b**) zu P_n -Ligandkomplex **2** nicht erfolgreich ist und lediglich in der Ausbildung von **3b** resultiert. Ferner taucht dieses neue Produkt **32** nicht nur bei der in Gleichung 6 geschilderten Reaktion auf, sondern auch in zwei anderen Fällen. Zum einen bei der Umsetzung äquimolarer Mengen $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) bei zusätzlicher Verwendung des aromatischen Lösungsmittels Benzol und zum anderen als eines von zwei kristallisierenden Produkten aus der Mutterlauge der Reaktion von zwei Äquivalenten $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit einem Äquivalent Mo_2P_2 (**2**) und eineinhalb Äquivalenten bpym (**18**), aus der zuvor das 1D-Polymer **20** ohne den P_n -Ligandkomplex **2** erhalten wird. Es ergibt sich daraus zwangsläufig die Frage, was die Bildung des Propellans **32** bedingen mag. Denn ansonsten wird ausnahmslos die Ausbildung der Verbindung **3b** beobachtet, wenn es nicht zu einer Koordination des organischen Linkers kommt. Es kann weder an der Wahl des Lösungsmittels noch an der Art des organischen Liganden liegen. Ersteres kann ausgeschlossen werden, da jeweils eine Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril zum Einsatz kommt und zusätzlich in einem Fall Benzol und im anderen Fall *n*-Pentan verwendet wird. Zweiteres kommt nicht in Frage, da bei allen drei Reaktionen unterschiedliche Liganden verwendet werden. Bezüglich der Abhängigkeit von der Stöchiometrie ist es schwierig eine zuverlässige Aussage zu treffen, da in zwei Fällen ein äquimolares Verhältnis aller Edukte vorliegt, im Falle einer Reaktion aber das Produkt erst aus der Mutterlauge erhalten werden kann, wodurch eine Beurteilung der stöchiometrischen Verhältnisse der Komponenten nicht mehr möglich ist. Es erscheint jedoch kaum denkbar, dass die Stöchiometrie allein der ausschlaggebende Faktor sein kann, da verschiedene Stöchiometrien unter Weglassung des organischen Linkers erprobt werden und dies stets in der Bildung von **3b** resultiert. Die einzige gemeinsame Komponente ist das Edukt $Ag[BF_4]$ (**1b**). Mit $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) kann die Ausbildung eines analog aufgebauten Propellans bisher nicht beobachtet werden. Sehr wahrscheinlich ist ein Faktor, der die Bildung des Propellans **32** begünstigt, die Größe des Anions. Daraus resultierend könnten Packungseffekte im Festkörper eine Rolle spielen. Da jedoch überwiegend die dimere Verbindung **3b** gebildet wird, wenn es nicht zu einer Koordination des organischen Liganden kommt, kann die Art und Anordnung des Gegenions im Kristallgitter nicht der einzige ausschlaggebende Faktor sein.

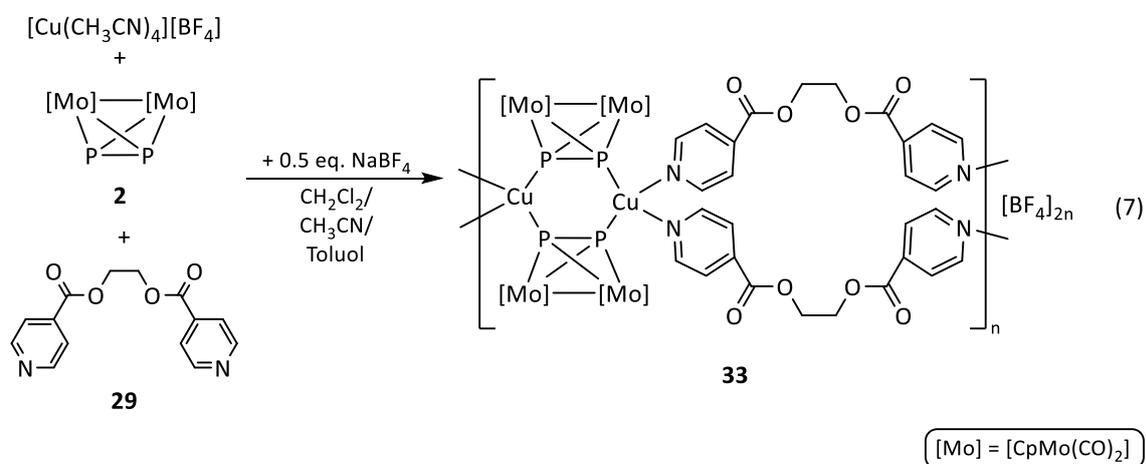
Ergebnisse und Diskussion

Es spielen vermutlich diverse Faktoren eine Rolle, die die Entstehung von **32** bedingen oder verhindern. Eine abschließende Antwort auf die obige Frage kann zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden.

Schlussfolgernd kann für die Umsetzungen von Ag(I)-Verbindungen mit dem P_n-Ligandkomplex **2** und dem funktionalisierten Linker **29** gesagt werden, dass es nur bedingt gelingt, das angestrebte Zielmotiv (vgl. Abbildung 54b) zu erhalten. Lediglich im Falle von Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] (**1a**) kann einmal die gewünschte Verbindung **31** dargestellt werden, jedoch nur bei zusätzlicher Anwesenheit eines Äquivalents dpe (**5**).

3.1.3.3 Umsetzungen mit dem P_n-Ligandkomplex [Cp₂Mo₂(CO)₄(μ,η^{2:2}-P₂)] und [Cu(CH₃CN)₄][BF₄]

Die in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.1.3.2 vorgestellten Resultate beziehen sich auf die Umsetzungen mit monovalenten Silberkationen. Vergleichbare Umsetzungen werden auch mit Kupfertetrafluoroborat durchgeführt. Dabei werden äquimolare Mengen der Edukte [Cu(CH₃CN)₄][BF₄], Mo₂P₂ (**2**) und **29** eingesetzt und zusätzlich ein halbes Äquivalent Na[BF₄] hinzugefügt. Diese Reaktionsmischung in einem Lösungsmittelgemisch aus CH₂Cl₂ und CH₃CN wird mit Toluol überschichtet und so zur Kristallisation gebracht (Gleichung 7).



Es kann Verbindung **33** isoliert werden, welche den gleichen Aufbau aufweist wie die in Kapitel 3.1.3.1 vorgestellte Verbindung **31**. Die Struktur im Festkörper von Hybrid-Polymer **33** ist in Abbildung 58 gezeigt.

Das 1D-Polymer **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten sowie 0.1 CH₂Cl₂-Molekülen pro Elementarzelle. Auch wenn **33** und **31** bezüglich des Aufbaus und des Verknüpfungsmusters identisch sind, können dennoch Unterschiede festgehalten werden: In Verbindung **33** sind die Cu₂P₄-Sechsringe alle gleich orientiert und liegen in einer Ebene, wobei die Cu(I)-Ionen um ca. 3.6° aus der P₄-Ebene abgewinkelt sind. Alle Kupferkationen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei sich jedoch in **31** und **33** die Winkel merklich unterscheiden (vgl. Tabelle 8). Während in **33** alle Bindungswinkel zum Kupferkation in einem vergleichsweise engen Bereich zwischen 102.3° und 117.4° liegen, kommt in **31** sogar ein annähernd rechter Winkel vor und der größte Wert liegt bei 131.0° (vgl. Tabelle 8). Der durchschnittliche Bindungswinkel am Metallkation beläuft sich bei **31** auf 109.0° und in **33** auf 109.3°. Zudem unterscheidet sich die Faltung im zentralen M₂P₄-Sechsring ebenso merklich (vgl. Tabelle 8).

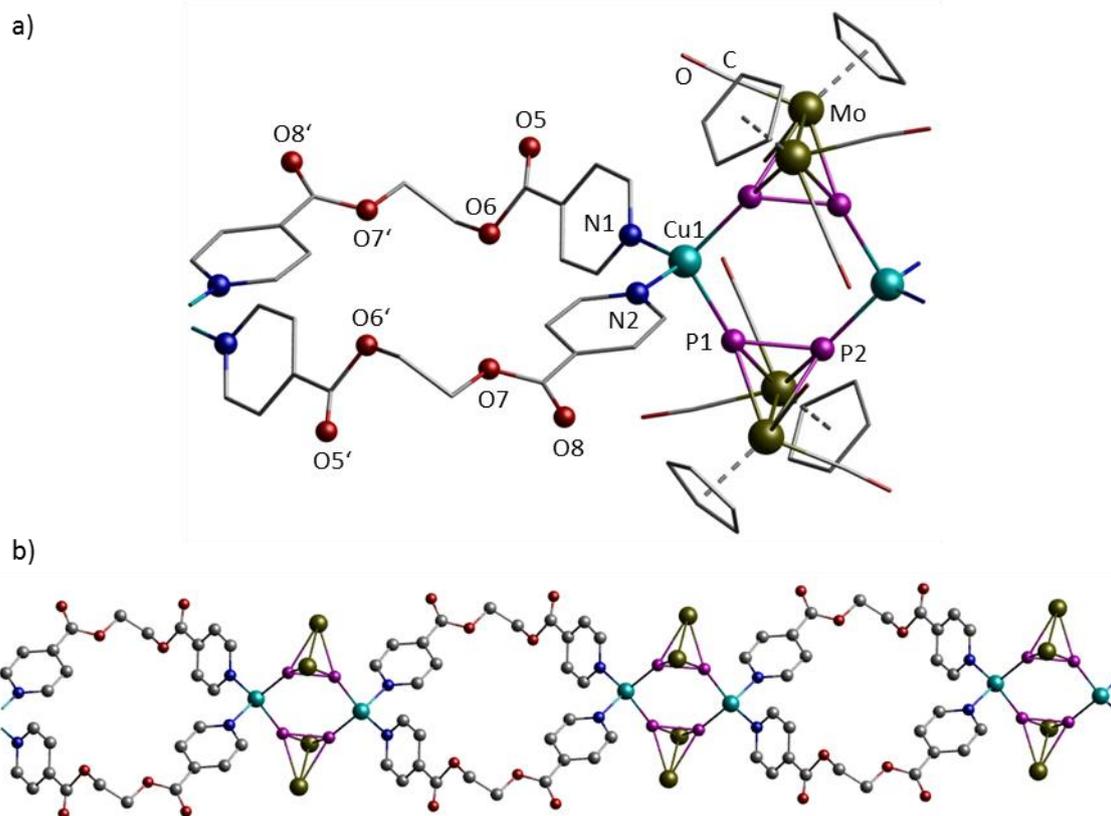
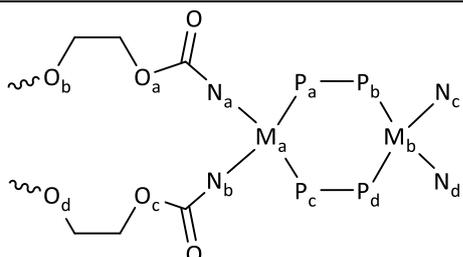


Abbildung 58: **a)** Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **33** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden *edpc-para* (**29**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). **b)** Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **33** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.296(1), Cu1–P2 2.261(1), Cu1–N1 2.045(4), Cu1–N2 2.038(4), P1–P2 2.072(2), O6⋯O7 10.32(2), O6⋯O6′ 10.66(2), O6′⋯O7′ 10.32(2), O7⋯O7′ 10.77(2), P1–Cu1–P2 109.09(5), P1–Cu1–N2 102.3(1), N1–Cu1–N2 109.2(2), N1–Cu1–P2 117.4(1).

Die Anionen von **33** sind an zwei unterschiedlichen Positionen im Kristall lokalisiert. Einerseits zwischen den $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]$ -Resten des Komplexes **2** zweier benachbarter polymerer Stränge, andererseits in den Maschen, die durch die Liganden **29** ausgebildet werden. Letztere weisen jedoch keine Kontakte mit den Sauerstoffatomen des Linkers **29** auf, sondern nur mit den heteroaromatischen Ringen von **29** sowie den Cp-Resten am Mo_2P_2 (**2**) benachbarter Stränge.

Tabelle 8: Vergleich struktureller Parameter von Verbindung **31** und **33**.

	31 M = Ag	33 M = Cu
		
$d(P_a, P_b) = d(P_c, P_d) / \text{Å}$	2.084(2)	2.072(2)
$d(M_a, P_a) = d(M_b, P_d) / \text{Å}$	2.472(1)	2.261(1)
$d(M_a, P_c) = d(M_b, P_b) / \text{Å}$	2.466(1)	2.296(1)
$d(M_a, N_a) = d(M_b, N_d) / \text{Å}$	2.362(4)	2.045(4)
$d(M_a, N_b) = d(M_b, N_c) / \text{Å}$	2.308(4)	2.038(4)
$d(O_a, O_c) = d(O_b, O_d) / \text{Å}$	10.371(5)	10.32(2)
$d(O_a, O_d) / \text{Å}$	10.754(4)	10.66(2)
$d(O_b, O_c) / \text{Å}$	10.754(4)	10.77(2)
$\angle (P_a, M_a, P_c) = \angle (P_b, M_b, P_d) / ^\circ$	114.55(4)	109.09(5)
$\angle (N_a, M_a, N_b) = \angle (N_c, M_b, N_d) / ^\circ$	96.1(2)	109.2(2)
$\angle (P_a, M_a, N_a) = \angle (P_d, M_b, N_d) / ^\circ$	90.3(1)	117.4(1)
$\angle (N_b, M_a, P_c) = \angle (N_c, M_b, P_b) / ^\circ$	105.8(1)	102.3(1)
$\angle (P_a, M_a, N_b) = \angle (P_d, M_b, N_c) / ^\circ$	131.0(1)	110.2(1)
$\angle (N_a, M_a, P_c) = \angle (N_c, M_b, P_d) / ^\circ$	116.1(1)	107.6(1)
M_2P_4 -Faltungswinkel / $^\circ$	17.70(5)	3.60(5)

Verbindung **33** löst sich ausgezeichnet in Acetonitril, ist aber unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Im ^1H -NMR-Spektrum können alle Signale für den Linker **29** und die Protonen des Cp-Restes am Mo_2P_2 (**2**) bei zu erwartenden chemischen Verschiebungen mit dem richtigen Integralverhältnis detektiert werden. Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt alle Signale. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein scharfes Singulett bei -48.2 ppm erhalten, das im Vergleich zum freien P_n -Ligandkomplex Mo_2P_2 (**2**) um 7 ppm zu hohem Feld verschoben ist.

Der Peak mit 100 % Intensität im ESI-Massenspektrum gehört zu $[\text{Cu}(\mathbf{2})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. Es können weitere, größere Bruchstücke des Polymers zugewiesen werden, die zum Teil alle beteiligten Komponenten enthalten. Es kann sogar ein komplettes Sechsringfragment mit einem edpc-*para*-Liganden (**29**) und einem Anion detektiert werden ($[\text{Cu}_2(\mathbf{2})_2(\mathbf{29})(\text{BF}_4)]^+$).

Im IR-Spektrum können Banden dem Mo_2P_2 -Komplex (**2**) (Cp-Rest: 3116 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung] und 1417 cm^{-1} [(C=C)-Valenzschwingung]; CO-Liganden: 1922 cm^{-1} und 1988 cm^{-1}), dem organischen Linker **29** (2853 bis 2963 cm^{-1} [(Aryl-H)-Valenzschwingung], 1734 cm^{-1} [(C=O)-Valenzschwingung der Esterfunktionalität], 1456 bis 1634 [(C=C)- und

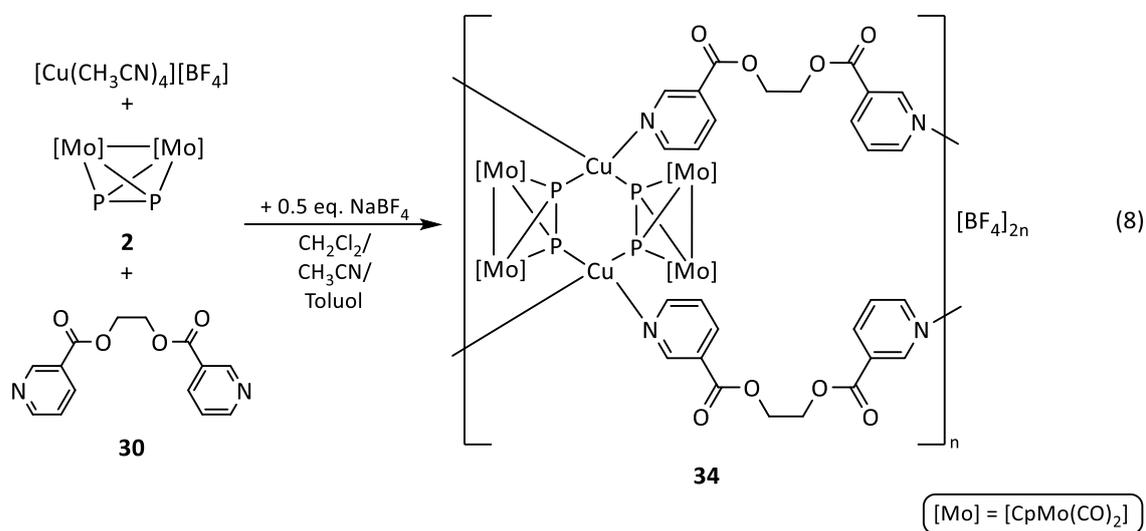
Ergebnisse und Diskussion

(C=N)-Valenzschwingung] sowie 1273 cm^{-1} [(COC)-Valenzschwingung der Esterfunktionalität] und dem Tetrafluorboratanion (1037 cm^{-1} bis 1084 cm^{-1}) eindeutig zugewiesen werden.

Zu beachten gilt: Für Verbindung **33** ist eine problemlose Reproduktion auch ohne Zugabe von $\text{Na}[\text{BF}_4]$ möglich.

Da die Versuche mit Ligand **29** nicht zu dem gewünschten Ergebnis führen und durch Zugabe von Alkalimetallsalzen die Flexibilität der Linker nicht auszureichen scheint, um die Sauerstoffatome einander anzunähern, wird zunächst der analoge Ligand **30** mit den N-Atomen im Pyridin-Ring in *meta*-Stellung synthetisiert. Es wird angenommen, dass *edpc-meta* (**30**) besser geeignet ist für eine mögliche Anordnung im Sinne von Abbildung 54b.

Es erfolgen sodann entsprechende Umsetzungen (Gleichung 8).



Wie erwartet entsteht ein Polymer, welches eine zu Verbindung **31** und **33** analoge Stöchiometrie und Koordinationsmuster aufweist. Die Struktur von Verbindung **34** im Festkörper wird in Abbildung 59 präsentiert.

Ergebnisse und Diskussion

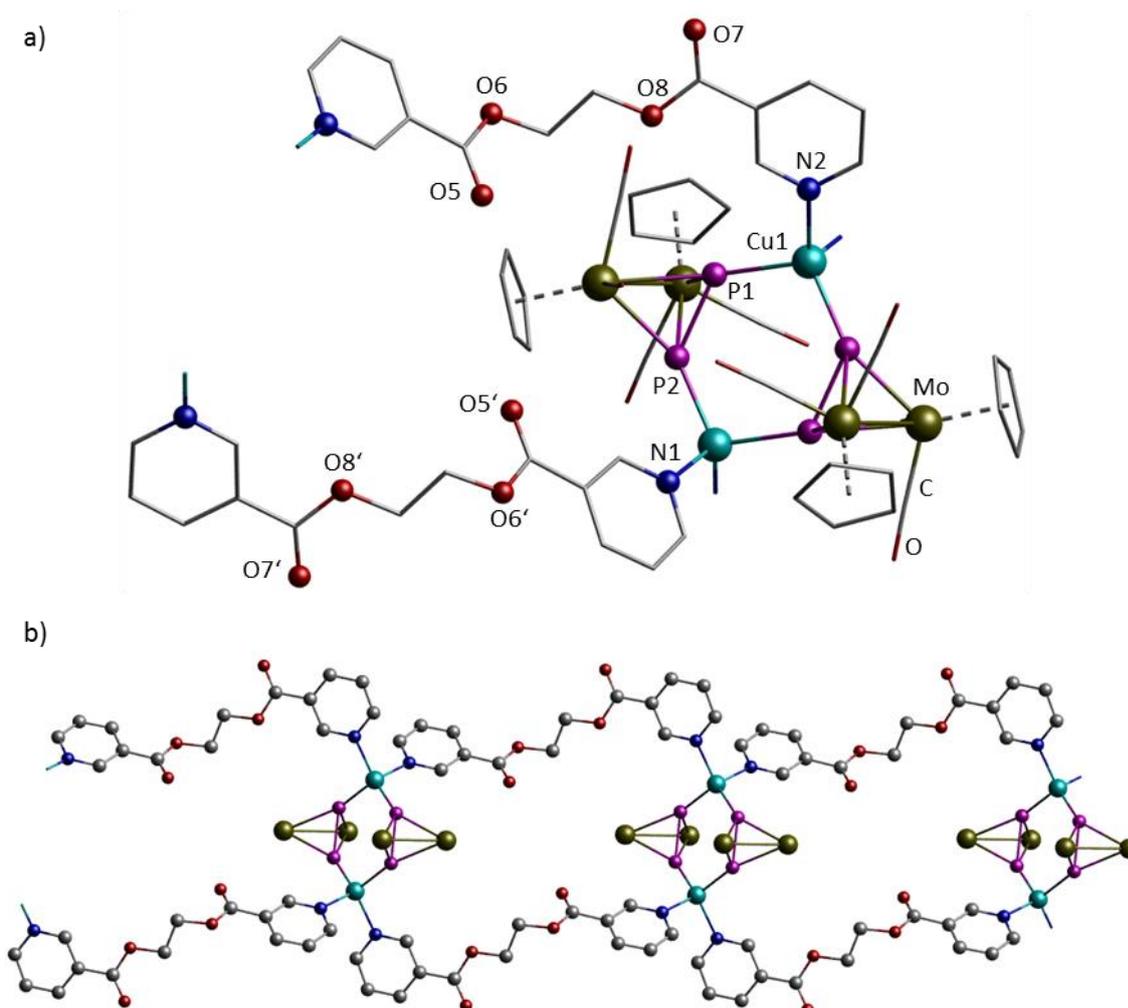


Abbildung 59: a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheit von **34** im Festkörper (Cp- und CO-Liganden sowie Teile der Liganden *edpc-meta* (**30**) dünner dargestellt (wireframe-Modell); H-Atome sind nicht abgebildet). b) Ausschnitt aus dem kationischen 1D-Polymer **34** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Cp-, CO-Liganden und H-Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–P1 2.236(2), Cu1–P2 2.307(1), Cu1–N1 2.062(3), Cu1–N2 2.042(4), P1–P2 2.082(2), O8···O6' 9.22(6), O6···O8' 9.22(6), O8···O8' 11.05(5), O6···O6' 8.59(7), P1–Cu1–P2 110.03(5), P1–Cu1–N2 122.1(1), N1–Cu1–N2 98.0(2), N1–Cu1–P2 103.6(1).

Dennoch unterscheidet sich Verbindung **34** gravierend von den beiden vorher beschriebenen **31** wie auch **33**. Das durch die Liganden **29** und **30** ausgebildete Verknüpfungsmuster im Festkörper ist unterschiedlich. In Polymer **34** befinden sich diejenigen zwei *edpc-meta*-Moleküle (**30**) direkt entgegen, die an das jeweils andere Kupferkation im Cu_2P_4 -Sechsring gebunden sind. In Hybridverbindung **31** und **33** hingegen liegen immer Liganden **29** gegenüber, die an das gleiche Cu(I)-Ion gebunden sind. Die sechsgliedrigen Ringe sind alle gleich orientiert, liegen parallel zueinander und weisen mit $7.89(5)^\circ$ im Vergleich zu **33** einen großen und im Kontrast zu **31** nur einen geringen Faltungswinkel auf. Die Anionen in **33** liegen zwischen den kationischen polymeren Strängen und nicht wie in **33** in den durch die organischen Linker **30** ausgebildeten Maschen. Durch die Anordnung der Linkermoleküle **30** resultiert ein noch

Ergebnisse und Diskussion

größerer Abstand der Sauerstoffatome untereinander als dies bei den Verbindungen **31** und **33** der Fall ist. Zudem scheint die relative Lage der O-Atome zueinander durch die Verdrehung des flexiblen *edpc-meta*-Liganden (**30**) noch ungeeigneter für eine M^+ -Komplexierung nach dem in Abbildung 54b gezeigten Schema.

Dennoch wird eine analoge Reaktionen mit $K[PF_6]$ durchgeführt. Auch in diesem Fall resultiert dies, wie auch unter Weglassung des Alkalimetallsalzes, in der Bildung des Polymers **34**.

Verbindung **34** zeigt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **33**. Die NMR-Spektren von Kristallen des Polymers **34** aufgenommen in CD_3CN zeigen alle charakteristischen Signale in den zu erwartenden Bereichen. Das Signal im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist exakt bei der gleichen chemischen Verschiebung (-48.2 ppm) wie für Verbindung **33** zu finden. Im ESI-MS von **34** korrespondiert der intensivste Peak, im Gegensatz zum Ergebnis für Verbindung **33**, mit einem $[Cu(2)(30)]^+$ -Fragment. Es können noch diverse Bruchstücke mit einem geringeren m/z -Verhältnis identifiziert werden. Das Fragment mit dem größten Wert für das Masse-Ladungs-Verhältnis kann $[Cu(2)_2]^+$ zugeordnet werden.

Zusammenfassend kann zu den Umsetzungen mit den funktionalisierten Liganden **29** und **30** festgehalten werden, dass das ursprüngliche Ziel, ein Strukturmotiv wie dies schematisch in Abbildung 54b dargestellt ist, erreicht werden konnte, wenn auch ohne Komplexierung eines Metallkations. Die Reaktionen mit den Silber(I)-Monokationen führen nur im Falle von **1a**, zugegebenermaßen eher zufällig, zum erwarteten Strukturmotiv, wohingegen mit **1b** eine linkerfreie, propellanartig aufgebaute diskrete Verbindung erhalten wird. Die Versuche mit der Cu(I)-Quelle $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ führen zuverlässig zur Bildung der Polymere **33** und **34**, wobei jedoch keine Komplexierung der zugefügten Alkalimetallkationen erfolgen kann. Weitere Versuche mit deutlich größeren Metallkationen, beispielsweise unter Verwendung von $Cs[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$,^[79] sind für weitere Untersuchungen sicherlich empfehlenswert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitsmethoden

Es wurde mit Standard-Schlenktechniken an einer Stockapparatur unter Stickstoff-Schutzgas oder in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre gearbeitet. Zum Trocknen sowie zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs wurde der Stickstoff erst über einen BASF R 3-1 (CuO/MgSiO₃) Katalysator, dann durch konzentrierte H₂SO₄ sowie abschließend über Orange-Gel geleitet.

Kieselgel für die Säulenchromatographie (MN 60, Korngröße: 0.063-0.2 mm) wurde am dynamischen Vakuum (5 h, 10⁻³ mbar) entgast. Kieselgur zur Verwendung in Filterfritten wurde bei 130 °C im Trockenschrank gelagert und direkt vor der Benutzung im Vollvakuum bei ca. 250 °C ausgeheizt.

