

Synthese und Reaktivität von Molybdän-Alkyliden Komplexen mit chelatisierenden N-heterozyklischen Carben-Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Christina Lienert
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Mitberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2017

Institut für Polymerchemie
der Universität Stuttgart

2017

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

„Synthese und Reaktivität von Molybdän-Alkyliden Komplexen mit chelatisierenden N-heterozyklischen Carben-Liganden“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled:

„Synthese und Reaktivität von Molybdän-Alkyliden Komplexen mit chelatisierenden N-heterozyklischen Carben-Liganden“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Christina Lienert

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Für meine Familie

*"Tell me and I forget,
teach me and I may remember,
involve me and I learn."*

- Benjamin Franklin

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2013 bis September 2017 am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser angefertigt.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser bedanken, für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis promovieren zu dürfen, die gute Betreuung, die Freiheiten während der Bearbeitung der interessanten Aufgabenstellung und die hervorragend ausgestatteten Labore.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Bernhard Hauer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei dem gesamten Arbeitskreis möchte ich mich für die freundliche Aufnahme und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Iris Elser sowohl für das Korrekturlesen dieser Arbeit als auch für zahlreiche aufschlussreiche Diskussionen und Anregungen und ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft.

Bedanken möchte ich mich auch bei Katharina Herz, die stets ein offenes Ohr für mich hatte, für ihre hilfsbereite Art und die gute Zusammenarbeit.

Bei Dr. Dongren Wang, Mike Wendel und Jan Pigorsch möchte ich mich für ihren unaufhörlichen Einsatz und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken, die den Arbeitsalltag um einiges erleichtert haben.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. Suman Sen für seine Unterstützung, zahlreiche Gespräche und unterhaltsame Kochabende.

Bei Herrn Dr. Wolfgang Frey möchte ich mich für die Messung der Einkristallröntgenstrukturen bedanken.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mich während der gesamten Zeit unterstützt hat und ohne die, die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Abkürzungen und Symbole.....	iv
Zusammenfassung	viii
Abstract	xii
Zielsetzung	xvi
1 Theoretische Grundlagen	1
1.1 Olefinmetathese	1
1.1.1 Klassifizierung verschiedener Metathesearten.....	3
1.1.2 Ring öffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	5
1.2 Metathesekatalysatoren	8
1.2.1 Grubbs-Katalysatoren	8
1.2.2 Schrock-Katalysatoren.....	9
1.2.3 NHC Komplexe von Molybdän-Alkylidenen.....	13
1.2.4 <i>Syn/anti</i> Isomere in Molybdän-Imido-Alkyliden Komplexen	14
1.2.5 Katalysator Immobilisierung.....	18
1.3 N-Heterozyklische Carbene (NHCs).....	20
1.3.1 Eigenschaften N-Heterozyklischer Carbene	20
1.3.2 Chelatisierende NHC-Liganden	23
2 Ergebnisse und Diskussion	26
2.1 Ligandensynthesen	26
2.1.1 O-chelatisierende Liganden	26
2.1.2 N-chelatisierende Liganden	29
2.2 Komplexsynthesen	31
2.3 <i>Syn/Anti</i> Isomerie in Molybdän-Alkyliden Komplexen mit O-chelatisierenden NHC-Liganden	43
2.4 Reaktivität von Molybdän-Alkyliden Komplexen mit O-chelatisierenden NHC-Liganden	50
2.4.1 Ringschlussmetathese, Homometathese, Kreuzmetathese.....	50
2.4.2 Zyklopolymerisationen	54
2.4.3 Ring öffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	60
2.5 Analyse der ROMP Insertionsprodukte	70
2.6 Kinetischen Messungen und mechanistische Erkenntnisse (ROMP)	86

3	Experimentalteil	91
3.1	Allgemeines	91
3.2	Synthese der Liganden	93
3.3	Synthese der Komplexe	106
3.4	Ringschluss-, Kreuz- und Homometathesen	110
3.5	Zyklopolymerisationen	110
3.6	ROMP	112
3.7	NMR Experimente zur Bestimmung der Insertionsprodukte	114
3.8	Bestimmung von k_p/k_i	115
3.9	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der <i>syn/anti</i> -Interkonversion 115	
3.10	Bestimmung von k_p	115
4	Anhang	116
4.1	Spektren der Liganden	116
4.2	Spektren der Metallkomplexe	135
4.3	Spektren der Polymere	144
4.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	166
4.5	Kristallstruktur Daten	171
5	Literaturverzeichnis	230

Abkürzungen und Symbole

Å	Ångstrom
ADMET	Azyklische Dien Metathese-Polymerisation
ATR	Attenuated total reflection
Br	breites Signal (IR-, NMR-Spektroskopie)
C	Konzentration
°C	Grad Celsius
Cy	Zyklohexyl
Δ	Chemische Verschiebung (NMR)
d	Dublett
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DCPD	Dicyclopentadien
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
G	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
H	Stunden
Hept	Heptett
Hz	Hertz

[I]	Initiatorkonzentration
[I] ₀	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t ₀
[I] _t	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t
i ^{Pr}	Isopropyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k _{a/s}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Interkonversion von <i>anti</i> zu <i>syn</i>
Kat.	Katalysator
K _{eq}	Gleichgewichtskonstante
k _i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Initiierung
k _p	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Wachstumsschritts
k ^{obs} _{s/a}	beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Interkonversion von <i>syn</i> zu <i>anti</i>
k _{s/a}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Interkonversion von <i>syn</i> zu <i>anti</i>
LG	Abgangsgruppe (leaving group)
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
M	Metall
m	Multipllett (NMR); medium (IR)
m/z	Masse/Ladung
M ⁺	Molekülion
MAP	Monoalkoxid-Pyrrolid
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
min	Minute
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
NBE	Norborn-2-en
NHC	N-heterozyklisches Carben

NMR	Kernresonanzspektroskopie
ν	Frequenz
OTf	Trifluormethansulfonat
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pyr	Pyrrolid
q	Quartett
RCM	Ringschlussmetathese (Ring closing metathesis)
ROMP	Ring öffnende Metathese-Polymerisation (Ringopening Metathesis Polymerization)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR); strong (IR)
SP	Quadratisch-pyramidal (Square pyramidal)
t	Triplet
T	Temperatur
^t Bu	<i>Tert</i> -butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
TON	Turn-over number
Tripp	2,4,6-Triisopropylphenyl
w	weak (IR)
%	Prozent

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Molybdän-Imido-Alkylden Komplexe dargestellt, die sowohl über einen N-heterozyklischen Carben (NHC)-Liganden als auch über eine, an das NHC gebundene Phenolat-Einheit, an das Metall koordinieren. Komplexe mit unterschiedlichen NHC-Liganden sowie mit verschiedenen anionischen Liganden (CF_3SO_3^- und $^-\text{OC}_6\text{F}_5$) und die kationische Variante mit $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$ als Gegenion wurden dargestellt und die jeweiligen Strukturen mithilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verifiziert (**Abbildung 0.1**).

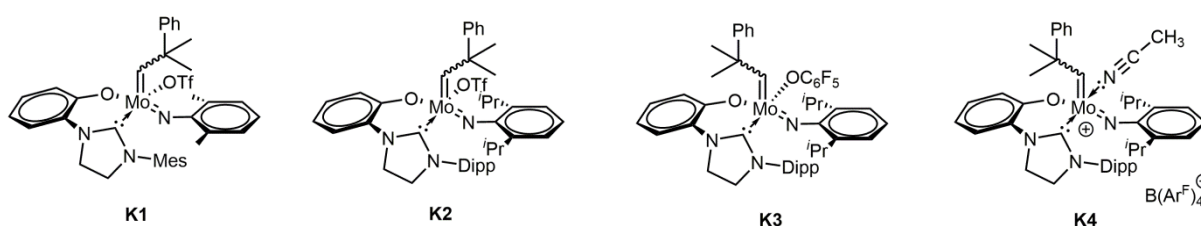


Abbildung 0.1: Übersicht über die synthetisierten Molybdän-Alkylden Komplexe mit O-chelatisierenden NHC-Liganden.

Die Komplexe wurden in verschiedensten Metathesereaktionen auf ihre Reaktivität und ihre Selektivität untersucht. Hierbei zeigte sich eine nur sehr begrenzte Reaktivität in der Ringschlussmetathese, Selbstmetathese und Kreuzmetathese. Dennoch konnten die Ergebnisse die Rolle des anionischen Liganden bzw., im Fall des kationischen Komplexes, des koordinierten Lösemittels aufzeigen. Je besser dieser Ligand als Abgangsgruppe war, desto reaktiver zeigte sich der Komplex. Die Qualität der Abgangsgruppe zeigte sich bereits in der Betrachtung der Bindungslängen in den erhaltenen Kristallstrukturen. Hierdurch konnte der postulierte Mechanismus bestätigt werden, nachdem von der fünffach koordinierten Spezies ein Ligand dissoziieren muss, um die reaktive vierfachkoordinierte Spezies zu bilden.^[1] So zeigte **K4** die höchste Aktivität, während **K3** keine Umsätze zeigte. Die erhaltenen Produkte bei der Homometathese zeigten einen hohen Anteil an *E*-Produkt (bis zu 80%).

In der Zyklopolymerisation von α,ω -Diinen zeigten die Komplexe teilweise hohe Reaktivitäten und auch eine hohe α -Selektivität. Mit dem chiralen 4-(Ethoxycarbonyl)-

4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxycarbonyl-1,6-heptadiin (**M4**) konnte so zum Beispiel ein hochtaktisches *trans*, *syndiotaktisches* Polymer mit ausschließlich Fünfringen in der Repetiereinheit dargestellt werden.

In der Ring öffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) von Norbornenderivaten konnten für die verschiedenen Komplexe, Monomere und Lösemittel teilweise deutliche Unterschiede in den *cis/trans* Anteilen der erhaltenen Polymere beobachtet werden. Da gezeigt wurde, dass die beiden in Molybdän-Imido-Alkyliden Komplexen vorliegenden *syn/anti*-Rotamere, die bezüglich der Orientierung des Substituenten an der Mo=C-Bindung unterschieden werden, einen erheblichen Einfluss auf den *cis/trans*-Gehalt der Polymere haben können^[2], wurde hierauf ein besonderer Fokus gelegt. Im *syn*-Isomer zeigt der Substituent in Richtung des Imido-Liganden, bei dem selteneren, aber auch meist reaktiveren *anti*-Isomer zeigt der Substituent weg vom Imido-Liganden. Da die synthetisierten Komplexe einen ungewöhnlich hohen Anteil an *anti*-Isomer zeigten, eigneten sie sich bestens für die Untersuchung der Reaktivität der unterschiedlichen Isomere und des Einflusses von *syn*- und *anti*-Isomeren auf die erhaltenen Polymerstrukturen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der *syn/anti*-Interkonversion der Komplexe in Acetonitril wurden bestimmt. In ¹H-NMR Studien konnte die selektive Reaktion des *anti*-Isomers beobachtet werden, die zu einem Insertionsprodukt mit terminaler *trans*-Doppelbindung führte. Die Bestimmung der Insertionsprodukte erfolgte durch die Zuordnung der charakteristischen Kopplungskonstanten und Verschiebungen. Die Betrachtung von aktivem Isomer, Insertionsprodukten und entstehendem Polymer erlaubte Rückschlüsse auf mechanistische Details der Insertionsschritte während der Polymerisation. So konnte zwar auf eine selektive „*ene_{syn}*“-Insertion geschlossen werden, bei der das Monomer bei der Insertion mit dem Brückenkopf zum Imido-Liganden hin zeigt, aber auch eine Isomerisierung des Alkylidens im Insertionsprodukt konnte beobachtet werden. Es wurde deutlich, dass die Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen abhängig vom Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der Alkylidenrotation (*syn/anti*-Isomerisierung) in der propagierenden Spezies ist. Um dies zu bestätigen, wurden die Polymerisationsgeschwindigkeiten von verschiedenen Norbornenderivaten mit unterschiedlichen Katalysatoren in unterschiedlichen Lösemitteln bestimmt. Tatsächlich zeigte sich ein Trend bezüglich des *cis*-Anteils der erhaltenen Polymere.

Wurden Norbornenderivate mit unterschiedlichen Reaktivitäten mit demselben Katalysator polymerisiert, konnte beobachtet werden, dass Monomere mit vergleichsweise niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeiten zu hohen *trans*-Gehalten und Monomere mit vergleichsweise hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten zu hohen *cis*-Gehalten führten. Auch der Vergleich der neutralen, weniger ROMP-aktiven Komplexe **K1** und **K2** mit dem aktiveren, kationischen **K4** zeigte höhere *cis*-Anteile bei den mit **K4** dargestellten Polymeren. Dies wurde auch hier auf die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit von **K4** zurückgeführt, da die aktive Spezies im Wesentlichen dieselbe ist. Des Weiteren wurde für **K4** mit demselben Monomer in nicht koordinierendem Lösemittel ein höherer *cis*-Gehalt erhalten als in koordinierendem Lösemittel, da koordinierende Lösemittel die Polymerisationsgeschwindigkeit verringern und die Isomerisierung begünstigen.

Für das mit **K4** dargestellte Poly(norbornen) (**M13**) konnte durch den Vergleich mit Literaturdaten (^{13}C -NMR) eine *cis*, *syndiotaktische* Struktur nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass die Insertion des Monomers abwechselnd von den beiden Seiten der CNO Ebene erfolgt. Da durch den *trans*-Effekt des NHCs die Insertion des Monomers stets *trans* zum NHC stattfindet, muss die Konfiguration des Metallzentrums sich bei jedem Insertionsschritt ändern, damit ein *syndiotaktisches* Polymer entstehen kann. Die Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR Spektrum des mit **K4** durch die Polymerisation von *exo,exo*-*N,N*-(Norborn-5-en-2,3-dicarbimido)-*L*-valin Ethylester (**M8**) erhaltenen Polymers und die fehlende Kopplung im ^1H , ^1H -COSY-NMR Spektrum lassen auch hier auf ein hochtaktisches *trans*, *syndiotaktisches* Polymer schließen. So konnte mit ein und demselben Katalysator sowohl *trans*, *syndiotaktisches* als auch *cis*, *syndiotaktisches* Polymer dargestellt werden.

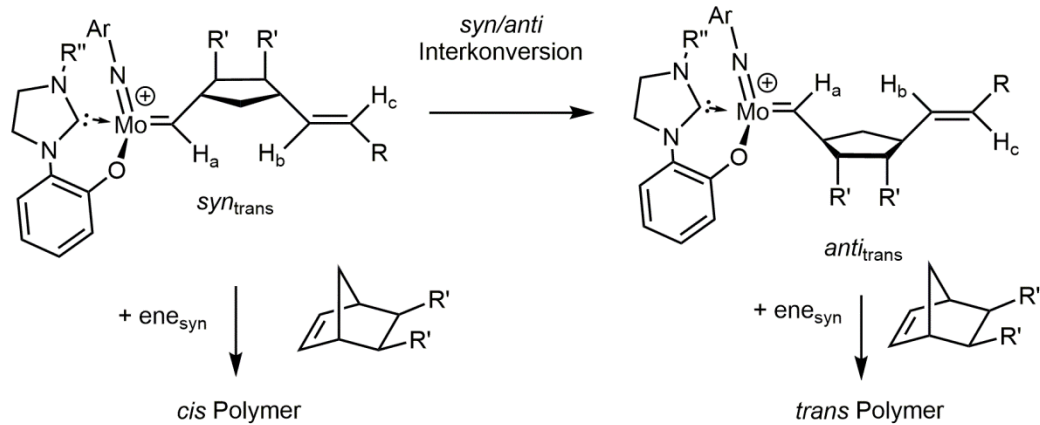


Abbildung 0.2: Entstehung von *cis* und *trans* Polymer in Abhängigkeit von der *syn/anti*-Interkonversion des Katalysators.

Der vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung von *cis* und *trans*-Doppelbindungen verbindet die Ergebnisse aus Polymerisations- und Insertionsexperimenten und wird durch die kinetischen Messungen gestützt (**Abbildung 0.2**). Zudem stimmen die Erkenntnisse mit denen überein, die bereits in Studien über MAP-Katalysatoren gewonnen wurden.^[2] Es wurde gezeigt, dass die *cis/trans* Selektivität eines Katalysators nicht nur durch aufwendiges Ligandendesign, sondern auch durch die sorgfältige Manipulation des Verhältnisses von Polymerisationsgeschwindigkeit und *syn/anti*-Isomerisierung der propagierenden Spezies beeinflusst werden kann.

Abstract

This work presents the syntheses of novel molybdenum imido alkylidene complexes that contain a chelating NHC ligand that is additionally bound to the metal by a phenolate unit. Complexes with different NHC ligands and anionic ligands (CF_3SO_3^- and $^-\text{OC}_6\text{F}_5$) as well as a cationic version with $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$ as counter ion have been prepared and the respective structures have been verified by single crystal X-ray analysis (**Figure 1**).

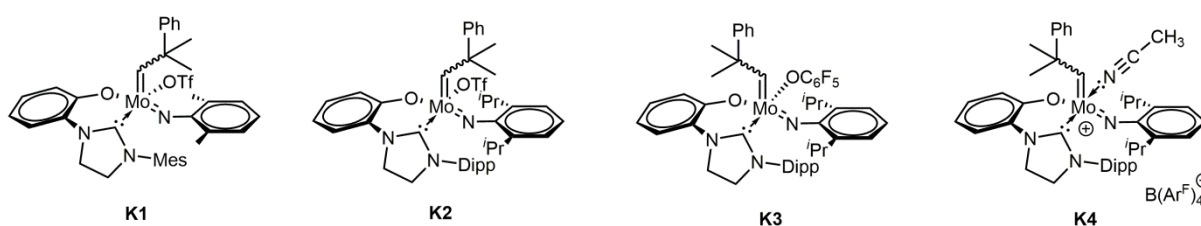


Figure 1: Synthesized molybdenum imido alkylidene complexes with O-chelating NHC ligands.

The complexes have been tested for their reactivity and selectivity in various olefin metathesis reactions. Only limited activities were observed in ring-closing metathesis, self-metathesis and cross metathesis. Nevertheless, the results demonstrated the importance of the anionic ligand and, in case of the cationic complex, the neutral solvent molecule coordinated in place of the anionic ligand. The better the leaving group, the more reactive the complexes. The quality of the leaving group was indicated by the bond length in the X-ray crystal structure as well. This confirms the proposed mechanism, that a ligand has to dissociate from a five-coordinated species to form the reactive four-coordinated species.^[1] Accordingly, **K4** displayed the highest activity whereas **K3** showed no conversion at all. Furthermore, the products of the homometathesis revealed a high percentage of *E*-product (up to 80%).

In the cyclopolymerization of α,ω -diynes some of the complexes displayed high activity and even higher α -selectivity. For example with chiral 4-(ethoxycarbonyl)-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxy carbonyl-1,6-heptadyne (**M4**) a highly tactic *trans*, *syndiotactic* polymer with exclusively five-membered repeat units was successfully prepared.

In the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of various norbornene derivatives vastly diverging values for the *cis/trans* contents in the obtained polymers could be observed depending on the catalyst, monomer and solvents used.

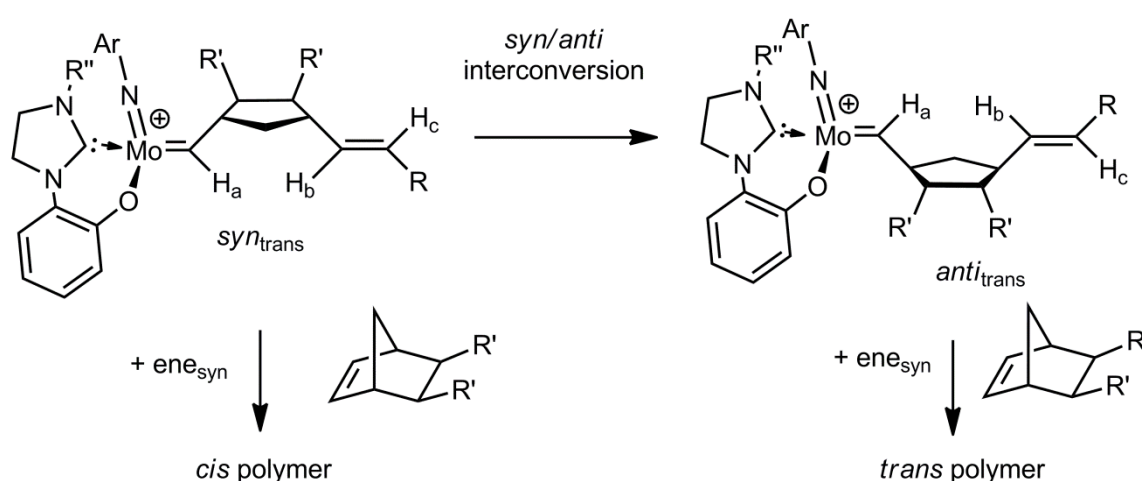
It has been shown that the rotamers (*syn* and *anti*) that are present in molybdenum imido alkylidene complexes and can be distinguished by the orientation of the substituent on the Mo=C bond, have a considerable influence on the *cis/trans* ratio in the resulting polymer.^[2] Therefore, special focus was given to that matter. In the *syn*-isomer the substituent points towards the imido ligand, whereas in the less common but often more reactive *anti*-isomer the substituent points away from the imido ligand. The synthesized complexes possess a large amount of *anti*-isomer and thus are well suited for investigations on the reactivity of the respective isomers and their influence on the obtained polymer structures.