Sämtliche verwendete Lösungsmittel wurden am Vakuum entgast und unter trockener, sauerstofffreier Stickstoff-Atmosphäre über gängigen Trocknungsmitteln destilliert. *n*-Pentan sowie *n*-Hexan wurden über Na/K-Legierung, Toluol und Benzol über Natrium, Dichlormethan und Acetonitril über CaH₂ und Tetrahydrofuran und Diethylether über Na/Benzophenon destilliert.

Die Lösungsmittel *n*-Hexan, Toluol, CH₂Cl₂, THF und Et₂O wurden ab Mitte 2012 auch aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma M. Braun entnommen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Die deuterierten Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden mehrfach entgast und über ausgeheiztem Molekularsieb (4 Å) gelagert. C₆D₆ sowie Toluol-d₈ wurden vorher zusätzlich über Kalium destilliert.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Avance 300 (¹H: 300.132 MHz, ³¹P: 121.495 MHz, ¹³C: 75.468 MHz, ¹⁹F: 282.404 MHz) und Avance 400 (¹H: 400.130 MHz, ³¹P: 161.976 MHz, ¹³C: 100.613 MHz) der Firma Bruker. Es wurde – falls nicht anders angegeben – bei einer Temperatur von 300 K gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ werden nach der δ -Skala in *parts per million* (ppm) beziehungsweise die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz) angegeben. Als externe Standards kamen TMS (¹H, ¹³C), CFC₃ (¹⁹F) und 85 %ige H₃PO₄ (³¹P) zum Einsatz. Zur graphischen Darstellung sowie Auswertung der Spektren wurden die Programme

Experimenteller Teil

1D WIN-NMR 6.2.0.0^[102] und TopSpin 3.0^[103] verwendet. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-Spektren wurden kalibriert^[104] unter Verwendung des Peaks des unvollständig deuterierten Lösungsmittel. Für die Multiplizitäten fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), br s (breites Singulett). Kopplungskonstanten wurden mit *J* abgekürzt, die an der Kopplung beteiligten Kerne wurden dabei als Indizes angegeben.

Für die Aufnahme der Massenspektren kamen die Massenspektrometer ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI) sowie das Finnigan SSQ 710 A (EI) der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Regensburg zum Einsatz. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Simulation des Masse/Ladungs-Verhältnisses (*m/z*) sowie des Isotopenmusters mit der im Internet frei verfügbaren Software Molecular Weight Calculator 6.49.^[105] Die Abbildung des gemessenen und simulierten Spektrums wurde mit Hilfe der Isotope Viewer 1.0 Software des Finnigan TSQ Spektrometers erstellt. Die Intensität des jeweiligen Signals wurde prozentual bezogen auf den intensivsten Peaks angegeben.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer VARIAN FTS-800 der Firma *Digilab* aufgenommen. Die Substanzen wurden dafür als KBr-Verreibungen in Form von Presslingen oder als Lösungen in KBr-Küvetten untersucht. Die Analyse und Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der *Digilab Resolutions 4.0.0.030* Software des Spektrometers. Die Intensität und Ausprägung der Schwingung wurde durch folgende Abkürzungen eingeteilt: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), vw (sehr schwach) und sh (Schulter).

Elementaranalysen wurden durch die mikroanalytische Abteilung der Universität Regensburg auf einem Elementar Vario EL III Gerät durchgeführt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit Cu-K_α- ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) durchgeführt. Es kamen zwei Diffraktometer der Firma Agilent Technologies zum Einsatz: zum einen das Agilent Technologies Gemini R Ultra, welches eine Cu-K_α- oder Mo-K_α-Feinfokus-Röntgenquelle sowie einem Ruby CCD-Detektor besitzt, zum anderen das Agilent Technologies SuperNova Diffraktometer, das mit einer Microsource-Cu-K_α-Röntgenquelle sowie einem Atlas CCD-Detektor ausgestattet ist. Beide Geräte verfügen über ein N₂-Kühlsystem von Oxford Cryosystems (CryoJet beim Gemini Gerät; Cryostream600 am SuperNova Gerät).

Außer Wasserstoff wurden alle Atome – sofern nicht anders erwähnt – mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell in idealisierten Positionen platziert und zudem isotrop verfeinert.

Die für Messung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung zuständige(n) Person(en) wird/werden jeweils bei der entsprechenden Verbindung in Kapitel 4 aufgeführt.

Alle Abbildungen von Molekül- und Festkörperstrukturen wurden mit Diamond 3.0 erstellt und anschließend mit POV-Ray 3.6.0 gerendert.

4.1.3 Ausgangsmaterialien

Der P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-P}_2)]$ (**2**)^[48] wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.

Die $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^{-[106]}$ und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**)^[106a]-Salze des schwachkoordinierenden Anions $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ wurden ebenfalls nach Literaturvorschrift synthetisiert.

$\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) (Aldrich), $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (Aldrich) wie auch $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (Aldrich) wurden käuflich erworben, in eine Argon-Handschuhbox überführt und ohne weitere Aufreinigung verwendet. CuCl (Aldrich) wurde vor der Verwendung aus warmem CH_3CN umkristallisiert und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getrocknet.

Die organischen Liganden *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; dpe, Aldrich), 4,4'-Bipyridin (**4**; bipy, Aldrich), 2,2'-Bipyrimidin (**18**; bpym, Alfa Aesar) sind ebenfalls kommerziell erhältlich, wurden in eine Argon-Handschuhbox überführt und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (**29**; edpc-*para*,) und Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat) (**30**; edpc-*meta*) wurden analog Literaturvorschrift^[98] synthetisiert.

Der Ligand 2,2'-Bipyrimidin (**18**; bpym, auch kommerziell erhältlich (s. o.)) wurde von Dipl. Chem. Thomas Brietzke (AK Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt, Universität Potsdam) synthetisiert und freundlicherweise bereitgestellt.

NaBF_4 (Aldrich) und KPF_6 (Aldrich) wurden käuflich erworben, in eine Argon-Glovebox überführt, fein gemörsert und ebenfalls ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

4.2 Darstellung der metallorganisch-organischen Hybridverbindungen

4.2.1 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**6**)

Eine Lösung von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) sowie 4,4'-Bipyridin (**4**; 9 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (7 mL) wird 3 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die fast klare rote Lösung filtriert und die dadurch Lösung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Innerhalb der nächsten fünf Tage bilden sich neben wenigen Kristallen der bekannten linkerfreien Verbindung **3a** $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[63a] auch Einkristalle von Verbindung **6** $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Zur Isolierung der Kristalle wird die überstehende Lösung abdekantiert und die Kristalle vor dem Trocknen am Vakuum mit *n*-Pentan (2×2 mL) gewaschen. Die Mutterlauge wird um die Hälfte ihres Volumens eingeengt und die erneute Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ liefert eine weitere kleine Menge (4 mg) an Produkt **6** $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2$, die auf die selbe Weise wie oben beschrieben isoliert wird.

Ausbeute 6 + 3a	31 mg (90 %; bezogen auf 6).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.34$ (s; C_5H_5), 7.60 (m, 4 H; H^3_{bipy}), 8.72 (m, 4 H; H^2_{bipy}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -87.0$ (br s, $\omega_{\text{H}} = 241.5$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 87.8$ (s; C_5H_5), 122.1 (s; C^3_{bipy}), 150.9 (s; C^2_{bipy}), 222.9 (s; CO).
$^9\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1571.8 (2) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_4]^+$, 1100.6 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 758.8 (85) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}\text{-}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.1(100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3126$ (w; CH), 2955 (sh; CH), 2924 (w; CH), 2857 (vw; CH), 1976 (vs; CO), 1948 (vs; CO), 1936 (vs; CO), 1914 (vs; CO), 1600 (m; CC, CN), 1535 (vw; CC, CN), 1488 (vw; CC, CN), 1422 (w; CC), 1412 (vw; CC, CN), 1353 (m; CC, CF), 1300 (vs; CC, CF), 1277 (vs; CC, CF), 1244 (vs; CC, CF), 1220 (vs; CC, CF), 1168 (w; CC, CF), 1097 (s), 1007 (w), 974 (vs; CC, CF), 828 (m; AlO, CC), 808 (m), 755 (vw), 728 (s; CC), 619 (w), 561 (m; AlO, CC), 523 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 491 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 446 (m; $\delta(\text{CC})$).

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Verbindung $6 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann in Form orange-gelber Plättchen kristallisiert und einer röntgenografischen Untersuchung unterzogen werden. Sowohl die Messung der Einkristalle als auch die vollständige Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch Dr. Manfred Zabel.

Experimenteller Teil

Tabelle 9: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **6** × CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₅ H ₃₀ AgAlCl ₂ F ₃₆ Mo ₄ N ₂ O ₁₂ P ₄	
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	2308.20	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 15.4735(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 105.487(3)^\circ$
	$b = 16.0040(5) \text{ \AA}$	$\beta = 107.768(3)^\circ$
	$c = 17.3885(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 102.270(2)^\circ$
	$V = 3743.5(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	orange-gelb	
Kristallgröße /mm ³	0.35 x 0.19 x 0.06	
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.048	
F(000)	2232	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	10.349	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.131 / 0.598	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.17 \leq \theta \leq 66.66$	
Completeness	0.983	
Gemessene / unabhängige Reflexe	30083 / 13013	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11960	
Restraints / Parameter	0 / 1064	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.045	
R_{int}	0.0275	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0452 / 0.1215	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0479 / 0.1239	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.855 / -1.150	
Datensatz	AB37	

Experimenteller Teil

4.2.2 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Ag}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$ (**7a**) und $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_4\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_4(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**7b**)

Eine Lösung aus einem Äquivalent $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**; 41 mg, 0.035 mmol), zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 35 mg, 0.07 mmol) sowie zwei Äquivalenten *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; 13 mg, 0.07 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird 3 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die Rohlösung über eine Filterfritte mit Kieselgur filtriert und die so erhaltene rot-orange, klare Lösung bei -28°C aufbewahrt. Innerhalb von fünf Tagen bilden sich Einkristalle von **7a** $\times 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, welche durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert und vor der Trocknung am Vakuum mit *n*-Pentan ($2 \times 2 \text{ mL}$) gewaschen werden. Laut Elementaranalyse kann eines der beiden CH_2Cl_2 -Moleküle pro asymmetrischer Einheit entfernt werden.

Die aufbewahrte Mutterlauge wird um die Hälfte eingeeengt. Die erneute Kristallisation dieser Lösung bei -28°C führt neben der Ausbildung von **7a** $\times 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ auch zur Ausbildung des Konstitutionsisomers **7b** $\times 6 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, welches auf analoge Weise wie oben beschrieben isoliert und getrocknet wird.

Ausbeute 7a + 7b	46 mg (59 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.33$ (s, 30 H; C_5H_5), 7.32 (s, 2 H; H^5_{dpe}), 7.53 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.59 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.37$ (s; C_5H_5), 7.44 (s, 2 H; H^5_{dpe}), 7.57 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.59 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -87.5$ (br s, $\omega_{1/2} = 330.6 \text{ Hz}$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -70.8$ (s, $\omega_{1/2} = 45.3 \text{ Hz}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 87.7$ (s; C_5H_5), 121.6 (q, $^1J_{\text{FC}} = 290 \text{ Hz}$; CF_3), 122.0 (s; C^3_{dpe}), 131.2 (s; C^5_{dpe}), 144.6 (s; C^4_{dpe}), 150.6 (s; C^2_{dpe}), 223.0 (CO).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 88.0$ (s; C_5H_5), 122.2 (q, $^1J_{\text{FC}} = 292 \text{ Hz}$; CF_3), 122.7 (s; C^3_{dpe}), 132.0 (s; C^5_{dpe}), 150.7 (s; C^2_{dpe}), 225.1 (CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -74.7$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1100.6 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 1073.5 (30) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2 - \text{CO}]^+$, 1044.6 (36) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2 - 2 \text{CO}]^+$, 1016.5 (3) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2 - 3 \text{CO}]^+$. Anionen: m/z (%) = 966.9 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.

Experimenteller Teil

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3130 (w; CH), 2964 (vw; CH), 2928 (vw; CH), 2856 (vw; CH), 1987 (vs; CO), 1958 (vs; CO), 1903 (s; CO), 1604 (m CC), 1559 (vw CC, CN), 1506 (vw CC, CN), 1424 (w; CC), 1352 (m; CC, CF), 1301 (s; CC, CF), 1277 (vs; CC, CF), 1242 (vs; CC, CF), 1220 (vs; CC, CF), 1169 (m; ; CC, CF), 1107 (w), 1067 (w), 1011 (w), 974 (vs; CC, CF), 827 (m; AlO, CC), 728 (s; CC), 561 (w; AlO, CC), 536 (w), 523 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 490 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 457 (m), 446 (m; $\delta(\text{CC})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{Ag}_2\text{Al}_2\text{C}_{100}\text{F}_{72}\text{H}_{51}\text{Mo}_8\text{N}_2\text{O}_{24}\text{P}_8 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($4402.30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 27.56 % C, 1.19 % H, 0.64 % N; gefunden: 27.86 % C, 1.21 % H, 0.76 % N.

Röntgenstrukturanalysen

Verbindung **7a** $\times 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ kann in Form gelber Prismen kristallisiert werden, welche sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Sowohl die Messung der Kristalle als auch die abschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurden durch Dr. Alexander V. Virovets durchgeführt.

Verbindung **7b** $\times 6 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert in Form oranger Plättchen, die sich ebenfalls röntgenografisch untersuchen lassen. Die Messung der Kristalle sowie die abschließende Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Eugenia V. Peresypkina durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 10: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **7a** × 2 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₁₀₂ H ₅₄ Ag ₂ Al ₂ Cl ₄ F ₇₂ Mo ₈ N ₂ O ₂₄ P ₈
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	4486.25
Messtemperatur <i>T</i> /K	100(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzelle	<i>a</i> = 20.9863(5) Å <i>b</i> = 21.8253(4) Å β = 90° <i>c</i> = 30.9669(7) Å <i>V</i> = 14183.8(5) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm ³	0.13 × 0.08 × 0.03
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.101
F(000)	8656
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}$ /mm ⁻¹	10.895
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.517 / 0.762
Wellenlänge λ /Å	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich <i>hkl</i>	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Messbereich θ /°	3.25 ≤ θ ≤ 66.50
Completeness	0.978
Gemessene / unabhängige Reflexe	49104 / 22912
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	19341
Restraints / Parameter	162 / 2018
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.035
<i>R</i> _{int}	0.0398
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0456 / 0.1220
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0543 / 0.1270
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.951 / -1.001
Datensatz	AB26

Experimenteller Teil

Tabelle 11: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **7b** × 6 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₂₀₆ H ₁₁₂ Ag ₄ Al ₄ Cl ₁₂ F ₁₄₄ Mo ₁₆ N ₄ O ₄₈ P ₁₆	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	9142.36	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 24.2411(4) \text{ \AA}$	
	$b = 21.8544(4) \text{ \AA}$	$\beta = 93.330(2)^\circ$
	$c = 27.7987(5) \text{ \AA}$	
	$V = 14702.2(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm ³	0.23 x 0.15 x 0.03	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.065	
F(000)	8824	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	10.853	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.429 / 0.742	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-20 \leq h \leq 28, -17 \leq k \leq 25, -30 \leq l \leq 32$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.10 \leq \theta \leq 66.63$	
Completeness	0.976	
Gemessene / unabhängige Reflexe	55726 / 25348	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12447	
Restraints / Parameter	434 / 2154	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	0.857	
R_{int}	0.0856	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0541 / 0.1147	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.1313 / 0.1360	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.190 / -1.388	
Datensatz	AB66	

4.2.3 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_2]_n\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$ (8**)**

Eine Lösung aus $\text{Ag}[\{\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}]$ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol), zwei Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) und zwei Äquivalenten *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; 11 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird 3,5 h bei RT im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die rote Lösung durch Filtration von möglichen Schwebstoffen befreit, mit Dichlormethan (2 mL) nachgespült und mit reinem Benzol (ca. 6 mL) überschichtet. Innerhalb einer Woche bilden sich orange Kristalle der Verbindung $\mathbf{8} \times 0.075 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \times 1.425 \text{ C}_6\text{H}_6$. Die Kristalle werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (2×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 12 mg (23 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 5.34$ (s; C_5H_5), 7.32 (s; 2 H; H^5_{dpe}), 7.36 (s, 2 H; C_6H_6), 7.53 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.60 (m, 4 H; H^2_{dpe}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = -88.7$ (br s, $\omega_{1/2} \approx 125.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 87.8$ (s; C_5H_5), 121.7 (q, $^1J_{\text{FC}} = 293$ Hz; CF_3), 122.4 (s; C^3_{dpe}), 128.7 (s; C_6H_6), 131.6 (s; C^5_{dpe}), 145.4 (s; C^4_{dpe}), 150.1 (s; C^2_{dpe}), 222.9 (s; CO).

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

ESI-MS (CH_2Cl_2) Kationen: m/z (%) = 1571.6 (2) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^+$, 1333.0 (18) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4) + \text{H}]^+$, 1100.6 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$.

Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.

Röntgenstrukturanalyse

Orange Plättchen der Verbindung $\mathbf{8} \times 0.075 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \times 1.425 \text{ C}_6\text{H}_6$, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, können isoliert werden. Die röntgenografische Untersuchung erfolgte durch Dr. Eugenia V. Peresykina gemeinsam mit Dr. Alexander V. Virovets. Die anschließende Auswertung der erhaltenen Daten führte Dr. Eugenia V. Peresykina durch. Es sind vier voneinander unabhängige $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Anionen zu verfeinern.

Experimenteller Teil

Tabelle 12: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **8** \times 0.075 CH₂Cl₂ \times 1.425 C₆H₆.

Summenformel	C _{50.63} H _{28.70} AgAlCl _{0.15} F ₃₆ Mo ₂ N ₂ O ₈ P ₂	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1870.94	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 19.4449(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 65.535(2)^\circ$
	$b = 25.5505(5) \text{ \AA}$	$\beta = 72.902(2)^\circ$
	$c = 29.8544(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.290(2)^\circ$
	$V = 12856.7(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	8	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm ³	0.19 x 0.12 x 0.04	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.933	
F(000)	7288	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	7.790	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.72891 / 1.00000	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Indexbereich hkl	$-23 \leq h \leq 21, -30 \leq k \leq 22, -35 \leq l \leq 35$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.92 \leq \theta \leq 68.58$	
Completeness	0.979	
Gemessene / unabhängige Reflexe	88413 / 45798	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	38016	
Restraints / Parameter	195 / 3992	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.021	
R_{int}	0.0546	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0508 / 0.1290	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0617 / 0.1403	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.332 / -0.926	
Datensatz	AB140	

4.2.4 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**9**)

Die Durchführung erfolgt analog einer bereits beschriebenen Synthesevorschrift,^[63b] das Verhältnis der eingesetzten Edukte zueinander wird jedoch verändert. Anstelle eines äquimolaren Einsatzes aller beteiligten Edukte wird eine 2:4:1-Stöchiometrie verwendet. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (13 mg, 0.04 mmol) und Mo_2P_2 (**2**; 40 mg, 0.08 mmol) werden in einer CH_3CN (10 mL)/ CH_2Cl_2 (10 mL)-Mischung gelöst und mit **dpe** (**5**; 4 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) überschichtet. Auf diesem Weg kann Verbindung **9** $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times \text{CH}_3\text{CN}$ isoliert werden.

Ausbeute ^[63b]	38 mg (76 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) ^[63b]	$\delta/\text{ppm} = 5.31$ (s; C_5H_5), 7.41 (s; H^5_{dpe}), 7.52 (m; H^3_{dpe}), 8.58 (m; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$) ^[63b]	$\delta/\text{ppm} = -43.5$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_3CN) ^[63b]	$\delta/\text{ppm} = 87.4$ (s; C_5H_5), 122.3 (s; C^3_{dpe}), 131.5 (s; C^5_{dpe}), 144.7 (s; C^4_{dpe}), 151.3 (s; C^2_{dpe}).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_3CN) ^[63b]	$\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1056.7 (32) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 743.0 (50) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}\{\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\}]^+$, 599.8 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 286.0 (29) $[\text{Cu}\{\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr) ^[63b]	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3106$ (w), 3059 (vw), 2919 (w), 2850 (w), 1993 (vs), 1923 (vs), 1607 (vs), 1559 (w), 1542 (vw), 1502 (w), 1473 (vw), 1459 (vw), 1422 (w), 1385 (vw), 1353 (vw), 1303 (vw), 1284 (vw), 1270 (vw), 1221 (vw), 1208 (vw), 1158 (vw), 1100 (m sh), 1080 (m), 1074 (m), 1054 (s), 1037 (m), 1014 (m), 987 (w), 870 (vw), 853 (w), 837 (m), 819 (m), 736 (w), 730 (w), 698 (w), 563 (m), 554 (m), 520 (m), 485 (m), 459 (m), 446 (m).
Elementaranalyse ^[63b]	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BCuF}_4\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ($1657.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 37.69 % C, 2.43 % H, 3.38 % N; gefunden: 38.29 % C, 2.60 % H, 3.17 % N.

Röntgenstrukturanalyse

Die erhaltenen Kristalle in Form roter flacher Prismen der Verbindung **9** $\times \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times \text{CH}_3\text{CN}$ sind besser zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet als die zu einem früheren Zeitpunkt von Dr. S. Welsch dargestellten. Daher erfolgte eine erneute Messung, welche mit Hilfe von Dr. Stefan Welsch vorgenommen wurde. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte ebenfalls durch Dr. S. Welsch.

Experimenteller Teil

Tabelle 13: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **9** × CH₂Cl₂ × CH₃CN.

Summenformel	C ₂₉ H ₂₅ BCl ₂ CuF ₄ Mo ₂ N ₃ O ₄ P ₂	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	954.60	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 11.3084(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 65.995(3)^\circ$
	$b = 12.5205(3) \text{ \AA}$	$\beta = 71.303(3)^\circ$
	$c = 14.6913(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.705(2)^\circ$
	$V = 1790.07(11) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.30 x 0.22 x 0.13	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.771	
F(000)	940	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	9.084	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.169 / 0.403	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.49 \leq \theta \leq 70.76$	
Completeness	0.974	
Gemessene / unabhängige Reflexe	24621 / 6711	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6410	
Restraints / Parameter	0 / 434	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.042	
R_{int}	0.0473	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0451 / 0.1247	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0465 / 0.1261	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.305 / -1.554	
Datensatz	AB122	

4.2.5 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{Ag}_2]_n\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$ (10**)**

Ag[Al{OC(CF₃)₃}]₄ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol) und zwei Äquivalente [Cp₂Mo₂(CO)₄P₂] (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) werden in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und 3 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Die rote Lösung wird filtriert und mit einer Toluollösung (5 mL) aus zwei Äquivalenten *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; 11 mg, 0.06 mmol) überschichtet. Innerhalb drei Tagen bilden sich Kristalle der Verbindung **10** × 2 C₇H₈. Die Kristalle werden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 30 mg (52%).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 5.34 (s; C₅H₅), 7.34 (s, 2 H; H⁵_{dpe}), 7.54 (m, 4 H; H³_{dpe}), 8.61 (m, 4 H; H²_{dpe}).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = -80.9 (br s, ω_z = 302.5 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ/ppm = 87.6 (s; C₅H₅), 122.2 (s; C³_{dpe}), 131.6 (s; C⁵_{dpe}), 149.7 (s; C²_{dpe}).

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

ESI-MS (CH₂Cl₂) Kationen: *m/z* (%) = 2357.7 (1) [Ag₂{Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}(C₁₂H₁₀N₂)-Al{OC(CF₃)₃}]⁺, 1333.1 (19) [(C₁₂H₁₀N₂)₂Al{OC(CF₃)₃}]⁺ + H]⁺, 1100.6 (100) [Ag{Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}]⁺, 645.7 (63) [Ag{Cp₂Mo₂(CO)₄P₂}(CH₃CN)]⁺.
Anionen: *m/z* (%) = 967.1 (100) [Al{OC(CF₃)₃}]⁻.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können von Verbindung **10** × 2 C₇H₈ in Form oranger Plättchen erhalten werden. Die Messung wurde von Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresyphkina, die Strukturlösung und -verfeinerung durch Dr. Peresyphkina vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 14: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **10** × 2 C₇H₈.

Summenformel	C ₁₁₀ H ₆₆ Ag ₂ Al ₂ F ₇₂ Mo ₄ N ₆ O ₁₆ P ₄
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	1870.94
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Ccca</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 22.5545(4) Å <i>b</i> = 60.8585(11) Å β = 90° <i>c</i> = 19.7526(4) Å <i>V</i> = 27113.1(9) Å ³
Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm ³	0.22 x 0.09 x 0.82
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.897
F(000)	15132
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}$ /mm ⁻¹	7.272
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.53858 / 1.00000
Wellenlänge λ /Å	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich <i>hkl</i>	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -68 ≤ <i>k</i> ≤ 73, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Messbereich θ /°	3.06 ≤ θ ≤ 69.35
Completeness	0.999
Gemessene / unabhängige Reflexe	102414 / 12484
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	10845
Restraints / Parameter	616 / 1277
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.062
<i>R</i> _{int}	0.0926
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0736 / 0.1802
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0818 / 0.1865
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.291 / -0.973
Datensatz	AB141

Experimenteller Teil

4.2.6 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{Ag}]_n\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (**11a**) und $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{Ag}]_n\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (**11b**)

Zu der roten Lösung aus $\text{Ag}[\{\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4}]$ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol) und Mo_2P_2 (**2**; 15 mg, 0.03 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) wird unter Rühren eine farblose Lösung von dpe (**5**; 8 mg, 0.045 mmol) ebenfalls in Dichlormethan (3 mL) getropft, wodurch eine leichte Trübung entsteht. Nach einstündigem Rühren bei RT wird die Rohlösung filtriert und mit Toluol überschichtet. Sofort ist die Bildung eines amorphen Feststoffs zu beobachten. Im Laufe der nächsten zwei bis drei Wochen bilden sich zusätzlich Kristalle aus. Die Kristalle von **11a** und **11b** werden abfiltriert, zweimal mit *n*-Pentan (2×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Verbindung 11a:

Ausbeute	wenige Kristalle von 11a
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.31$ (s; C_5H_5), 7.66 (s, 2 H; H^5_{dpe}), 7.85 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.64 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -41.5$ (s, $\omega_{\text{z}} = 8.3$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	122.2 (q, $^1J_{\text{FC}} = 294$ Hz; CF_3), 124.1 (s; C^3_{dpe}), 133.9 (s; C^5_{dpe}), 147.1 (s; C^2_{dpe}), 149.4 (s; C^4_{dpe}).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -74.7$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 183.0 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2961$ (vw; CH), 2921 (w; CH), 2851 (vw; CH), 1961 (vw; CO), 1622 (m; CC), 1515 (vw; CC, CN), 1466 (vw; CC, CN), 1384 (w), 1354 (w; CC, CF), 1302 (s; CC, CF), 1278 (vs; CC, CF), 1243 (vs; CC, CF), 1222 (vs; CC, CF), 1169 (w; CC, CF), 1098(w), 1026 (w), 975 (vs; CC, CF), 863 (vw), 827 (w; AlO, CC), 808 (w), 728 (s; CC), 561 (w; AlO, CC), 537 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 446 (w; $\delta(\text{CC})$).

Verbindungen 11a + 11b:

Ausbeute	wenige Kristalle von 11a + 11b :
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 7.65$ (s, 2 H; H^5_{dpe}), 7.84 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.65 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	kein Signal detektierbar!
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -74.7$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1333.2 (1) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4) + \text{H}]^+$, 1233 (1) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{H}]^+$, 1192.2 (1) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{-}$

Experimenteller Teil

$(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4)(\text{CH}_3\text{CN}) + \text{H}^+$, 1151.1 (1) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4) + \text{H}]^+$,
 224.1 (12) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 183.0 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 133.0 (12)
 $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{H}]^{2+}$, 112.5 (8) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{CH}_3\text{CN}) + \text{H}]^{2+}$.
 Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.

Röntgenstrukturanalysen

Es können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **11a** $\times x \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times y \text{C}_7\text{H}_8$ als orange Würfel sowie auch von **11b** $\times x \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times y \text{C}_7\text{H}_8$ in Form oranger Blöcke erhalten werden. Beide Messungen wurden von Dr. Alexander V. Virovets in Zusammenarbeit mit Dr. Eugenia V. Peresytkina durchgeführt. Endgültige Strukturlösungen und -verfeinerungen durch Dr. Peresytkina sind derzeit noch in Arbeit und werden wegen komplizierter Fehlordnungen der Anionen und/oder Lösungsmittelmolekülen noch andauern. Im Folgenden sind daher nur die Elementarzelle und einige spezifische Daten für zukünftige Referenz angegeben.

Tabelle 15: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **11a** $\times x \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times y \text{C}_7\text{H}_8$.

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 18.5386(8) \text{ \AA}$ $b = 30.4147(11) \text{ \AA}$ $\beta = 90.984(3)^\circ$ $c = 20.9523(6) \text{ \AA}$ $V = 11812.1 \text{ \AA}^3$
Kristallfarbe	orange
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Datensatz	AB227cube

Tabelle 16: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **11b** $\times x \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times y \text{C}_7\text{H}_8$.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 18.7262(8) \text{ \AA}$ $b = 34.1911(11) \text{ \AA}$ $\beta = 107.821(4)^\circ$ $c = 19.0465(6) \text{ \AA}$ $V = 11609.7 \text{ \AA}^3$
Kristallfarbe	orange
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Datensatz	AB227

4.2.7 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)](\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\eta^1\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ag}_2\}_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}_{2n}$ (12a) und $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_4\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\eta^1\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ag}_4\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4\}_4$ (12b)

Aus einer Dichlormethan-Stammlösung (150 mL) mit äquimolaren Mengen an $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**; 468 mg, 0.403 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 200 mg, 0.403 mmol) und dpe (**5**; 73 mg, 0.403 mmol) werden 5 mL entnommen. Sodann wird 1 mL Toluol zu der Stammlösung gegeben und zusätzlich mit Hilfe einer Teflonkapillare mit reinem Toluol überschichtet. Innerhalb von zwei Tagen bilden sich Kristalle der Verbindung **12a** an der früheren Grenzfläche. Die simultane Bildung einer beachtlichen Menge der Verbindung **3a** ohne den Ligand dpe (**5**) kann nicht verhindert werden. Die Kristalle werden durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert, mit *n*-Hexan (2 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 12a + 3a	11 mg
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 5.36$ (s; C_5H_5), 7.62 (s, 2 H; H^5_{dpe}), 8.00 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.73 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -93.6$ (br s, $\omega_{\text{z}} = 159.4$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 88.0$ (s; C_5H_5), 121.7 (q, $^1J_{\text{FC}} = 293$ Hz; CF_3), 222.3 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS (CH_2Cl_2)	Kationen: m/z (%) = 1151.0 (46) $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4) + \text{H}]^+$, 1100.5 (48) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3134$ (w; CH), 2950 (vw; CH), 2927 (vw; CH), 2807 (vw; CH), 1987 (m; CO), 1952 (m; CO), 1703 (vw), 1620 (m; CC), 1515 (w; CC, CN), 1424 (w; CC, CN), 1354 (m; CC, CF), 1303 (vs; CC, CF), 1278 (vs; CC, CF), 1243 (vs; CC, CF), 1220 (vs; CC, CF), 1170 (m; CC, CF), 1066 (w), 1026 (w), 974 (vs; CC, CF), 829 (m; AlO, CC), 728 (s; CC), 650 (vw), 604 (vw), 561 (m; AlO, CC), 537 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 516 (w), 486 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 446 (m; $\delta(\text{CC})$).

Röntgenstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung **12a** können als orange Blöcke erhalten werden und eignen sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Messung wurde in Zusammenarbeit mit Michael Seidl durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde ebenfalls durch Michael Seidl vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 17: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **12a**.

Summenformel	$C_{86}H_{46}Ag_2Al_2F_{72}Mo_4N_2O_{16}P_4$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	3508.59
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 10.39360(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 67.3030(10)^\circ$ $b = 16.5258(2) \text{ \AA}$ $\beta = 83.9700(10)^\circ$ $c = 18.1964(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 80.3330(10)^\circ$ $V = 2839.71(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	1
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße $/mm^3$	0.23 x 0.19 x 0.13
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.052
F(000)	1700
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	8.578
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.283 / 0.501
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-8 \leq h \leq 12, -19 \leq k \leq 19, -21 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.12 \leq \theta \leq 66.60$
Completeness	0.994
Gemessene / unabhängige Reflexe	34893 / 9975
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9259
Restraints / Parameter	0 / 848
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.105
R_{int}	0.0250
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0294 / 0.0771
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0317 / 0.0781
max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.234 / -0.587
Datensatz	AB204

Experimenteller Teil

Der Reproduktionsversuch, um das eindimensionale Polymer **12a** darzustellen, wird wie folgt durchgeführt: Zwei Äquivalente $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol), drei Äquivalente Mo_2P_2 (**2**; 22 mg, 0.045 mmol) und ein Äquivalent **dpe** (**5**; 3 mg, 0.015 mmol) werden in insgesamt 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und 1 mL Toluol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei RT gerührt, durch Filtration von dem wenigen schwarzen Festsstoff befreit und nach nachspülen mit insgesamt 3 mL Dichlormethan im Verhältnis 1:1 mit Toluol überschichtet. Nach Durchmischung bei RT im Dunkeln werden nach 10 Tagen die Zellparameter der entstandenen Kristalle überprüft. Es handelt sich um Verbindung **12a**. Nach weiteren 6 Tagen werden erneut die Zellparameter überprüft. Es stellt sich heraus, dass zwei verschiedene Kristallsorten vorliegen: Zum einen Verbindung **7a** und eine neue Verbindung **12b**.

Ausbeute 12b + 7a 15 mg

Röntgenstrukturanalyse

Verbindung **12b** kristallisiert in Form oranger Blöcke. Es lässt sich eine röntgenografische Untersuchung durchführen. Die Messung sowie auch Strukturlösung und –verfeinerung wurden von Sebastian Heintl durchgeführt. Für die $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ -Anionen wurde bei der Strukturverfeinerung eine mögliche Fehlordnung nicht berücksichtigt. Es wurde desweiteren Restelektronendichte gefunden, die durch das Vorhandensein eines Solvensmoleküls Acetonitril bzw. eines halben Dichlormethans erklärt werden kann. Eine sinnvolle Verfeinerung konnte jedoch nicht vorgenommen werden. Dennoch können zufriedenstellende Werte für alle Gütefaktoren erreicht werden.

Experimenteller Teil

Tabelle 18: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **12b**.

Summenformel	$C_{186}H_{96}Ag_4Al_4F_{144}Mo_{12}N_4O_{40}P_{12}$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	7824.99
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 20.3948(5) \text{ \AA}$ $b = 21.9765(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.795(2)^\circ$ $c = 29.0069(5) \text{ \AA}$ $V = 12999.8(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm ³	0.15 x 0.14 x 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	1.999
F(000)	7560
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	9.305
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.363 / 0.681
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-24 \leq h \leq 23, -26 \leq k \leq 26, -21 \leq l \leq 35$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.31 \leq \theta \leq 73.7187$
Completeness	0.9867
Gemessene / unabhängige Reflexe	46594 / 25133
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	18080
Restraints / Parameter	522 / 1829
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.028
R_{int}	0.0421
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0771 / 0.2172
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0971 / 0.2317
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	2.996 / -1.793
Datensatz	AB228

4.2.8 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\}\text{Ag}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (13**)**

In einem Schlenkrohr werden ein Äquivalent $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.05 mmol), zwei Äquivalente Mo_2P_2 (**2**; 50 mg, 0.10 mmol) sowie zwei Äquivalente bipy (**4**; 8 mg, 0.05 mmol) in einer Mischung aus Dichlormethan (12 mL) und Acetonitril (4 mL) gelöst und anschließend 2 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die erhaltene rot-braune, leicht getrübe Lösung mit öligem Feststoff wird sogleich über eine mit Kieselgur bestückte Filterfritte filtriert und mit 1 mL Acetonitril nachgewaschen. Die rot-braune klare Lösung wird nach einwöchiger Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ gelb, wobei **13** als kristalliner Feststoff ausfällt. Durch Abdekantieren der überstehenden gelben Lösung werden die Kristalle isoliert sowie vor der abschließenden Trocknung im Vakuum mit *n*-Pentan (2×2 mL) gewaschen. Das Einengen der Mutterlauge und deren Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ führt zum Erhalt weiteren kristallinen Produkts von Verbindung **13**.

Ausbeute	35 mg (55 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.37$ (s, 30 H; C_5H_5), 7.69 (m, 4 H; H^3_{bipy}), 8.71 (m, 4 H; H^2_{bipy}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -71.6$ (s, $\omega_{\text{P}} = 38.7$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 88.0$ (s; C_5H_5), 122.6 (s; C^3_{bipy}), 146.3 (s; C^4_{bipy}), 151.7 (s; C^2_{bipy}), 225.0 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.5$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$),
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1790.8 (1) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)]^+$, 1100.6 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 599.8 (60) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$, 571.8 (10) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+ - \text{CO}$, 543.7 (13) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+ - 2 \text{CO}$, 517.7 (6) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+ - 3 \text{CO}$, 495.7 (22) $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$, 439.8 (13) $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+ - 2 \text{CO}$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115$ (w; CH), 2963 (vw; CH), 1946 (vs; CO), 1912 (vs; CO), 1635 (w; CC, CN), 1599 (w; CC, CN), 1420 (w; CC, CN), 1358 (vw), 1262 (w), 1084 (m; BF), 1049 (m; BF), 1013 (m; BF), 818 (m; $\delta(\text{CH})$), 669 (vw), 616 (vw), 562 (w), 521 (m; $\delta(\text{BF})$), 492 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 455 (m; $\delta(\text{BF})$).
Elementaranalyse	berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{AgBF}_4\text{Mo}_4\text{NO}_8\text{P}_4$ ($1271.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 31.14 % C, 1.90 % H, 1.10 % N; gefunden: 30.87 % C, 1.89 % H, 1.04 % N.

Röntgenstrukturanalysen

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **13** werden in Form oranger Plättchen erhalten. Die Messung, Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten durch Dr. Michael Bodensteiner. Da eine sinnvolle Verfeinerung der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle (vier Moleküle CH₂Cl₂ pro asymmetrischer Einheit) nicht erfolgen konnte, wurden diese mit dem Programm *SQUEEZE*^[107] berücksichtigt.

Tabelle 19: SQUEEZE-Ergebnisse (C2/c Elementarzelle) für die Struktur von **13**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen/Å ³	Elektronen	Inhalt
0.500, 0.087, 0.250	634	180	4 CH ₂ Cl ₂
0.500, -0.087, 0.750	634	180	4 CH ₂ Cl ₂
1.000, 0.413, 0.750	634	180	4 CH ₂ Cl ₂
1.000, 0.587, 0.250	634	180	4 CH ₂ Cl ₂

Aus der Mutterlauge der Herstellung von Verbindung **14** kann eine zu Verbindung **13** analog aufgebaute Verbindung mit anderer Solvenspackung erhalten werden. Die Messung der Einkristalle sowie Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten durch Sebastian Heinl. Pro asymmetrischer Einheit sind ein Molekül CH₂Cl₂ sowie ein Benzolmolekül enthalten.

Experimenteller Teil

Tabelle 20: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **13**.

Summenformel	$C_{33}H_{24}AgBF_4Mo_4NO_8P_4$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	1264.66
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 25.417(4) \text{ \AA}$ $b = 15.4206(9) \text{ \AA}$ $\beta = 109.999(13)^\circ$ $c = 26.964(2) \text{ \AA}$ $V = 9931(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße $/mm^3$	0.10 x 0.04 x 0.01
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	1.692
F(000)	4872
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	12.868
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission T_{min} / T_{max}	0.54488 / 1.00000
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-27 \leq h \leq 25, 0 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 28$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.41 \leq \theta \leq 56.31$
Completeness	0.982
Gemessene / unabhängige Reflexe	6425 / 6425
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4604
Restraints / Parameter	0 / 493
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.003
$R_{int, SQUEEZE}$	0.0000
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0438 / 0.1110
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0629 / 0.1167
max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.763 / -1.402
Datensatz	AB57

Experimenteller Teil

Tabelle 21: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **13** \times CH₂Cl₂ \times C₆H₆.

Summenformel	C ₄₀ H ₃₂ AgBCl ₂ F ₄ Mo ₄ NO ₈ P ₄	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1427.89	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 13.8742(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 80.925(3)^\circ$
	$b = 14.0772(5) \text{ \AA}$	$\beta = 65.373(4)^\circ$
	$c = 14.1575(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 70.328(4)^\circ$
	$V = 2366.39(19) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm ³	0.16 x 0.07 x 0.06	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.004	
F(000)	1386	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	14.609	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.54488 / 1.00000	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 17, -12 \leq k \leq 17, -16 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.33 \leq \theta \leq 73.69$	
Completeness	0.950	
Gemessene / unabhängige Reflexe	15213 / 9108	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7920	
Restraints / Parameter	0 / 586	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.010	
R_{int}	0.0262	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0262 / 0.0577	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.00330 / 0.0603	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.578 / -0.723	
Datensatz	AB142ML	

4.2.9 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]\text{-}(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Ag}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (14**)**

Es werden $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 6 mg, 0.03 mmol), zwei Äquivalente $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) sowie zwei Äquivalente 2,2'-Bipyridin (**4**; 9 mg, 0.06 mmol) gemeinsam eingewogen, in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (11 mL) und CH_3CN (5 ml) gelöst und für 4 h im Dunkeln bei RT gerührt. Die erhaltene rote Rohlösung wird durch Filtration von eventuellen Schwebstoffen befreit und mit Benzol (7 ml) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung bei RT im Dunkeln können innerhalb einer Woche Kristalle von Verbindung **14** $\times 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6 \times 0.5 \text{ CH}_3\text{CN} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden. Die Kristalle werden durch Abdekantieren des Lösungsmittels, zweimaligem Waschen mit *n*-Pentan (5 mL) und Trocknen am Vakuum isoliert.

Die aufbewahrte Mutterlauge wird eingeeengt und bei $-28 \text{ }^\circ\text{C}$ zurückgestellt. Innerhalb der nächsten zwei Wochen bilden sich selektiv orange Kristalle, deren Zellparameter unbekannt sind. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass die Molekülstruktur dieser Kristalle analog derer von **13** ist, sich die Zellparameter jedoch aufgrund anderer Solvenspackung unterscheiden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.2.8 mit aufgeführt.

Ausbeute	8 mg (26 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.37$ (s; C_5H_5), 7.37 (s, 6 H; C_6H_6), 7.72 (m, 4 H; H^3_{bipy}), 8.71 (m, 4 H; H^2_{bipy}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -70.6$ (br s, $\omega_{1/2} = 67.9$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 88.0$ (s; C_5H_5), 122.8 (s; C^3_{bipy}), 129.3 (s; C_6H_6), 146.9 (s; C^4_{bipy}), 151.1 (m; C^2_{bipy}), 225.2 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.3$ (br s, $\omega_{1/2} = 96.6$ Hz; BF_4).
ESI-MS (CD_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1986.4 (1) $[\text{Ag}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)_2]^+$, 1792.8 (4) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)]^+$, 1100.6 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 645.7 (10) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 602.6 (5) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3114$ (m; CH), 2963 (vw; CH), 2922 (vw; CH), 2852 (vw; CH), 1946 (vs; CO), 1909 (vs; CO), 1634 (w; CC, CN), 1420 (m; CC, CN), 1385 (vw), 1358 (vw), 1262 (w), 1124 (m), 1084 (s; BF), 1051 (s; BF), 1035 (s; BF), 1012 (m; BF), 916 (vw), 827 (m; $\delta(\text{CH})$), 817 (m; $\delta(\text{CH})$), 560 (m), 532 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 521 (m; $\delta(\text{BF})$), 499 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 453 (s; $\delta(\text{BF})$).

Röntgenstrukturanalyse

Kristalle von $14 \times 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6 \times 0.5 \text{ CH}_3\text{CN} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in Form hexagonaler oranger Platten werden per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Messung erfolgte durch Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresykina; die darauffolgende Strukturlösung bzw. -verfeinerung durch Dr. Eugenia V. Peresykina.

An der Position 0.5 0.5 1.0 befindet sich eine 582 \AA^3 große Lücke mit einer diffusen Restelektronendichte von insgesamt 164 Elektronen. Da es nicht gelang, sinnvolle Positionen für die Lösungsmittelmoleküle zu verfeinern, wurde diese Elektronendichte mit dem Programm *SQUEEZE*^[107] entfernt. Die Größe der gefundenen Lücke spricht für drei Benzol- bzw. Dichlormethanmoleküle in beliebiger Kombination sowie zwei Acetonitrilmoleküle pro Elementarzelle.

Tabelle 22: SQUEEZE-Ergebnisse ($P\bar{1}$ Elementarzelle) für die Struktur von **14**.

Koordinaten (x, y, z)	Volumen/ \AA^3	Elektronen	Inhalt
0.500, 0.500, 1.000	582	164	$m \text{ C}_6\text{H}_6, n \text{ CH}_2\text{Cl}_2, 3 \text{ CH}_3\text{CN}$ wobei $m = 3, n = 0$; oder $m = 2, n = 1$; oder $m = 1, n = 2$; oder $m = 0, n = 3$;

Experimenteller Teil

Tabelle 23: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **14** × 0.5 C₆H₆ × 0.5 CH₃CN × CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₇ H _{44.5} Ag ₂ B ₂ Cl ₂ F ₈ Mo ₆ N _{2.5} O ₁₂ P ₆	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2178.17	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 13.5879(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 70.316(2)^\circ$
	$b = 15.2434(3) \text{ \AA}$	$\beta = 85.912(2)^\circ$
	$c = 22.1286(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 65.339(2)^\circ$
	$V = 3909.09(17) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	orange	
Kristallgröße /mm ³	0.06 x 0.06 x 0.02	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.851	
F(000)	2104	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	13.971	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.53319 / 1.00000	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 27$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.59 \leq \theta \leq 72.98$	
Completeness	0.973	
Gemessene / unabhängige Reflexe	14738 / 14738	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13640	
Restraints / Parameter	0 / 887	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	0.734	
$R_{\text{int, SQUEEZE}}$	0.0000	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0345 / 0.0922	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0365 / 0.0940	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	3.222 / -1.579	
Datensatz	AB142	

Experimenteller Teil

4.2.10 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Ag}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**15**)

$\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.05 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 50 mg, 0.10 mmol) und dpe (**5**; 9 mg, 0.05 mmol) werden zusammen eingewogen, in einer Mischung von CH_2Cl_2 (12 mL) und CH_3CN (4 mL) gelöst und 2 h bei RT im Dunkeln gerührt. Die so erhaltene trübe, rotbraune Reaktionsmischung wird über eine Filterfritte mit Kieselgur filtriert und mit 1 mL CH_3CN nachgewaschen. Die orangebraune Lösung wird bei -28°C gelagert. Im Laufe der folgenden zwei Wochen bilden sich neben dunkelbraunem amorphen Feststoff Kristalle von **15** \times 2 CH_2Cl_2 , die sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Zur Isolierung der Kristalle wird die überstehende Lösung mit einer Teflonkapillare abdekantiert, die Kristalle zweimal mit jeweils 2 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Laut Elementaranalyse können beide CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle entfernt werden. Die erhaltene Mutterlauge wird um ca. ein Drittel des Volumens eingeeengt und ebenfalls bei -28°C aufbewahrt. Auf diesem Weg kann eine kleine Menge weiteren Produkts von **15** \times 2 CH_2Cl_2 isoliert werden.

Ausbeute	20 mg (28 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.36$ (s; C_5H_5), 7.41 (s, 2 H; H^5_{dpe}), 7.52 (m, 4 H; H^3_{dpe}), 8.58 (m, 4 H; H^2_{dpe}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -64.2$ (br s, $\omega_{\text{Z}} = 156.1$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 87.8$ (s; C_5H_5), 122.4 (s; C^3_{dpe}), 131.7 (s; C^5_{dpe}), 151.1 (s; C^2_{dpe}), 225.7 (CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.5$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.4 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1987.1 (2) $[\text{Ag}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)_2]^+$, 1791.7 (100) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)]^+$, 1100.7 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 643.8 (78) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3113$ (w; CH), 2962 (w; CH), 2924 (w; CH), 2853 (w; CH), 2016 (m; CO), 1992 (s; CO), 1971 (vs; CO), 1948 (vs; CO), 1914 (vs; CO), 1604 (m; CC), 1466 (w; CC, CN), 1421 (w; CC, CN), 1356 (vw), 1262 (m), 1084 (s; BF), 1034 (m; BF), 1010 (m; BF), 920 (w), 864 (w), 822 (m, $\delta(\text{CH})$), 676 (vw), 563 (w), 518 (m; $\delta(\text{BF})$), 485 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 457 (m; $\delta(\text{BF})$).
Elementaranalyse	berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{Mo}_8\text{N}_2\text{O}_{16}\text{P}_8$ (2555.78 g·mol $^{-1}$): 31.96 % C, 1.97 % H, 1.10 % N; gefunden: 32.10 % C, 2.16 % H, 1.51 % N.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Kristalle von $15 \times 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ können als rote Prismen erhalten werden. Die Messung der Kristalle, die abschließende Strukturlösung und auch Strukturverfeinerung wurden durch Dr. Manfred Zabel vorgenommen.

Bei der Strukturlösung stellte sich heraus, dass insgesamt drei Zellorientierungen zu unterscheiden sind. Bei der Strukturlösung und -verfeinerung wird nur eine Komponente berücksichtigt, was sich jedoch auf die Qualität der Gütefaktoren auswirkt.

Experimenteller Teil

Tabelle 24: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **15** × 2 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₃₆ H ₂₉ AgBCl ₄ F ₄ Mo ₄ NO ₈ P ₄	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1447.72	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 11.3649(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 104.283(4)^\circ$
	$b = 13.7845(6) \text{ \AA}$	$\beta = 93.330(2)^\circ$
	$c = 15.6554(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 98.374(4)^\circ$
	$V = 2348.04(19) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.17 x 0.10 x 0.10	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.048	
F(000)	1400	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	15.756	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.379 / 0.606	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 16$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.35 \leq \theta \leq 66.79$	
Completeness	0.927	
Gemessene / unabhängige Reflexe	18105 / 7734	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6760	
Restraints / Parameter	0 / 568	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.074	
R_{int}	0.0658	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0485 / 0.1066	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0574 / 0.1108	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.448 / -0.794	
Datensatz	AB58	

4.2.11 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{-}(\eta^1\text{-CH}_3\text{CN})\text{Cu}_2\text{]}_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (17**)**

Eine Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (13 mg, 0.04 mmol) und Mo_2P_2 (**2**; 40 mg, 0.08 mmol) wird in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH_3CN (10 mL) bei RT 1 h gerührt. Anschließend wird über eine Teflonkapillare mit einer Lösung aus bipy (**4**; 3 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung erfolgt keine Kristallisation, worauf die rote, klare Lösung eingengt und erneut überschichtet wird (*n*-Pentan). Die Diffusion der Lösungsmittel resultiert innerhalb von zwei Wochen in der Bildung roter Kristalle, welche abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Aus der aufbewahrten, eingengten Mutterlauge können erneut Kristalle von Verbindung **17** × 2 CH_3CN durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten und wie oben beschrieben isoliert werden.

Ausbeute	20 mg (35 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 1.96$ (s, 6 H; CH_3CN), 5.32 (s; C_5H_5), 7.71 (m, 4 H; H^3_{bipy}), 8.70 (m, 4 H; H^2_{bipy}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -45.9$ (s, $\omega_{\text{z}} = 7.5$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 87.5$ (s; C_5H_5), 122.6 (s; C^3_{bipy}), 146.3 (s; C^4_{bipy}), 151.6 (s; C^2_{bipy}), 226.7 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1852.8 (100) $[\text{Cu}_2\{\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\}\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 1703.7 (2) $[\text{Cu}_2\{\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)\}]^+$, 1247.6 (1) $[\text{Cu}_2\{\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{BF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})\}]^+$, 1056.6 (52) $[\text{Cu}\{\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-P}_2\}_2\}]^+$, 599.8 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{MeCN})]^+$, 571.8 (39) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{MeCN}) - \text{CO}]^+$, 543.8 (72) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}\text{-}(\text{MeCN}) - 2 \text{CO}]^+$, 515.8 (29) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{MeCN}) - 3 \text{CO}]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3119$ (w; CH), 2958 (w; CH), 2918 (s; CH), 2850 (m; CH), 1987 (vs; CO), 1970 (vs; CO), 1938 (vs; CO), 1906 (vs; CO), 1774 (w; CC, CN), 1742 (w; CC, CN), 1719 (w; CC, CN), 1702 (m; CC, CN), 1655 (m; CC, CN), 1638 (m; CC, CN), 1604 (s; CC, CN), 1560 (m; CC, CN), 1542 (m; CC, CN), 1509 (w; CC, CN), 1491 (w; CC, CN), 1474 (w; CC, CN), 1466 (m; CC, CN), 1413 (m; CC), 1384 (m), 1262 (w), 1218 (w), 1084 (vs; BF), 1054 (s; BF), 816 (s; $\delta(\text{CH})$), 729 (w), 632 (m), 566 (m), 524 (m; $\delta(\text{BF})$), 484 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 459 (m; $\delta(\text{BF})$), 445 (m; $\delta(\text{CC})$).

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Rote Prismen von Verbindung **17** \times 2 CH₃CN eignen sich zur Einkristallröntgenstrukturanalyse und wurden mit Hilfe von Dr. Eugenia V. Peresykina und Dr. Alexander V. Virovets gemessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde von Dr. Peresykina durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 25: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **17** × 2 CH₃CN.