The rate constants for *syn/anti*-interconversions of the complexes have been determined in acetonitrile. ¹H-NMR studies have shown the *anti*-isomer of the initiator to react exclusively to form an insertion product with a *trans* terminal double bond. Insertion products were identified by their characteristic coupling constants and chemical shifts in the proton NMR spectrum. The examination of the active isomer, insertion products and obtained polymers allowed for drawing conclusions on the mechanistic details of the insertion steps during the polymerization. Although a selective „ene_{syn}“ insertion was concluded where the monomer is inserted with the bridgehead carbon pointing towards the imido ligand, an isomerization of the alkylidene in the insertion product could be observed. It has become apparent that the formation of *cis* and *trans* double bonds depends on the ratio of polymerization rate and isomerization rate of the alkylidene in the propagating species. To support this proposal polymerization rates of several norbornene derivatives polymerized with different catalysts in different solvents have been determined. And in fact, a trend with respect to the *cis*-content of the obtained polymers was observed. When norbornene derivatives with varying reactivities were polymerized with the same catalyst it was observed that monomers that afforded relatively low polymerization rates provided polymers with high *trans*-content while monomers with high polymerization rates showed polymers with high *cis*-content. The comparison of the neutral less ROMP-active complexes **K1** and **K2** with the cationic **K4** revealed a higher *cis*-content for the polymers prepared with **K4**. This is again attributed to the

higher polymerization rates achieved by **K4** since the active species is essentially the same.

In addition the polymers prepared by the action of **K4** in non-coordinating solvents showed a higher *cis*-content than those prepared in coordinating solvents, this is attributed to the reduced polymerization rate in coordinating solvents and a promotion of the isomerization.

For poly(norbornene) (**M13**) prepared by the action of **K4** the comparison with data from the literature revealed a highly *cis*, *syndiotactic* polymer structure. This means the monomer has to be added in an alternating fashion to the two sides of the CNO face. Since due to the *trans*-effect the monomer insertion occurs *trans* to the NHC, the configuration at the metal center has to change with each metathesis step to form this *syndiotactic* polymer structure. Both the number of signals in the ^{13}C -NMR spectrum of the polymer prepared from *exo,exo*-*N,N*-(norborn-5-ene-2,3-dicarbimido)-*L*-valine ethylester (**M8**) by the action of **K4** and the missing coupling of the olefinic protons in the ^1H , ^1H -COSY-NMR spectrum suggest the formation of a highly tactic *trans*, *syndiotactic* polymer. Consequently, both high *trans* and high *cis* *syndiotactic* polymers could be prepared with the same catalyst.



Scheme 1: Formation of *cis* and *trans* polymer depending on the *syn/anti*-interconversion of the catalyst.

The proposed mechanism for the formation of *cis* and *trans* double bonds combines the results from polymerizations and NMR insertion experiments and is supported by kinetic studies (**Scheme 1**). Moreover, the findings of this work are coherent with those reported for Schrock's MAP catalysts.^[2] It has been shown that the *cis/trans* selectivity of a catalyst can not only be influenced by elaborate ligand design but also by careful manipulation of the ratio of polymerization rate and *syn/anti*-isomerization rate of the propagating species.

Zielsetzung

Die von *Schrock et al.* entwickelten Molybdän- und Wolfram-Imido-Alkyliiden Komplexe gehören zu der Klasse der definierten Metathese-Katalysatoren und durch intensive Forschung konnten bereits zahlreiche Erkenntnisse über mechanistische Details gewonnen werden, die zur Synthese taktischer Polymere sowie *Z*- und *E*-selektiver Metathesereaktionen genutzt werden konnten. Durch *Buchmeiser et al.* wurde das Spektrum an definierten Katalysatoren auf Wolfram- und Molybdän-Imido-Alkyliiden-NHC Komplexe erweitert, die sich vor allem durch ihre Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen hervorheben.

Ziel dieser Arbeit war es, diese Molybdän-Imido-Alkyliiden-NHC Komplexe durch die Einführung eines chelatisierenden, funktionalisierten NHC-Liganden zu modifizieren. Ein naheliegender Ansatz ist die Verknüpfung des üblichen Alkoxid-Liganden mit dem NHC zu einem bidentaten, anionischen Liganden. Des Weiteren sollte ein anionischer NHC-Ligand mit sekundärem Amin dargestellt werden, der zusätzlich über den Stickstoff koordinieren kann. Der Vorteil eines koordinierenden Stickstoffs ist die Möglichkeit, eine chirale Gruppe direkt an dem koordinierenden Atom zu platzieren, welche dann direkteren Einfluss auf das Metallzentrum hat.

Zusätzlich zu dem chiralen Metallzentrum, welches durch die Koordination fünf unterschiedlicher Liganden entsteht, sollte durch die Anwesenheit eines verbrückenden Liganden die Flexibilität der Liganden stark eingeschränkt werden. Da eine Inversion des Metallzentrums durch Rotation der Liganden bzw. die Retention der Konfiguration des Metallzentrums bei *Schrock*-Katalysatoren erheblichen Einfluss auf die Taktizität der erhaltenen Polymere hat, sollte unter anderem eben dieser Aspekt untersucht werden.

Die neuartigen Komplexe sollten ebenfalls auf ihre allgemeine Reaktivität in verschiedensten Metathesereaktionen und ihre Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen geprüft werden. Da ein besseres Verständnis der Vorgänge auf molekularer Ebene der Schlüssel zur Synthese regulärer Polymere ist und die Darstellung maßgeschneiderter Katalysatoren ermöglicht, sollte die Selektivität der chiralen Komplexe untersucht und die Bildung von *cis/trans*-Doppelbindungen in Poly(norbornen) Derivaten analysiert werden. Diese hängt sowohl von der Art der Monomerinsertion als auch von der aktiven Spezies ab. Da Imido-Alkyliiden

Komplexe aus zwei unterschiedlichen Isomeren bestehen, die in einem dynamischen Gleichgewicht durch Rotation ineinander überführbar sind, soll der Einfluss der beiden Isomere auf die entstehende Polymerstruktur untersucht werden.

1 Theoretische Grundlagen

Zu Beginn wird zunächst auf einige wichtige theoretische Hintergründe eingegangen, die das Verständnis der vorliegenden Dissertation erleichtern sollen. Der Umfang beschränkt sich dabei auf die für die Arbeit relevanten Bereiche und ist keinesfalls ein vollständiger Überblick. So liegt der Hauptfokus im Bereich der Metathese auf den tatsächlich durchgeführten Reaktionen sowie auf den Katalysatoren und deren Eigenschaften, die zur Diskussion und Einordnung der Ergebnisse relevant sind.

1.1 Olefinmetathese

Der Begriff „Olefinmetathese“ wurde 1967 von *Calderon*^[3] eingeführt und beschreibt die durch ein Übergangsmetall katalysierte Neuordnung der Substituenten an einer olefinischen Doppelbindung (**Abbildung 1.1**). Die formale Knüpfung einer C=C Bindung ist von großer Bedeutung sowohl in der organischen Synthese als auch in der Polymerchemie^[4] und so wurden 2005 *Yves Chauvin*, *Robert H. Grubbs* und *Richard R. Schrock* für „die Entwicklung der Metathese-Methode in der organischen Synthese“ mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

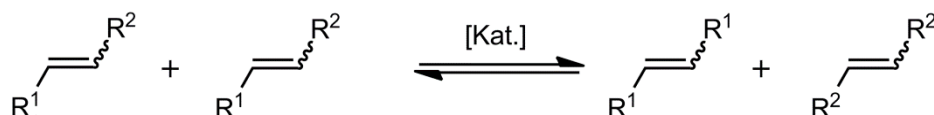


Abbildung 1.1: Beispielhafte Darstellung des Grundprinzips der Metathesereaktion.

Obwohl bereits 1956 von *Eleuterio* beobachtet wurde, dass mithilfe von Molybdän-Katalysatoren Propylen zu 2-Buten und Ethylen umgesetzt werden konnte^[5], dauerte es noch einige Zeit, bis schließlich *Hérrison* und *Chauvin* 1971 einen bis heute anerkannten Mechanismus für die Metathesereaktionen aufstellten^[6].

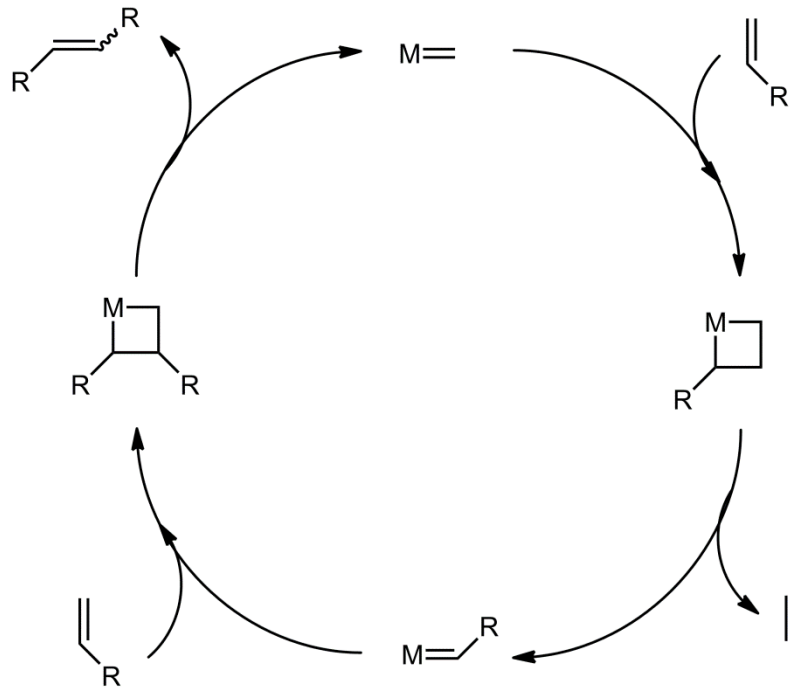


Abbildung 1.2: Mechanismus einer Metathesereaktion nach *Chauvin*.

Der von *Chauvin* vorgeschlagene Mechanismus basiert auf der Anwesenheit eines katalytisch aktiven Metallalkylidens. Dabei koordiniert ein Olefin an das Metallzentrum und bildet durch eine [2+2]-Zykloaddition ein sogenanntes Metallazyklobutan-Intermediat. Das Intermediat kann entweder wieder in die Ausgangsstoffe zerfallen oder aber es durchläuft eine [2+2]-Zykloreversion, durch die ein neues Alkyliden entsteht, dabei kann zum Beispiel Ethen als Nebenprodukt freigesetzt werden. Die erneute [2+2]-Zykloaddition mit dem Olefin, gefolgt von einer weiteren [2+2]-Zykloreversion, führt zur Ausbildung eines Olefins mit neuen Substituenten und einer internen Doppelbindung (**Abbildung 1.2**). In einem geschlossenen System wird der Katalysezyklus durchlaufen bis sich mit der Zeit ein Gleichgewicht aller möglichen Produkte einstellt, inklusive der möglichen *cis*- und *trans*-Isomere.

1.1.1 Klassifizierung verschiedener Metathesearten

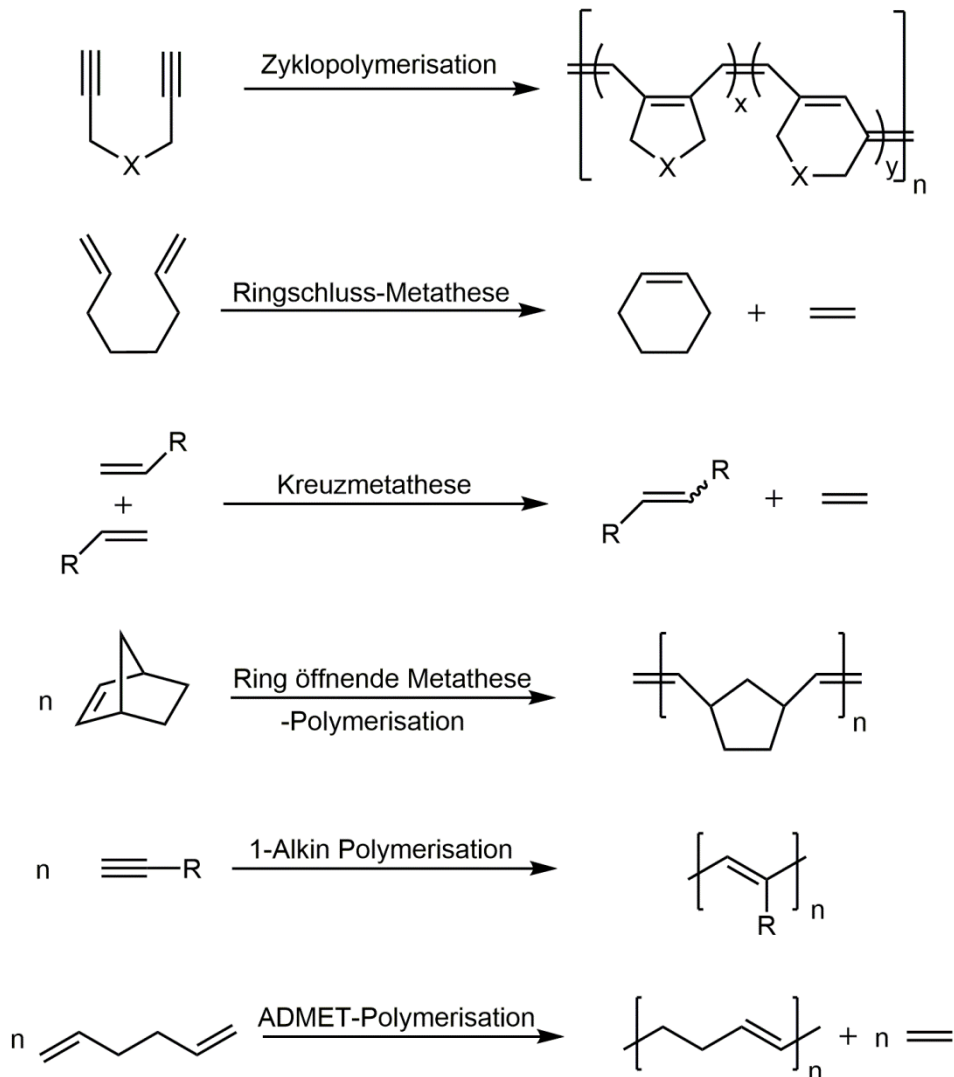


Abbildung 1.3: Wichtige Arten von Metathesereaktionen.

Der *Chauvin* Mechanismus ist die Grundlage für eine Vielzahl von Metathesereaktionen, die nach der Art der Substrate und Produkte unterschieden werden können (**Abbildung 1.3**). Darunter befinden sich die Ringschlussmetathese (RCM), bei der cyclische Olefine gebildet werden, und die Kreuzmetathese (CM), die unter anderem in der organischen Synthese Anwendung finden^[7-11]. Dabei sind Reaktionen mit Ethylen als flüchtigem Nebenprodukt besonders effizient, da das gewünschte Produkt einfach zu isolieren ist und das Gleichgewicht zur Produktbildung hin verschoben wird. Auch bei der azyklischen Dien Metathese (ADMET)-Polymerisation ist die Bildung von Ethylen die treibende Kraft. Hierfür

werden α,ω -Diene verwendet, die zu einem Polymer mit ungesättigtem Polyethylenrückgrat umgesetzt werden. Auf diese Weise können zum Beispiel lineares Polyethylen, alternierende Blockcopolymere von Ethylen und anderen Vinyl Monomeren, chirale Polymere und Polymere mit eingebauten Aminosäuren hergestellt werden^[12-14].

Bei der Polymerisation von 1-Alkinen entsteht ein Metallazyklobuten-Intermediat, aus dem ein konjugiertes Polymer gebildet wird^[15-17]. Das konjugierte Polymerrückgrat hat besondere optische und elektronische Eigenschaften, die diese Art von Polymer zum Einsatz in der Entwicklung von Sensoren, Transistoren und Photovoltaikzellen prädestiniert.^[18]

Auch die Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadienen^[19] und 1,7-Octadienen^[20-22] ermöglicht die Synthese von konjugierten Polymeren. Werden α,ω -Diene mithilfe eines Metallalkylidens polymerisiert, gibt es zwei verschiedene mechanistische Möglichkeiten, die zu unterschiedlichen Repetiereinheiten im Polymer führen (**Abbildung 1.4**).^[23, 24]

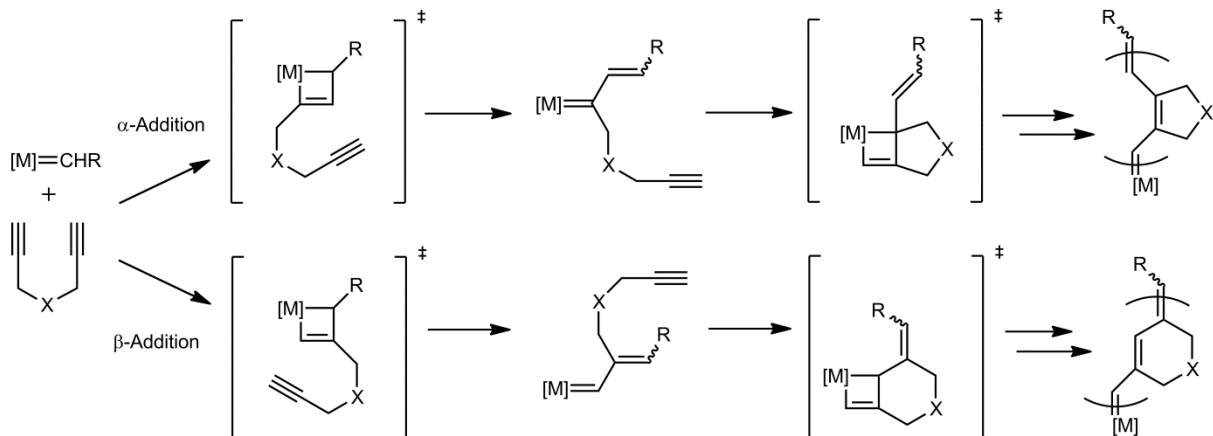


Abbildung 1.4: Verschiedene Mechanismen für die Zyklopolymerisation von α,ω -Dienen.

Bei der Verwendung von 1,7-Octadienen als Monomer kann so entweder ein 5-Ring (α -Addition) oder ein 6-Ring (β -Addition) als Repetiereinheit entstehen. Welcher der beiden Reaktionswege beschriftet wird, kann zum Beispiel durch die Liganden des Metallalkylidens gesteuert werden. So gelang es mit sterisch anspruchsvollen Liganden Polymere mit nahezu ausschließlich β -Addition zu synthetisieren.^[25] Aber auch Polymere mit >99 % α -Addition konnten bereits erfolgreich dargestellt werden.^[21, 26-28]

1.1.2 Ring öffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

Bei der Ring öffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) werden zyklische Olefine zu einem Polymer umgesetzt, welches sich durch C=C Doppelbindungen in der Polymerkette auszeichnet ^[3, 29, 30]. Die treibende Kraft der Polymerisation ist die im Monomer existierende Ringspannung, die durch die Reaktion abgebaut wird^[4].

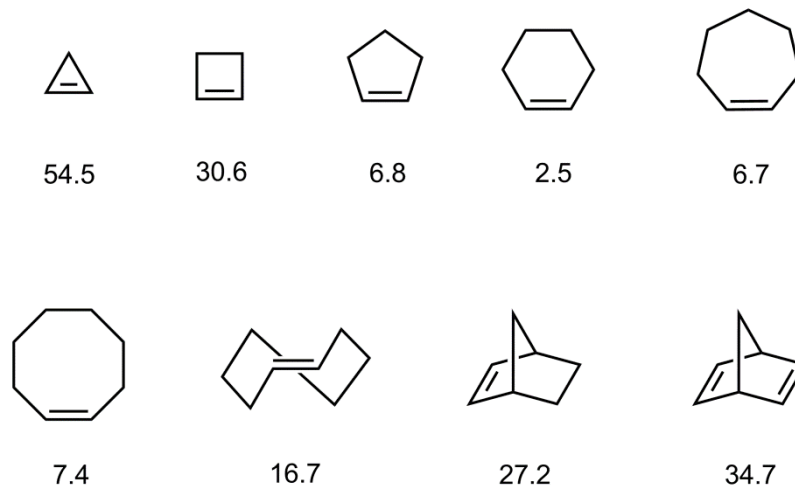


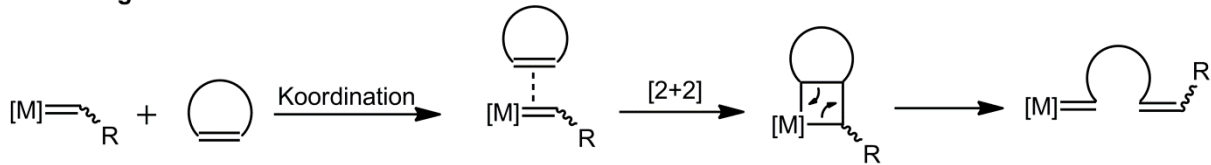
Abbildung 1.5: Wichtige zyklische Olefine unter Angabe der vorliegenden Ringspannung in kcal/mol.^[31]

Aus der vorliegenden Ringspannung der jeweiligen zyklischen Olefine lässt sich dabei auf die Reaktivität in der ROMP schließen (**Abbildung 1.5**). So haben sich im Laufe der Zeit vor allem Norbornen und Norbornadien und ihre Derivate als Monomere für ROMP etabliert. Neben der erheblichen Ringspannung, die zu einer hohen Reaktivität führt, und der kommerziellen Verfügbarkeit, sind diese Monomere zumeist preiswert und einfach zu synthetisieren. Eine hohe Ringspannung im Monomer verhindert auch die Reaktion des Katalysators mit den im Polymer vorliegenden Doppelbindungen, das sogenannte „back-biting“, und ermöglicht es die Polymerisation „lebend“, also ohne Kettenabbruch- oder Kettenübertragungsreaktionen, durchzuführen.^[32, 33]

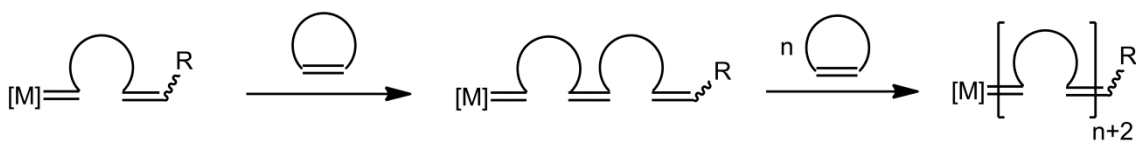
Die ROMP ist eine Kettenwachstumsreaktion und verläuft dementsprechend. Sie beginnt mit der Initiierung, bei der das Monomer an das Metallalkyliden koordiniert, gefolgt von der [2+2]-Zykloaddition. Anschließend folgt die Propagierung, bei der weitere Monomere in die wachsende Polymerkette eingeschoben werden. Die

Terminierung erfolgt durch Zugabe eines Terminierungsreagenzes (**Abbildung 1.6**). Die Reaktion ist im Prinzip reversibel, wird jedoch durch das Gleichgewicht zwischen Monomer und Polymer kontrolliert.^[34]

Initiierung:



Propagierung:



Terminierung:

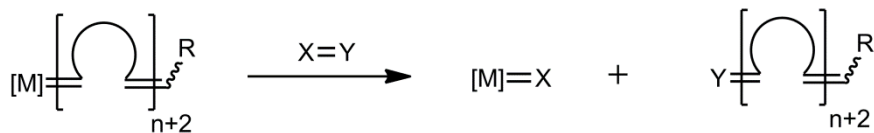


Abbildung 1.6: Mechanismus einer ROMP Reaktion.