Summenformel	C ₄₆ H ₄₀ B ₂ Cu ₂ F ₈ Mo ₄ N ₆ O ₈ P ₄	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1613.20	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 12.7201(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.982(3)^\circ$
	$b = 15.2265(6) \text{ \AA}$	$\beta = 86.959(3)^\circ$
	$c = 15.8778(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 69.071(4)^\circ$
	$V = 2864.0(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	2	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.14 x 0.10 x 0.03	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.871	
F(000)	1580	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	9.536	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.75968 / 1.00000	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 19$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.79 \leq \theta \leq 76.55$	
Completeness	0.965	
Gemessene / unabhängige Reflexe	25011 / 11606	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10855	
Restraints / Parameter	0 / 749	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.045	
R_{int}	0.0302	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0309 / 0.0812	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0331 / 0.0831	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.984 / -0.850	
Datensatz	AB121	

Experimenteller Teil

4.2.12 Darstellung von $[(\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4\}\text{Ag}_2)_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]_n[\text{BF}_4]_{4n}$ (**19**)

Es werden $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 19 mg, 0.10 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 50 mg, 0.10 mmol) gemeinsam eingewogen, in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH_3CN (5 mL) gelöst und 3 h im Dunkeln bei RT gerührt. Parallel wird 2,2'-Bipyrimidin (**18**; 8 mg, 0.05 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) aufgelöst und ebenfalls 3 h bei RT gerührt. Die rote Lösung des Silbersalzes und des P_n -Ligandkomplexes wird von dem wenig gebildeten schwarzen, gelartigen Feststoff durch Filtration befreit um anschließend die hellgelbe Lösung des organischen Liganden unter Rühren zuzutropfen. Nach weiterem halbstündigem Rühren bei RT im Dunkeln wird die Lösung erneut filtriert und im Kühlschrank bei -4°C aufbewahrt. Im Laufe einer Woche bilden sich nebeneinander zwei verschiedene Kristallsorten **3b** \times 4.43 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \times \text{CH}_3\text{CN}$ und **19** \times 2.8 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \times 2 \text{CH}_3\text{CN}$, die gemeinsam bei -10°C durch Abdekantieren des Lösungsmittels, zweimaligem Waschen mit *n*-Pentan (5 mL) und Trocknen am Vakuum isoliert werden.

Ausbeute	30 mg (47 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	δ /ppm = 5.36 (s, 10 H; C_5H_5), 7.75 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	δ /ppm = -83.7 (s, $\omega_{1/2} = 23.4$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	δ /ppm = 88.2 (s; C_5H_5), 124.4 (s; C^4_{bpym}), 160.0 (s; C^3_{bpym}), 160.1 (s; C^1_{bpym}), 224.3 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_3CN)	δ /ppm = -150.5 (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.4 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1985.0 (6) $[\text{Ag}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)_2]^+$, 1790.6 (10) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)]^+$, 1453.5 (2) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{O})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{BF}_4)]^+$, 1294.4 (2) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{BF}_4)]^+$, 1100.7 (40) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 762.9 (40) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$, 643.8 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 306.0 (28) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 265.0 (94) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3114 (w; CH), 3069 (w; CH), 3049 (w; CH), 2964 (vw; CH), 1947 (vs; CO), 1908 (vs; CO), 1628 (w; CC, CN), 1559 (s; CC, CN), 1418 (m; CC), 1406 (s; CC, CN), 1357 (w), 1305 (vw), 1262 (w), 1239 (vw), 1084 (s; BF), 1060 (s; BF), 1036 (s; BF), 1011 (m; BF), 912 (vw), 817 (s; $\delta(\text{CH})$), 761 (m), 685 (w), 654 (w), 569 (m), 532 (s; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 499 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 463 (s; $\delta(\text{BF})$), 451 (s; $\delta(\text{BF})$).

Röntgenstrukturanalysen

Es wird die simultane Bildung zweier verschiedener Kristallsorten beobachtet: Zum einen orange Blöcke von **3b** \times 4.43 CH₂Cl₂ \times CH₃CN, die röntgenografisch als eine isostrukturelle Verbindung zu der bereits bekannten Verbindung $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_2)\}_2\text{Ag}_2][\text{BF}_4]_2$ (**3b** \times 6 CH₃CN) ^[63a] mit anderer Solvenspackung identifiziert werden können. Im Gegensatz zur bekannten Verbindung **3b** – die sechs Moleküle CH₃CN in der Festkörperstruktur enthält, können im Festkörper der hier gezeigten Struktur von **3b** insgesamt 4.34 Äquivalente CH₂Cl₂ sowie ein Äquivalent CH₃CN gefunden werden. Die Messung der Kristalle sowie auch die Strukturlösung- und -verfeinerung wurden durch Dr. Alexander V. Virovets vorgenommen.

Zum anderen können Kristalle in Form gelber Nadeln ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Als Ergebnis kann die Molekülstruktur von Verbindung **19** \times 2.8 CH₂Cl₂ \times 2 CH₃CN erhalten werden. Dieses Experiment wurden von Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresykina gemessen. Die darauffolgende Strukturlösung und -verfeinerung wurden von Dr. Eugenia V. Peresykina bewerkstelligt.

Experimenteller Teil

Tabelle 26: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **3b** \times 4.43 CH₂Cl₂ \times CH₃CN.

Summenformel	C _{62.33} H _{51.67} Ag ₂ B ₂ Cl _{8.67} F ₈ Mo ₈ NO ₁₆ P ₈
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	2782.61
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 14.5096(5) \text{ \AA}$ $b = 27.0157(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.6400(10)^\circ$ $c = 23.2533(3) \text{ \AA}$ $V = 9085.1(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm ³	0.28 x 0.11 x 0.04
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.034
F(000)	5360
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	16.425
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission T_{min} / T_{max}	0.092 / 0.554
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 31, -27 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.06 \leq \theta \leq 66.88$
Completeness	0.983
Gemessene / unabhängige Reflexe	59728 / 15899
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11183
Restraints / Parameter	7 / 1138
Goodness-of-fit $S (F^2)$	0.994
R_{int}	0.0590
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0530 / 0.1463
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0739 / 0.1555
max./min. Restelektronendichte /e $\cdot\text{\AA}^{-3}$	3.981 / -1.145
Datensatz	AB62

Experimenteller Teil

Tabelle 27: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **19** × 2.8 CH₂Cl₂ × 2 CH₃CN.

Summenformel	C _{58.80} H _{49.60} Ag ₄ B ₄ Cl _{5.60} F ₁₆ Mo ₄ N ₁₄ O ₈ P ₄
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2565.20
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 14.5083(2) \text{ \AA}$ $b = 14.2344(2) \text{ \AA}$ $\beta = 91.4690(10)^\circ$ $c = 20.5971(3) \text{ \AA}$ $V = 4252.25(10) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	2
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm ³	0.35 x 0.05 x 0.02
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.003
F(000)	2479
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	15.049
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.133 / 0.689
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.77 \leq \theta \leq 73.25$
Completeness	0.994
Gemessene / unabhängige Reflexe	16897 / 8293
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5892
Restraints / Parameter	0 / 559
Goodness-of-fit $S (F^2)$	0.946
R_{int}	0.0444
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0418 / 0.1091
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0629 / 0.1164
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	2.372 / -0.663
Datensatz	AB62_2

4.2.13 Darstellung von $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ag}]_n[\text{BF}_4]_n$ (**20**)

Zwei Äquivalente $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 16 mg, 0.08 mmol) und ein Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 20 mg, 0.04 mmol) werden gemeinsam eingewogen, in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (5 mL) gelöst und für ca. 3 h im Dunkeln bei RT gerührt. Zugleich werden eineinhalb Äquivalente des Liganden **18** (9 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und ebenfalls für 3 h bei RT gerührt. Anschließend wird die bpym-Lösung mit der roten Lösung aus $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) und Mo_2P_2 (**2**) überschichtet. Nach erfolgter Durchmischung bei RT nach ca. sieben Tagen bildet sich ein schwarzer Feststoff am Boden und gelbe Kristalle von **20** an der Gefäßwand.

Die gelben Kristalle werden isoliert, zweimal mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die zurückgestellte Mutterlauge wird auf ca. ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Auf diesem Wege können jedoch keine Kristalle erhalten werden. Schließlich erfolgt die Kristallisation mit Hilfe einer Diffusionsreaktion zwischen $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ und *n*-Pentan. Dies führt zum Erhalt zweier anderer Produkte. Zum einen Verbindung **32** (vgl. Kapitel 4.2.25) ohne Linker **18** und zum anderen Verbindung **19** (vgl. Kapitel 4.2.12), deren Darstellungen an anderer Stelle angeführt werden.

Das eindimensionale Polymer **20** lässt sich auch direkt aus den Edukten darstellen. Eine Lösung des Linkers bpym (**18**; 12 mg, 0.075 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) wird mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.05 mmol), gelöst in einer Mischung aus CH_3CN (5 mL) und CH_2Cl_2 (3 mL), überschichtet. Nach erfolgter Durchmischung bei RT haben sich innerhalb einer Woche Kristalle des Polymers **20** gebildet. Die Isolation der Kristalle erfolgt analog obiger Beschreibung.

Ausbeute	15 mg (85 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 7.72$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 124.3$ (s; C^4_{bpym}), 159.9 (s; C^3_{bpym}), 160.4 (s; C^1_{bpym}).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.5$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1014.1 (1) $[\text{Ag}_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 777.1 (1) $[\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)]^+$, 659.8 (2) $[\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{BF}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 619.0 (1) $[\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{BF}_4)]^+$, 422.9 (15) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$, 305.9 (100) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)-(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 264.9 (20) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)_2]^+$, 188.9 (8) $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$

Röntgenstrukturanalyse

Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von Verbindung **20** kristallisieren als hellgelbe Leisten. Die Messung wurde durch Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresypkina, die Strukturlösung bzw. -verfeinerung durch Dr. Eugenia V. Peresypkina bewerkstelligt.

Die Röntgenstrukturanalysen der beiden Verbindungen, die aus der Mutterlauge kristallisiert werden konnten, werden an anderer Stelle aufgeführt (**19**: vgl. Kapitel 4.2.12; **32**: vgl. Kapitel 4.2.25).

Experimenteller Teil

Tabelle 28: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **20**.

Summenformel	$C_8H_6AgBF_4N_4$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	352.85
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 7.5780(4) \text{ \AA}$ $b = 12.2911(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98.894(5)^\circ$ $c = 10.9410(7) \text{ \AA}$ $V = 1006.81(10) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße $/mm^3$	1.46 x 0.22 x 0.07
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.328
F(000)	680
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	16.547
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.018 / 0.377
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 14, -12 \leq l \leq 13$
Messbereich $\theta/^\circ$	$5.45 \leq \theta \leq 73.74$
Completeness	0.991
Gemessene / unabhängige Reflexe	5441 / 1953
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1775
Restraints / Parameter	0 / 163
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.022
R_{int}	0.0667
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0620 / 0.1679
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0650 / 0.1722
max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.324 / -1.931
Datensatz	AB217

4.2.14 Darstellung von $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3\text{Ag}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**21**)

Ein Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 20 mg, 0.04 mmol) und eineinhalb Äquivalente bpym (**18**; 9 mg, 0.06 mmol) werden zusammen in CH_2Cl_2 (8 mL) gelöst, mit einer Lösung aus zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 16 mg, 0.08 mmol) in CH_3CN (5 ml) überschichtet und anschließend bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank gelagert. Nach zwei Wochen befinden sich ein gelbes Pulver sowie gelbe Kristalle im Schlenkrohr. Die Kristalle von $\mathbf{21} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times 1.3 \text{CH}_3\text{CN}$ werden durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert, zweimal mit *n*-Pentan (jeweils 2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute wenige Kristalle von **21**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = 7.69 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.02 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = 124.0 (s; C^4_{bpym}), 159.7 (s; C^3_{bpym}), 160.8 (s; C^1_{bpym}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = -150.5 (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 423.1 (16) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$, 306.1 (100) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 265.1 (19) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)_2]^+$.

Röntgenstrukturanalyse

Die einkristallinen gelben Blöcke von $\mathbf{21} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times 1.3 \text{CH}_3\text{CN}$ eignen sich für eine röntgenografische Untersuchung. Die Messung wurde durch Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresytkina, die darauffolgende Strukturlösung und -verfeinerung durch Dr. Eugenia V. Peresytkina durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 29: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **21** × CH₂Cl₂ × 1.3 CH₃CN.

Summenformel	C _{31.20} H _{29.80} Ag ₂ B ₂ Cl ₄ F ₈ N _{14.60}
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1140.46
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>
Elementarzelle	$a = 21.5443(8) \text{ \AA}$ $b = 9.6494(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 23.1354(9) \text{ \AA}$ $V = 4809.6(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm ³	0.22 × 0.13 × 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.575
F(000)	2253
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	9.213
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.412 / 0.622
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-24 \leq h \leq 26, -11 \leq k \leq 7, -28 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.82 \leq \theta \leq 74.22$
Completeness	0.989
Gemessene / unabhängige Reflexe	5369 / 2498
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1966
Restraints / Parameter	0 / 179
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.093
R_{int}	0.0283
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0361 / 0.1048
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0470 / 0.1124
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.806 / -0.633
Datensatz	AB178

4.2.15 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:2:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_4\text{Ag}_4]_n[\text{BF}_4]_{4n}$ (22a**) und $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2\text{Ag}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**22b**)**

Es werden parallel eine Lösung von bpym (**18**; 8 mg, 0.05 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) sowie eine Lösung von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.05 mmol) und Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (6 mL) und CH_3CN (5 mL) vorbereitet und 3 h im Dunkeln bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung des Liganden **18** mit der das Silbersalz und den P_n -Ligandkomplex enthaltenden Lösung überschichtet und eine langsame Durchmischung bei RT gestattet. Aufgrund nicht erfolgter Kristallisation wird die Reaktionsmischung filtriert, um eventuelle Schwebstoffe abzutrennen und die Lösung um ca. ein Fünftel ihres Volumens eingeeengt. Die verbleibende Lösung wird sodann mit *n*-Pentan (ca. 2:1) überschichtet. Nach erneuter Diffusion beider Lösungsmittel bei RT bilden sich nach zwei Wochen Kristalle von **22a** und **22b**. Diese Kristalle werden gemeinsam durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert, zweimal mit *n*-Pentan (2 mL) gewaschen und daraufhin am Vakuum getrocknet.

Ausbeute 22a + 22b 14 mg (47 % bezogen auf **22a**, 33 % bezogen auf **22b**).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = 5.36 (s, 5 H; C_5H_5), 7.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.04 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = -79.1 (s, $\omega_{1/2} = 13.9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = 88.1 (s; C_5H_5), 124.1 (s; C^4_{bpym}), 159.7 (s; C^3_{bpym}), 160.7 (s; C^1_{bpym}), 224.6 (CO).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ /ppm = -150.6 (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 1452.7 (1) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{BF}_4)]^+$, 1100.6 (4) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 760.9 (45) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$, 732.8 (12) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - \text{CO}]^+$, 704.8 (20) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 2 \text{CO}]^+$, 676.8 (6) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 3 \text{CO}]^+$, 643.7 (10) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 422.9 (5) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$, 305.9 (100) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 264.9 (21) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalysen

Es bilden sich insgesamt drei unterschiedliche Kristallsorten, wovon sich zwei zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Zum einen kann Verbindung **22a**, welche als oranger Block kristallisiert, röntgenografisch untersucht werden.

Zum anderen kann die - ebenfalls in Form oranger Blöcke kristallisierende - Verbindung **22b** per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Die Untersuchung der dritten Kristallsorte – desgleichen orange Blöcke – führt bedauerlicherweise nicht zu verwertbaren Ergebnissen.

Beide Messungen sowie auch Strukturlösungen- und Verfeinerungen wurden durch Martin Fleischmann vorgenommen.

Experimenteller Teil

Tabelle 30: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **22a**.

Summenformel	$C_{30}H_{22}Ag_2B_2F_8Mo_2N_8O_4P_2$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	1201.74
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 17.2469(4) \text{ \AA}$ $b = 11.2441(2) \text{ \AA}$ $\beta = 97.060(2)^\circ$ $c = 19.7740(4) \text{ \AA}$ $V = 3805.62(14) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm ³	0.23 x 0.18 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.098
F(000)	2320
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	15.016
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.155 / 0.435
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 20, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 16$
Messbereich $\theta/^\circ$	$4.53 \leq \theta \leq 67.07$
Completeness	0.990
Gemessene / unabhängige Reflexe	12719/ 6734
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6383
Restraints / Parameter	94 / 511
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.231
R_{int}	0.0296
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0465 / 0.1122
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0488 / 0.1132
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.279 / -1.301
Datensatz	AB188

Experimenteller Teil

Tabelle 31: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **22b**.

Summenformel	$C_{22}H_{16}AgBF_4Mo_2N_4O_4P_2$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	848.89
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 11.1997(2) \text{ \AA}$ $b = 18.1052(3) \text{ \AA}$ $\beta = 98.758(2)^\circ$ $c = 25.1669(5) \text{ \AA}$ $V = 5043.66(16) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße $/mm^3$	0.23 x 0.16 x 0.14
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.236
F(000)	3280
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	16.060
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.140 / 0.321
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13, -21 \leq k \leq 21, -29 \leq l \leq 30$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.55 \leq \theta \leq 67.06$
Completeness	0.999
Gemessene / unabhängige Reflexe	14920 / 4505
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4255
Restraints / Parameter	0 / 362
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.061
R_{int}	0.0354
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0272 / 0.0690
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0291 / 0.0701
max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.723 / -1.211
Datensatz	AB188_2

4.2.16 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)](\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ag}\}_n[\text{BF}_4]_n$ (23**)**

Äquimolare Mengen an $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.05 mmol) und Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) werden gemeinsam eingewogen und in einem Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (5 mL) für ca. 3 h im Dunkeln bei RT gerührt. Zugleich wird ein Linkergemisch aus zwei Äquivalenten bpym (**18**; 16 mg, 0.10 mmol) und zwei Äquivalenten bipy (**4**; 16 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und ebenfalls für ca. 3 h bei RT gerührt. Zweitgenannte Lösung wird mit erst genannter überschichtet und eine langsame Durchmischung bei Raumtemperatur erlaubt. Es bildet sich ein schwarzer Feststoff, welcher abfiltriert wird. Die so erhaltene Lösung wird mit Toluol überschichtet ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} : \text{Toluol} = 1.5 : 1$). Es bilden sich gelbe und orange Kristalle aus, wobei sich nur die orangen zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Kristalle von **23** $\times 0.125 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ werden durch Abdekantieren der Lösung isoliert, mit *n*-Hexan (2 \times 2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute 15 mg (35 %).

^1H NMR (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 5.37$ (s; C_5H_5), 7.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -82.2$ (s, $\omega_{\text{P}} = 11.4$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 88.1$ (s; C_5H_5), 123.8 (s; C^4_{bpym}), 159.6 (s; C^3_{bpym}), 161.2 (s; C^1_{bpym}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 777.1 (1) $[\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)]^+$, 760.9 (5) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$, 423.0 (100) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$, 306.1 (74) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 265.1 (10) $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$.

Röntgenstrukturanalyse

Die einkristallinen, gelben, prismenförmigen Kristalle **23** $\times 0.125 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ eignen sich für die Röntgenstrukturanalyse. Die Messung erfolgte durch Dr. Alexander V. Virovets und Dr. Eugenia V. Peresykina; die Strukturlösung und -verfeinerung durch Dr. Eugenia V. Peresykina.

Experimenteller Teil

Tabelle 32: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **23** × 0.125 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₂₂ H _{16.25} AgBCl _{0.25} F ₄ Mo ₂ N ₄ O ₄ P ₂
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	858.00
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Elementarzelle	$a = 12.7629(3) \text{ \AA}$ $b = 20.7672(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 10.6971(3) \text{ \AA}$ $V = 2835.26(12) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	gelb
Kristallgröße /mm ³	0.13 × 0.08 × 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.010
F(000)	1658
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	14.482
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.368 / 0.564
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 25, -12 \leq l \leq 13$
Messbereich $\theta/^\circ$	$5.80 \leq \theta \leq 74.52$
Completeness	0.992
Gemessene / unabhängige Reflexe	5870 / 2811
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2451
Restraints / Parameter	0 / 239
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.047
R_{int}	0.0300
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0316 / 0.0698
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0380 / 0.0728
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.235 / -0.797
Datensatz	AB161o

4.2.17 Darstellung von $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3\text{Cu}]_n[\text{BF}_4]_n$ (24a**) und $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)](\mu_2, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**24b**)**

Eine Lösung aus $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 20 mg, 0.04 mmol) und 2,2'-Bipyridimidin (**18**; 9 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird mit einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (25 mg, 0.08 mmol) in Acetonitril (20 mL) überschichtet und eine langsame Diffusion bei Raumtemperatur erlaubt. Da keine Kristallisation erfolgt ist, wird die Reaktionslösung um ca. ein Drittel des Volumens eingeeengt und erneut, dieses Mal mit *n*-Pentan (ca. 10 mL), überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung können nun Einkristalle erhalten werden. Die Kristalle von **24a** \times 0.3 CH_2Cl_2 \times 0.7 CH_3CN werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (2 \times 2 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Die zurückbehaltene Mutterlauge wird eingeeengt und mit Hilfe einer Konzentrationsreihe aus einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril, Dichlormethan und *n*-Pentan erneut zur Kristallisation gebracht. Neben weiterem Produkt **24a** \times 0.3 CH_2Cl_2 \times 0.7 CH_3CN kann nun eine zweite Kristallsorte **24b** \times CH_3CN erhalten werden. Die Isolation der beiden Kristallsorten **24a** \times 0.3 CH_2Cl_2 \times 0.7 CH_3CN und **24b** \times CH_3CN erfolgt analog oben beschriebener Methode.

Verbindung 24a:

Ausbeute	7 mg (14 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 7.77$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H; $\text{H}^4_{\text{bpyim}}$), 9.05 (br s, 4 H; $\text{H}^3_{\text{bpyim}}$).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.6$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 997.1 (1) $[\text{Cu}_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_4(\text{BF}_4)_2]^+$, 687.1 (1) $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3(\text{BF}_4)]^+$, 379.1 (42) $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$, 262.1 (100) $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3110$ (w; CH), 2963 (w; CH), 2922 (m; CH), 2853 (w; CH), 1638 (m; CC, CN), 1630 (m; CC, CN), 1619 (m; CC, CN), 1570 (m; CC, CN), 1561 (m; CC, CN), 1509 (w), 1500 (vw), 1459 (w; CC, CN), 1439 (w; CC, CN), 1413 (s; CC), 1384 (w), 1303 (w), 1278 (w), 1262 (m), 1243 (w), 1222 (w), 1084 (vs; BF), 1062 (s, BF), 1038 (s; BF), 976 (m), 803 (m), 751 (m), 728 (w), 683 (w), 669 (w), 521 (w; $\delta(\text{BF})$).

Experimenteller Teil

Verbindung 24b:

Ausbeute	wenige Kristalle von 24b
ESI-MS (CH ₃ CN)	Kationen: m/z (%) = 716.9 (1) [Cu{Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ }(C ₈ H ₆ N ₄) ₄] ⁺ , 599.9 (6) [Cu ₂ {Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ P ₂ }(CH ₃ CN)] ⁺ , 379.1 (38) [Cu(C ₈ H ₆ N ₄) ₂] ⁺ , 262.1 (100) [Cu(C ₈ H ₆ N ₄)(CH ₃ CN)] ⁺ .
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3101 (vw; CH), 2958 (m; CH), 2924 (s; CH), 2853 (m; CH), 1966 (vs; CO), 1914 (vs; CO), 1637 (m; CC, CN), 1568 (s; CC, CN), 1459 (w; CC, CN), 1412 (s; CC, CN), 1262 (m), 1222 (w), 1084 (vs, BF), 1055 (vs, BF), 976 (m), 818 (m; δ (CH)), 751 (m), 685 (w), 563 (m), 521 (m; δ (BF)), 490 (w; δ (MoCO), δ (CMoC)), 452 (m; δ (BF)).

Röntgenstrukturanalysen

Aus der Kristallisation des Ansatzes kann zunächst eine Mo₂P₂-freie polymere Verbindung **24a** × 0.3 CH₂Cl₂ × 0.7 CH₃CN in Form hellbrauner Nadeln erhalten werden.

Die Messung des Experiments wurde von Dr. Eugenia V. Peresykina und Dr. Alexander V. Virovets durchgeführt. Die Lösung der Struktur und die Verfeinerungen wurden von Dr. Eugenia V. Peresykina erledigt.

Aus der Kristallisation der Mutterlauge kann neben weiterem Produkt **24a** × 0.3 CH₂Cl₂ × 0.7 CH₃CN nun eine zweite Kristallsorte **24b** × CH₃CN in Form roter Blöcke erhalten und per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Messung und abschließende Bearbeitung des Datensatzes wurde durch Michael Seidl vorgenommen.

Tabelle 33: Zellparameter von Verbindung **24a** × x CH₂Cl₂ × y CH₃CN.

Summenformel	C ₈ H ₆ BCuF ₄ N ₄
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	308.51
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Elementarzelle	$a = 11.86095(15) \text{ \AA}$ $b = 21.7421(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93.4842(11)^\circ$ $c = 16.8199(2) \text{ \AA}$ $V = 4329.54(10) \text{ \AA}^3$
Datensatz	AB196

Experimenteller Teil

Tabelle 34: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **24a** × 0.3 CH₂Cl₂ × 0.7 CH₃CN.

Summenformel	C _{9.70} H _{8.70} BCl _{0.60} CuF ₄ N _{4.70}
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	362.73
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 20.7826(3) \text{ \AA}$ $b = 10.8406(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.004(2)^\circ$ $c = 23.7585(4) \text{ \AA}$ $V = 5349.42(15) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	16
Kristallfarbe	hellbraun
Kristallgröße /mm ³	0.56 × 0.03 × 0.01
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	1.802
F(000)	2880
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	3.870
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmission T_{min} / T_{max}	0.67972 / 1.00000
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-25 \leq h \leq 23, -10 \leq k \leq 13, -29 \leq l \leq 29$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.72 \leq \theta \leq 72.63$
Completeness	0.983
Gemessene / unabhängige Reflexe	14930 / 5178
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4563
Restraints / Parameter	0 / 463
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.066
R_{int}	0.0297
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0399 / 0.1090
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0454 / 0.1152
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.552 / -0.373
Datensatz	AB86

Experimenteller Teil

Tabelle 35: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **24b** × CH₃CN.

Summenformel	C ₂₄ H ₁₉ BClCu ₂ F ₄ Mo ₂ N ₅ O ₄ P ₂
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	944.62
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 15.1269(3) \text{ \AA}$ $b = 12.7214(2) \text{ \AA}$ $\beta = 114.436(2)^\circ$ $c = 17.2598(3) \text{ \AA}$ $V = 3023.88(10) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	rot
Kristallgröße /mm ³	0.13 x 0.06 x 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.075
F(000)	1840
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	10.639
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.385 / 0.658
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 21$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.21 \leq \theta \leq 73.72$
Completeness	0.962
Gemessene / unabhängige Reflexe	12035 / 5879
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5097
Restraints / Parameter	0 / 423
Goodness-of-fit $S (F^2)$	0.995
R_{int}	0.0247
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0251 / 0.0597
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0314 / 0.0620
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.523 / -0.768
Datensatz	AB86ML

4.2.18 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_4(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2][\text{BF}_4]_2$ (25**)**

Äquimolaren Mengen an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (16 mg, 0.05 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) und $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ (5 mg, 0.05 mmol) werden in CH_2Cl_2 (8 mL) und CH_3CN (5 mL) gelöst und für 2.5 h bei RT gerührt. Die rote trübe Lösung wird sodann filtriert und mit einer Lösung von bpym (**18**; 9 mg, 0.05 mmol) in Toluol (4 mL) überschichtet. Nach zwei Wochen kann die Bildung brauner Kristalle von **24a** $\times 0.3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \times 0.7 \text{ CH}_3\text{CN}$ beobachtet werden.

Die Mutterlauge wird um ca. ein Drittel ihres Volumens eingeeengt und bei -4°C im Kühlschrank gelagert. Neben gelbem Pulver bilden sich rote Kristalle von **25** $\times 2 \text{ CH}_3\text{CN}$. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit *n*-Pentan gewaschen (jeweils 2 mL) und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute 9 mg (16 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 5.31$ (s; C_5H_5), 7.79 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 2 H; H^4_{bpym}), 9.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, 4 H; H^3_{bpym}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -55.6$ (s, $\omega_{\text{P}} = 17.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = 87.6$ (s; C_5H_5), 124.8 (s; C^4_{bpym}), 158.9 (s; C^3_{bpym}), 226.1 (s; CO).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) $\delta/\text{ppm} = -150.5$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.5 (s; $^{10}\text{BF}_4$).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 1365.5 (1) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{BF}_4)]^+$, 1054.6 (2) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 1026.6 (1) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-P}_2\}_2 - \text{CO}]^+$, 716.9 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^+$, 688.8 (11) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - \text{CO}]^+$, 660.8 (5) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\} - (\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 2 \text{CO}]^+$, 632.9 (1) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 3 \text{CO}]^+$, 599.8 (27) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$, 571.8 (6) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\} - \text{CO}]^+$, 543.8 (6) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\} - 2 \text{CO}]^+$, 515.9 (2) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\} - 3 \text{CO}]^+$, 379.0 (97) $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2]^+$.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3117$ (w; CH), 3065 (vw; CH), 2963 (w; CH), 2918 (w; CH), 2859 (w; CH), 1966 (vs; CO), 1913 (vs; CO), 1906 (vs; CO), 1637 (w; CC,CN), 1567 (m; CC; CN), 1561 (m; CC; CN), 1407 (m; CC, CN), 1385 (w), 1307 (vw), 1262 (m), 1124 (m), 1084 (vs; BF), 1035 (s; BF), 820 (m; $\delta(\text{CH})$), 756 (w), 682 (vw), 658 (vw), 567 (m), 522 (m; $\delta(\text{BF})$), 490 (m; $\delta(\text{MoCO})$), $\delta(\text{CMoC})$, 459 (m; $\delta(\text{BF})$).

Röntgenstrukturanalyse

Aus der Kristallisation des ursprünglichen Ansatzes kann zunächst die bekannte Verbindung **24a** $\times 0.3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \times 0.7 \text{ CH}_3\text{CN}$ erhalten werden. Aus der Mutterlauge kristallisiert schließlich neben gelbem amorphem Feststoff Verbindung **25** $\times 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ in Form roter Plättchen. Die

Experimenteller Teil

Messung der Kristalle erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Christian Grassl. Die Strukturlösung und –verfeinerung nahm ebenfalls Dr. Gassl vor.

Tabelle 36: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **25** × 2 CH₃CN.

Summenformel	C ₆₈ H ₄₆ B ₂ Cu ₂ F ₈ Mo ₈ N ₆ O ₁₆ P ₈	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2525.16	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 12.2415(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 109.123(2)^\circ$
	$b = 12.9091(2) \text{ \AA}$	$\beta = 105.313(2)(2)^\circ$
	$c = 15.0744(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 100.711(1)^\circ$
	$V = 2071.57(8) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	1	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.25 x 0.16 x 0.06	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.024	
F(000)	1226	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	12.304	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.159 / 0.568	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.31 \leq \theta \leq 66.62$	
Completeness	0.993	
Gemessene / unabhängige Reflexe	31171 / 7273	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6947	
Restraints / Parameter	0 / 533	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.039	
R_{int}	0.0460	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0280 / 0.0736	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0293 / 0.0748	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.846 / -0.709	
Datensatz	AB218ML	

4.2.19 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)]\}_2\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)]\}_2\text{-}(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2[\text{PF}_6]_2$ (**26**)

Zwei Äquivalente $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (26 mg, 0.07 mmol), zwei Äquivalente $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 35 mg, 0.07 mmol) sowie ein Äquivalent 2,2'-Bipyrimidin (**18**; 6 mg, 0.035 mmol) werden gemeinsam in einen Schlenkkolben eingewogen und in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH_3CN (5 mL) gelöst. Die rote Lösung wird für 3 h bei RT gerührt und anschließend durch Filtration von eventuellen Schwebstoffen befreit. Da nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen ($-4\text{ }^\circ\text{C}$, $-28\text{ }^\circ\text{C}$ und $-78\text{ }^\circ\text{C}$) und mehrfacher Filtration keine Kristallbildung zu beobachten ist, wird die Lösung um ca. ein Viertel des Volumens eingeeengt und mit Hilfe reinem Toluol (1:1) überschichtet. Nach erlaubter Durchmischung bei RT wird die rote Lösung sechs Monate bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. So können schließlich drei optisch verschiedene Kristallsorten erhalten werden, wobei die von Verbindung **26** röntgenografisch charakterisiert werden können.

Ausbeute wenige Kristalle von **26**

Röntgenstrukturanalyse

Es wird die simultane Bildung dreier verschiedener Kristallsorten beobachtet: Zum ersten fächerförmig aneinanderwachsende Nadeln, zum zweiten dunkelbraune Stäbchen und zum dritten rote Stäbchen. Lediglich die letztgenannten Kristalle von Verbindung **26** eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse. Diese wurde, sowie auch die Strukturlösung- und -verfeinerung von Michael Seidl durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 37: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **26** × 4 CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₆₈ H ₅₄ Cl ₈ Cu ₂ F ₁₂ Mo ₈ N ₄ O ₁₆ P ₁₀	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2899.08	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 11.7333(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 88.130(3)^\circ$
	$b = 12.5731(5) \text{ \AA}$	$\beta = 72.797(3)^\circ$
	$c = 17.8441(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.230(4)^\circ$
	$V = 2308.66(18) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten Z	1	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.16 x 0.08 x 0.06	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.085	
F(000)	1406	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	13.607	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.276 / 0.559	
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.83 \leq \theta \leq 73.60$	
Completeness	0.972	
Gemessene / unabhängige Reflexe	25506 / 9072	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7835	
Restraints / Parameter	0 / 577	
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.066	
R_{int}	0.0474	
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0647 / 0.1952	
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0721 / 0.2031	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	3.885 / -1.672	
Datensatz	AB71	

4.2.20 $[(\mu,\eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}]_n[\text{PF}_6]_n$ (**27**)

Eine Lösung aus zwei Äquivalenten Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) und einem Äquivalent bpym (**18**; 4 mg, 0.025 mmol) in 10 mL Toluol wird mit einer CH_3CN -Lösung (4 mL) aus einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (9 mg, 0.025 mmol) überschichtet. Nach erfolgter Durchmischung bei Raumtemperatur haben sich Kristalle der Verbindung **27** gebildet.

Ausbeute wenige Kristalle von **27**.

Röntgenstrukturanalyse

Die gelb-braunen Blöcke der Verbindung $\mathbf{27} \times \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$. Die Strukturlösung- und -verfeinerung nahm Jens Braese vor. Jeder zweite Strang des 1D-Polymers im Kristall weist eine Fehlordnung auf. Zudem sind die Acetonitrilmoleküle fehlgeordnet. Die Besetzung der Positionen der betreffenden Atome wurden mit einem Gewichtungsschema von 75 % bzw. 25 % vorgenommen. Die Gegenanionen $[\text{PF}_6]^-$ sind ebenfalls leicht fehlgeordnet, wurden aber nicht endgültig verfeinert, was sich auf die Gütefaktoren auswirkt.

Experimenteller Teil

Tabelle 38: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **27** × CH₃CN.

Summenformel	C ₁₀ H ₉ CuF ₆ N ₅ P
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	407.73
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/n$
Elementarzelle	$a = 16.16821(15) \text{ \AA}$ $b = 16.16821(15) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 10.93644(13) \text{ \AA}$ $V = 2858.91(6) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	gelb-braun
Kristallgröße /mm ³	0.53 x 0.10 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	1.895
F(000)	1616
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	3.948
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.603 / 0.864
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Indexbereich hkl	$-19 \leq h \leq 19, -16 \leq k \leq 12, -12 \leq l \leq 12$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.866 \leq \theta \leq 66.521$
Completeness	0.9831
Gemessene / unabhängige Reflexe	17221 / 2520
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2254
Restraints / Parameter	1 / 411
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.140
R_{int}	0.0293
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.04443 / 0.1345
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0478 / 0.1382
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.355 / -0.295
Datensatz	AB243

4.2.21 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CuCl})_2]_n$ (28**)**

Äquimolare Mengen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (22 mg, 0.06 mmol) und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) werden in einem Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 (4 mL) und CH_3CN (4 mL) gelöst und für 1h bei RT gerührt. Sodann wird damit eine Lösung von einem Äquivalent bpym (5 mg, 0.03 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) überschichtet. Nach erfolgter Diffusion ohne Kristallbildung wird die rote, klare Lösung im Kühlschrank bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach fünf Monaten bilden sich wenig rote Kristalle, die sich jedoch wieder auflösen. Durch Lagerung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ können erneut rote Kristalle von **28** \times CH_2Cl_2 erhalten werden. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit je 2 mL *n*-Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute 2 mg (9 %)

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 1751.5 (1) $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{+}$, 1650.5 (3) $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{+}$, 1254.6 (2) $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^{+}$, 1154.6 (10) $[\text{Cu}_2\text{Cl}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^{+}$, 1055.6 (29) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^{+}$, 816.7 (5) $[\text{Cu}_2\text{Cl}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^{+}$, 716.9 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)]^{+}$, 688.8 (16) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - \text{CO}]^{+}$, 660.9 (12) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 2\text{CO}]^{+}$, 632.8 (8) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4) - 3\text{CO}]^{+}$, 599.8 (90) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^{+}$, 599.8 (90) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^{+}$, 571.8 (24) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - \text{CO}]^{+}$, 543.8 (35) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - 2\text{CO}]^{+}$, 515.8 (8) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - 3\text{CO}]^{+}$, 261.9 (51) $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_4(\text{CH}_3\text{CN})]^{+}$.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalle von **28** \times CH_2Cl_2 können als rote Blöcke erhalten werden. Die Messung wie auch die anschließende vollständige Auswertung der Daten erfolgten durch Michael Seidl.

Experimenteller Teil

Tabelle 39: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **28** × CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₄ Cu ₂ Mo ₂ N ₄ O ₄ P ₂	
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	937.13	
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.2756(9) Å	α = 81.242(6)°
	<i>b</i> = 10.1986(8) Å	β = 75.003(7)°
	<i>c</i> = 17.0636(13) Å	γ = 81.929(2)°
	<i>V</i> = 1532.4(2) Å ³	
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.09 x 0.04 x 0.04	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	2.031	
F(000)	912	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}$ /mm ⁻¹	12.640	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.554 / 0.732	
Wellenlänge λ /Å	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra	
Indexbereich <i>hkl</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Messbereich θ /°	4.41 ≤ θ ≤ 62.04	
Completeness	0.957	
Gemessene / unabhängige Reflexe	7368 / 4636	
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3950	
Restraints / Parameter	0 / 387	
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.074	
<i>R</i> _{int}	0.0300	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0424 / 0.1151	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0510 / 0.1239	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.205 / -0.643	
Datensatz	AB189	

4.2.22 Darstellung des Linkers Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (**29**)

Der organische Ligand **29** wird nach einer Literaturvorschrift von B. Chatterjee *et al.* synthetisiert.^[98] Zu einer Suspension von Isonicotinoylchlorid Hydrochlorid ($C_6H_4ClNO \cdot HCl$, 513 mg, 2.88 mmol) in 50 mL trockenem Dichlormethan wird langsam unter Rühren bei Raumtemperatur Triethylamin (Et_3N , 0.82 mL, 5.9 mmol) zugetropft. Unter weiterem Rühren bei Raumtemperatur wird zu der nunmehr klaren Lösung Ethylenglykol ($C_2H_6O_2$, 85.0 mg, 1.37 mmol) hinzugefügt und anschließend für zwölf Stunden refluxiert. Nach Abbruch der Reaktion wird die leicht gelbliche, klare Reaktionsmischung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung (ca. 20 mL) gewaschen und die organische Phase im Anschluss über wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend noch für einige Stunden am Vakuum getrocknet. Das Produkt *edpc-para* (**29**) liegt als weißes Pulver vor.

Ausbeute 146 mg (39 %).

1H -NMR ($CDCl_3$) $\delta/ppm = 4.71$ (s, 4 H; CH_2), 7.85 (m, 4 H; H^3_{Py}), 8.78 (m, 4 H; H^2_{Py}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) $\delta/ppm = 63.4$ (s; CH_2), 123.1 (s; C^3_{Py}), 137.1 (s; C^4_{Py}), 150.6 (s; C^2_{Py}), 164.9 (s; COO).

4.2.23 Darstellung des Linkers Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat) (**30**)

Der organische Ligand **30** wird angelehnt an die Literaturvorschrift von B. Chatterjee *et al.* analog dem *para*-Derivat (**29**) synthetisiert.^[98] Nicotinoylchlorid Hydrochlorid (C₆H₄ClNO · HCl, 1.32 g, 7.4 mmol) wird in trockenem CH₂Cl₂ (ca. 100 mL) suspendiert und sodann wird vorsichtig unter Rühren und Eisbadkühlung Triethylamin (Et₃N, 1.9 mL, 15 mmol) zugetropft. Anschließend wird zu der klaren Lösung unter Rühren bei RT Ethylenglykol (C₂H₆O₂, 223 mg, 3.6 mmol) gegeben und danach für zwölf Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche, klare Lösung mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (2 × ca. 40 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über wasserfreiem K₂CO₃ getrocknet und im Anschluss vom Trocknungsmittel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene weiße Pulver des Liganden *edpc-meta* (**30**) wird daraufhin noch für drei Stunden am Vakuum getrocknet.

Ausbeute 863 mg (88 %).

¹H-NMR (CDCl₃) δ/ppm = 4.70 (s, 4 H; CH₂), 7.39 (s, 2 H; H⁵_{py}), 8.29 (m, 2 H; H⁴_{py}), 8.77 (m, 2H; H⁶_{py}), 9.22 (m, 2H; H²_{py}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ/ppm = 63.1 (s; CH₂), 123.5 (s; C⁵_{py}), 125.7 (s; C³_{py}), 137.3 (s; C⁴_{py}), 151.1 (s; C²_{py}), 153.8 (s; C⁶_{py}), 165.1 (s; COO).

4.2.24 Darstellung von $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ag}_2]_n\text{-}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (31**)**

Zwei Äquivalente $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**; 35 mg, 0.03 mmol), vier Äquivalente $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**2**; 30 mg, 0.06 mmol) sowie je ein Äquivalent *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; 3 mg, 0.015 mmol) in und *edpc-para* (**29**; 4 mg, 0.015 mmol) werden in ca. 7 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit der gleichen Menge an reinem *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb von ca. zwei Wochen bilden sich neben amorphem Feststoff auch Kristalle der Verbindung **31**. Die Kristalle werden abfiltriert und so gut wie möglich von dem Pulver getrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (2 × 2 mL) und im Anschluss am Vakuum getrocknet.

Ausbeute	25 mg (91 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = 4.72$ (s, 4 H; CH_2), 7.82 (m, 4 H; H^3_{py}), 8.77 (m, 4 H; H^2_{py}).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta/\text{ppm} = -75.6$ (s; CF_3).
ESI-MS ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)	Kationen: m/z (%) = 1100.7 (19) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 643.8 (95) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}]^+$, 464.4 (100) $[\text{Ag}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+$. Anionen: m/z (%) = 967.1 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3109$ (w; CH), 2964 (w; CH), 2019 (m; CO), 2002 (s; CO), 1961 (s; CO), 1947 (s; CO), 1738 (s; CO), 1633 (m; CC, CN), 1563 (vw; CC, CN), 1508 (w; CC, CN), 1458 (w; CC, CN), 1419 (m; CC), 1353 (m; CC, CF), 1301 (vs; CC, CF), 1278 (vs; CC, CF, COC), 1242 (vs; CC, CF), 1221 (vs; CC, CF), 1167 (m), 1127 (m), 1064 (m), 1011 (m), 974 (vs; CC, CF), 858 (w), 830 (m; AlO, CC), 759 (m), 728 (s; CC), 705 (m), 561 (m; AlO, CC), 537 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 515 (w), 482 (w), 445 (m; $\delta(\text{CC})$).
Elementaranalyse	Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{AgAlF}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$ ($1843.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 28.67 % C, 1.20 % H, 1.52 % N; gefunden: 28.96 % C, 1.83 % H, 2.21 % N.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle von **31** können in Form oranger Blöcke erhalten werden und sind für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Die Messung der Kristalle erfolgte durch Dr. Eugenia V. Peresyphkina und Dr. Alexander V. Virovets. Die Lösung der Struktur und die Verfeinerungen wurden von Dr. Eugenia V. Peresyphkina durchgeführt.

Experimenteller Teil

Tabelle 40: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **31**.

Summenformel	$C_{44}H_{22}AgAlF_{36}Mo_2N_2O_{12}P_2$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	1843.31
Messtemperatur T/K	123(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Elementarzelle	$a = 22.0036(10) \text{ \AA}$ $b = 18.3412(6) \text{ \AA}$ $\beta = 99.315(4)^\circ$ $c = 30.1564(15) \text{ \AA}$ $V = 12009.8(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	8
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße $/mm^3$	0.16 x 0.13 x 0.08
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.039
F(000)	7152
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	8.211
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission T_{min} / T_{max}	0.451 / 0.620
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-27 \leq h \leq 21, -22 \leq k \leq 19, -27 \leq l \leq 37$
Messbereich $\theta/^\circ$	$2.97 \leq \theta \leq 75.53$
Completeness	0.992
Gemessene / unabhängige Reflexe	21096 / 11780
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9867
Restraints / Parameter	0 / 972
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.079
R_{int}	0.0422
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0421 / 0.1126
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0524 / 0.1328
max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.819 / -1.310
Datensatz	AB132

4.2.25 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\text{Ag}_2\}[\text{BF}_4]_2$ (32**)**

Eine Dichlormethanolösung (5 mL) mit äquimolaren Mengen an Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) und *edpc-para* (**29**; 14 mg, 0.05 mmol) wird mit einer Acetonitrillösung (3 mL) von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**; 10 mg, 0.5 mmol) überschichtet. Nach Diffusion der Lösungsmittel hat sich ein Silberspiegel und schwarzer Feststoff gebildet. Es wird über eine mit Kieselgur bestückte Filterfritte abfiltriert, mit 2 mL CH_2Cl_2 nachgespült und das Gesamtvolumen um die Hälfte reduziert. Während einwöchiger Lagerung im Kühlschrank bei -4°C bilden sich Kristalle der Verbindung **32**. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Hexan ($2 \times 2\text{mL}$) gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet.

Nach Einengen der Mutterlauge um ein Drittel des Volumens kann durch Überschichten mit *n*-Hexan weiteres Produkt **32** kristallisiert werden. Die Isolation erfolgt analog dem oben beschriebenen Vorgang.

Laut Elementaranalyse enthält **32** ein Molekül Acetonitril pro Formeleinheit, das durch Trocknen nicht entfernt werden kann.

Ausbeute	20 mg (28 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 5.38$ (s; C_5H_5).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -72.4$ (s, $\omega_{\text{H}} = 65.3$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 88.0$ (s; C_5H_5), 225.0 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.5$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.4 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS	Kationen: m/z (%) = 1790.8 (1) $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_3(\text{BF}_4)]^+$, 1100.7 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 643.7 (22) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 601.8 (6) $[\text{Ag}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}]^+$.
	Anionen: m/z (%) = 87.1 (100) $[\text{BF}_4]^-$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3115$ (vw; CH), 1973 (vs; CO), 1947 (vs; CO), 1909 (vs; CO), 1420 (w; CC), 1357 (vw), 1265 (vw), 1084 (s; BF), 1048 (m; BF), 1013 (w; BF), 826 (m; $\delta(\text{CH})$), 566 (w), 531 (m; $\delta(\text{BF})$), 493 (w; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 454 (m; $\delta(\text{BF})$).
Elementaranalyse	berechnet für $\text{Ag}_2\text{B}_2\text{C}_{70}\text{F}_8\text{H}_{50}\text{Mo}_{10}\text{O}_{20}\text{P}_{10} \times \text{CH}_3\text{CN}$ ($2910.88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): 29.71 % C, 1.84 % H, 0.48 % N; gefunden: 29.46 % C, 2.03 % H, 0.48 % N.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Die Qualität der roten, rhombenförmigen Kristalle von **32** lässt eine röntgenografische Untersuchung zu. Die Messung wurde in Zusammenarbeit mit Martin Fleischmann vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte ebenfalls durch Herrn Fleischmann, die abschließende Strukturverfeinerung führt Dr. Eugenia V. Peresypkina durch, konnte jedoch bis zu jetzigem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen werden. Im Folgenden sind daher nur die Elementarzelle und einige spezifische Daten für zukünftige Referenz angegeben.

Tabelle 41: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **32** $\times x \text{CH}_2\text{Cl}_2 \times y \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Elementarzelle	$a = 47.3248(7) \text{ \AA}$ $b = 27.1893(2) \text{ \AA}$ $\beta = 124.006(2)^\circ$ $c = 28.2359(4) \text{ \AA}$ $V = 30118.4 \text{ \AA}^3$
Kristallfarbe	rot
Diffraktometer	Agilent Technologies Gemini R Ultra
Datensatz	AB185

4.2.26 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2\}_n[\text{BF}_4]$ (33**)**

Eine Lösung aus äquimolaren Mengen an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (16 mg, 0.05 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 25 mg, 0.05 mmol) und *edcp-para* (**29**; 14 mg, 0.05 mmol) sowie einem halben Äquivalent fein gemörsertes $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (3 mg, 0.025 mmol) werden zusammen eingewogen und in einer Mischung aus CH_2Cl_2 (10 mL) und CH_3CN (3 mL) für 3 h bei RT gerührt. Die nach wie vor orange-rote, klare Lösung wird filtriert und so von eventuellen Schwebstoffen befreit. Die so erhaltene Lösung wird um ca. ein Viertel des Volumens eingeeengt und anschließend mit der gleichen Menge an reinem Toluol überschichtet. Bereits nach zwei Tagen bilden sich bei RT orange Einkristalle von **33** \times 0.1 CH_2Cl_2 .

Die Kristalle werden durch Abdekantieren der Mutterlauge, zweimaligem Waschen mit *n*-Pentan (2 \times 2 mL) und anschließendem Trocknen am dynamischen Vakuum isoliert.

Durch Einengen der Mutterlauge um ca. ein Drittel des Ursprungsvolumens kann nach Lagerung bei -4°C eine kleine Menge weiteren kristallinen Produkts **33** \times 0.1 CH_2Cl_2 erhalten werden. Die Isolation der Kristalle entspricht dem oben genannten Prozedere.

Ausbeute	22 mg (48 %)
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 4.68$ (s, 4 H; CH_2), 5.32 (s, 10 H; C_5H_5), 7.85 (m, 4 H; H^3_{py}), 8.75 (m, 4 H; H^2_{py}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -48.2$ (s, $\omega_{\text{H}} = 11.8$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 64.3$ (s; CH_2), 87.5 (s; C_5H_5), 123.8 (s; C^3_{py}), 138.3 (s; C^4_{py}), 151.7 (s; C^2_{py}), 165.9 (s; COO), 226.6 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -151.9$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -151.8 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1478.5 (1) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{BF}_4)]^+$, 1252.7 (1) $[\text{Cu}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)_2](\text{BF}_4)]^+$, 1056.6 (16) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 757.1 (6) $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{BF}_4)]^+$, 599.7 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3116$ (w; CH), 2963 (w; CH), 2925 (w; CH), 2853 (vw; CH), 1979 (vs; CO), 1922 (vs; CO), 1734 (s; CO), 1634 (m; CC, CN), 1560 (w; CC, CN), 1456 (w; CC, CN), 1417 (m; CC), 1384 (m), 1326 (w), 1299 (m), 1273 (s; COC), 1225 (w), 1124 (s), 1084 (vs; BF), 1061 (s; BF), 1037 (s; BF), 853 (w), 837 (m), 826 (m; $\delta(\text{CH})$), 805 (m), 761 (m), 735 (w), 703 (m), 690 (w), 670 (vw), 656 (vw), 637 (vw), 604 (vw), 561 (m, CC), 521 (m; $\delta(\text{BF})$), 487 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 457 (m; $\delta(\text{BF})$).

Experimenteller Teil

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{BCuF}_4\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2 \times 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($923.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
36.54 % C, 2.42 % H, 3.03 % N; gefunden: 35.56 % C, 2.56 % H,
3.29 % N.

Röntgenstrukturanalyse

Die nach zwei Tagen erhaltenen roten rhombisch geformten Platten $33 \times 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ können mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse mit Hilfe von Sebastian Heintl vermessen werden. Dr. Eugenia V. Peresykina führte die endgültige Strukturlösung und -verfeinerung durch.

Experimenteller Teil

Tabelle 42: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **33** × 0.1 CH₂Cl₂.

Summenformel	C _{28.10} H _{22.20} BCl _{0.20} CuF ₄ Mo ₂ N ₂ O ₈ P ₂	
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	927.14	
Messtemperatur <i>T</i> /K	150(2)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Elementarzelle	<i>a</i> = 11.0510(3) Å	α = 107.454(2)°
	<i>b</i> = 12.9411(3) Å	β = 109.734(2)°
	<i>c</i> = 14.5125(4) Å	γ = 92.922(2)°
	<i>V</i> = 1836.64(8) Å ³	
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	
Kristallfarbe	rot	
Kristallgröße /mm ³	0.26 x 0.13 x 0.09	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} /g·cm ⁻³	1.676	
F(000)	912	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}$ /mm ⁻¹	7.735	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.322 / 0.622	
Wellenlänge λ /Å	1.54178	
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova	
Indexbereich <i>hkl</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	
Messbereich θ /°	3.44 ≤ θ ≤ 74.09	
Completeness	0.996	
Gemessene / unabhängige Reflexe	41379 / 7184	
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6020	
Restraints / Parameter	0 / 660	
Goodness-of-fit <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.073	
<i>R</i> _{int}	0.0379	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0554 / 0.1845	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0627 / 0.1932	
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.801 / -0.579	
Datensatz	AB213	

4.2.27 Darstellung von $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2\}_n[\text{BF}_4]$ (34)

Äquimolare Mengen an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (13 mg, 0.4 mmol), Mo_2P_2 (**2**; 20 mg, 0.04 mmol) und *edpc-meta* (**30**; 11 mg, 0.04 mmol) sowie zusätzlich ein halbes Äquivalent fein gemörseretes $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (2 mg, 0.02 mmol) werden zusammen in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 (8 mL) und CH_3CN (3 mL) gelöst und für 24 h bei RT gerührt. Die orange-rote, klare Lösung wird durch Filtration von eventuell verbliebenen Schwebstoffen befreit, das Volumen um etwa 3 mL verringert und 1:1 mit Toluol überschichtet. Während der folgenden vier Tage bilden sich bei RT Kristalle der Verbindung **34** \times CH_2Cl_2 . Zur Isolation des Produkts wird die überstehende Lösung abdekantiert, zweimal mit *n*-Pentan (2 \times 2 mL) gewaschen und am dynamischen Vakuum getrocknet. Laut Elementaranalyse kann das CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmolekül durch Trocknen nicht entfernt werden.