Die Anwesenheit von C=C Doppelbindungen in der Polymerkette hat erheblichen Einfluss auf die Polymerstruktur. Es können sich sowohl *cis* als auch *trans* Polymere oder aber eine Mischung mit beliebigem Anteil an *cis*- und *trans*-Bindungen bilden. Zusätzlich ist die Stereochemie der Monomereinheiten untereinander zu berücksichtigen. Besitzen die chiralen C-Atome einer Monomereinheit stets dieselbe Konfiguration, spricht man von *isotaktischem* (*it*) Polymer. Ist die Konfiguration der chiralen C-Atome alternierend, so handelt es sich um *syndiotaktisches* (*st*) Polymer.^[33] Daraus ergeben sich insgesamt vier unterschiedliche Möglichkeiten für die Ausbildung von stereoregulären Polymeren (**Abbildung 1.7**).

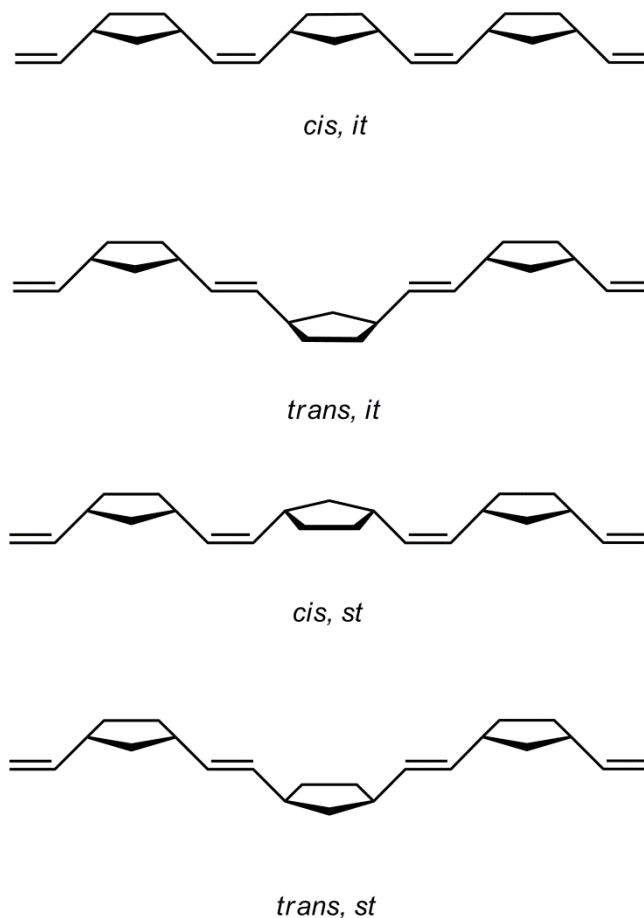


Abbildung 1.7: Verschiedene Möglichkeiten einer stereoregulären Polymerstruktur am Beispiel von Poly(norbornen).

Dabei kann das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Bindungen qualitativ durch charakteristische Schwingungsbanden im IR Spektrum beobachtet werden.^[35] Durch die unterschiedliche Verschiebung der Olefinsignale im ¹H-NMR Spektrum kann der *cis/trans* Gehalt zudem quantitativ bestimmt werden^[36].

Die Kontrolle der Polymerstruktur auf molekularer Ebene ist die Voraussetzung für die Synthese einheitlicher Polymere mit reproduzierbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

1.2 Metathesekatalysatoren

Nachdem Übergangsmetallalkylidene als katalytische Spezies für die Olefinmetathese identifiziert wurden, begann die Suche nach definierten, modifizierbaren Metallkomplexen, die möglichst schnell und katalytisch mit Olefinen reagieren.^[37] Es begann mit der Chemie des Titankomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{AlMe}_2)$ von *Tebbe*^[38], und *Grubbs*^[39-44] und führte schließlich zur Entdeckung des thermisch stabilen Tantal-Alkylidens $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CHCMe}_3$ ^[45, 46]. Heute sind die wichtigsten Metathesekatalysatoren die von *Grubbs et al.* entwickelten Ruthenium-basierten Alkylidenkomplexe bzw. die von *Schrock et al.* entwickelten Molybdän- und Wolfram-basierten Alkylidenkomplexe.^[4]

1.2.1 Grubbs-Katalysatoren

Einige wichtige, kommerziell erhältliche Vertreter der Rutheniumkatalysatoren sind in **Abbildung 1.8** dargestellt. Nach der Entdeckung des *Grubbs*-Katalysators der 1. Generation^[47-49] wurden zahlreiche weitere Variationen der Komplexe entwickelt, die jedoch alle auf einem Komplex der Formel $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ basieren. So wurde zum Beispiel in der 2. Generation ein Phosphin-Ligand durch einen *N*-heterozyklischen Carben (NHC)-Liganden ersetzt^[50]. Die Rutheniumkatalysatoren zeichnen sich durch ihre hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und ihre leichte Handhabung auch unter Sauerstoffatmosphäre aus.^[51] Da es sich um 16-Elektronen Komplexe handelt, muss jedoch ein Ligand dissoziieren um die aktive Spezies, einen 14-Elektronen Komplex, zu bilden^[37].

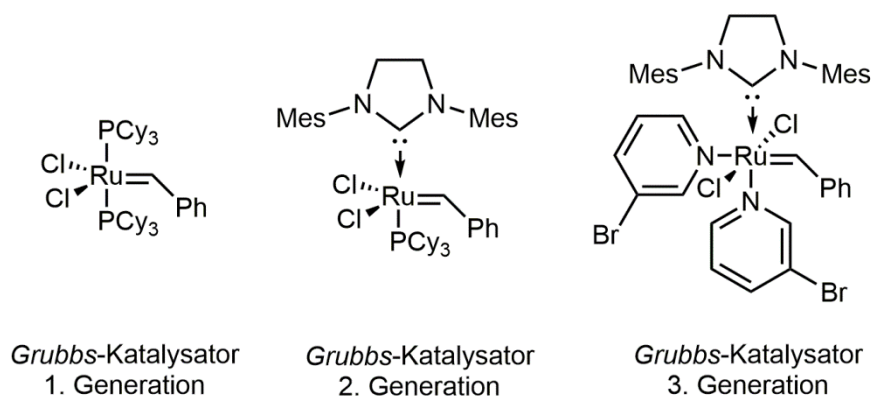


Abbildung 1.8: Wichtige, für die Metathese einsetzbare Ru-basierte Katalysatoren.

1.2.2 Schrock-Katalysatoren

Die geläufigsten *Schrock*-Katalysatoren besitzen die allgemeine Form $[M(NR)(CHR')(OR'')_2]$ ($M = Mo$ oder W). Dabei haben sich sowohl für das Alkylden als auch für den Imido-Liganden sterisch anspruchsvolle Liganden bewährt, die den Komplex gegenüber bimolekularer Zersetzung stabilisieren^[37]. Ausgehend von Ammoniummolybdat können diese Komplexe in einer vierstufigen Syntheseroute, auch in größeren Maßstäben, dargestellt werden (**Abbildung 1.9**)^[52, 53].

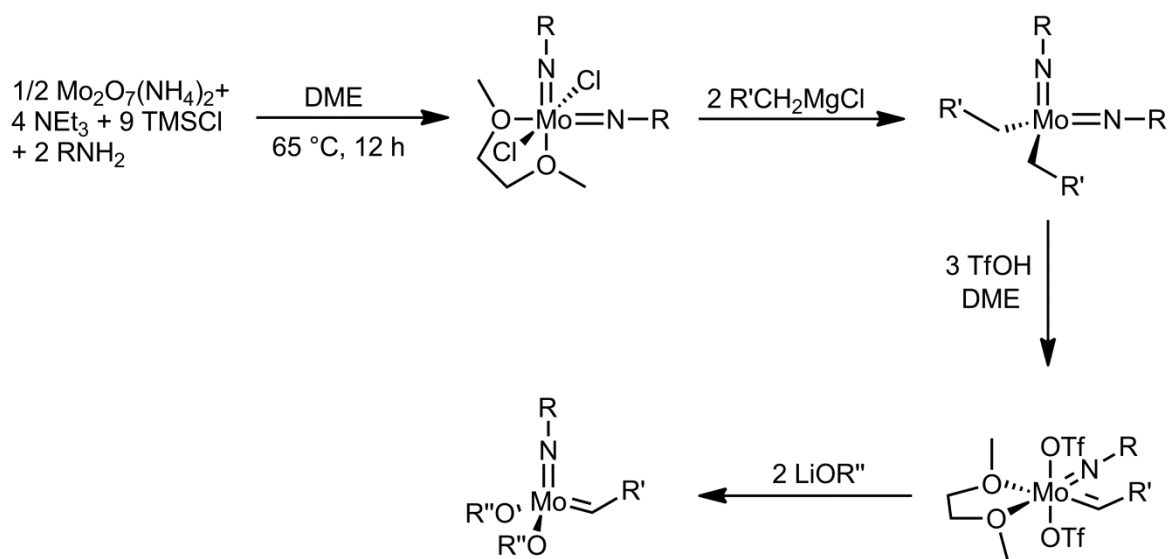


Abbildung 1.9: Syntheseroute zur Darstellung von Schrock-Katalysatoren der allgemeinen Formel $[Mo(NR)(CHR')(OR'')_2]$.

Das Bis(imido)dichlorid kann nahezu quantitativ hergestellt werden; der Imido-Ligand muss dabei zwar sterisch anspruchsvoll ($R = tBu, Ar$) sein, darf aber nicht zu groß sein ($R = 2,6-Mes_2C_6H_3$), da der Bis(imido) Komplex sonst nicht gebildet werden kann.^[54] Im nächsten Schritt wird der zweite sterisch anspruchsvolle Ligand mit dem Grignard Reagenz eingeführt. Anschließend wird durch die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure der Bis(triflat) Komplex $[Mo(NR)(CHR')(OTf)_2(DME)]$ erhalten. Dieser wird als universeller Präkursor für diverse Variationen von Schrock-Katalysatoren verwendet, da die Triflate sehr gute Abgangsgruppen sind und so durch die Reaktion mit Metallsalzen besonders gut ausgetauscht werden können. Während der Bis(triflat) Komplex durch den chelatisierenden DME-Liganden einen 18-Elektronen Komplex bildet, kann durch sterisch anspruchsvolle Alkoxide ($R'' =$

^tBu) ein vierfach koordinierter 14-Elektronen Komplex stabilisiert werden. Der Imido-Ligand steuert dabei das freie Elektronenpaar bei, so dass eine formale Dreifachbindung entsteht, die sich auch im Bindungswinkel von ungefähr 180° widerspiegelt.^[55] Komplexe mit kleineren Alkoxid-Liganden ($R'' = \text{CH}(\text{CF}_3)_2, \text{C}_6\text{F}_5$) konnten nur als Addukte mit einer geeigneten Base isoliert werden.^[56]

Neben den sterischen Effekten des Alkoxids haben auch die elektronischen Effekte maßgeblichen Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes. So erhöhen elektronenziehende fluorierte Alkoxide die Elektrophilie des Metalls und sowohl Wolfram-^[57] als auch Molybdän-Komplexe^[58] zeigen dadurch eine erhöhte Reaktivität. Spätere Untersuchungen von *Copéret et al.* weisen darauf hin, dass das Zusammenspiel von Imido- und Alkoxid-Liganden eine bedeutende Rolle spielt und ein gegensätzlicher elektronischer Charakter der beiden Liganden zur verbesserten Reaktivität der Komplexe beiträgt.^[59]

Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von Bis(alkoxid) Komplexen beinhaltet die direkte Umsetzung des Bis(imido) Komplexes mit dem jeweiligen Alkohol (**Abbildung 1.10**).^[60, 61] Allerdings muss mindestens ein Imido-Ligand einen ^tBu-Substituenten tragen und der eingesetzte Alkohol ausreichend acide sein um das *tert*-Butylamin zu protonieren. Das anschließend koordinierte Amin kann üblicherweise durch Lösen in Acetonitril und anschließendes Entfernen des Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt werden.

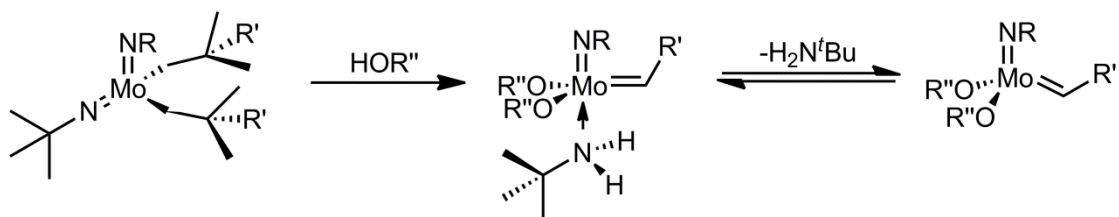


Abbildung 1.10: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Schrock-Katalysatoren. $R = {}^t\text{Bu}, \text{Ar}; R' = \text{Me}, \text{Ph}; R'' = \text{C}_6\text{F}_5, \text{CH}(\text{CF}_3)_2$.

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach chiralen Katalysatoren für die Synthese taktischer Polymere^[62, 63] und die asymmetrische Olefin Synthese^[55] wurden die Bis(pyrrolid) Komplexe entwickelt.^[64] Diese können durch Umsetzung des Bis(triflat)

Komplexes mit dem entsprechenden Lithiumsalz gewonnen werden (**Abbildung 1.11**). Durch die Reaktion mit chiralen Dialkoholen wie H₂[Biphen] (Biphen = 3,3'-di-*tert*-butyl-5,5',6,6'-tetramethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diol) können aus den Bis(pyrrolid) Komplexen chirale, enantiomerenreine Katalysatoren *in situ* erzeugt werden. Diese alternative Syntheseroute der Katalysatoren eröffnet neue Möglichkeiten zur Darstellung von Komplexen, deren Synthese über den Bis(triflat)-Präkursor bisher nicht möglich war.

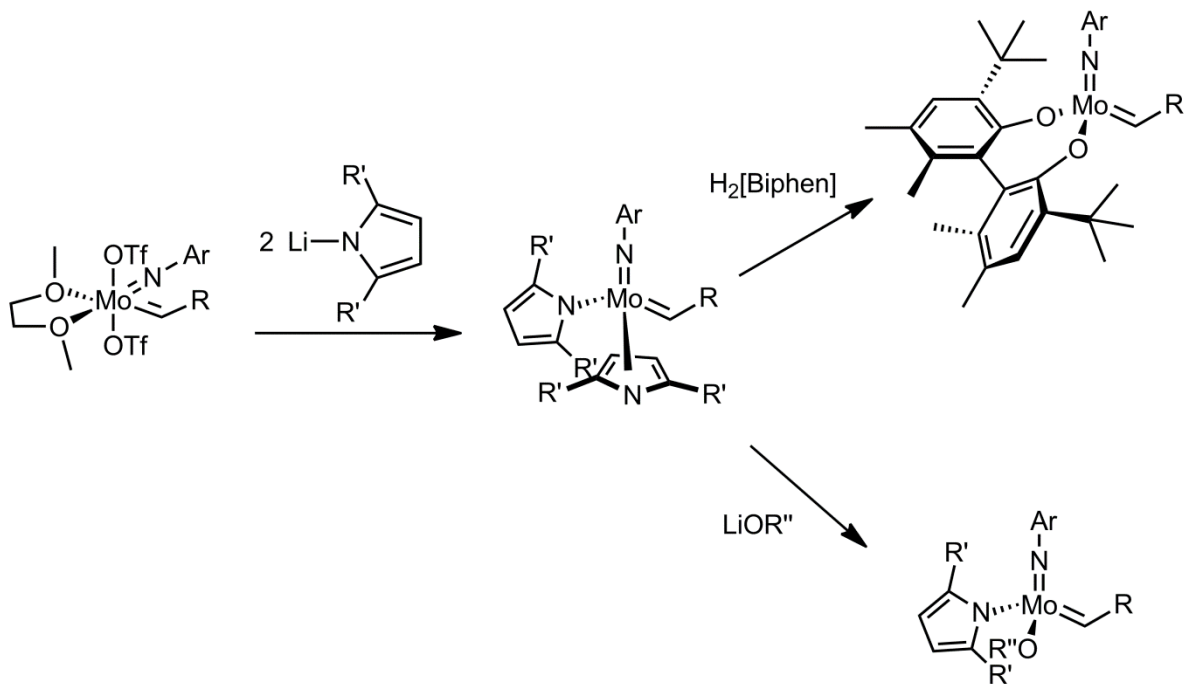


Abbildung 1.11: Syntheseroute zur Darstellung von Bis(pyrrolid) Komplexen, die zur Synthese von Schrock-Katalysatoren mit chiralen Alkoxiden und MAP-Katalysatoren verwendet werden können. Biphen = 3,3'-di-*tert*-butyl-5,5',6,6'-tetramethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diol

Das chirale Alkoxid schirmt dabei eine der zwei CNO Seiten ab, über die das Monomer experimentellen Ergebnissen^[65] und theoretischen Berechnungen^[66] zufolge koordiniert. Somit wird das Monomer immer über dieselbe enantiotope Seite eingebaut und es entsteht ein *it* Polymer. Diese Art der stereoregulären Kontrolle wird als enantiomorphe Seiten Kontrolle bezeichnet.^[67]

Wenig später wurde entdeckt, dass die Reaktion des Bis(pyrrolid) Präkursors mit nur einem Äquivalent Alkohol zu einer Spezies mit noch höherer Aktivität führte, den MAP (Monoalkoxid-Pyrrolid)-Katalysatoren.^[68] Alternativ kann der MAP-Komplex auch durch Salzmetathese des Bis(alkoxides) mit einem Äquivalent Lithiumpyrrolid gewonnen werden.^[69]

Die durch theoretische Berechnungen^[70, 71] untermauerte höhere Aktivität der MAP-Katalysatoren kann zumindest zum Teil auf das Zusammenspiel von Donor (Pyrrolid)- und Akzeptor (Alkoxid)-Liganden zurück geführt werden.^[72] Die Substrat Koordination *trans* zum Donor und auch der Zerfall des Metallazyklobutan-Intermediats wird erleichtert.

Die MAP-Komplexe stellten sich nicht nur als äußerst aktive, sondern auch als selektive Katalysatoren heraus. So konnten sie erfolgreich in enantioselektiven Reaktionen^[72-74], Z-selektiver Ring öffnender Kreuzmetathese^[75, 76], Z-selektiver Kopplung von terminalen Olefinen^[77], Ethenolyse^[78] und der Z-selektiven ROMP^[35, 76, 79, 80] eingesetzt werden.

Als Grund für die hohe Z-Selektivität wird dabei die sterische Induktion eines sterisch anspruchsvollen Alkoxids angegeben. Alle Reste müssen so in Richtung des vergleichsweise kleinen Imido-Ligandens zeigen und eine *cis*-Doppelbindung entsteht (**Abbildung 1.12**).^[76] Durch die Synthese von Komplexen mit sehr großen Imido-Liganden (Bsp. N-2,6-Mes₂C₆H₃)^[54, 81-83] und kleinen Alkoxiden wurde versucht, dasselbe Prinzip umgekehrt anzuwenden und so E-Selektivität zu erzeugen. Die erhaltenen Katalysatoren zeigten jedoch in verschiedensten Metathesereaktionen keine signifikante Selektivität^[83, 84].

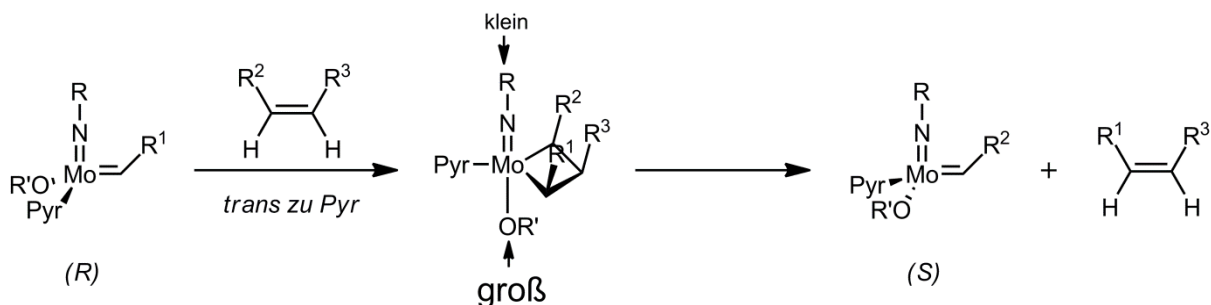


Abbildung 1.12: Gründe für die Stereo- und Z-Selektivität der MAP-Katalysatoren.