Nach Einengen der zurückgestellten Mutterlauge um die Hälfte des Volumens und Lagerung bei -4 °C entsteht weiteres kristallines Produkts **34** \times CH_2Cl_2 . Die Isolation erfolgt analog dem oben geschilderten Vorgehen.

Das im Kristallgitter enthaltene Solvensmolekül kann laut Elementaranalyse durch Trocknen nicht entfernt werden.

Ausbeute	18 mg (49 %).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 4.68$ (s, 4 H; CH_2), 5.32 (s, 10 H; C_5H_5), 7.49 (s, 2 H; H^5_{py}), 8.32 (m, 2 H; H^4_{py}), 8.76 (m, 2H; H^6_{py}), 9.14 (m, 2H; H^2_{py}).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -48.2$ (s, $\omega_{\text{P}} = 11.1$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = 64.0$ (s; CH_2), 87.5 (s; C_5H_5), 124.8 (s; C^5_{py}), 127.2 (s; C^3_{py}), 138.1 (s; C^4_{py}), 151.4 (s; C^2_{py}), 154.6 (s; C^6_{py}), 166.0 (s; COO), 226.6 (s; CO).
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	$\delta/\text{ppm} = -150.9$ (s; $^{11}\text{BF}_4$), -150.8 (s; $^{10}\text{BF}_4$).
ESI-MS (CH_3CN)	Kationen: m/z (%) = 1056.6 (46) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}_2]^+$, 830.8 (100) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)]^+$, 757.1 (22) $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{BF}_4)]^+$, 599.8 (58) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 571.7 (26) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - \text{CO}]^+$, 543.8 (48) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - 2 \text{CO}]^+$, 515.8 (11) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - 3 \text{CO}]^+$, 487.7 (12) $[\text{Cu}\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2\}(\text{CH}_3\text{CN}) - 4 \text{CO}]^+$, 439.7 (26) $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{-P}_2\} - 2 \text{CO}]^+$, 375.9 (88) $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 335.0 (22) $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)]^+$, 314.1 (40) $[(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 273.1 (82) $[(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)]^+$.

Experimenteller Teil

IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3104 (w; CH), 2965 (vw; CH), 2909 (vw; CH), 2852 (vw; CH), 1987 (vs; CO), 1940 (vs; CO), 1927 (vs; CO), 1728 (vs; CO), 1638 (w; CC, CN), 1601 (m; CC, CN), 1477 (w; CC, CN), 1428 (m; CC), 1339 (m), 1271 (s; COC), 1245 (m), 1199 (m), 1116 (s), 1084 (s, BF), 1046 (s; BF), 1032 (s; BF), 980 (m), 839 (m), 829 (m; $\delta(\text{CH})$), 745 (s), 728 (w), 697 (m), 645 (vw), 562 (m; CC), 521 (s; $\delta(\text{BF})$), 487 (m; $\delta(\text{MoCO})$, $\delta(\text{CMoC})$), 456 (s; $\delta(\text{BF})$).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{Mo}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_4 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($1922.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
35.61 % C, 2.41 % H, 2.91 % N; gefunden: 34.87 % C, 2.48 % H, 3.11 % N.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung $34 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$, die als oranger Blöcke kristallisieren, sind zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Die Erhebung der Daten erfolgte in Zusammenarbeit mit Martin Fleischmann, der auch die abschließende Strukturlösung und -verfeinerung erledigte.

Experimenteller Teil

Tabelle 43: Einkristallstrukturuntersuchung von Verbindung **34** × CH₂Cl₂.

Summenformel	C ₅₇ H ₄₆ B ₂ Cl ₂ Cu ₂ F ₈ Mo ₄ N ₄ O ₁₆ P ₄
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1922.24
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Elementarzelle	$a = 23.3364(11) \text{ \AA}$ $b = 15.9366(4) \text{ \AA}$ $\beta = 116.735(4)^\circ$ $c = 20.1067(7) \text{ \AA}$ $V = 6678.3(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten Z	4
Kristallfarbe	orange
Kristallgröße /mm ³	0.10 x 0.04 x 0.04
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.912
F(000)	3784
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	9.133
Absorptionskorrektur	analytisch
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.516 / 0.770
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178
Diffraktometer	Agilent Technologies SuperNova
Indexbereich hkl	$-26 \leq h \leq 27, -19 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 24$
Messbereich $\theta/^\circ$	$3.49 \leq \theta \leq 67.07$
Completeness	0.996
Gemessene / unabhängige Reflexe	17086 / 5936
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4819
Restraints / Parameter	0 / 447
Goodness-of-fit $S (F^2)$	1.063
R_{int}	0.0266
$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0410 / 0.1204
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0500 / 0.1256
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.578 / -1.438
Datensatz	AB237

5 Zusammenfassung

Die grundlegende Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin herauszufinden, ob P_n -Ligandkomplexe als Präkursoren zum Aufbau poröser Koordinationsnetzwerke geeignet sind. Es galt aufzuklären, ob bekannte dynamische Prozesse dimerer Verbindungen mit der Summenformel $[M_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_4][X]_2$ ($M = Ag, Cu$; $X = Al\{OC(CF_3)_3\}_4, BF_4, PF_6$) in Lösung^[63a] die zusätzliche Koordination eines rein organischen Liganden erlauben. Die Verknüpfungspunkte in den entstehenden Produkten sind demnach metallorganische Fragmente, deren Vernetzung mittels organischer Liganden erfolgt. Die positiven Eigenschaften und das Anwendungspotential von metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) sollten damit beginnend auf die neuen Hybridmaterialien (metallorganisch-organisch) übertragen werden. Hierzu musste vorab eine Auswahl geeigneter organischer und metallorganischer Bausteine sowie der zu verwendenden Metallkationen getroffen werden.

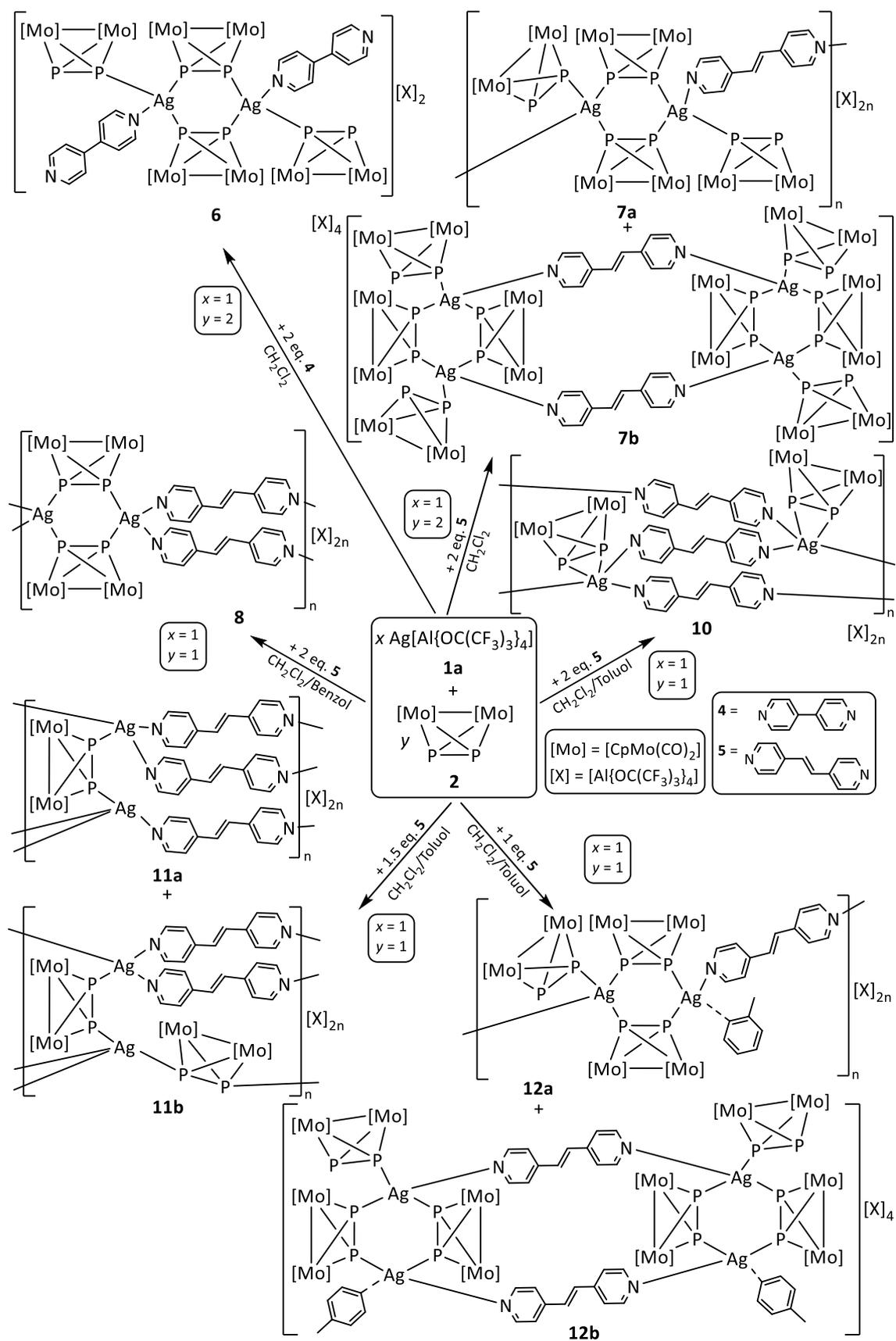
5.1 Verbindungen von Silber(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ und den zweizähligen organischen Linkern 4,4'-Bipyridin bzw. *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen

Die Umsetzung von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit dem Tetrahedrankomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ (**2**; Mo_2P_2) und dem organischen Linker 4,4'-Bipyridin (**4**; bipy) führt zur Ausbildung der diskreten Verbindung **6** (Schema 8). Wird anstelle von bipy (**4**) der längere organische Ligand *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**5**; dpe) eingesetzt, können aus Dichlormethanolösung das eindimensionale Polymer **7a** sowie das strukturisomere Metallaparacyclophan **7b** erhalten werden (Schema 8). Im Polymer **7a** ist jeder zweite Ag_2P_4 -Sechsring gleich orientiert, woraus ein zickzackartiger Verlauf der Kette resultiert. Es zeigt sich, dass die gewählten Reaktionsbedingungen einen starken Einfluss auf das Produktbildungsverhalten haben. Werden bei der Reaktion von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) neben Dichlormethan noch aromatische Lösungsmittel verwendet, kann die Bildung diverser neuer Produkte beobachtet werden. Bei zusätzlicher Verwendung von Benzol als Lösungsmittel gelingt erstmals die Verwirklichung eines zweidimensionalen Polymers

Zusammenfassung

$[\text{Ag}(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{dpe})]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (**8**; Schema 8) mit Ag(I)-Kationen. Netzwerk **8** weist dabei im Festkörper ein analoges Struktur- und Verknüpfungsmotiv zu dem Hybridpolymer $[\text{Cu}(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{dpe})]_n[\text{BF}_4]_n$ (**9**) auf, das bereits von Dr. Stefan Welsch im Rahmen seiner Dissertation erstmals synthetisiert werden konnte.^[63b] Bei gleichzeitiger Verwendung von Toluol als Lösungsmittel werden mehrere Produkte erhalten. Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte zueinander beeinflusst die Produktbildung entscheidend. Bei Einsatz äquimolarer Mengen des Silbersalzes **1a** und des P_n -Ligandkomplexes Mo_2P_2 (**2**) mit doppelt stöchiometrischen Mengen des organischen Linkers dpe (**5**) gelingt die Darstellung eines zweidimensionalen Polymers $[\text{Ag}(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{dpe})_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (**10**; Schema 8). In **10** wird zum ersten Mal das Fehlen des zentralen Ag_2P_4 -Sechsringsmotivs und zudem das Vorliegen interpenetrierender Polymerstränge im Kristallgitter beobachtet. Verbindung **10** stellt somit das erste bekannte Beispiel einer metallorganisch-organischen Hybridverbindung dar, bei der Interpenetration im Festkörper auftritt. Werden nur 1.5 Äquivalente des organischen Linkers **5** mit äquimolaren Mengen $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**) und Mo_2P_2 (**2**) umgesetzt, kann ein weiteres 2D-Polymer $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{dpe})_3]_n[\text{X}]_{2n}$ (**11a**; Schema 8) und zugleich einmalig sogar ein dreidimensionales Aggregat $[\text{Ag}(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{dpe})]_n[\text{X}]_n$ (**11b**; Schema 8) erhalten werden. In Verbindung **11a** (Schema 8) weisen die Silberionen die exakt gleiche Koordinationsumgebung auf wie im Polymer **10** (Schema 8). Der grundlegende Unterschied zwischen den Verbindungen **10** und **11a** besteht darin, dass in Ersterer die P_n -Ligandkomplexe **2** *end-on* koordinieren, wobei sie in Zweiterer als verbrückende Einheiten fungieren. Im dreidimensional aufgebauten Polymer **11b** erfolgt eine Verbrückung von Ag_2P_4 -Sechsringen über eine Mo_2P_2 -Einheit (**2**) zu einem weiteren Silberkation, das zusätzlich von drei dpe-Linkern (**5**) koordiniert wird. Auch die Ag(I)-Kationen im Sechsring weisen durch ein zusätzlich koordinierendes dpe-Linkermolekül (**5**) eine Vierfachkoordination auf. In **11b** wirken somit alle P_n -Ligandkomplexe **2** verbrückend. Ferner kann bei der Verwendung äquimolarer Mengen von $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**1a**), Mo_2P_2 (**2**) und dpe (**5**) ein neues eindimensionales Polymer **12a** sowie ein weiteres Metallaparacyclophan **12b** dargestellt werden (Schema 8). Die Polymere **7a** und **12a** unterscheiden sich lediglich dadurch, dass in **12a** die *end-on*-koordinierende Mo_2P_2 -Einheit (**2**) durch einen Toluolliganden ersetzt wird (Schema 8). Die diskreten Verbindungen **7b** und **12b** stellen die ersten Beispiele für molekulare Vierecke dar, die durch Metallkationen, P_n -Ligandkomplexe und rein organische Linker aufgebaut sind. Bisher sind in der Literatur lediglich metallaparacyclophanartige Verbindungen bekannt, bei denen die Anordnung in Rechteckform bereits durch einen bimetallic molekularen Clip vorgegeben ist.^[73]

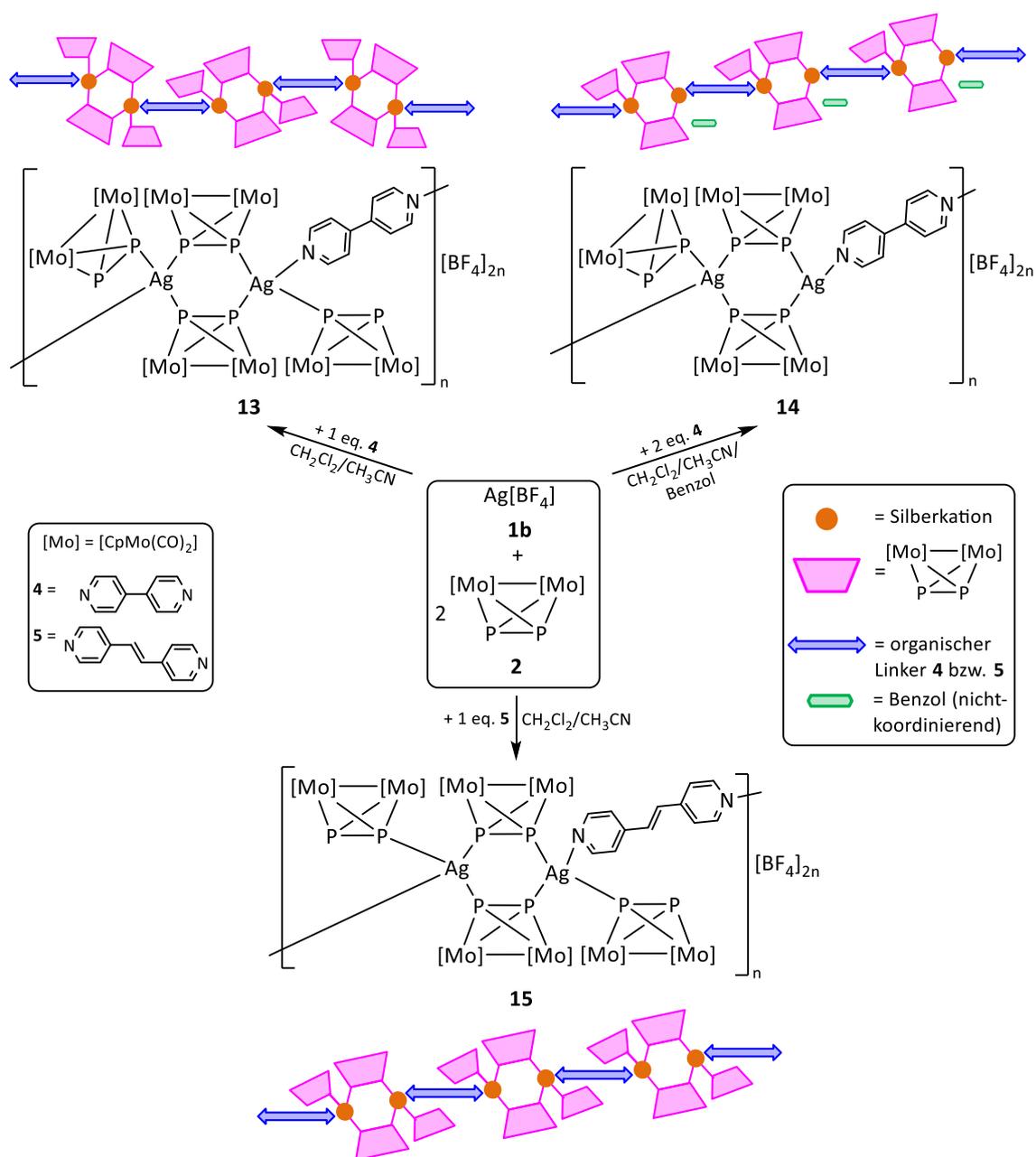
Zusammenfassung



Schema 8: Übersicht über die Umsetzungen von $\text{Ag[Al\{OC(CF}_3\}_3\}_4]$ (**1a**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bipy (**4**) bzw. dpe (**5**).

Zusammenfassung

Der Einfluss des Gegenions wird bei der Umsetzung von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker 4,4'-Bipyridin (**4**) deutlich. Bei Verwendung des wenig koordinierenden Anions $[\text{BF}_4]^-$ wird die Bildung eines eindimensionalen Polymers $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4(\text{bipy})]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**13**) beobachtet (Schema 9). Im Gegensatz dazu führte die analoge Reaktion mit dem Silbersalz des schwach koordinierenden, aber deutlich voluminöseren Anion $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ zu der diskreten, nicht-polymeren Verbindung **6** (Schema 8). Da im Polymer **13**, wie bereits auch in **7a**, jede zweite sechsgliedrige Ag_2P_4 -Einheit gleich orientiert ist, verläuft der Strang im Zickzack.



Schema 9: Übersicht über die Umsetzungen von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bipy (**4**) bzw. dpe (**5**) und schematische Darstellung des kationischen Teils der erhaltenen polymeren Produkte.

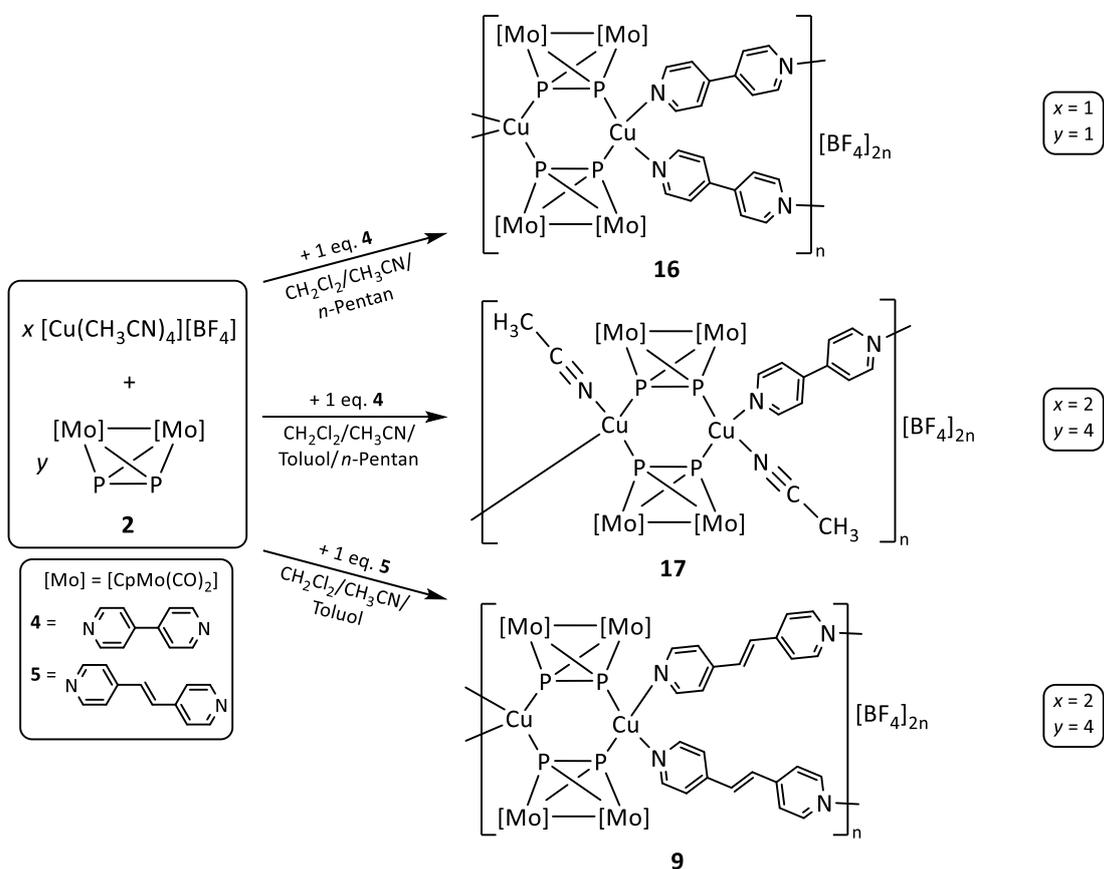
Bei Zugabe von Benzol neben Dichlormethan und Acetonitril als Lösungsmittel wird ein weiteres 1D-Polymer $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_3(\text{bipy})]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**14**; Schema 9) erhalten, das aufgrund der Gleichorientierung aller metallorganischen Baueinheiten treppenartig verläuft. Im Vergleich zu **13** fehlt in **14** eine *end-on*-koordinierte Mo_2P_2 -Einheit pro Ag_2P_4 -Sechsring. Stattdessen liegt regelmäßig angeordnet zwischen zwei benachbarten polymeren Strängen ein Benzolmolekül. Eine Koordination von Benzol kann jedoch aufgrund von zu großen Abständen zu den Silberkationen ($d(\text{Ag}(\text{I}), \text{Benzol}_{\text{ctr}}) = 3.448(1) \text{ \AA}$) ausgeschlossen werden. Daraus ergibt sich für die beiden Silberkationen eines Ag_2P_4 -Sechsrings eine unterschiedliche Koordinationszahl. Wobei ein $\text{Ag}(\text{I})$ -Ion verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, hat das zweite nur drei Donoratome in der Koordinationssphäre. Bei der Umsetzung von $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (**1b**) mit dem P_n -Ligandkomplex Mo_2P_2 (**2**) und dem organischen Linker dpe (**5**) ist ebenfalls die Bildung eines treppenartig verlaufenden Polymers $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4(\text{dpe})]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**15**; Schema 9) zu verzeichnen. Der Aufbau der dikationischen Wiederholeinheit ist zwar analog dem von Verbindung **7a** (Schema 8) bzw. **13** (Schema 9), durch die gleiche Ausrichtung aller Ag_2P_4 -Sechsringe kommt es, wie bereits für Verbindung **14** (Schema 9) beobachtet, zu einer treppenartigen Anordnung der kationischen Polymerstränge und nicht wie bei **7a** und **13** zu einer zickzackartigen Verknüpfung.

5.2 Verbindungen von Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und den zweizähligen organischen Linkern 4,4'-Bipyridin bzw. *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen

Dr. Stefan Welsch konnte im Rahmen seiner Dissertation zwei 2D-Netzwerke $[\text{Cu}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_2(\text{dpe})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**9**) und $[\text{Cu}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_2(\text{bipy})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**16**) darstellen (Schema 10). Hierbei wurden jeweils äquimolare Mengen an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, Mo_2P_2 (**2**) und bipy (**4**) bzw. dpe (**5**) eingesetzt.^[63b] Der bedeutsame Einfluss der Stöchiometrie der verwendeten Edukte kann bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, Mo_2P_2 (**2**) und dem organischen Linker bipy (**4**) herausgestellt werden. Werden die Edukte $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, Mo_2P_2 (**2**) und bipy (**4**) im Verhältnis 2 : 4 : 1 verwendet, wird ein neues lineares Polymer **17** erhalten (Schema 10). Die metallorganischen Baueinheiten aus zwei $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen und zwei Mo_2P_2 -Einheiten werden durch bipy-Linkermoleküle verknüpft. Die koordinative Absättigung der Kupferkationen erfolgt durch Acetonitrilliganden. Die Kupferkationen weisen alle eine tetraedrische Koordinationsumgebung auf. Bei der analogen Umsetzung mit dem organischen Linker dpe (**5**) kann interessanterweise

Zusammenfassung

stöchiometrieunabhängig ausschließlich die zweidimensional aufgebaute Verbindung **9** (Schema 10) erhalten werden. Die erneute Röntgenstrukturanalyse von Kristallen des Hybridpolymers **9** liefert deutlich verbesserte Ergebnisse. Das zweidimensional aufgebaute Netzwerk **9** ist isostrukturell zu Polymer **8** (s. Schema 8).



Schema 10: Übersicht über die Umsetzungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bipy (**4**) bzw. dpe (**5**).