Der Grund für die Stereoselektivität der MAP-Katalysatoren ergibt sich aus dem stereogenen Metallzentrum, welches durch die vier unterschiedlichen Liganden entsteht. Es wurde gezeigt, dass die Substrat oder Monomerkoordination *trans* zum stärksten σ -Donor^[70, 85, 86], also dem Pyrrolid, erfolgt und dass sich während der ROMP Reaktion die Konfiguration des Metallzentrums mit jedem Insertionsschritt ändert.^[74] Dadurch wird das Monomer abwechselnd an die unterschiedlichen Seiten der CNO Fläche koordiniert und es entsteht ein *syndiotaktisches* Polymer^[35, 76, 79, 80, 87-89]. Diese stereogene Metall Kontrolle basiert im Gegensatz zur enantiomorphen Seiten Kontrolle nicht auf Sterik, sondern beruht auf rein elektronischen Faktoren.

Hoveyda et al. gelang kürzlich die kinetisch kontrollierte E-selektive Synthese von Alkenyl Chloriden durch eine von MAP-Komplexen katalysierte RCM.^[90]

Neben den MAP-Katalysatoren wurden Monoaryloxid Chlorid (MAC) Komplexe dargestellt, die ebenfalls Z-selektive Metathesereaktionen katalysieren.^[91] Diese Komplexe müssen durch ein zusätzlich koordiniertes Lösemittelmolekül stabilisiert werden, da das im Vergleich zum Pyrrolid kleinere Chlorid das Metallzentrum nicht ausreichend abschirmt.

1.2.3 NHC Komplexe von Molybdän-Alkylidenen

Kürzlich gelang es *Buchmeiser et al.* NHC Komplexe von *Schrocks* Molybdän-Imido Bis(triflaten) zu synthetisieren.^[1] Durch den NHC-Liganden entsteht ein neuartiger 16-Elektronen Komplex, der Aktivität in verschiedensten Metathesereaktionen zeigt und sich besonders durch seine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auszeichnet. Von diesen fünffach-koordinierten Komplexen muss jedoch ein Ligand dissoziieren um die aktive Spezies, den kationischen Komplex, zu bilden. Dies stimmt mit früheren Überlegungen überein, dass fünffach-koordinierte Basen-Addukte von Imido-Alkyliden Komplexen nicht mit Olefinen reagieren können, da der Donor-Ligand die Koordinationsstelle blockiert.^[55]

Aufgrund dieser Tatsache wurden schließlich kationische Varianten dieser Katalysatoren dargestellt. Diese zeigten zwar eine erhöhte Aktivität, waren dafür aber auch weniger tolerant gegenüber funktionellen Gruppen. Das kationische Metallzentrum kann dabei durch den NHC-Liganden stabilisiert werden. Eine weitere

Möglichkeit die Aktivität zu erhöhen ist es, einen Triflat-Liganden durch ein elektronenziehendes Alkoxid zu ersetzen.^[92, 93] Dadurch entstehen diverse Möglichkeiten zur Synthese zahlreicher neutraler und kationischer NHC Komplexe mit verschiedenen anionischen Liganden (**Abbildung 1.13**).

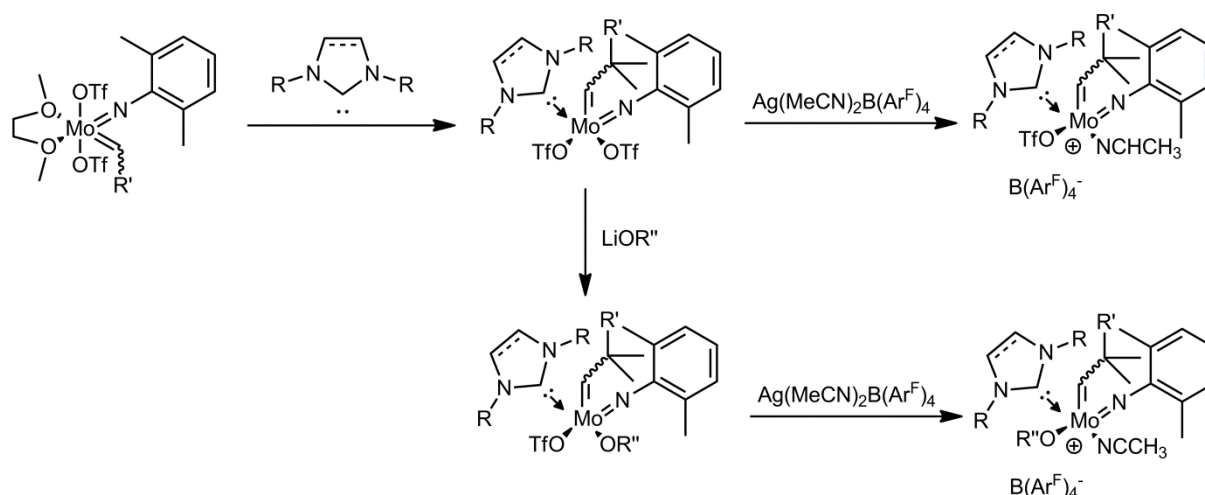


Abbildung 1.13: Syntheseroute zur Darstellung von neutralen und kationischen Molybdän-Imido-NHC Komplexen mit unterschiedlichen anionischen Liganden.

Durch die Variation der anionischen Liganden kann so ein chiraler Komplex erzeugt werden, der ebenso wie die MAP-Katalysatoren einen Donor (NHC)- und einen Akzeptor (Alkoxid)-Liganden aufweist.

Neben Molybdän-Komplexen konnten auch Wolfram-Oxo Komplexe mit NHC-Liganden sowohl in der neutralen als auch in der kationischen Variante dargestellt werden.^[94] Diese zeigen ebenfalls Aktivitäten in verschiedensten Metathesereaktionen und bemerkenswerte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

1.2.4 *Syn/anti* Isomere in Molybdän-Imido-Alkyliden Komplexen

Ein besonderes Merkmal der Imido-Alkyliden Komplexe ist das Vorliegen zweier Isomere. Im *syn*-Isomer zeigt das Alkyliden-Proton weg vom Imido-Liganden und im *anti*-Isomer zeigt es zum Imido-Liganden hin. Die beiden Isomere lassen sich durch

Rotation um die M=C-Bindung ineinander überführen und stehen im Gleichgewicht (**Abbildung 1.14**). Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal ist dabei die Kopplungskonstante $^1J_{CH}$, die beim *syn*-Isomer (~ 125 Hz) deutlich kleiner ausfällt als beim *anti*-Isomer (~ 140 Hz). Auch die chemische Verschiebung der H_α Protonen im NMR unterscheidet sich, wobei das *anti*-Isomer für gewöhnlich 1-2 ppm tieffeldverschoben zum *syn*-Isomer erscheint. Sowohl die Unterschiede in den Kopplungskonstanten als auch in den chemischen Verschiebungen lassen sich durch das Auftreten von α -agostischen Wechselwirkungen zwischen dem freien Metallorbital und der C-H σ -Bindung des Alkylidens erklären. Diese Wechselwirkung ist auch der Grund für die erhöhte Stabilität des *syn*-Isomers, welches für gewöhnlich eine geringere Reaktivität aufweist als das *anti*-Isomer.^[2, 55, 95] Die agostische Wechselwirkung im *syn*-Isomer kann auch in der Kristallstruktur der Komplexe durch eine, im Vergleich zum *anti*-Isomer, kürzere Metall-Carben-Bindungslänge beobachtet werden.^[55]

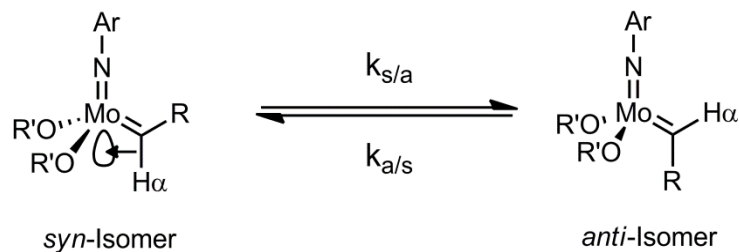


Abbildung 1.14: Gleichgewicht zwischen *syn*- und *anti*-Isomer eines Schrock-Katalysators. $k_{s/a}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Interkonversion von *syn* zu *anti*; $k_{a/s}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Interkonversion von *anti* zu *syn*.

Die fehlende agostische Wechselwirkung im *anti*-Isomer führt zu einer höheren Lewis Acidität des Metallzentrums, die dafür verantwortlich ist, dass gute Elektronenpaardonatoren wie THF, PMe_3 , Pyridin und Quinuclidin stärker an das *anti*-Isomer als an das *syn*-Isomer binden.^[65, 96] Damit verbunden ist auch eine bessere Assoziation des π -Donor Olefin Substrats.

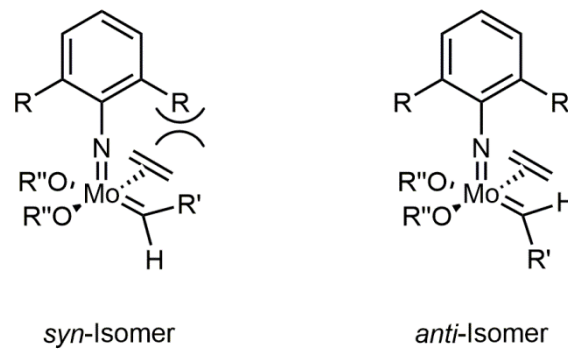


Abbildung 1.15: Sterische Wechselwirkung in *syn*- und *anti*-Isomer in einem quadratisch-pyramidalen Komplex, der durch die Koordination von Ethylen gebildet wird.

Als ein weiterer möglicher Grund für die höhere Reaktivität des *anti*-Isomers wird die sterische Wechselwirkung des Alkyliden-Substituenten und des Imido-Liganden angeführt (**Abbildung 1.15**).^[55]

Es wurde gezeigt, dass die beiden Isomere thermisch oder photochemisch teilweise ineinander überführt werden können. Durch die Bestrahlung einer Probe mit UV-Licht konnte das vorliegende Gleichgewicht gestört und der Anteil an *anti*-Isomer erhöht werden. Mittels ¹H-NMR Spektroskopie konnte die Wiedereinstellung des Gleichgewichts über die Abnahme des Alkylidensignals des *anti*-Isomers beobachtet werden. Die Interkonversion ist, wie für eine intramolekulare Reaktion üblich, 1. Ordnung.^[95] Die logarithmische Auftragung des Zerfalls des *anti*-Isomers über die Zeit liefert die Geschwindigkeitskonstante $k_{a/s}$ der Interkonversion vom *anti*- zum *syn*-Isomer. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten $K_{eq} = [syn]/[anti]$ und der Formel $K_{eq} = k_{a/s} / k_{s/a}$ kann dann auch die Geschwindigkeitskonstante der *syn/anti* Interkonversion $k_{s/a}$ berechnet werden. Die Untersuchungen verschiedener Bis(alkoxid) Komplexe zeigten, dass die Geschwindigkeit der Interkonversion maßgeblich von der Natur der Alkoxid-Liganden abhängt. So führte ein höherer Fluorid-Gehalt im Alkoxid und der somit erhöhte elektronenziehende Charakter des Liganden zu einer verlangsamten Interkonversion. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass die formale Dreifachbindung zum Stickstoff durch den elektronenziehenden Liganden gestärkt wird und so die Rotation energetisch aufwändiger wird.^[55] Vergleicht man die ermittelten Werte in Toluol und THF, zeigt sich, dass auch das Lösemittel einen erheblichen Einfluss auf die Interkonversion

hat. So ist die Interkonversionsgeschwindigkeit im koordinierenden THF deutlich geringer, und der Effekt ist umso stärker je elektronenziehender das Alkoxid ist. [2, 95]

Diese Ergebnisse stimmen überein mit früheren Beobachtungen; am Beispiel der Koordination von PMe_3 an einen *Schrock*-Katalysator wurde gezeigt, dass die *syn/anti*-Interkonversion ausschließlich in einem vierfach-koordinierten Komplex stattfindet. Der zusätzliche Ligand muss dissoziieren, bevor der Komplex zum *syn*- bzw. *anti*-Isomer interkonvertieren kann (**Abbildung 1.16**).^[65] Wird das Metallzentrum durch elektronenziehende Liganden elektrophiler gemacht, so erschwert dies zusätzlich die Dissoziation eines Liganden.^[97]

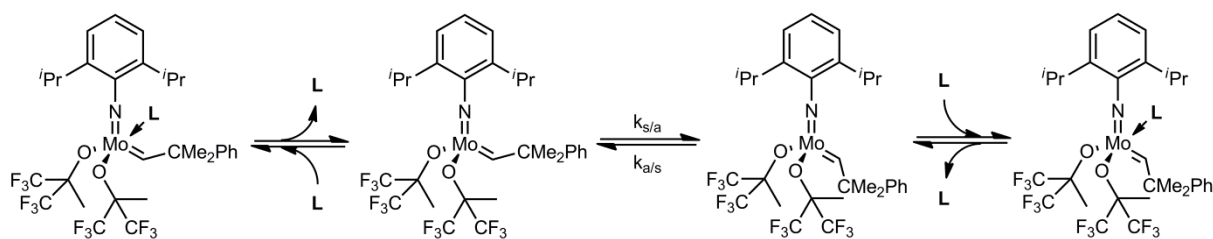


Abbildung 1.16: *Syn/anti*-Interkonversion eines Schrock-Katalysators und Bildung von Addukten mit einem Donor-Liganden (L).

Die erst später synthetisierten Komplexe mit sehr großen Imido-Liganden zeigten erstaunlich hohe Anteile an *anti*-Isomeren (**Abbildung 1.17**).^[54, 82] Dabei konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Größe des Imido-Liganden der *anti*-Anteil weiter stieg, was auf die Destabilisierung des *syn*-Isomers durch den sterisch anspruchsvollen Liganden zurückgeführt wurde. Messungen der Geschwindigkeitskonstanten für diese Komplexe deuten darauf hin, dass auch die Interkonversion vom *anti*- zum *syn*-Isomer durch die Sterik eingeschränkt ist.^[82]

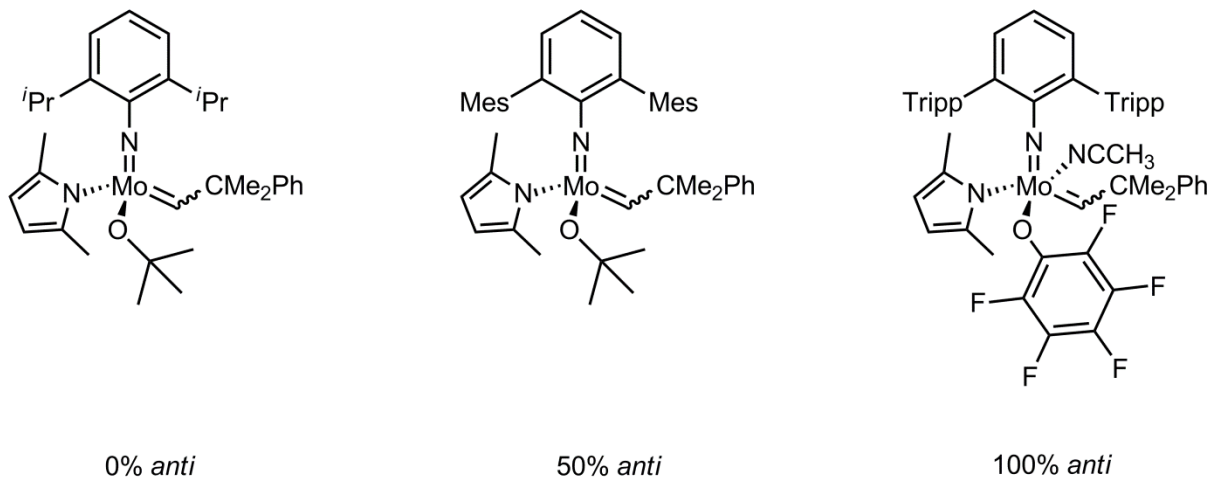


Abbildung 1.17: Vergleich von *Schrock*-Katalysatoren mit unterschiedlich großen Imido-Liganden und entsprechenden Anteilen an *anti*-Isomer. Tripp = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

1.2.5 Katalysator Immobilisierung

Die Anwendung definierter Metathesekatalysatoren ist keinesfalls auf die homogene Katalyse beschränkt. So konnte ein chiraler *Schrock*-Katalysator auf Polymer geträgert werden, ohne dabei an Aktivität oder Selektivität zu verlieren (**Abbildung 1.18**).^[98-101]

Die Immobilisierung ermöglicht die Katalyse von Reaktionen mit nahezu metallfreien Produkten und vereinfacht deren Aufreinigung. Später konnten Molybdän-Bis(alkoxid) Alkylidene^[102, 103] und Wolfram-Oxo Alkylidene^[104, 105] auf Silika geträgert werden. Auch ausgewählte Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC Komplexe konnten ohne nennenswerten Aktivitätsverlust auf Silika immobilisiert werden.^[92]

Die geträgerte Variante eines kationischen Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC Komplexes zeigte sich als besonders aktiv und stabil und konnte sogar mehrmals rezykliert werden.^[106]

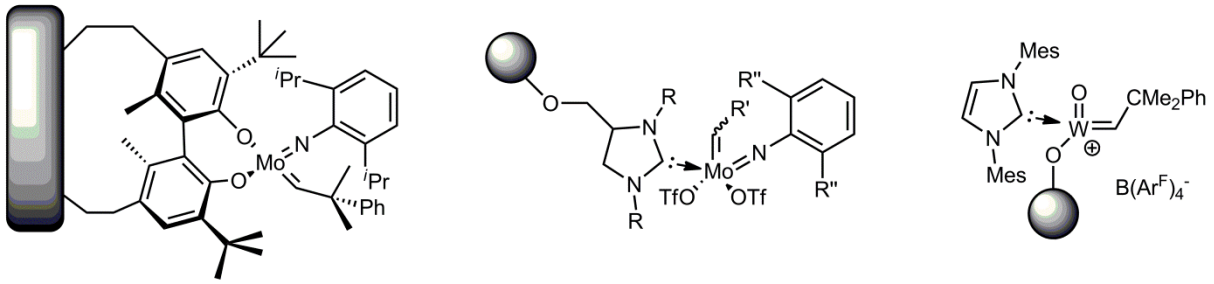


Abbildung 1.18: Polymer geträgerter, chiraler *Schrock*-Katalysator^[98-101] (links) und auf Silika geträgerte Molybdän-^[92] und Wolfram-^[106] NHC-Alkyliden Komplexe.

1.3 N-Heterozyklische Carbene (NHCs)

Die ersten stabilen Übergangsmetall-NHC Komplexe wurden 1968 unabhängig voneinander von *Öfele*^[107] und *Wanzlick*^[108] entdeckt. Wegen der hochreaktiven Natur der Carbene und ihrer Tendenz dazu Dimere zu bilden, dem sogenannten „*Wanzlick-Gleichgewicht*“,^[109] gelang die Isolierung eines freien NHCs jedoch erst 1991 durch *Arduengo*.^[110] Per Definition besitzen NHCs eine zyklische Struktur und mindestens ein Stickstoffatom in α -Position zum Carben Kohlenstoff. Prinzipiell sind so verschiedenste Kombinationen von Heteroatomen und Ringgrößen möglich. Am meisten Anwendung finden aber die gesättigten und ungesättigten 5-Ringe Imidazolin-2-yliden, Imidazol-2-yliden und 1,2,4-Triazolyliden.^[111]



Abbildung 1.19: Von *Arduengo* isolierte NHCs mit großen und kleinen Substituenten am Stickstoff.

Ursprünglich wurde die Stabilität des von *Arduengo* dargestellten NHCs hauptsächlich der Abschirmung durch die sterisch anspruchsvollen Adamantylsubstituenten zugesprochen (**Abbildung 1.19**). Nachdem aber auch NHCs mit wesentlich kleineren Substituenten isoliert wurden, musste dies hinterfragt werden.

1.3.1 Eigenschaften N-Heterozyklischer Carbene

Es stellte sich heraus, dass ein Großteil der Stabilisierung des Carbens im NHC dem mesomeren und dem induktiven Effekt der benachbarten Stickstoffatome zugrunde liegt (**Abbildung 1.20**).^[112] Die NHCs liegen als Singulett Carbene vor; die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome schieben sowohl Elektronendichte in das freie π -Orbital des Carbens und ziehen durch ihre hohe Elektronegativität Elektronendichte aus dem besetzten σ -Orbital, wodurch die Orbitalenergie gesenkt

wird und stabilisieren so zusätzlich das Carben. Diese Stabilisierung durch die Stickstoffatome wird als „Push-Pull-Effekt“ bezeichnet.^[113] Die zyklische Struktur der NHCs fördert zusätzlich die Bildung eines Singulett Carbens, da eine gewinkelte sp^2 -artige Anordnung erzwungen wird.^[114]

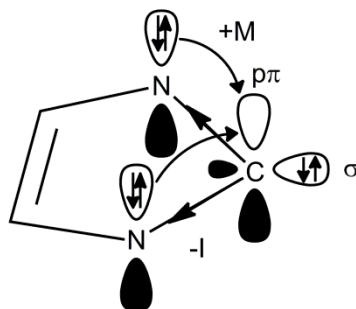


Abbildung 1.20: Orbitalschema zur Stabilisierung des Singulett Carbens durch den mesomeren und den induktiven Effekt der benachbarten Stickstoffatome.

Durch das freie Elektronenpaar im σ -Orbital besitzen NHCs einen stark ausgeprägten σ -Donor Charakter und eignen sich so hervorragend als Liganden^[115-117]. Sie sind in der Lage, sehr stabile M-C-Bindungen mit allen Übergangsmetallen^[118], aber auch mit Hauptgruppenelementen auszubilden. Der π -Akzeptor Charakter von NHCs wurde dagegen zuerst als vernachlässigbar betrachtet^[119], da die freien $p\pi$ -Orbitale bereits teilweise durch die Elektronendichte der freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome besetzt sind und auch stabile Komplexe mit Metallen wie Lithium^[120, 121] und Beryllium^[121, 122] bekannt sind, die keine besetzten Orbitale für eine Rückbindung besitzen. Später stellte sich jedoch heraus, dass dies nicht der Fall ist und die NHC-Metall-Bindung durchaus auch einen signifikanten π -Anteil besitzen kann.^[123, 124] Die NHC-Metall-Bindung ist sogar stärker als die der Phosphin-Liganden. Dies wurde durch den Austausch von Phosphin-Liganden mit NHC-Liganden bestätigt.^[115] Die stärkere Bindung an Metalle führt auch zu einer erhöhten thermischen und oxidativen Stabilität der NHC Komplexe im Vergleich zu den Phosphin Komplexen.^[125]

Eine Methode, den Elektronenreichtum von Liganden zu untersuchen, ist die Bestimmung des „*Tolman electronic parameter (TEP)*“.^[126] Sie wurde ursprünglich

zur Analyse von Phosphin-Liganden entwickelt, lässt sich aber auch auf NHC-Liganden übertragen. Dabei wird mittels IR Spektroskopie die Veränderung der Carbonyl Streckschwingung eines Metallkomplexes (z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NHC}$) gemessen, die durch die Koordination des NHCs entsteht.^[127]

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten NHCs zu modifizieren und sie für spezifische Anwendungen zu optimieren. So können die Substituenten an den Stickstoffatomen und am Rückgrat, die sowohl durch sterische als auch elektronische Faktoren Einfluss auf den NHC haben, unabhängig voneinander variiert werden. Auch die Ringgröße hat maßgebliche Auswirkungen auf die Eigenschaften des NHCs. Diese hat, neben den Substituenten, Einfluss auf die Basizität. So sind Sechsringe und Siebenringe basischer als die üblichen Fünfringe. Bei den Fünfringen sind wiederum die gesättigten basischer als die ungesättigten.^[128, 129]

Der wichtigste Einsatzbereich der NHCs ist die homogene Katalyse. So werden zahlreiche Kreuzkupplungen^[130-133] wie die Heck-Reaktion^[134] durch NHC Komplexe katalysiert und auch Olefinmetathesen können durch NHC Komplexe von Ruthenium^[135, 136] Molybdän^[1, 92, 93] und Wolfram^[94] katalysiert werden. NHCs können aber nicht nur als Ligand eingesetzt werden, sondern finden aufgrund ihres nukleophilen Charakters auch selbst Anwendung als Katalysator in der Organokatalyse.^[137]

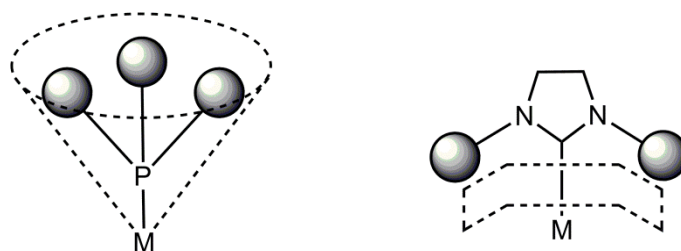


Abbildung 1.21: Vergleich des sterischen Anspruchs von Phosphin und NHC-Liganden.

Die sp^3 Hybridisierung der Phosphine führt zu einer kegelförmigen Ligandensphäre, bei der die Liganden weg vom Metall zeigen, wohingegen die geläufigen NHCs eine schirmförmige Anordnung besitzen, bei der die Liganden zum Metall zeigen. Die sterische Induktion der Substituenten an den Stickstoffatomen hat so einen viel größeren Einfluss auf das Metallzentrum (**Abbildung 1.21**).^[114, 132]

Um den sterischen Anspruch von NHC-Liganden zu ermitteln, wurde von *Cavallo et al.* das „Buried Volume“ eingeführt.^[124] Es wird die als Kugel dargestellte erste Koordinationssphäre des Metallzentrums betrachtet und der darin beanspruchte Raum des Liganden berechnet. Die Geometrie des Liganden wird dabei durch DTF Berechnungen oder Kristallstrukturdaten erhalten.^[127, 138] So kann der vom Liganden in Anspruch genommene Raum quantifiziert werden.

1.3.2 Chelatisierende NHC-Liganden

Neben den einfachen NHC-Liganden wurde eine Vielzahl chelatisierender NHC-Liganden entwickelt (**Abbildung 1.22**)^[139-141]. So gibt es sowohl Bis(carben)-Liganden^[134] als auch bidentate Liganden, die neben der Carbenbindung eine zusätzliche Bindung mit einem weiteren Donor, wie Pyridin^[142] oder Phosphin^[143] ausbilden können.

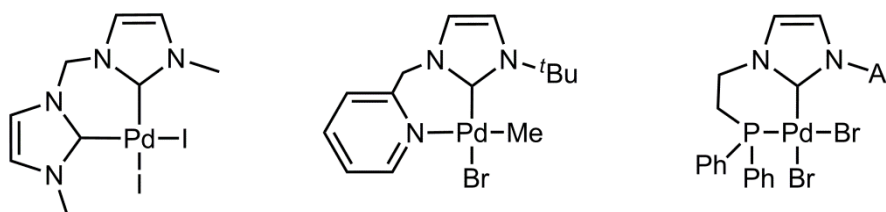


Abbildung 1.22: Beispiele für verschiedene bidentate, chelatisierende NHC-Liganden.

Die chelatisierenden Liganden verleihen den Metallkomplexen zusätzliche chemische und thermische Stabilität, und besonders im Bereich der Palladium katalysierten Heck-Reaktion konnten erstaunliche Aktivitäten beobachtet werden.^[125] Darüber hinaus ist eine mögliche Rotation der Liganden stark eingeschränkt.

Es wurden ebenfalls sogenannte „Pincer-Liganden“ dargestellt, die über drei Koordinationsstellen an das Metallzentrum binden. Diese zeichnen sich durch eine noch höhere Stabilität aus; so zeigt ein Palladiumkomplex, der einen Bis(carben) Pincer-Liganden enthält, in der Heck-Kupplung bis zu einer Temperatur von 184 °C an Luft Aktivität (**Abbildung 1.23**).^[144]

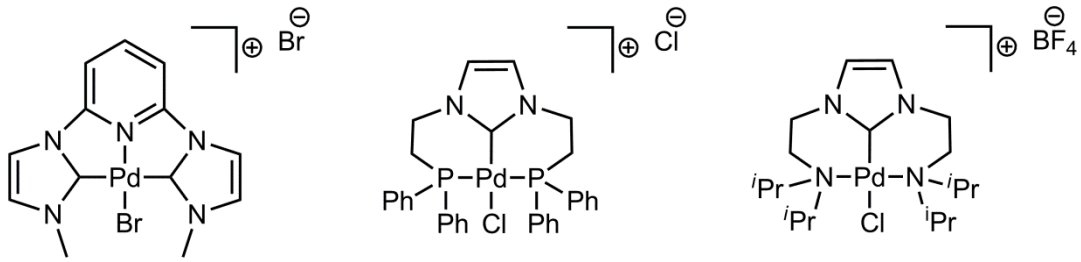


Abbildung 1.23: Verschiedene Palladium Komplexe mit NHC-basierten Pincer-Liganden.

Lee *et. al.* übertrugen die Kombination aus Phosphin- und NHC-Liganden, die sich als bidentate Variante bereits bewährt hatte, auf einen Pincer-Liganden, dessen Palladiumkomplex Aktivität in der Heck- und Suzuki-Reaktion zeigte.^[145] Auch ein Amino Analogon dieses Komplexes konnte synthetisiert werden.^[146]

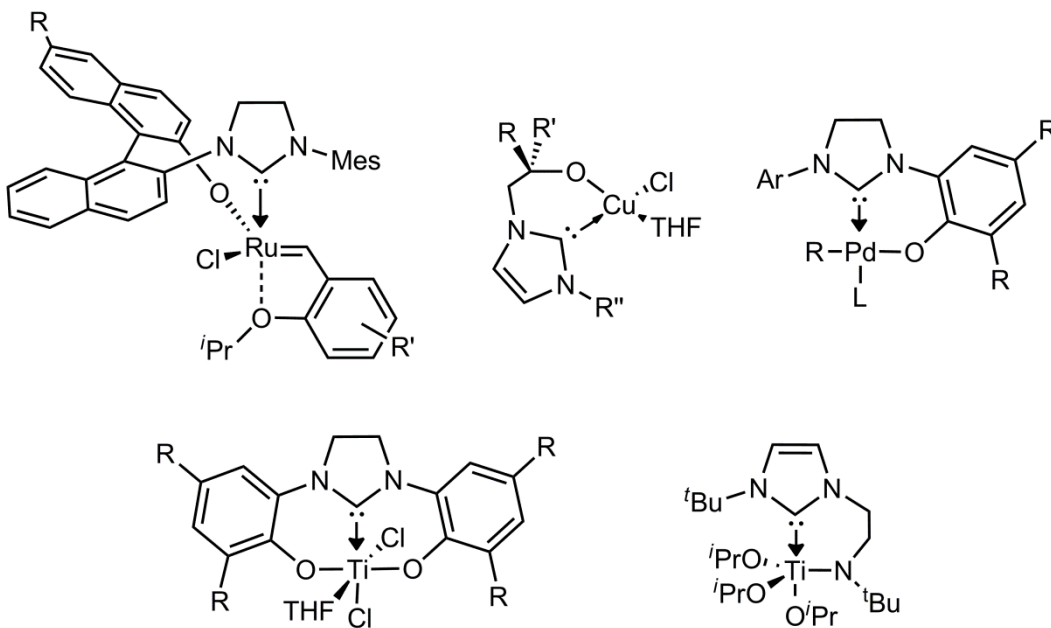


Abbildung 1.24: Beispiele von Komplexen mit anionischen chelatisierenden NHC-Liganden.

Neben diesen neutralen Liganden wurden zunehmend auch funktionalisierte NHC-Liganden mit anionischen Donor-Einheiten untersucht (**Abbildung 1.24**).^[147, 148] Die Kombination aus dem weicheren NHC und härteren Alkoxiden oder Aminen kann den Liganden noch stärker an harte Metallzentren binden.^[149] Die unterschiedliche Natur der beiden Donoren sollte außerdem Einfluss auf die Reaktivität des Metallzentrums haben.

Hoveyda et al. entwickelten mehrere Variationen von Rutheniumkomplexen mit chiralen Aryloxid verbrückten NHC-Liganden, die sich als effektive Katalysatoren in der enantioselektiven Olefinmetathese herausstellten.^[150, 151] Auch die Synthese von bidentaten, chiralen Alkoxid-NHC Kupferkomplexen konnte zur Katalyse von enantioselektiven Reaktionen genutzt werden.^[152] *Grubbs et al.* entwickelten eine Synthesemethode zur Darstellung von NHCs mit chelatisierenden Phenolateinheiten, mit denen bereits erfolgreich Palladium- aber auch Nickelkomplexe synthetisiert werden konnten.^[153, 154] Im Falle von elektropositiveren Metallen wie Titan soll der anionische Ligand die NHC-Bindung zusätzlich stabilisieren.^[155, 156] Neben den tridentaten Titankomplexen wurden auch entsprechende Zirkoniumkomplexe dargestellt.^[157] Die zentrale Lage des NHCs im Pincer-Liganden soll dabei zusätzlich gegen Deaktivierung schützen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Ligandensynthesen

2.1.1 O-chelatisierende Liganden

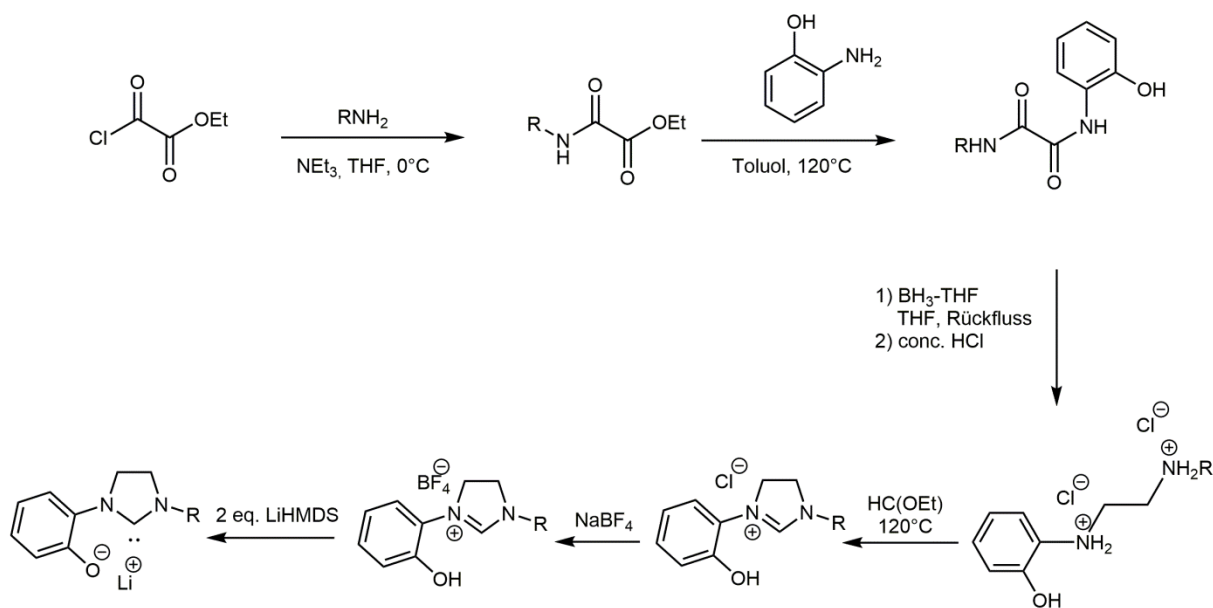


Abbildung 2.1: Syntheseroute zur Darstellung dianionischer O-chelatisierender NHC-Liganden.

Die Darstellung der O-chelatisierenden Liganden basiert auf einer von *Grubbs et al.* entwickelten Syntheseroute.^[153] Ethylchlorooxoacetat wird in Gegenwart von Triethylamin mit einem primären Amin umgesetzt, wobei zuerst das reaktivere Carbonsäurechlorid zu einem Carbonsäureamid reagiert. Anschließend wird durch die Umsetzung mit 2-Aminophenol die Phenolgruppe eingeführt und das entsprechende Oxalamid erhalten. Das Oxalamid wird mit Hilfe des $\text{BH}_3\text{-THF}$ Komplexes zum Diamin reduziert. Durch die Zugabe von konzentrierter Salzsäure entsteht das Dihydrochlorid, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden kann. Der Ringschluss erfolgt mit Triethylorthoformiat. Die so erhaltenen Chlorid Salze können durch einen Ionenaustausch in die entsprechenden Tetrafluorborat Salze überführt werden. Auf diese Weise wurden neben den literaturbekannten Verbindungen **L1Cl** und **L2Cl**^[153] auch die bisher nicht bekannten Imidazoliumsalze **L3Cl**, **L3BF₄** und **L4Cl** synthetisiert (**Abbildung 2.2**).

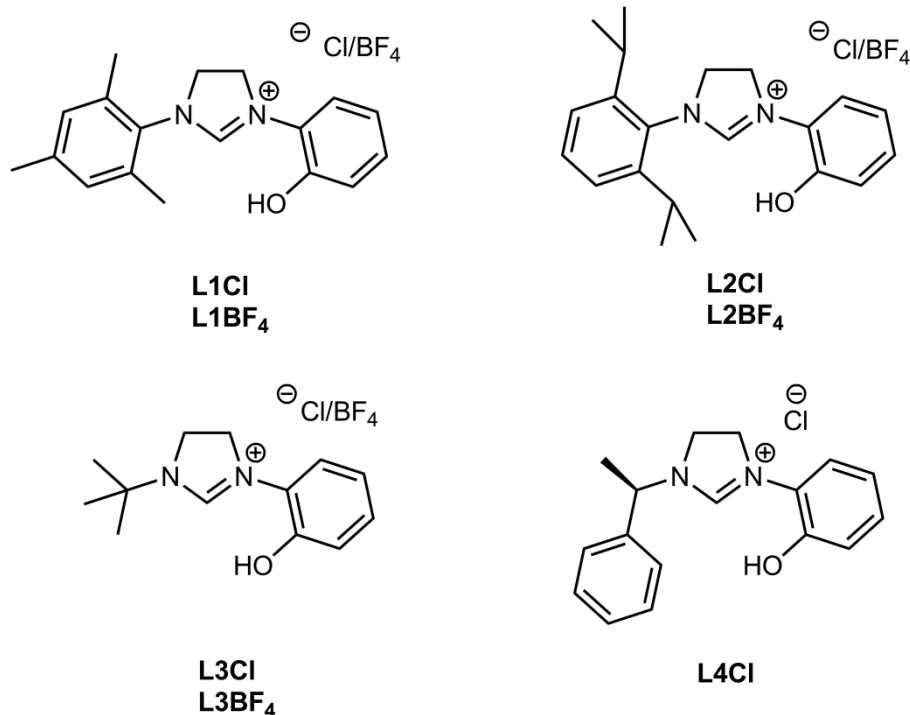


Abbildung 2.2: Übersicht über die synthetisierten O-chelatisierenden Imidazoliumsalze.

Zunächst wurde die Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **L2Cl** wie in der Literatur beschrieben^[153] mit KHMDS in THF durchgeführt. Dabei wurde eine gelbe Suspension erhalten, die ein Gemisch einer Vielzahl an Produkten enthielt. Ein Wechsel des Lösemittels zu Toluol lieferte eine gelbe Lösung, die aber erneut ein Produktgemisch enthielt. Bei dem Versuch der Deprotonierung mit LiH in Benzol verblieb, trotz der Verwendung zweier Äquivalente Base, im ¹H-NMR Spektrum ein Signal bei $\delta = 11.05$ (**Abbildung 2.3**), was in etwa der Verschiebung des Phenols entspricht. Erst die Verwendung von LiHMDS in Benzol führte zum Erhalt des freien NHC Alkoholats als farblosem Feststoff. Benzol wurde hierbei als Lösemittel gewählt, weil die anschließende Umsetzung mit dem Molybdän-Komplex in Benzol stattfinden sollte, da sich dies bei der Synthese von Molybdän-Imido-NHC Komplexen bewährt hat.^[1]

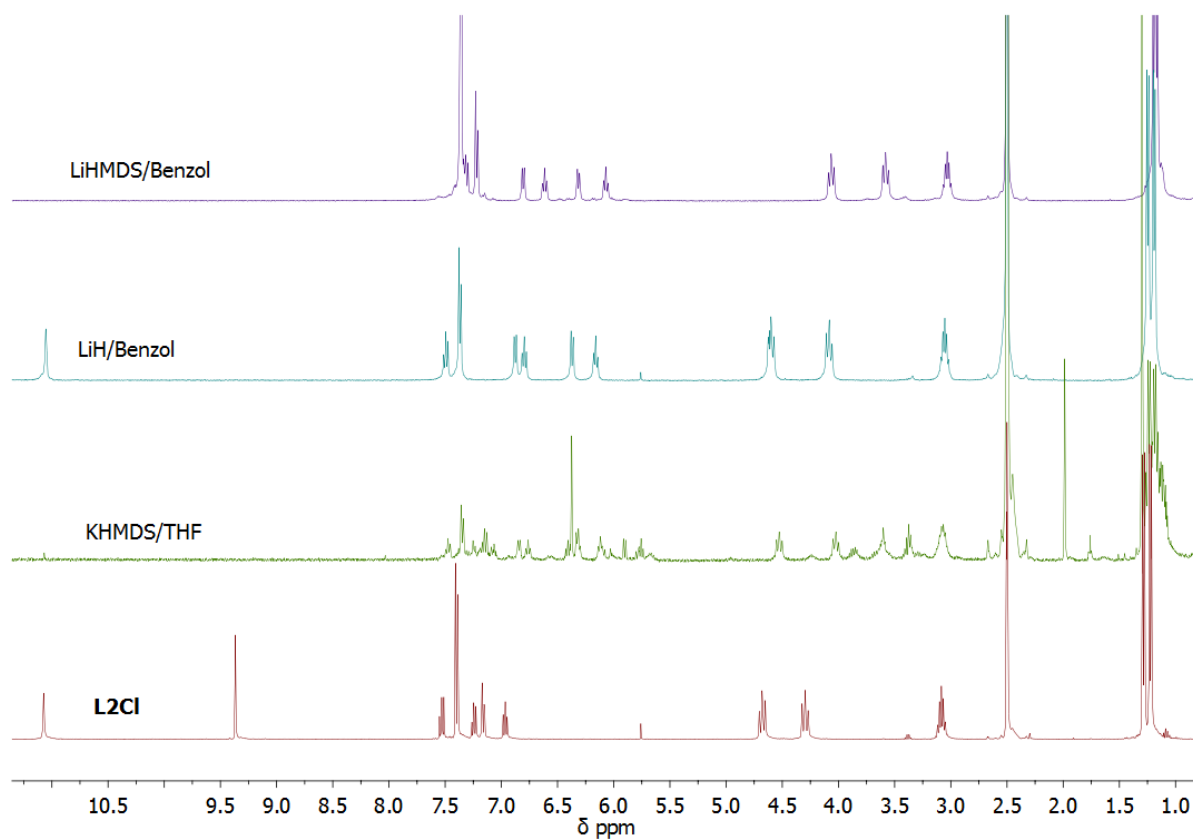


Abbildung 2.3: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) der verschiedenen Experimente zur zweifachen Deprotonierung von **L2Cl**.