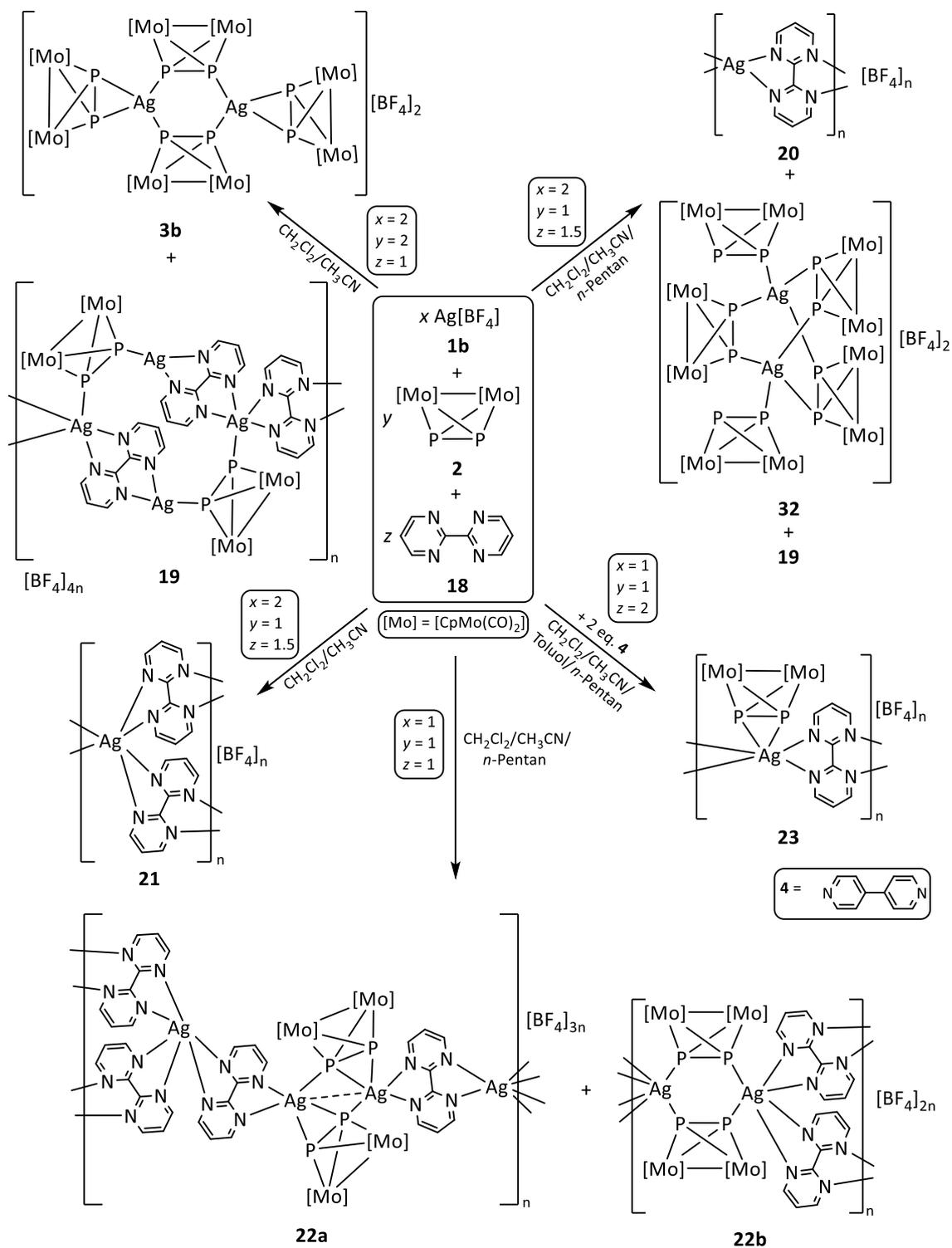
5.3 Verbindungen von Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[Cp_2Mo_2(CO)_4(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]$ und dem vierzähligen organischen Linker 2,2'-Bipyrimidin

Um den Einfluss der Zähigkeit des organischen Linkers auf die Produktbildung zu untersuchen, wird der zweifach bis-chelatisierende Ligand 2,2-Bipyrimidin (**18**; bpym) eingesetzt. Bei den Umsetzungen von Silbertetrafluoroborat (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**) können unter verschiedenen Reaktionsbedingungen diverse diskrete Verbindungen und Polymere erhalten werden (Schema 11).

Die Reaktion doppelt stöchiometrischer Mengen des Silbersalzes **1b** und P_n -Ligandkomplex **2** mit bpym (**18**) führt zu einem zur Ausbildung des linkerfreien, bekannten Produkts $[Ag_2(Mo_2P_2)_4][BF_4]_2$ (**3b**; Schema 11) und zum anderen zu der polymeren Verbindung $[Ag_4(Mo_2P_2)_2(bpym)_3]_n[BF_4]_{4n}$ (**19**; Schema 11). In **19** werden $[Ag_2(bpym)_2]$ -Fragmente über den P_n -Ligandkomplex **2** verbrückt, wobei ein Silberkation die Koordinationszahl fünf aufweist, wird das andere nur von drei Bindungspartnern umgeben. Die $[BF_4]^-$ -Anionen stehen in schwacher Wechselwirkung mit dem Ag(I)-Ion mit Koordinationszahl drei. Verbindung **19** kann auch zusammen mit zwei weiteren Produkten bei Einsatz anderer stöchiometrischer Mengen der Edukte ($Ag[BF_4]$ (**1b**) : Mo_2P_2 (**2**) : bpym (**18**) = 2 : 1 : 1.5) durch Überschichten mit *n*-Pentan erhalten werden. Es kommt zur simultanen Bildung eines eindimensionalen Polymers **20** (Schema 11), das den P_n -Ligandkomplex **2** nicht enthält. Zwischen den Pyrimidin-Ringebenen der bpym-Liganden in **20** kommt es zu π - π -Wechselwirkungen, wodurch die eindimensionalen Stränge zu einer zweidimensionalen Struktur im Festkörper vernetzt werden. Zudem kann erstmalig die Bildung des linkerfreien Propellans $[Ag_2(Mo_2P_2)_5][BF_4]_2$ (**32**; Schema 11) beobachtet werden. Die neue Verbindung **32** kann nicht direkt aus den Edukten synthetisiert werden. Die Anwesenheit einer organischen Linkerkomponente im Reaktionsgemisch scheint zur Entstehung von **32** notwendig zu sein. Diese Beobachtung kann auch durch ein weiteres Ergebnis, das unter der Verwendung eines anderen Liganden (*edpc-para* (**29**), s. Schema 13, S. 202) erhalten wurde, bestätigt werden. Der erneute Einsatz der gleichen stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte ($Ag[BF_4] : Mo_2P_2 : bpym = 2 : 1 : 1.5$) im Lösungsmittelgemisch CH_2Cl_2/CH_3CN führt zur Ausbildung einer weiteren Mo_2P_2 -freien polymeren Verbindung $[Ag(bpym)_2]_n[BF_4]_n$ (**21**; Schema 11). Jedes Silberkation in **21** wird von insgesamt drei bpym-Liganden koordiniert, so dass eine Koordinationszahl von sechs für die Silberionen resultiert. Das 1D-Polymer **20** kann stöchiometrieunabhängig auch direkt durch die Umsetzung von $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit dem Chelatliganden **18** dargestellt werden. Die Herstellung

Zusammenfassung

von **21** jedoch gelingt nicht auf diese Weise. Es wird stets nur die Bildung des linearen Polymers **20** (Schema 11) beobachtet.



Schema 11: Übersicht über die Umsetzungen von $\text{Ag[BF}_4\text{]}$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bpym (**18**).

Zusammenfassung

Bei Verwendung äquimolarer Mengen des Silbersalzes **1b**, des P_n -Ligandkomplexes **2** sowie des organischen Linkers bpym (**18**) können zwei weitere polymere Produkte **22a** und **22b** (Schema 11) röntgenografisch charakterisiert werden. In Verbindung **22a** (Schema 11) wird ein sehr ungewöhnliches und seltenes Koordinationsverhalten von Mo_2P_2 (**2**) beobachtet. Über die P–P-Bindung wird eine π -Koordination zu einem Silberkation ausgebildet, wobei zum zweiten Silberion eine η^1 - σ -Koordination durch eines der Phosphoratome vorliegt. Derselbe Koordinationsmodus des Komplexes **2** wurde erstmals in Cu(I)-Phosphol- bzw. Phosphankomplexen beobachtet, wobei angenommen wurde, dass eine Voranordnung der Kupferkationen notwendig sei, um den beschriebenen Koordinationsmodus von Mo_2P_2 zu erhalten.^[94] Im Beispiel der Bildung von Verbindung **22a** ist eine Präorganisation der Silberkationen nicht möglich, was darauf schließen lässt, dass eine Voranordnung zum Erhalt des ungewöhnlichen Koordinationsmodus von Mo_2P_2 (**2**) nicht zwingend notwendig ist. Ferner führt die spezielle Verknüpfung der Komponenten in **22a** zum Auftreten d^{10} - d^{10} -intermetallischer Wechselwirkungen zwischen den Silberkationen.

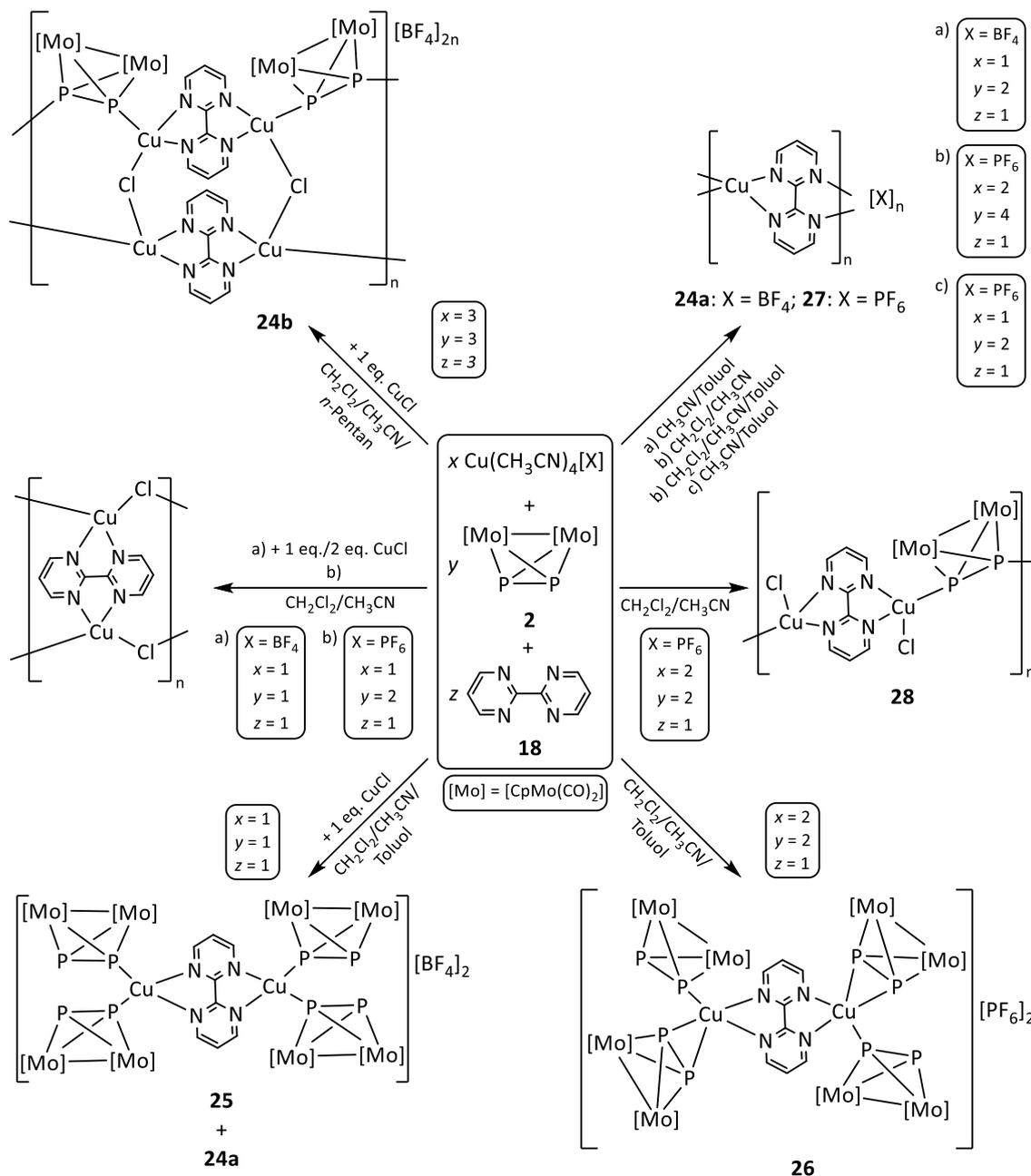
Demgegenüber taucht in Polymer **22b** (Schema 11) erneut das zentrale Ag_2P_4 -Sechsringsmotiv auf. Diese Sechsringe werden an jedem Silberkation über zwei bpym-Linkermoleküle mit der nächsten sechsgliedrigen Baueinheit aus zwei Silberionen und zwei Mo_2P_2 -Einheiten verknüpft. So ergibt sich erneut die seltene Koordinationszahl von sechs für die Ag(I)-Ionen. Die Charakterisierung einer weiteren neuen polymeren Verbindung **23** (Schema 11) gelingt bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an $Ag[BF_4]$ (**1b**) und Mo_2P_2 (**2**) mit doppelt stöchiometrischen Mengen der organischen Linker bpym (**18**) und bipy (**4**). Polymer $[Ag(Mo_2P_2)(bpym)]_n[BF_4]_n$ (**23**; Schema 11) leitet sich vom Mo_2P_2 -freien linearen 1D-Polymer $[Ag(bpym)]_n[BF_4]_n$ (**20**; Schema 11) ab. In **23** kommt es zu einer zusätzlichen *side-on*-Koordination einer Mo_2P_2 -Einheit an die Silberkationen. Jedes Silberion weist somit eine Koordinationszahl von sechs auf. Bei den Umsetzungen von Ag(I)-Salzen mit Mo_2P_2 (**2**) und zweizähligen organischen Linkern werden, mit Ausnahme von Polymer **14** (Schema 9, S. 192), ausschließlich Produkte erhalten, in denen alle Silberkationen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung aufweisen (Schema 8, S. 191 bzw. Schema 9, S. 192). Im Gegensatz dazu werden bei den Reaktionen mit dem tetratopischen Liganden bpym (**18**) Koordinationszahlen für Silber von drei bis sechs beobachtet. Des Öfteren entstehen dabei auch Produkte mit zwei verschiedenen Koordinationsumgebungen für die Silberkationen in einer Verbindung (Schema 11, S. 196).

Zusammenfassung

Die Produktvielfalt der Umsetzungen von Cu(I)-Salzen wenig koordinierender Anionen ist nicht so groß wie bei Verwendung des Silbersalzes **1b**, obwohl bei den Reaktionen mit Kupfersalzen mehrfach Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel Dichlormethan auftritt. Die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bpym (**18**) im Verhältnis 2 : 1 : 1.5 in einem Lösungsmittelgemisch von CH_2Cl_2 , CH_3CN und *n*-Pentan führt zur Bildung der polymeren Verbindungen **24a** und **24b** (Schema 12). Zur Entstehung von Verbindung **24b** muss Chlorid aus dem Lösungsmittel abstrahiert werden. Wird die Reaktion mit äquimolaren Mengen an $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker bpym (**18**) durchgeführt, kann bei Zugabe von Kupfer(I)-chlorid einmalig das Polymer mit der Summenformel $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_2(\text{bpym})_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$ (**24b**; Schema 12) in sehr geringen Ausbeuten als alleiniges kristallines Produkt erhalten werden. Das lineare Mo_2P_2 -freie Polymer $[\text{Cu}(\text{bpym})]_n[\text{X}]_n$ kann sowohl für $[\text{X}] = [\text{BF}_4]$ (**24a**) als auch für $[\text{X}] = [\text{PF}_6]$ (**27**) bei Einsatz verschiedener Stöchiometrien der Edukte und aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen erhalten werden (Schema 12). Die linearen Polymere **24a** und **27** sind analog dem 1D-Polymer $[\text{Ag}(\text{bpym})]_n[\text{BF}_4]_n$ **20** (Schema 11) aufgebaut. π - π -Wechselwirkungen zwischen den bpym-Liganden der einzelnen Stränge sind für **24a** und **27** im Festkörper nicht zu beobachten. Beim Versuch der gezielten Darstellung von **24b** unter zusätzlicher Verwendung von Cu(I)Cl wird bei Einsatz zwei verschiedener Stöchiometrien eine bereits in der Literatur bekannte Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{18})\text{Cl}_2]_n$ erhalten.^[95] Dasselbe Produkt wird bei der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ mit Komplex **2** und Ligand **18** in einer 1 : 2 : 1-Stöchiometrie gebildet. Da bei dieser Reaktion kein Kupfer(I)-chlorid verwendet wurde, muss das in der Festkörperstruktur enthaltene Chloridion aus dem Lösungsmittel abstrahiert worden sein. Wird auf halogenierte Lösungsmittel verzichtet, können sowohl für die Umsetzungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ als auch von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**) lediglich die Mo_2P_2 -freien 1D-Polymere **24a** bzw. **27** verwirklicht werden (Schema 12). Aus der Mutterlauge eines weiteren Ansatzes unter äquimolarem Einsatz der Edukte $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$, CuCl, Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**) kann die neue diskrete Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)_4(\text{bpym})][\text{BF}_4]_2$ (**25**; Schema 12) neben dem linearen Polymer **24a** charakterisiert werden. In **25** werden zwei Kupferkationen mit zwei *end-on*-koordinierenden Mo_2P_2 -Einheiten (**2**) über ein Molekül des Chelatliganden **18** verbrückt (Schema 12). Eine Verbindung mit gleicher Summenformel kann bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**) im Verhältnis 2 : 2 : 1 als eines von mindestens drei verschiedenen kristallinen Produkten charakterisiert werden. Die Struktur im Festkörper erinnert an die homodinukleare Verbindung **25** (Schema 12), mit dem Unterschied dass in **26** jeweils eine Mo_2P_2 -Einheit (**2**) *end-on*, die andere *side-on* zum Kupferkation doniert. Die Versuche zur selektiven Darstellung von **26** führen, unabhängig von

Zusammenfassung

der gewählten Stöchiometrie der Edukte bzw. den verwendeten Lösungsmitteln, zur Bildung des Polymers **27**. Bei einem weiteren Versuch der alleinigen Darstellung von **26** kann eine neue polymere Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Mo}_2\text{P}_2)(\text{bpym})]_n$ (**28**; Schema 12) erhalten werden. Da das eindimensionale Polymer **28** [CuCl]-Einheiten enthält, die regelmäßig alternierend von Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**) verbrückt werden, muss auch hier eine Chlorid-Abstraktion aus Dichlormethan stattgefunden haben.



Schema 12: Übersicht über die Umsetzungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ bzw. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und bpym (**18**).

Die Umsetzungen mit dem Chelatliganden **18** erlauben weder mit Ag(I)- noch mit Cu(I)-Salzen eine selektive Produktbildung. Es können diverse diskrete und polymere Verbindungen generiert werden. In allen Fällen ist die Ausbildung eines linearen 1D-Polymers mit der Summenformel $[M(\text{bpym})]_n[X]_n$ ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$; $X = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) mit identischem Verknüpfungsmuster zu beobachten (**20** in Schema 11, **24a** und **27** in Schema 12). Für die Verwendung monovalenter Kupferkationen kommt es des Öfteren zur Chlorid-Abstraktion aus dem verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan. Ohne den Einsatz des halogenierten Lösungsmittels können keine Mo_2P_2 -haltigen Produkte dargestellt werden. Generell scheint die Steuerung des Produktbildungsverhaltens bei Einsatz von bpym (**18**) nicht möglich zu sein, da unter vermeintlich identischen Reaktionsbedingungen unterschiedliche Reaktionsverläufe zu beobachten sind.

5.4 Verbindungen von Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Kationen mit dem P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ und funktionalisierten zweizähligen Liganden

Die Darstellung metallorganisch-organischer Hybridverbindungen aus einwertigen Münzmetallkationen, P_n -Ligandkomplexen und organischen Linkern zielt darauf ab, in die organische Komponente Funktionalitäten einzubauen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die zweizähligen Liganden Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat) (**29**; edpc-*para*) und Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat) (**30**; edpc-*meta*) synthetisiert.^[98] Die entstehenden Verbindungen sollen zur molekularen Erkennung eingesetzt werden. Eine gezielte Komplexierung bestimmter Metallkationen in kronenetherähnlicher Weise sollte erfolgen und eine geplante Wiederfreisetzung möglich sein. Ein hypothetisches Strukturmotiv, das dabei entstehen könnte, ist in Abbildung 60 gezeigt.

Zusammenfassung

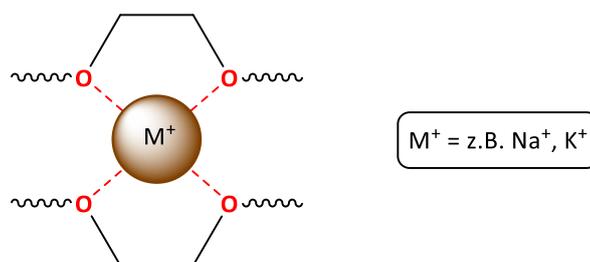
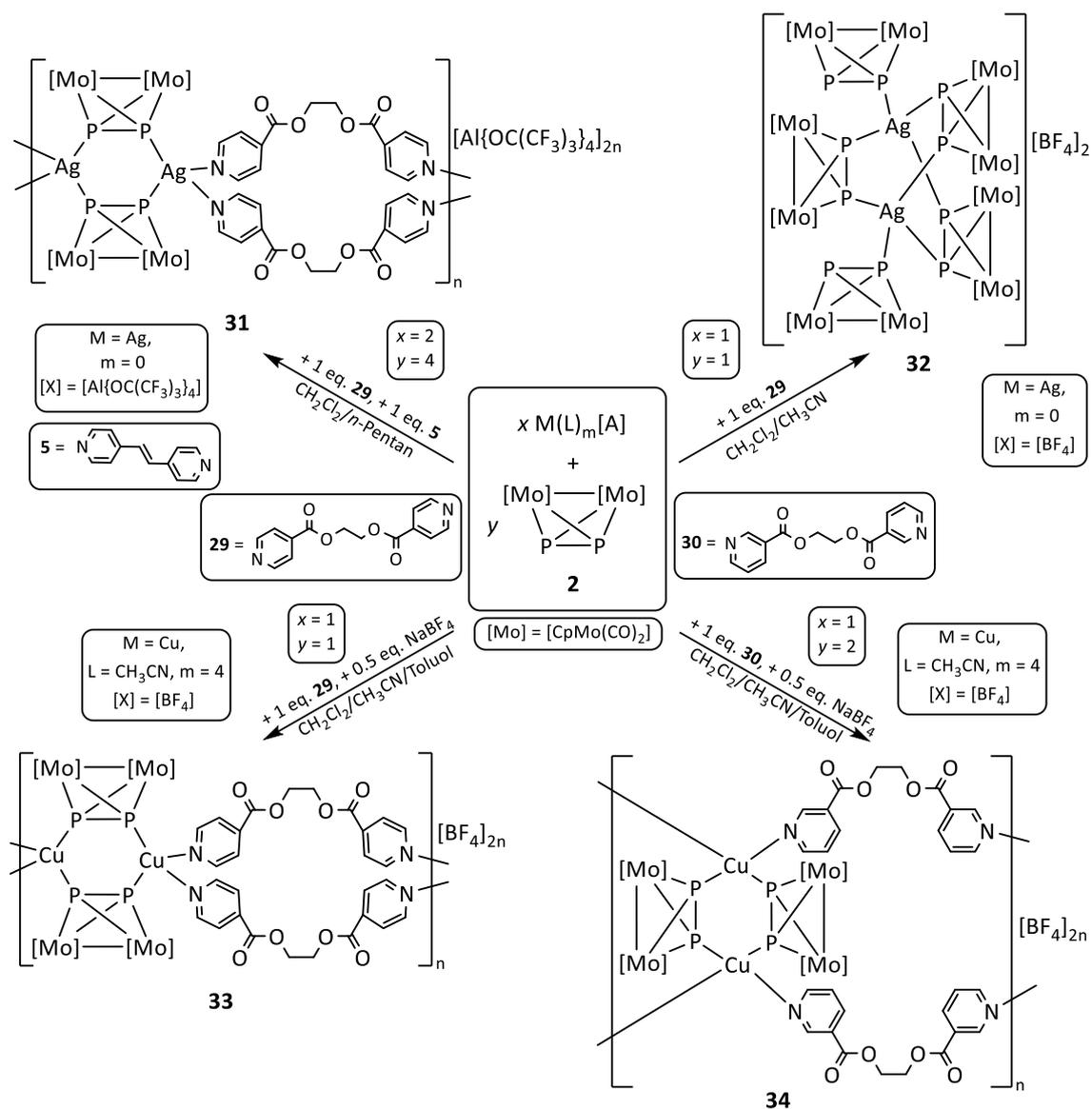


Abbildung 60: Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer hypothetischen Verbindung mit Metallkation-Komplexierung durch organische Liganden.

Die Umsetzungen mit monovalenten Münzmetallkationen und Mo_2P_2 (**2**) führen dabei zur Entstehung der polymeren Verbindungen **31**, **33** bzw. **34**, die alle Reaktionskomponenten enthalten, sowie zum linkerfreien Propellan **32** (Schema 13).

Durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**) mit vier Äquivalenten Mo_2P_2 (**2**) sowie jeweils einem Äquivalent der organischen Linker *edpc-para* (**29**) und *dpe* (**5**) gelingt die Darstellung der polymeren Verbindung $[Ag_2(Mo_2P_2)_2(edpc-para)_2]_n[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_{2n}$ (**31**; Schema 13). Interessanterweise ist die Reproduktion ohne die Anwesenheit des Linkers *dpe* (**5**) nicht erfolgreich. Bei der Reaktion äquimolarer Mengen $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem funktionalisierten Liganden *edpc-para* (**29**) kann lediglich das Propellan **32** (Schema 13) erhalten werden. Diese Verbindung wurde bereits als eines von drei kristallinen Produkten bei der Umsetzung von $Ag[BF_4]$ (**1b**) mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker *bpym* (**18**) im Verhältnis 2 : 1 : 1.5 erhalten (Schema 11, S. 196). Bei den Umsetzungen von $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und dem funktionalisierten Linker *edpc-para* (**29**) bzw. *edpc-meta* (**30**) gelingt selektiv die Darstellung der Produkte $[Cu_2(Mo_2P_2)_2(edpc-para)_2]_n[BF_4]_{2n}$ (**33**; Schema 13) bzw. $[Cu_2(Mo_2P_2)_2(edpc-meta)_2]_n[BF_4]_{2n}$ (**34**; Schema 13). In Polymer **34** (Schema 13) sind die organischen Liganden **30** an einem Kupferkation *trans*-ständig relativ zur Cu, Cu-Achse angeordnet, wohingegen in **33** (Schema 13) eine *cis*-Orientierung vorliegt. In allen polymeren Verbindungen **31**, **33** bzw. **34** (Schema 13) sind die organischen Linkermoleküle **29** bzw. **30** wie in Abbildung 60 gezeigt angeordnet. Die geplante Komplexierung eines Kations in der Kavität zwischen zwei parallel verlaufenden Liganden **29** bzw. **30** kann weder durch Zugabe von $Na[BF_4]$ noch $K[PF_6]$ erreicht werden. Die Ergebnisse der Umsetzungen mit Kupfersalzen lassen sich problemlos reproduzieren, dies ist für den Einsatz von $Ag(I)$ -Kationen nicht zutreffend.

Zusammenfassung



Schema 13: Übersicht über die Umsetzungen von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ (**1a**), $Ag[BF_4]$ (**1b**) bzw. $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ mit Mo_2P_2 (**2**) und dem Linker edpc-*para* (**29**) bzw. edpc-*meta* (**30**).