Sowohl die Chloride als auch die Tetrafluorboratsalze lassen sich auf diese Weise zweifach deprotonieren. Der Vorteil der BF_4 -Salze liegt allein darin, dass das entstehende LiBF_4 abfiltriert werden kann, während LiCl in Benzol nicht ausfällt und in der Reaktionsmischung verbleibt.

2.1.2 N-chelatisierende Liganden

Neben den O-chelatisierenden NHCs sollten zusätzlich N-chelatisierende NHC-Liganden dargestellt werden. Diese können grundsätzlich so modifiziert werden, dass eine chirale Gruppe direkt am Stickstoff sitzt und sich in unmittelbarer Nähe zum Metallzentrum befindet. Die Synthese der Liganden sollte ausgehend von 1,2-Dibrombenzol durch zwei verschiedene Kupplungsreaktionen, gefolgt von der Alkylierung des Imidazols, erfolgen. Die Variante, zuerst das Imidazol durch eine Kupfer katalysierte Reaktion an 1,2-Dibrombenzol zu koppeln, wurde verworfen, da die Ausbeuten sehr gering waren und eine Reaktionszeit von mehreren Tagen benötigt wurde. Stattdessen wurde eine Palladium-katalysierte Kupplung von 1,2-Dibrombenzol und dem chiralen (*R*)-1-Phenylethan-1-amin gewählt.^[158] Darauf folgte eine Kupfer-katalysierte Kupplung mit Imidazol.^[159] Anschließend wurde mit Methyljodid bzw. 2-Iodpropanol alkyliert. Die entstehenden Iodidsalze wurden erneut durch einen Ionenaustausch mit NaBF₄ in das jeweilige BF₄-Salz überführt (**Abbildung 2.4**).

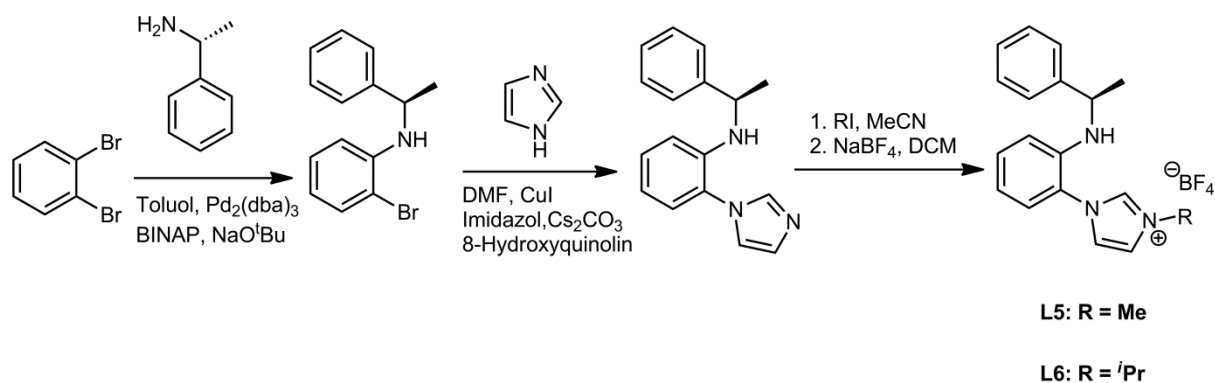


Abbildung 2.4: Syntheseroute zur Darstellung N-chelatisierender NHC-Liganden.

Es wurde versucht die erhaltenen Imidazoliumsalze zunächst wie die O-chelatisierenden Liganden mit LiHMDS in Benzol zu deprotonieren. Das ¹H-NMR Spektrum zeigte jedoch eine teilweise Zersetzung, so dass weitere Basen wie LiH, KO^tBu, NaH und KH in Ether und Benzol getestet wurden. Das beste Ergebnis konnte mit *n*-BuLi in Ether erzielt werden (**Abbildung 2.5**).

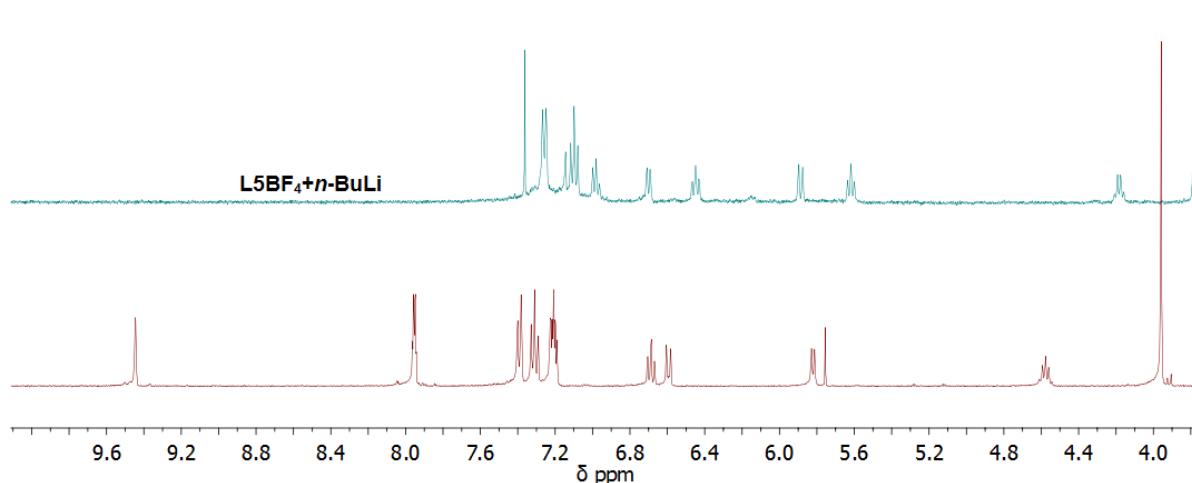


Abbildung 2.5: ¹H-NMR (DMSO-d₆) der Deprotonierung von **L5BF₄** mit 2 eq. *n*-BuLi.

Das ¹H-NMR Spektrum zeigt die Deprotonierung des aciden Protons des Imidazoliumsalzes durch das fehlende Signal bei $\delta = 9.45$. Die Deprotonierung des Amins zeigt sich durch ein weiteres fehlendes Protonen Signal bei der Integration des NMR Spektrums und durch das Kopplungsmuster der benachbarten CH-Gruppe, die vor der Deprotonierung ein Quintett ($\delta = 4.58$) zeigte und nun ein Quartett ($\delta = 4.18$) bildet. Somit ist davon auszugehen, dass die Zielverbindung, der dianionische Ligand, durch die Umsetzung mit *n*-BuLi erhalten werden konnte.

2.2 Komplexsynthesen

Zur Synthese der Katalysatoren wurden zunächst die bereits beschriebenen Bis(triflat)-Präkursoren der Formel $[\text{Mo}(\text{NR})\text{CHCMe}_2\text{Ph}(\text{OTf})_2(\text{DME})]$ verwendet. Das Imidazoliumsalz wurde in Benzol mit LiHMDS *in situ* zweifach deprotoniert und bei Raumtemperatur in eine Lösung des Bis(triflats) in Benzol getropft. Auf diese Weise konnten die Komplexe $[\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{N-mesityl-N'-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})]$ (**K1**) und $[\text{Mo}(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N'-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})]$ (**K2**) dargestellt werden (**Abbildung 2.6**).

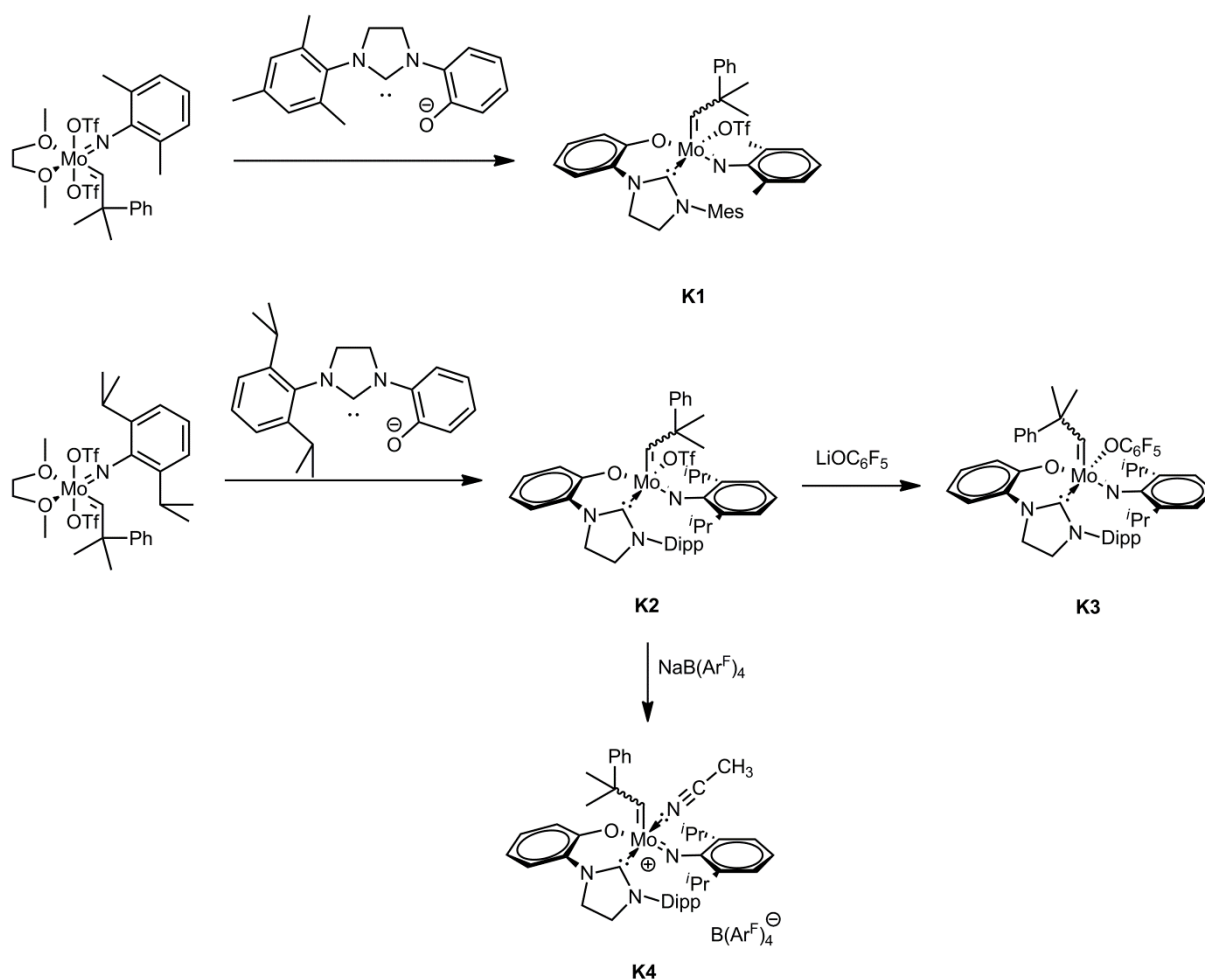


Abbildung 2.6: Synthese der Komplexe **K1-K4**.

Durch die Umsetzung von **K2** mit LiOC_6F_5 konnte der Komplex $[\text{Mo}(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N'-2-O-1-C}_6\text{H}_4\text{-imidazolin-2-yliden})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OC}_6\text{F}_5)]$ (**K3**) dargestellt werden. Ebenfalls ausgehend von **K2** konnte der kationische Komplex

[Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(CH₃CN)(CHCMe₂Ph)⁺(B(Ar^F)₄⁻)] (**K4**) synthetisiert werden. Hierbei ist die Anwesenheit von koordinierendem Acetonitril entscheidend, da der Komplex sonst nicht stabilisiert werden kann und sich zersetzt.

Die Umsetzung von **K1** mit NaB(Ar^F)₄ zeigte zwar im ¹H-NMR Spektrum die Zielverbindung [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(N-mesityl-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(MeCN)(CHCMe₂Ph)⁺(B(Ar^F)₄⁻)] (**K5**), diese wurde aber als viskoses braunes Öl erhalten. Auch nach mehrfachen Versuchen konnte die Verbindung nicht kristallisiert werden, sondern zersetzte sich schließlich.

Der Komplex **K1** kristallisiert im monoklinischen System mit der Raumgruppe P2₁/n mit $a = 1559.20(10)$ pm, $b = 1406.37(9)$ pm, $c = 1785.42(12)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.684(4)^\circ$ und $Z = 4$. Die Liganden nehmen eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale (SP) Anordnung ein ($\tau = 0.31$)^[160]. Das Alkyliden ist in der apikalen Position. NHC und Triflat stehen *trans* zueinander, der Winkel (O(2)-Mo(1)-C(1) 159.37(12)°) weicht jedoch deutlich von den optimalen 180° ab und spricht für einen wenig ausgeprägten *trans*-Effekt. Der *trans*-Effekt konnte besonders anschaulich in Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Bis(triflat) Komplexen beobachtet werden. Hier zeigten die Triflate, die *trans* zum NHC koordiniert sind eine größere Bindungslänge als jene, die sich nicht *trans* zum NHC befanden.^[1, 92, 161] Auch der Vergleich mit dem Präkursor [Mo(NAr)(CH-R)(OTf)₂DME], in dem Bindungslängen von 208 – 211 pm (Mo-OTf)^[162] zu beobachten sind, zeigt eine deutlich längere Bindung (Mo(1)-O(2) 216.7(2)) in **K1**, die auf den *trans*-Effekt des NHCs zurückzuführen ist.

Auch der Winkel am Stickstoff des Imido-Liganden (C(19)-N(3)-Mo(1) 156.2(3)°) weicht deutlich von den 180° ab, die für eine vollausgeprägte π -Donorbindung des freien Elektronen Paares zu erwarten wären. Dadurch kann der Komplex formal auch als 14-Elektronen Komplex angesehen werden. Interessanterweise liegen in der untersuchten Probe sowohl *syn*- als auch *anti*-Isomere des Komplexes vor (C(27A) und C(27)). Die Bindungslänge des Alkylidens (Mo(1)-C(27A) 189.2(15) pm, Mo(1)-C(27) 192.9(7) pm) spiegelt dabei deutlich die α -agostische Wechselwirkung zwischen dem leeren Metallorbital und der C-H-Bindung im *syn*-Isomer wieder, die zu einer Verkürzung der Mo=C-Bindung im Vergleich zum *anti*-Isomer führt.

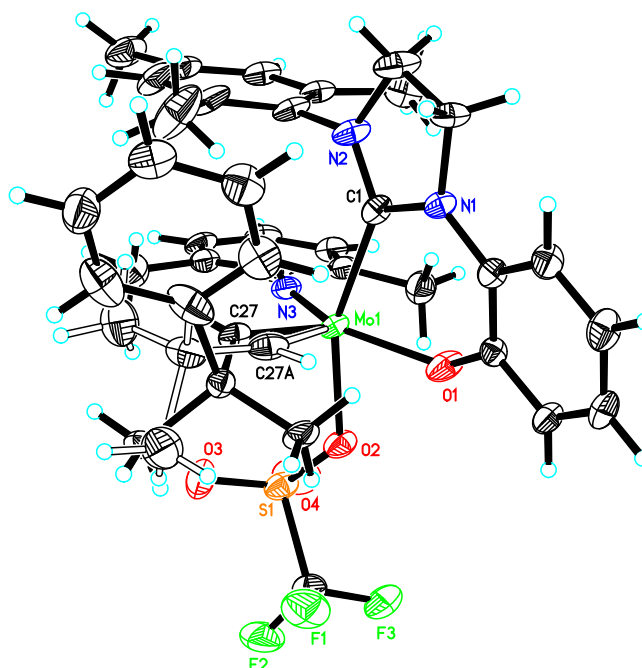


Abbildung 2.7: Einkristallröntgenstruktur von **K1**. Relevante Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo(1)-N(3) 173.5(3), Mo(1)-C(27A) 189.2(15), Mo(1)-C(27) 192.9(7), Mo(1)-O(1) 197.2(3), Mo(1)-O(2) 216.7(2), Mo(1)-C(1) 217.9(4); N(3)-Mo(1)-C(27A) 117.7(5), N(3)-Mo(1)-C(27) 96.0(2), C(27A)-Mo(1)-C(27) 21.9(4), N(3)-Mo(1)-O(1) 140.52(14), C(27A)-Mo(1)-O(1) 101.7(5), C(27)-Mo(1)-O(1) 123.3(2), N(3)-Mo(1)-O(2) 91.07(11), C(27A)-Mo(1)-O(2) 102.3(4), C(27)-Mo(1)-O(2) 101.8(2), O(1)-Mo(1)-O(2) 77.66(10), N(3)-Mo(1)-C(1) 99.71(13), C(27A)-Mo(1)-C(1) 88.3(4), C(27)-Mo(1)-C(1) 94.6(2) O(1)-Mo(1)-C(1) 82.90(12), O(2)-Mo(1)-C(1) 159.37(12).

Der Komplex **K2** kristallisiert im triklinen System $P\bar{1}$, $a = 1068.07(9)$ pm, $b = 1141.46(8)$ pm, $c = 1975.61(16)$ pm, $\alpha = 83.812(5)^\circ$, $\beta = 82.361(5)^\circ$, $\gamma = 70.026(4)^\circ$, $Z = 2$. Die Liganden bilden eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung ($\tau = 0.42$) wobei das Alkyliden die apikale Position besetzt. Das NHC befindet sich erneut *trans* zum Triflat-Liganden ($O(2)$ -Mo(1)-C(1) $161.94(7)^\circ$). Auch hier kommt der *trans*-Effekt durch die Abweichung vom 180° Winkel nicht vollständig zum Tragen. Der Imido-Ligand besitzt eine auffällige Krümmung ($C(22)$ -N(3)-Mo(1) $153.97(17)^\circ$), die wahrscheinlich durch die sterisch anspruchsvollen *i*Pr-Gruppen in 2,6-Position verursacht wird. Dies bedeutet, dass der π -Donor Charakter des freien Elektronen Paares am Stickstoff nicht sehr ausgeprägt sein kann und demzufolge ein formaler 14-

Elektronen Komplex vorliegt. Die untersuchte Probe zeigt ausschließlich das *anti*-Isomer.

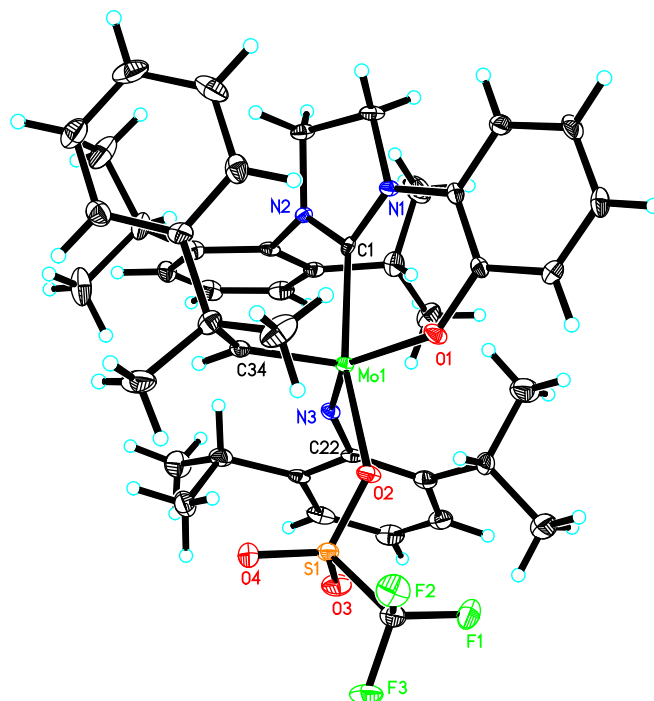


Abbildung 2.8: Einkristallröntgenstruktur von **K2**. Relevante Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo(1)-N(3) 174.02(18), Mo(1)-C(34) 191.8(2), Mo(1)-O(1) 193.57(16), Mo(1)-O(2) 218.75(15), Mo(1)-C(1) 218.8(2); N(3)-Mo(1)-C(34) 104.29(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 136.46(8), C(34)-Mo(1)-O(1) 118.92(9), N(3)-Mo(1)-O(2) 94.10(7), C(34)-Mo(1)-O(2) 95.56(8), O(1)-Mo(1)-O(2) 77.52(6), N(3)-Mo(1)-C(1) 100.82(8), C(34)-Mo(1)-C(1) 90.59(9), O(1)-Mo(1)-C(1) 84.64(8), O(2)-Mo(1)-C(1) 161.94(7).

Der Komplex **K3** kristallisiert im monoklinen System mit der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 10.9049(5)$ pm, $b = 18.7185(9)$ pm, $c = 24.1942(12)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.926(3)^\circ$, $Z = 4$. Die Liganden bilden eine nur leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Anordnung ($\tau = 0.07$) mit dem Alkyliden in der apikalen Position. Das NHC befindet sich *trans* zum Pentafluorphenoxid, der Winkel (O(2)-Mo(1)-C(1) $152.7(3)^\circ$) lässt jedoch auf einen wenig ausgeprägten *trans*-Effekt schließen. Der Imido-Ligand ist wiederum angewinkelt (C(28)-N(3)-Mo(1) $158.3(6)^\circ$) und es liegt das *syn*-Isomer vor.

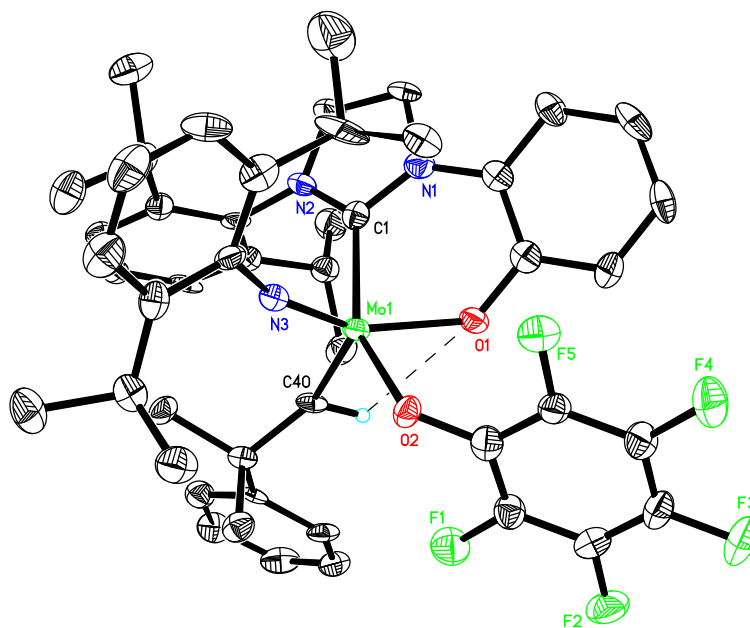


Abbildung 2.9: Einkristallröntgenstruktur von **K3**. Relevante Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo(1)-N(3) 174.3(6), Mo(1)-C(40) 189.8(7), Mo(1)-O(1) 200.1(5), Mo(1)-O(2) 210.4(6), Mo(1)-C(1) 224.5(8); N(3)-Mo(1)-C(40) 107.1(3), N(3)-Mo(1)-O(1) 148.5(3), C(40)-Mo(1)-O(1) 104.4(3), N(3)-Mo(1)-O(2) 90.9(3), C(40)-Mo(1)-O(2) 102.3(3), O(1)-Mo(1)-O(2) 82.7(2), N(3)-Mo(1)-C(1) 94.8(3), C(40)-Mo(1)-C(1) 101.4(3), O(1)-Mo(1)-C(1) 78.6(3), O(2)-Mo(1)-C(1) 152.7(3), C(5)-O(1)-Mo(1) 126.6(5).

Der Komplex **K4** kristallisiert im triklinen System der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1223.57(10)$ pm, $b = 1647.99(16)$ pm, $c = 2039.46(19)$ pm, $\alpha = 110.963(3)^\circ$, $\beta = 90.040(3)^\circ$, $\gamma = 91.438(4)^\circ$, $Z = 2$. Die Liganden nehmen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnung an ($\tau = 0.32$), wobei ein Molekül Acetonitril die freie Koordinationsstelle *trans* zum NHC (N(4)-Mo(1)-C(1) $160.32(12)^\circ$) besetzt. Die untersuchte Probe zeigt nur das *syn*-Isomer und der Imido-Ligand ist erneut gewinkelt (C(22)-N(3)-Mo(1) = $161.2(3)^\circ$).

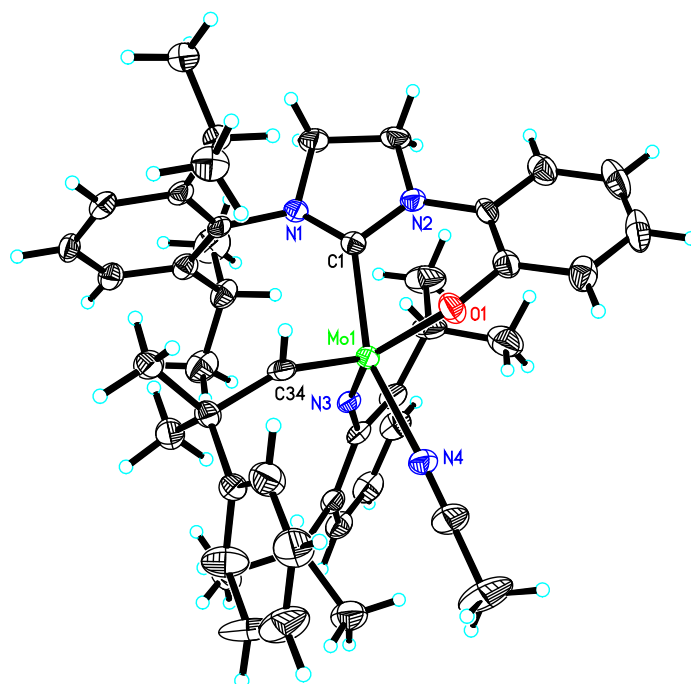


Abbildung 2.10: Einkristallröntgenstruktur von **K4**. Relevante Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mo(1)-N(3) 174.3(3), Mo(1)-C(34) 188.5(4), Mo(1)-O(1) 196.4(2), Mo(1)-N(4) 219.9(3), Mo(1)-C(1) 221.0(4); N(3)-Mo(1)-C(34) 107.91(15), N(3)-Mo(1)-O(1) 141.15(13), C(34)-Mo(1)-O(1) 110.27, N(3)-Mo(1)-N(4) 88.94(13), C(34)-Mo(1)-N(4) 92.93(14), O(1)-Mo(1)-N(4) 82.28(11), N(3)-Mo(1)-C(1) 97.70(13), C(34)-Mo(1)-C(1) 102.50(14), O(1)-Mo(1)-C(1) 80.96(12), N(4)-Mo(1)-C(1) 160.32(12).

Der Vergleich einiger wichtiger Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Komplexe **K1-K4** (**Tabelle 1**) erlaubt eine erste Einschätzung zur Reaktivität der jeweiligen Komplexe. Der Winkel am Imido-Stickstoff (Mo=N-C) ist am größten im kationischen Komplex **K4**, was wahrscheinlich durch die positive Ladung am Metallzentrum verursacht wird, die eine formale Dreifachbindung des Stickstoffs begünstigt. Auch das elektronenziehende Pentafluorphenoxid in **K3** erhöht die Elektrophilie des Metallzentrums und führt zu einem ausgeprägteren Dreifachbindungscharakter mit größerem Bindungswinkel (Mo=N-C). Vergleicht man die beiden Triflatkomplexe **K1** und **K2**, so erkennt man einen kleineren Winkel im Komplex **K2**, der im Vergleich zu den Methyl-Gruppen von **K1** die sterisch anspruchsvolleren *i*Pr-Gruppen am Imido-Liganden trägt. Die Mo-NHC-Bindungen

fallen in den Triflatkomplexen etwas kürzer aus als in **K3** und **K4**, sind aber alle im Bereich, der auch bei nicht chelatisierenden NHC Komplexen beobachtet wurde.^[161]

Tabelle 1: Vergleich der wichtigsten Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der synthetisierten Komplexe. L = OTf, OC₆F₅, MeCN; O* = Sauerstoff der Phenolateinheit des NHCs.

Komplex	τ	Mo-NHC	Mo=C	Mo-L	Mo-O*	NHC-Mo-L	Mo=N-C
K1	0.31	217.9	189.2 (<i>syn</i>) 192.9 (<i>anti</i>)	216.7	197.2	159.37	156.2
K2	0.42	218.8	191.8 (<i>anti</i>)	218.75	193.57	161.94	153.97
K3	0.07	224.5	189.8 (<i>syn</i>)	210.4	200.1	152.7	158.3
K4	0.32	221.0	188.5 (<i>syn</i>)	219.9	196.4	160.32	161.2

Die Mo-Alkyliden-Bindungen sind, wie bereits erwähnt, in den Kristallstrukturen die das *anti*-Isomere zeigen länger als in denen des *syn*-Isomers. Die Mo-L (L = OTf, OC₆F₅, MeCN)-Bindung ist besonders interessant, da sie die Bindung zur „Abgangsgruppe“ darstellt. Wie zuvor diskutiert, wird davon ausgegangen, dass von den fünffach koordinierten 16-Elektronen Komplexen ein Ligand dissoziieren muss um die aktive Spezies zu bilden.^[1, 55, 93] Demnach müsste die längere Mo-L-Bindung in **K4** zu einem besonders aktiven Komplex führen und die kürzere Mo-L-Bindung in **K3** zu einem weniger aktiven Katalysator, da die Dissoziation durch die stärkere Bindung erschwert ist.

Die Stärke dieser Bindung hängt zum einen von der Art des Liganden, aber auch von der Ausprägung des *trans*-Effektes des NHC-Liganden ab. So ergibt sich ein direkter Zusammenhang zum NHC-Mo-L Winkel; je näher der Winkel an 180° liegt desto größer die Bindungslänge Mo-L. Der *trans*-Effekt des NHCs auf den Pentafluorphenoxid-Liganden in Komplex **K3** ist am wenigsten ausgeprägt, da der Winkel am weitesten von den optimalen 180° abweicht. Lediglich **K4** fällt etwas heraus, was aber auf den dativen Charakter der Bindung des neutralen Liganden zurückzuführen ist, durch den eine schwächere Bindung als bei den anionischen

Liganden ausgebildet wird. Betrachtet man ausschließlich die Komplexe mit den ionischen Liganden OTf und OC₆F₅, so ergibt sich sogar ein linearer Zusammenhang zwischen dem Winkel NHC-Mo-L und der Bindungslänge Mo-L (**Abbildung 2.11**). Allerdings muss dabei bedacht werden, dass die Genauigkeit bei lediglich drei Datenpunkten nicht sehr hoch ist.

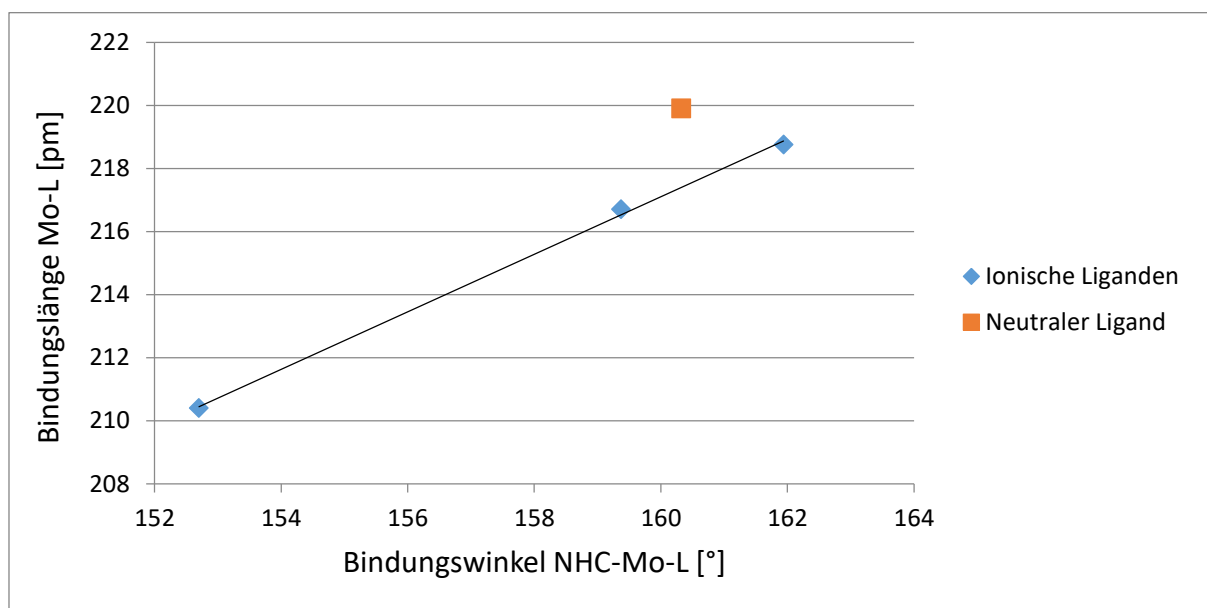


Abbildung 2.11: Veranschaulichung der Korrelation des Winkels NHC-Mo-L und der Bindungslänge Mo-L.

Die Bindungen des koordinierenden Sauerstoffs der Phenolateinheit sind deutlich kürzer als die der bereits als Abgangsgruppe identifizierten Liganden und werden zusätzlich durch den Chelat-Effekt stabilisiert, so dass ausgeschlossen werden kann, dass diese Bindung während einer Reaktion aufgebrochen wird.

Da die Komplexe fünf verschiedene Liganden enthalten, liegt bei allen Komplexen ein chirales Metallzentrum vor. Die Kristallstrukturen zeigen jedoch, dass die Komplexe nicht enantiomerenrein vorliegen, sondern sowohl die (*R*) als auch die (*S*) Form entstehen.

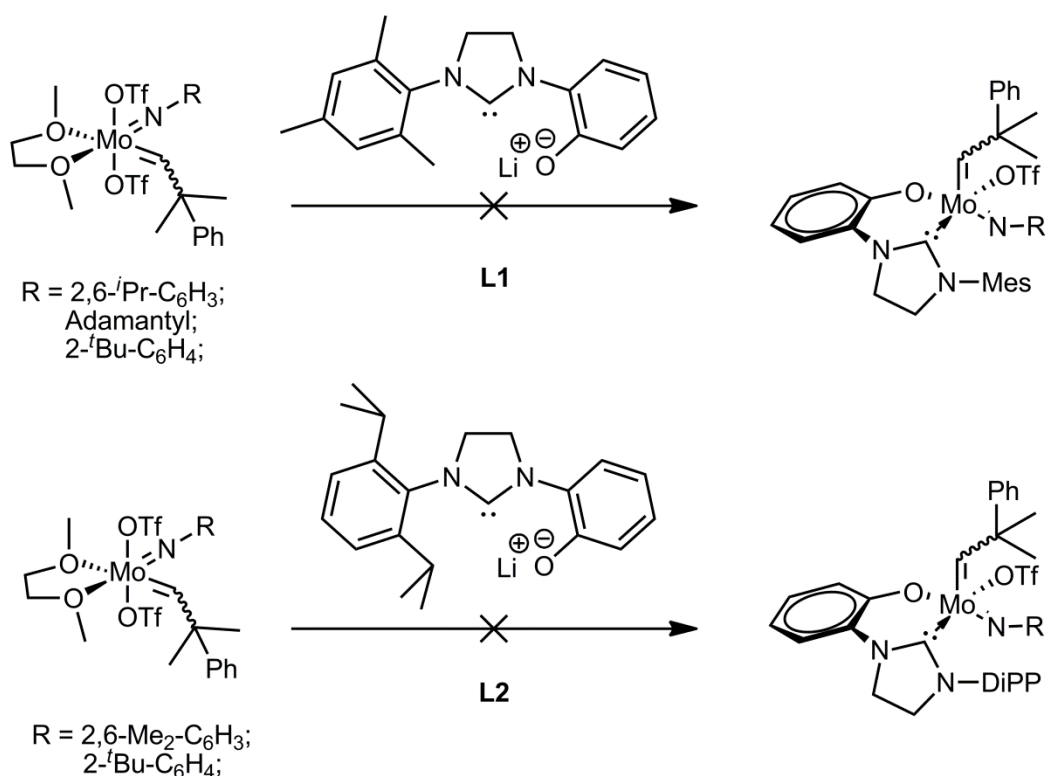


Abbildung 2.12: Umsetzung der freien NHC Alkoholate von **L1** und **L2** mit verschiedenen Bis(triflat) Komplexen.

Neben den dargestellten Komplexen wurden noch zahlreiche weitere Umsetzungen von **L1** und **L2** mit verschiedenen Bis(triflaten) in unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt (**Abbildung 2.12**). Dabei konnte jedoch keine der Zielverbindungen erhalten werden, die aufgenommenen ¹H-NMR Spektren deuten aufgrund der Vielzahl an Alkyldensignalen auf eine Zersetzung hin. Der Umweg über eine Transmetallierung mit den entsprechenden Silber- und Zink-NHC Komplexen führte ebenfalls nicht zur Bildung der Zielkomplexe.

Auch die Umsetzung mit dem chiralen Liganden **L4** führte zu einer Zersetzung des Komplexes (**Abbildung 2.13**).

Die Umsetzung mit **L3** führte ebenfalls nicht zum Zielkomplex, zeigte aber im Gegensatz zu den anderen Experimenten keine Alkyldensignale mehr im ¹H-NMR Spektrum. Es ist davon auszugehen, dass die *t*Bu-Gruppe durch ihren elektronenschiebenden Charakter die Basizität des Carbens soweit erhöht, dass das Alkylden deprotoniert wird und ein Alkyldin entsteht.

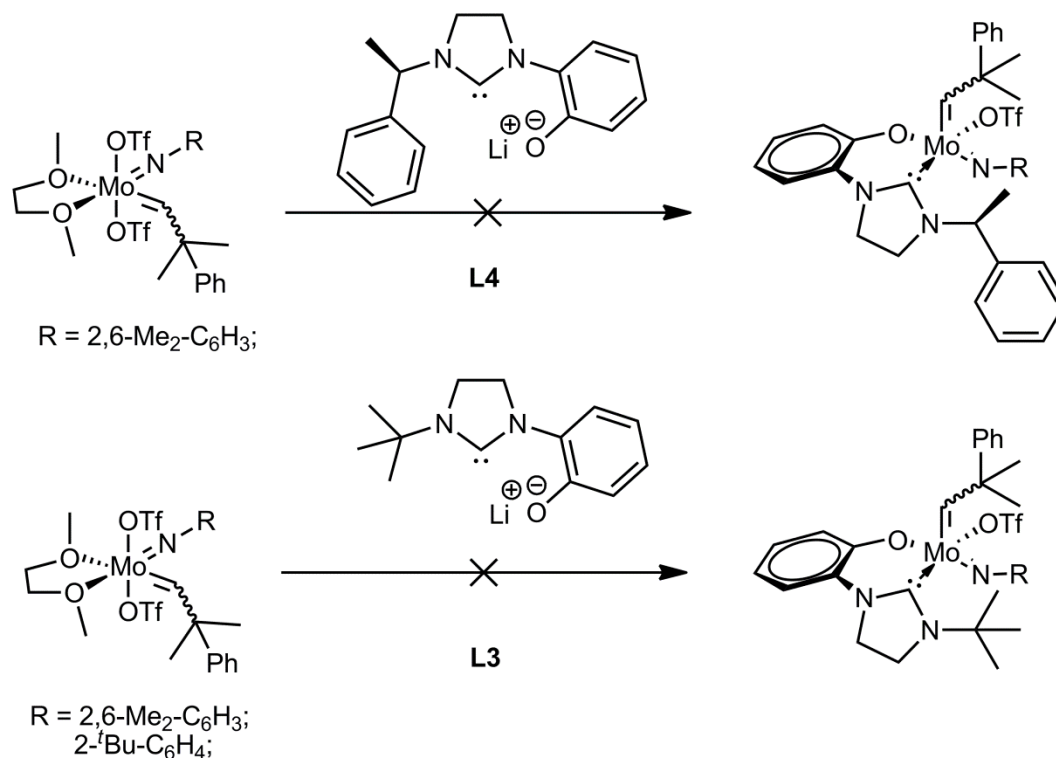


Abbildung 2.13: Umsetzung der freien NHC Alkoholate von **L3** und **L4** mit verschiedenen Bis(triflat) Komplexen.

Ähnliches konnte bei der Umsetzung von **L5** mit einem Bis(triflat) beobachtet werden (**Abbildung 2.14**), die Abwesenheit jeglicher Alkylidensignale lässt auch hier auf eine Deprotonierung des selbigen schließen. Allerdings ist hier das Amid eine zu starke Base, die das Alkylidin entstehen lässt. Da die Bis(alkoxide) ein deutlich weniger acids Alkyliden-Proton besitzen^[163] wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{N-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)]$ als weiterer Präkursor synthetisiert. Doch auch bei diesem Komplex wurde durch die Umsetzung mit dem zweifach deprotonierten **L5** das Alkyliden deprotoniert.

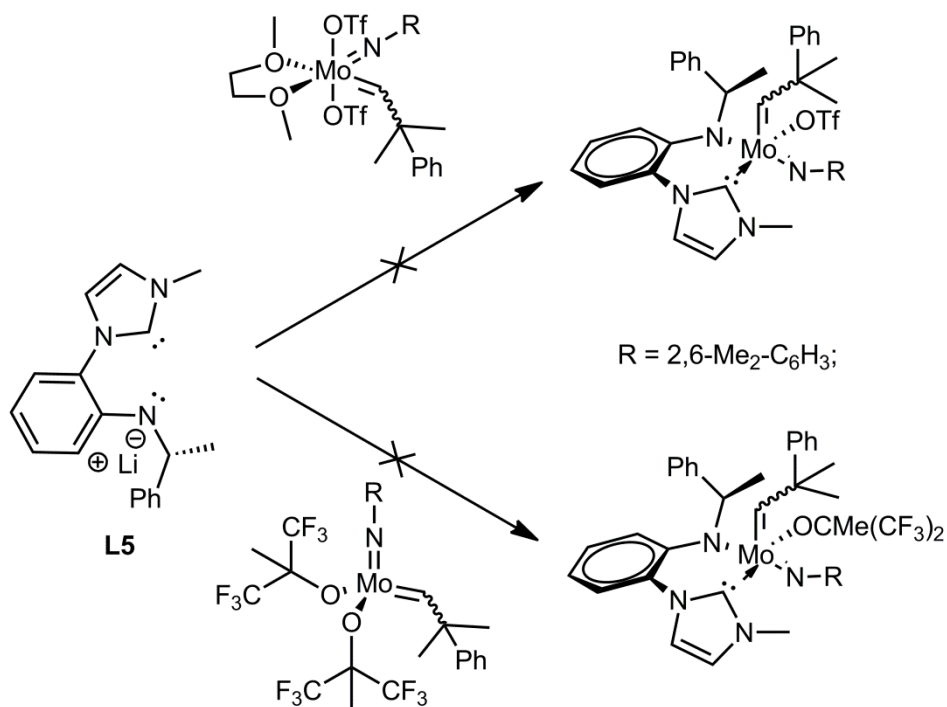


Abbildung 2.14: Umsetzung des zweifach deprotonierten **L5** mit Bis(triflat) und Bis(alkoxid) Komplexen.