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen konnten in kristalliner Form erhalten werden und die Qualität der Kristalle erlaubte in allen Fällen eine Röntgenstrukturanalyse. Die meisten in Schema 8 bis Schema 13 gezeigten Verbindungen lösen sich mäßig bis gut in Dichlormethan bzw. Acetonitril, wodurch neben den Untersuchungen im Festkörper (Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektroskopie (KBr-Verreibung)) meist auch eine ausführliche Charakterisierung mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie erfolgen konnte.

5.5 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick

Alle erhaltenen Produkte, die sowohl den P_n -Ligandkomplex Mo_2P_2 (**2**) als auch den organischen Linker enthalten, sind als metallorganisch-organische Hybridverbindungen einzuordnen. Die dargestellten polymeren Verbindungen stellen die ersten Beispiele metallorganisch-organischer Hybridverbindungen dar. Die Produkte, in denen der Tetrahedrankomplex **2** nicht koordiniert, sind lediglich aus Metallkationen und organischen Linkern zusammengesetzt. Daher können sie unter dem Überbegriff der metall-organischen Verbindungen als klassische Koordinationspolymere eingestuft werden. Es kann eindeutig nachgewiesen werden, dass sich der P_n -Ligandkomplex **2** als Präkursor zum Aufbau ausgedehnter metallorganisch-organischer Hybridmaterialien eignet. Des Weiteren kann der Beweis erbracht werden, dass die dynamischen Gleichgewichte dimerer Ausgangsverbindungen $[Ag_2\{Cp_2Mo_2(CO)_4P_2\}_4][X]_2$ (**3a**: $X = Al\{OC(CF_3)_3\}_4$; **3b**: $X = BF_4$) in Lösung ausgenutzt werden können, um eine dritte Komponente (die rein organischen Linkermoleküle) in das System einzuführen.

Da, wie in der Einleitung erwähnt, die Forschungen am eigenen Arbeitskreis das Gebiet der metallorganisch-organischen Hybridverbindungen betreffend noch am Anfang stehen, ergeben sich aufbauend auf die vorliegende Arbeit zahlreiche Entwicklungsmöglichkeiten. Zum einen können neben Mo_2P_2 (**2**) zukünftig diverse andere P_n -Ligandkomplexe zum Einsatz kommen. Neben WCAs und wenig koordinierenden Anionen könnte die Verwendung koordinierender Anionen zu anderen interessanten Resultaten führen. Natürlich kommen neben den Münzmetallen auch diverse andere (Übergangs-)Metalle zum Aufbau der Hybridmaterialien in Frage. Die Bandbreite an zur Verfügung stehenden organischen Liganden scheint schier unendlich. So ist gut vorstellbar, dass durch Einsatz dreizähliger Liganden, beispielsweise das in der Einleitung erwähnte 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt), die Verwirklichung diverser diskreter Verbindungen erreicht wird, die als molekulare Reaktionskolben^[12c,12d] dienen könnten. Hierzu wäre die Wahl solvothermaler Reaktionsbedingungen vorteilhaft, da die Löslichkeit von Liganden wie tpt in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gering ist. Nicht nur weitere Pyridin-basierte Linker können eingesetzt werden, sondern auch andere Derivate mit N- oder O-Donoratomen sollten Verwendung finden. Hier wäre insbesondere interessant, die Einsatzmöglichkeit geladener Spezies wie z.B. 1,4-Benzoldicarboxylat (BDC) zu erproben, um so letztendlich im Festkörper ungeladene metallorganisch-organische Verbindungen ohne Gegenionen in den Hohlräumen der Netzwerke zu erzeugen.

6 Anhang

6.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
$[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$	Tetrakis(perfluoro- <i>tert</i> -butoxy)aluminat, $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
bipy	4,4'-Bipyridin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
br (NMR)	breit
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl, $-\text{C}_4\text{H}_9$
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl, <i>tert</i> -Butyl $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CC	Koordinationskäfig (<u>c</u> oordination <u>c</u> age)
CP	Koordinationspolymer (<u>c</u> oordination <u>p</u> olymer)
Cp	Cyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{Me}_5$
Cp*FeP ₅	Pentamethylcyclopentadienylpentaphosphaferrocen, Pentaphosphaferrocen, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
Cp'	<i>tert</i> -Butyl-cyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_9)$
Cp''	1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2$
Cp'''	1,2,4-Tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3$
Cp ^{BIG}	1,2,3,4,5-Penta(4-butylphenyl)cyclopentadienyl, $-\text{C}_5(\text{C}_{10}\text{H}_{13})_5$
Cp ^{bn}	1,2,3,4,5-Pentabenzylcyclopentadienyl, $-\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$
Cp ^{2Si}	1,3-Di(trimethylsilyl)cyclopentadienyl $-\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$
Cp ^{Et}	Tetramethyl-ethyl-cyclopentadienyl, $-(\text{C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5))$
Cp ^{Me}	Methyl-cyclopentadienyl, $-\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$
Cp ^R	Beliebiger Cp-Rest, $-\text{C}_5\text{H}_x\text{R}_y$ ($x = 1$ bis 5 , $y = 1-x$)
ctr	Schwerpunkt einer Bindung oder eines Ringsystems (centroid)
d	Abstand, Distanz
d (NMR)	Dublett
δ (NMR)	chemische Verschiebung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{P}_2$
dpe	<i>trans</i> -1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
edpc- <i>meta</i>	Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$
edpc- <i>para</i>	Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$

Anhang

<i>en</i>	Ethylendiamin, C ₂ H ₈ N ₂
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie
Et	Ethyl, -CH ₂ CH ₃
Et ₂ O	Diethylether
°C	Grad Celsius, 1 °C = 273.15 K
h	Stunde
Hz	Hertz, 1 Hz = 1 s ⁻¹
IR	Infrarot
<i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl, -CH ₃
mL	Milliliter, 1 mL = 10 ⁻³ Liter
MOF	Metall-organische Gerüstverbindung (<u>m</u> etal- <u>o</u> rganic <u>f</u> ramework)
MOMs	Metall-organische Materialien (<u>m</u> etal- <u>o</u> rganic <u>m</u> aterials)
MOP	Metall-organische Polyeder (<u>m</u> etal- <u>o</u> rganic <u>p</u> olyhedra)
<i>Mo₂P₂</i>	[Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ,η ^{2,2} -P ₂)]
M ₂ P ₄	Metall ₂ -Phosphor ₄
NHC	N-heterocyclisches Carben
nm	Nanometer, 1 nm = 10 ⁻⁹ m
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite
OMF	Metallorganische Gerüstverbindung (<u>o</u> rganometallic <u>f</u> ramework)
PCN	poröse Koordinationsverbindungen (<u>p</u> orous <u>c</u> oordination <u>n</u> etwork)
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm (NMR)	<i>parts per million</i> , 1 ppm = 10 ⁻⁶
PSM	postsynthetische Modifikation (<u>p</u> ostsynthetic <u>m</u> odification)
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
SBU	sekundären Baueinheit (<u>s</u> econdary <u>b</u> uilding <u>u</u> nit)
sh (IR)	Schulter

Anhang

t (NMR)	Triplett
tap	1,6,7,12-Tetraazaperylen, C ₁₆ H ₈ N ₄
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
tpt	2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin
vdW	Van-der-Waals-Radius
vs (IR)	sehr stark
TMS	Tetramethylsilan, SiMe ₄
vw (IR)	sehr schwach
w (IR)	schwach
WCA	schwach koordinierendes Anion (weakly coordinating anion)

6.2 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1a $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 1b $\text{Ag}[\text{BF}_4]$
- 1b $\text{Ag}[\text{PF}_6]$
- 2 $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}-\text{P}_2)]$
- 3a $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-\text{P}_2)]_2\text{Ag}_2\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 3b $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-\text{P}_2)]_2\text{Ag}_2\}[\text{BF}_4]_2$
- 3c $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-\text{P}_2)]_2\text{Ag}_2\}[\text{PF}_6]_2$
- 4 4,4'-Bipyridin
- 5 *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen
- 6 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 7a $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}_n$
 $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$
- 7b $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_4[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_4(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_4\}$
 $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_4$
- 8 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$
- 9 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cu}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 10 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{Ag}_2\}_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$
- 11a $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_3\text{Ag}\}_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 11b $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}\}_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$
- 12a $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\eta^1\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ag}_2\}_n$
 $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_{2n}$
- 12b $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_4[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\eta^1\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Ag}_4\}$
 $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_4$
- 13 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 14 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 15 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Ag}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 16 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cu}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 17 $\{[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2(\mu, \eta^{1:1}-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\eta^1\text{-CH}_3\text{CN})\text{Cu}_2\}_n[\text{BF}_4]_{2n}$
- 18 2,2'-Bipyrimidin
- 19 $\{([\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-\text{P}_2)]_2[\mu, \eta^{1:1:1:1}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4]_2)_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\}_n[\text{BF}_4]_{4n}$
- 20 $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ag}]_n[\text{BF}_4]_n$
- 21 $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_3\text{Ag}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$

Anhang

- 22a** $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:2:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_4\text{Ag}_4]_n[\text{BF}_4]_{4n}$
22b $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2\text{Ag}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$
23 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)\}(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ag}]_n[\text{BF}_4]_n$
24a $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}]_n[\text{BF}_4]_n$
24b $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}(\mu_2, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)_2\{\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2]_n[\text{BF}_4]_{2n}$
25 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_4(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2][\text{BF}_4]_2$
26 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$
27 $[(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cu}]_n[\text{PF}_6]_n$
28 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-C}_8\text{H}_6\text{N}_4)(\text{CuCl})_2]_n$
29 Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-4-carboxylat)
30 Ethan-1,2-diyl Bis(pyridin-3-carboxylat)
31 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Ag}_2]_n[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
32 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_3\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3, \eta^{1:2:2}\text{-P}_2)\}_2\text{Ag}_2][\text{BF}_4]_2$
33 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]$
34 $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_2)\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{Cu}_2]_n[\text{BF}_4]$

7 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- [2] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059.
- [4] a) S. J. Dalgarno, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2010**, *106*, 197-215; b) Y. E. Alexeev, B. I. Kharisov, T. C. H. García, A. D. Garnovskii, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 794-831; c) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4763-4768; d) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043; e) M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2000**, *96*, 345-385; f) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393-401; g) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15911-15945; h) J. M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762-1763; i) D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 119-154; j) M. Albrecht, *Naturwissenschaften* **2007**, *94*, 951-966; k) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430; l) A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127-2157; m) P. J. Steel, *Chemistry in New Zealand* **2003**, *67*, 57-60.
- [5] a) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *A 27*, 2985-2993; b) P. Ehrlich, C. Bolduan, *Collected studies on immunity*, Wiley, New York, **1906**.
- [6] a) E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *Supramol. Chem.* **1994**, *4*, 95-99; b) E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1409-1418; c) E. C. Constable, *Chem. Ind.* **1994**, 56-59; d) E. C. Constable, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 253-260.
- [7] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [8] J. C. Bailar Jr., *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*, 1-25.
- [9] a) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825-841; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438; c) B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563.
- [10] a) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804; b) J. J. Perry Iv, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400-1417; c) K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969-2970; d) C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366-2388; e) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 734-777.
- [11] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136-5147.
- [12] a) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983; b) M. F. Michito Yoshizawa, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1107-1112; c) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438; d) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349-358.

- [13] a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425; b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509-518; c) W.-Y. Sun, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 757-764; d) M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6558-6559; e) K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2006**, 1625-1627; f) T. Furusawa, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5717-5719; g) J. K. Klosterman, M. Iwamura, T. Tahara, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9478-9479; h) Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144-1147; i) S. Horiuchi, Y. Nishioka, T. Murase, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3460-3462; j) Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, *Nat Chem* **2010**, *2*, 780-783; k) T. Murase, S. Horiuchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2866-2867; l) S. Horiuchi, T. Murase, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12445-12447; m) T. Murase, Y. Nishijima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 162-164; n) Y. Inokuma, G.-H. Ning, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2429-2431; o) Y. Fang, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 613-615.
- [14] a) J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213-1214; b) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 975-986.
- [15] a) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703-706; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401-10402.
- [16] a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3-14; b) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176-182; c) M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2013**; d) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- [17] a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288; b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636; c) A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [18] a) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419; b) T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633-2656; c) J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, *Catal. Today* **2012**, *179*, 2-15.
- [19] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- [20] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256.
- [21] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152.
- [22] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [23] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [24] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

- [25] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705-714.
- [26] H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11650-11661.
- [27] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56-70 ; b) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1736-1758.
- [28] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460-1494; b) S. R. Batten, *CrystEngComm* **2001**, 3, 67-72; c) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 247-289; d) S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, in: *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, **2009**, 59-95.
- [29] a) S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176-14177; b) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1391-1397; c) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127-1129; d) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4748-4758.
- [30] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17998-17999.
- [31] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1315-1329.
- [32] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **2008**, 2680-2682.
- [33] a) G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4933-5003; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853-908; c) Y.-F. Han, W.-G. Jia, W.-B. Yu, G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3419-3434; d) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6810-6918; e) Y. Yamamoto, H. Suzuki, N. Tajima, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 372-379; f) J.-Q. Wang, C.-X. Ren, G.-X. Jin, *Organometallics* **2005**, 25, 74-81; g) K. Severin, *Chem. Commun.* **2006**, 3859-3867; h) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6352-6356; i) B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 2445-2453; j) S. Shanmugaraju, A. K. Bar, S. A. Joshi, Y. P. Patil, P. S. Mukherjee, *Organometallics* **2011**, 30, 1951-1960.
- [34] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [35] a) K. Severin, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 3-10; b) B. Kilbas, S. Mirtschin, T. Riis-Johannessen, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5795-5804; c) P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10278-10288.
- [36] a) S. Mirtschin, A. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14004-14005; b) B. Kilbas, S. Mirtschin, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 701-704; c) C. Schouwey, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6274-6281.
- [37] a) F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, 27, 6408-6410; b) C. Radloff, F. E. Hahn, T. Pape, R. Frohlich, *Dalton Trans.* **2009**, 7215-7222; c) M. Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2195-2198; d) M.

- Schmidtendorf, T. Pape, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16128-16141; e) A. K. Bar, B. Gole, S. Ghosh, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2009**, 6701-6704; f) C. J. Kuehl, S. D. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9634-9641; g) F. M. Conrady, R. Fröhlich, C. Schulte to Brinke, T. Pape, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11496-11499; h) C. Radloff, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9392-9394; i) A. Rit, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2010**, *30*, 334-347.
- [38] Y.-F. Han, G.-X. Jin, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9263-9266.
- [39] a) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc Chem Res* **2005**, *38*, 369-378; b) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsunashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.
- [40] a) A. Rit, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 6393-6401; b) R. Maity, A. Rit, C. Schulte to Brinke, J. Kösters, F. E. Hahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 6174-6177.
- [41] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082-2084; b) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403-416.
- [42] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183.
- [43] A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C25-C26.
- [44] a) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751-762; b) O. J. Scherer, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 374-381; c) B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1178-1195; d) A. R. M. Ehsens, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107-140; e) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178-4235; f) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164-4177.
- [45] I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700-711.
- [46] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860-6864.
- [47] a) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1951-1956; b) R. C. S. W. Lai Yoong Goh, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 247-250; c) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888-894.
- [48] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9-C12; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, W. E. Lindsell, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 224-227.
- [49] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358-359; b) H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339-352; c) P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1399-1401.
- [50] J. E. Davies, M. C. Klunduk, M. J. Mays, P. R. Raithby, G. P. Shields, P. K. Tompkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 715-720.
- [51] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 443-449.
- [52] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349-350.

Literaturverzeichnis

- [53] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1985**, *41*, 1761-1763; b) M. Scheer, G. Friedrich, K. Schuster, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 641-643.
- [54] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; b) M. Baudler, T. Etzbach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 590-592; c) V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin, O. Scherer, E. Hey-Hawkins, *Mendeleev Commun.* **2002**, 1-2.
- [55] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935-938.
- [56] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110-4112.
- [57] V. A. Milyukov, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 549-551.
- [58] F. Dielmann, R. Merkle, S. Heinl, M. Scheer, *Z. Nat.forsch.* **2009**, *64*, 3-10.
- [59] S. Heinl, Masterarbeit, Universität Regensburg, **2010**.
- [60] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71-73.
- [61] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372-4386.
- [62] a) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783-786; b) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163-2169; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhang, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2775-2782.
- [63] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282-295; b) S. Welsch, Dissertation, Universität Regensburg, **2011**.
- [64] L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Peresykina, A. V. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1578-1587.
- [65] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689-5693.
- [66] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737-1740; b) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168-1179.
- [67] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781-783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4023-4026; c) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386-13387; d) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046-5049; e) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092-2107; f) S. Welsch, C. Groeger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435-1438, S1435/1431-S1435/1438; g) A. Schindler, C. Heindl, G. Balazs, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresykina, M. Scheer, *Chem.--Eur. J.* **2012**, *18*, 829-835.
- [68] S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471-1474.
- [69] S. Welsch, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2007**.
- [70] L. J. Gregoriades, Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.

- [71] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966-1976.
- [72] a) A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schroder, *Chem. Commun.* **1997**, 1675-1676; b) Y.-F. Han, Y.-J. Lin, W.-G. Jia, G.-L. Wang, G.-X. Jin, *Chem. Commun.* **2008**, 1807-1809; c) N. P. E. Barry, B. Therrien, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 465-468; d) W.-Z. Zhang, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Organometallics* **2010**, *29*, 2842-2849; e) W.-B. Yu, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1863-1871; f) Z.-Z. Lu, C.-C. Lee, M. Velayudham, L.-W. Lee, J.-Y. Wu, T.-S. Kuo, K.-L. Lu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15714-15721.
- [73] a) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 313-332; b) P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12989-13001; c) W. Seok Han, S. W. Lee, *Dalton Trans.* **2004**, 1656-1663; d) B. Nohra, S. Graule, C. Lescop, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3520-3521; e) J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865-6876; f) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234-6238; g) Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3487-3489; h) W.-G. Jia, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, L.-H. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics* **2009**, *28*, 3459-3464; i) Y. Yao, W. Shen, B. Nohra, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7143-7163.
- [74] B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11516-11519.
- [75] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [76] a) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117-138; b) S. R. Batten, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 107-114.
- [77] <http://monash.edu/science/about/schools/chemistry/staff/sbatten/interpen/index.html> (16.11.2013).
- [78] a) S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4307-4311; b) H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, *Organometallics* **1998**, *17*, 4326-4328; c) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G. L. Ning, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8610-8618; d) J. C. Zhong, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, H. Konaka, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3191-3199; e) M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [79] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83-90.
- [80] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609-3620.
- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [82] S. Welsch, C. Lescop, M. Scheer, R. g. Réau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8592-8594.

- [83] S. Welsch, B. Nohra, E. V. Peresyphkina, C. Lescop, M. Scheer, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4685-4703.
- [84] G. A. Bowmaker, J. C. Reid, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2139-2146.
- [85] R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3243-3247.
- [86] a) H. G. Smith, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5075-5080; b) K. Ogawa, T. Kitagawa, S. Ishida, K. Komatsu, *Organometallics* **2005**, *24*, 4842-4844.
- [87] D. D. Bly, M. G. Mellon, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2945-2946.
- [88] D. D. Bly, M. G. Mellon, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1386-1392.
- [89] W. Matheis, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 147-159.
- [90] G. Vlád, I. T. Horváth, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6550-6552.
- [91] a) G. Marinescu, R. Lescouëzec, D. Armentano, G. De Munno, M. Andruh, S. Uriel, R. Llusar, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 46-54; b) F. Pointillart, P. Herson, K. Boubekeur, C. Train, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 373-379; c) A. Jakob, T. Ruffer, H. Schmidt, P. Djiele, K. Körbitz, P. Ecorchard, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, S. Frühauf, T. Wächtler, S. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2975-2986; d) A. a. A. Massoud, V. Langer, Y. M. Gohar, M. A. M. Abu-Youssef, J. Jänis, L. Öhrström, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 550-553.
- [92] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465-1477.
- [93] a) J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodríguez-Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1331-1333; b) N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4905-4910; c) B. L. Schottel, J. Bacsá, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2005**, 46-47; d) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, L. M. Pérez, J. Bacsá, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5895-5912; e) E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Reymann, S. Schaffner, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 991-995; f) Z. Han, Y. Wang, J. Wu, Xueliang, Zhai, *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 1560-1566.
- [94] S. Welsch, C. Lescop, G. Balazs, R. Réau, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9130-9141.
- [95] G. Yucesan, J. E. Valeich, H. Liu, W. Ouellette, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1831-1839.
- [96] a) C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1734-1735; b) C. Vogler, W. Kaim, H.-D. Hausen, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48b*, 1470-1480; c) C. P. Chong Kul Ryu, Jaejung Ko, Byongseo Park, J. Barklay, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 800-802; d) M. Schwach, H. D. Hausen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 446-451; e) J. M. Dominguez-Vera, J. M. Moreno, N. Galvez, J. Suarez-Varela, E. Colacio, R. Kivekas, M. Klinga, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 95-100; f) S. Kawata, S. Kitagawa, M. Enomoto, H. Kumagai, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 80-90; g) G. van Albada, W. J. Smeets, A. Spek, J. Reedijk, *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 427-432; h) G. van Albada, I. Riggio, J. Reedijk, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 341-345; i) M. Sieger, C. Vogler, A. Klein, A. Knödler, M.

- Wanner, J. Fiedler, S. Záliš, T. L. Snoeck, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4637-4643; j) C. L. Linfoot, P. Richardson, T. E. Hewat, O. Moudam, M. M. Forde, A. Collins, F. White, N. Robertson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8945-8956; k) X. M. Chun-Hong Tan, Qi-Long Zhu, Yi-Hui Huang, Rui-Biao Fu, Sheng-Min Hu, Tian-Lu Sheng, *J. Mol. Struct.* **2012**, *1007*, 26; l) A. B. Caballero, C. Marín, I. Ramírez-Macías, A. Rodríguez-Diéguez, M. Quirós, J. M. Salas, M. Sánchez-Moreno, *Polyhedron* **2012**, *33*, 137-144.
- [97] a) E. Sanhueza, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 7-11; b) B.-J. Liaw, T. S. Lobana, Y.-W. Lin, J.-C. Wang, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9921-9929; c) C. W. Liu, B.-J. Liaw, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, 1983-1985; d) C. E. Anson, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2402-2404; e) K. J. Doyle, H. Tran, M. Baldoni-Olivencia, M. Karabulut, P. E. Hoggard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7029-7034.
- [98] B. Chatterjee, J. C. Noveron, M. J. E. Resendiz, J. Liu, T. Yamamoto, D. Parker, M. Cinke, C. V. Nguyen, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10645-10656.
- [99] a) P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, Mir W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 453-458; b) H.-M. Wang, M. Liu, Q.-L. Wang, Y.-Y. Niu, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2011**, *41*, 1014-1017.
- [100] a) L.-C. Song, W.-X. Zhang, J.-Y. Wang, Q.-M. Hu, *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 526-531; b) A. Y. Robin, K. M. Fromm, H. Goesmann, G. Bernardinelli, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 405-410.
- [101] K. Huang, Z. Xu, Y. Li, H. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *7*, 202-204.
- [102] *1 D Win NMR 6.2.0.0* (05.07.2010), Bruker Daltonik GmbH.
- [103] *TOPSPIN 3.0* (03.11.2009), Bruker BioSpin.
- [104] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [105] *Molecular Weight Calculator 6.49* (24.10.2012), M. Monroe, <http://omics.pnl.gov/software/MWCalculator.php>.
- [106] a) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502; b) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503-510.
- [107] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 194-201.

8 Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

- ❖ Prof. Dr. Manfred Scheer für die Chance, anschließend an das Lehramtstudium eine Doktorarbeit an seinem Arbeitskreis anfertigen zu können und für das damit entgegengebrachte Vertrauen
- ❖ Dr. Gábor Balázs für Rat und Tat zu jeder Zeit und das Korrekturlesen meiner Arbeit
- ❖ Dr. Eugenia Peresykina und Dr. Alexander Virovets für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen
- ❖ Dr. Manfred Zabel und all denjenigen Mitarbeitern des Arbeitskreises Scheer, die mir bei der Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen behilflich waren und fleißig gerechnet haben (Michael Seidl, Sebastian Heinel, Martin Fleischmann, Jens Braese, Dr. Christian Grassl, Dr. Stefan Welsch, Dr. Michael Bodensteiner)
- ❖ Annette Schramm, Georgine Stühler, Fritz Kastner, Dr. Thomas Burgemeister und Dr. Ilya Shenderovich für die Aufnahme der NMR-Spektren (in letzter Sekunde)
- ❖ Helmut Schüller, Barabara Baumann und Wilhelmine Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen
- ❖ Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner für die Aufnahmen und Geduld bei den Massenspektren
- ❖ den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten sowie der Glasbläserei.
- ❖ meinen Praktikanten
- ❖ Dipl. Chem. Thomas Brietzke und Prof. Hans-Jürgen Holdt für die Bereitstellung verschiedener Edukte
- ❖ meinen Laborkollegen Christian Marquardt und Jens Braese für die nette und lustige Zeit, für Gespräche und musikalische Umrahmung (sei es mit oder ohne Radio ;-)).
- ❖ den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Scheer und Wachter: Dr. Christian Grassl, Dr. Christoph Schwarzmaier, Dr. Fabian Dielmann, Sebastian Heinel, Fabian Spitzer, Dr. Andreas Biegerl, Petra Lugauer, Dr. Hannes Krauss, Monika Schmidt, Bastian Hiltl, Moritz Modl, Dr. Andrea Schindler, Claudia Heindl, Sabine Scheuermayer, Dr. Christine Thoms, Walter Meier, Dr. Michael Pronold, Dr. Patrick Schwarz, Eva-Maria Rummel, Andreas Seitz, Maria Eckhardt, Dr. Stefan Almstätter, Michael Seidl, Giuliano Lassandro, Dr. Markus Stubenhofer, Jens Braese, Dr. Michael Bodensteiner, Christian Marquardt, Dr. Brian Wegley, Eric Mädl, Dr. Mikhail Butovskiy, Dr. Gábor Balázs, Dr.

Danksagung

Stefan Welsch, Martin Fleischmann, Dr. Christian Eisenhut, Elisabeth Ederer, Matthias Hautmann, Dr. Miriam Eberl, Andreas Stauber, Susanne Bauer, Dr. Cornelia Dreher, Daniela Meyer, Thomas Schottenhammer, Barbara Treitinger und Karin Kilgert

- ❖ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung
- ❖ der COST action 0802 PhoSciNet für die Bewilligung von zwei STSMs und der damit verbundenen Kostenübernahme für die Auslandsaufenthalte in Frankreich
- ❖ Prof. Dr. Régis Réau, Dr. Christophe Lescop, Prof. Dr. Muriel Hissler für die hervorragende Betreuung und Gastfreundschaft während zweier Forschungsaufenthalte in Rennes sowie allen französischen Kollegen während dieser Zeit für die herzliche Aufnahme in die Gruppe
- ❖ Susanne, Moni und Mia für die Mädelsrunden
- ❖ Jenni für die aufheiternden Kaffeepäuschen und die mentale Unterstützung
- ❖ Denjenigen, die Teile der vorliegenden Arbeit Korrektur gelesen haben
- ❖ meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung, zu jeder Zeit und in jeder Lage
- ❖ Simon, für alles.