Ein anderer Ansatz war die Verwendung eines Bis(pyrrolid) Präkursors, da diese dafür bekannt sind Alkohole quantitativ zu deprotonieren und hierdurch schon Verbindungen synthetisiert werden konnten, die durch die Bis(triflate) nicht zugänglich waren.^[64] Die Umsetzung eines Bis(pyrrolids) mit **L2Cl** führte aber nur zur einfachen Deprotonierung und zur Abspaltung lediglich eines Pyrrols. Die erhaltene Verbindung wurde anschließend mit einem Äquivalent KH umgesetzt um eine weitere Deprotonierung durchzuführen; hierbei fand jedoch keine Reaktion statt (**Abbildung 2.15**).

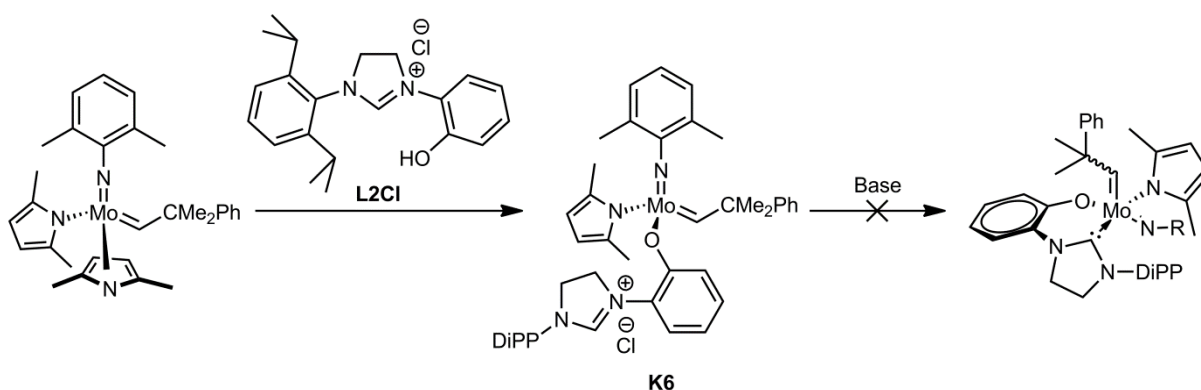


Abbildung 2.15: Umsetzung von **L2Cl** mit einem Bis(pyrrolid) und Versuch der anschließenden Deprotonierung.

Die dargestellte Struktur des durch die Umsetzung mit dem Bis(pyrrolid) erhaltenen Komplexes **K6** ist dabei zwar die wahrscheinlichste, es kann aber aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten (**Abbildung 2.16**) nicht völlig ausgeschlossen werden, dass statt des Alkohols der NHC deprotoniert wurde. Dies ist aber aufgrund der höheren Acidität des Alkohols und der bisher bekannten Reaktivität der Bis(pyrrolide) nicht zu erwarten.

Auch die Position des Chlorids kann durch das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nicht identifiziert werden. Das Chlorid kann sowohl als Gegenion zum Imidazoliumsalz vorliegen als auch an das Molybdän koordinieren, um einen anionischen Komplex zu bilden; dies wurde bereits bei Wolfram-Imido-Alkyliden Komplexen beobachtet.^[164]

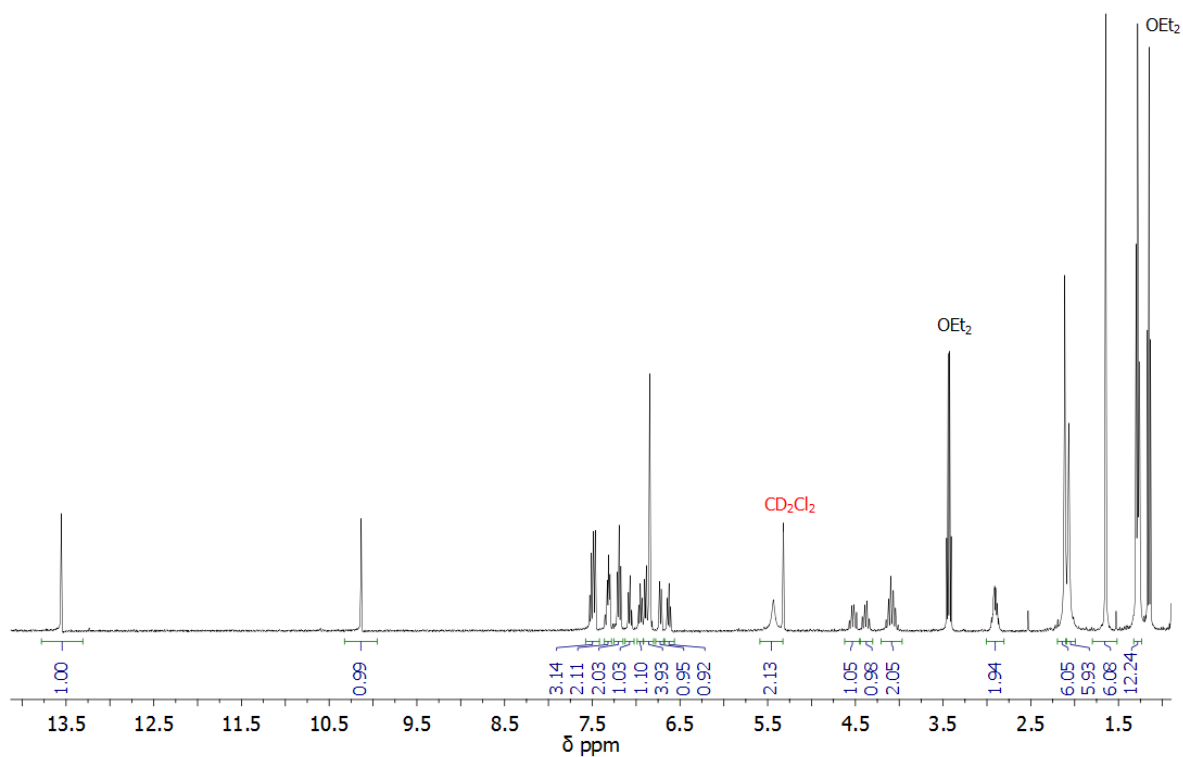


Abbildung 2.16: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CD_2Cl_2) von **K6**.

2.3 *Syn/Anti* Isomerie in Molybdän-Alkyliden Komplexen mit *O*-chelatisierenden NHC-Liganden

Wie bereits diskutiert, werden *syn*- und *anti*-Isomere durch eine Rotation um die Mo=C-Bindung ineinander überführt und stehen dabei im Gleichgewicht. Das heißt, die entsprechenden Alkylidensignale im $^1\text{H-NMR}$ sollten entweder in jeder Probe dasselbe Verhältnis aufweisen oder aber das Verhältnis der Signale sollte sich bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes ändern. Überraschenderweise war dies jedoch für die in Chloroform und Dichlormethan gemessenen Proben der synthetisierten Komplexe nicht der Fall. Unterschiedliche Proben desselben Komplexes zeigten verschiedene Anteile an *syn*- und *anti*-Isomeren, die sich auch nach längerer Zeit (> 16 h) nicht änderten. Besonders auffällig ist das Beispiel von Komplex **K2** (**Abbildung 2.17**).

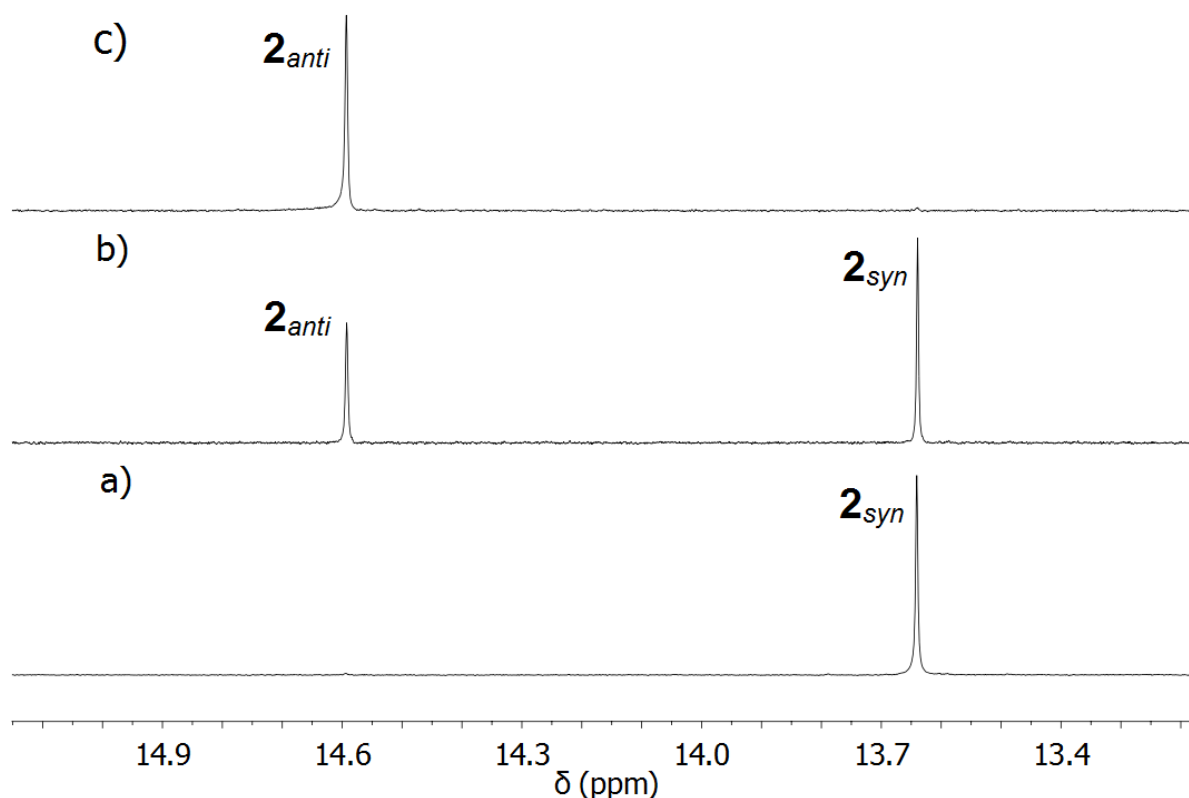


Abbildung 2.17: Alkyliden-Bereich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren (CD_2Cl_2) von **K2**: a) $>99\%$ *syn*-Isomer nach Fällung aus der Reaktionslösung (Benzol) b) 42% *anti*-Isomer ($^1J_{\text{CH}} = 142$ Hz) nach Umkristallisation aus DCM/*n*-Pentan c) $>99\%$ *anti*-Isomer nach sehr langsamer Umkristallisation aus DCM/*n*-Pentan.

Zunächst wurde dieser hauptsächlich durch das Einengen der Reaktionslösung gewonnen, da das Produkt dadurch in reiner Form ausfällt. Hierdurch wurde jedoch ausschließlich das *syn*-Isomer ($^1J_{\text{CH}} = 119 \text{ Hz}$) erhalten (**Abbildung 2.17 (a)**). Durch das Umkristallisieren des Komplexes aus DCM/*n*-Pentan konnte dagegen eine Mischung mit erheblichem Anteil an *anti*-Isomer gewonnen werden (**Abbildung 2.17 (b)**). Eine sehr langsame Kristallisation über Monate aus denselben Lösemitteln führte gar zu einer Probe mit nahezu ausschließlich *anti*-Isomer (**Abbildung 2.17 (c)**). Dass während der Reaktion zunächst das *syn*-Isomer gebildet wird, ist vermutlich dadurch begründet, dass der eingesetzte Präkursor nahezu ausschließlich in der *syn*-Form vorliegt^[53]. Ebenfalls möglich ist, dass das *syn*-Isomer das kinetisch favorisierte Produkt ist und deswegen zuerst gebildet wird.

Wurden die Komplexe jedoch in koordinierenden Lösemitteln wie DMSO oder Acetonitril gelöst, konnte nach einigen Stunden eine Veränderung der Integrale der entsprechenden Alkyldensignale im $^1\text{H-NMR}$ für *syn*- und *anti*-Isomere beobachtet werden.

Eine Erklärung, warum in koordinierenden Lösemitteln eine *syn/anti*-Interkonversion beobachtet werden kann, in DCM oder Chloroform aber nicht, könnte das $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum liefern. Sowohl in Chloroform als auch in DCM sind beim Vorliegen beider Isomere zwei unterschiedliche Signale für die koordinierenden Triflate zu erkennen. Das Verhältnis der beiden Signale entspricht dabei genau wie das der Alkyldensignale dem Anteil an *syn*- bzw. *anti*-Isomer (**Abbildung 2.18 unten**). Das Triflatsignal für das *anti*-Isomer ist dabei stets hochfeldverschoben zum Signal für das *syn*-Isomer. Die Verschiebung in Richtung des freien Triflats ist ein weiterer Hinweis für die höhere Aktivität des *anti*-Isomers, in dem das schwächer gebundene Triflat leichter dissoziieren kann.

Wird dieselbe Probe dagegen in DMSO oder Acetonitril gelöst, ist nur ein einziges Signal im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum zu beobachten. Die Tatsache, dass trotz zweier vorliegender Isomere nur ein Signal für den Triflat-Liganden zu erkennen ist und die chemische Verschiebung des Signals, die fast identisch mit der Verschiebung eines freien Triflats ist, lassen darauf schließen, dass die Komplexe eine kationische Spezies gebildet haben. Auch beim Lösen von **K4** in Acetonitril verschwindet das Signal für das koordinierte Acetonitrilmolekül, was für einen raschen Austausch des Liganden spricht.

Die vierfach koordinierte kationische Spezies ist, wie bereits bei der Synthese von Komplex **K4** beobachtet werden konnte, instabil und muss durch Koordination stabilisiert werden.

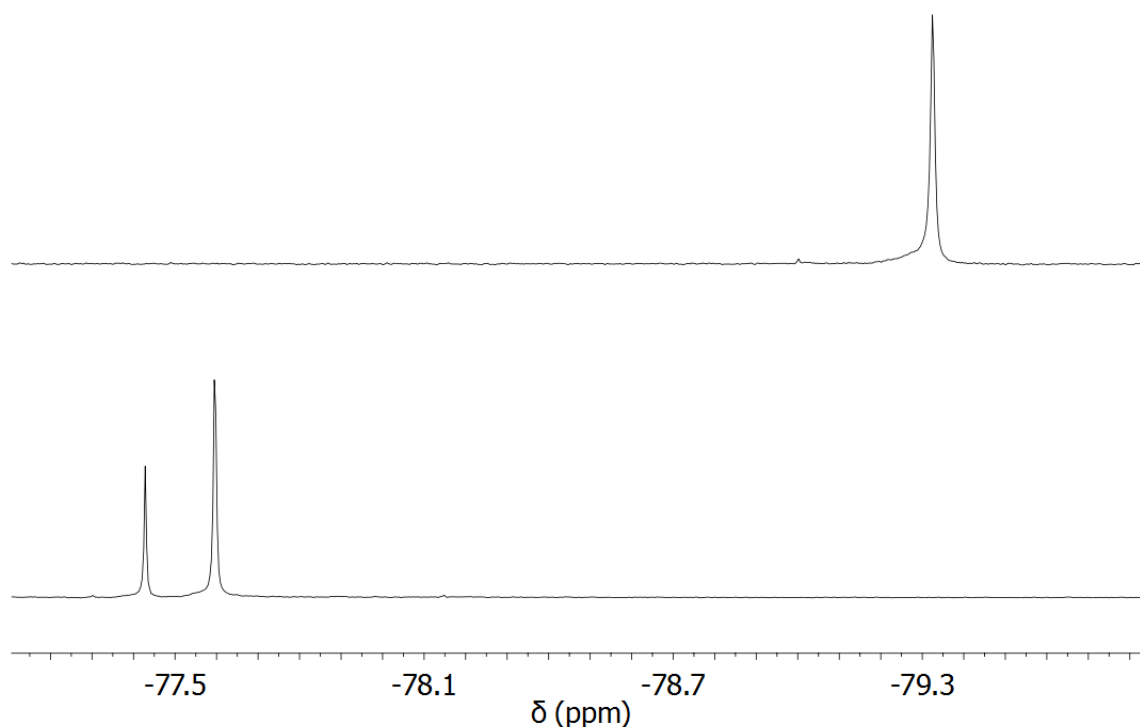


Abbildung 2.18: ^{19}F -NMR Spektren von **K1** in CD_3CN (oben) und CDCl_3 (unten).

Bedenkt man, dass von dem fünffach koordinierten Komplex zunächst ein Ligand dissoziieren muss um die Rotation um die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung zum jeweils anderen Isomer zu ermöglichen^[55], wird klar, warum in koordinierenden Lösemittel eine Isomerisierung beobachtet werden kann (**Abbildung 2.19**). Beim kationischen Komplex **K4** muss lediglich das gebundene Lösemittel dissoziieren, während sich bei den anderen Komplexen durch die Dissoziation des Triflats eine kationische Spezies bilden muss.

Das Gleichgewicht zwischen fünffach und vierfach koordiniertem Komplex liegt in nicht koordinierenden Lösemitteln nahezu vollständig auf der Seite des fünffach koordinierten Komplexes, was eine Isomerisierung unmöglich macht. Die Dissoziation des Liganden (k_{diss}) wird im koordinierenden Lösemittel jedoch begünstigt und die anschließende Isomerisierung kann stattfinden.

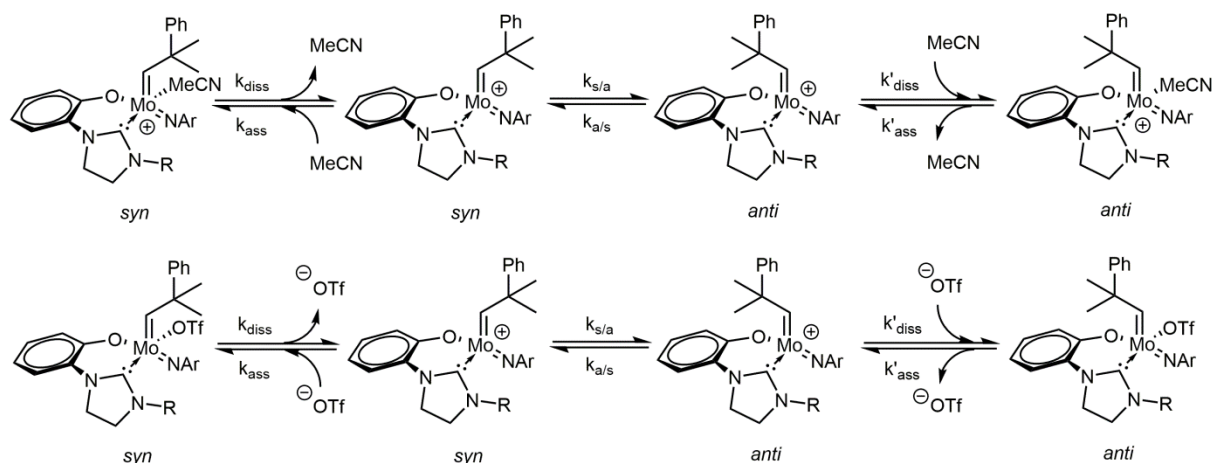


Abbildung 2.19: *Syn/anti*-Interkonversion mit vorgelagertem Gleichgewicht eines dissoziierenden Liganden. $k_{\text{ass}}/k_{\text{diss}}$ bzw. $k'_{\text{ass}}/k'_{\text{diss}}$ = Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation/Assoziation des Liganden vom *syn*- bzw. *anti*-Isomer.

Dieses vorgelagerte Gleichgewicht ist also stets in der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der *syn/anti*-Interkonversion enthalten.

Da die Geschwindigkeit der *syn/anti*-Interkonversion maßgeblichen Einfluss auf die zu erwartende Polymerstruktur hat^[2, 165], wurden die Geschwindigkeitskonstanten der *syn/anti*-Interkonversion für **K1**, **K2** und **K4** bestimmt. Hierzu wurde eine Probe des jeweiligen Komplexes, die sich noch nicht im Gleichgewicht befand, in Acetonitril gelöst und die Umwandlung vom *syn*- zum *anti*-Isomer bei Raumtemperatur anhand der Intensitäten der jeweiligen Alkyldensignale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beobachtet. Da sich die Proben der isolierten Komplexe nicht im Gleichgewicht befanden, war die Verwendung von UV-Licht, um die Probe aus dem Gleichgewicht zu bringen, die von Schrock *et. al.* verwendet wurde^[2, 95], hierbei nicht notwendig. Weil die *syn/anti*-Interkonversion in Chloroform und Dichlormethan entweder gar nicht oder so langsam erfolgt, dass selbst nach 16 h keine Änderung der Intensitäten der Alkyldensignale sichtbar ist und die Komplexe in diesen Lösemitteln eine begrenzte Stabilität aufweisen, konnten die Geschwindigkeitskonstanten in Chloroform und Dichlormethan nicht bestimmt werden.

Auch die von Schrock *et al.* verwendeten Lösemittel Toluol und THF konnten für die vorliegenden Komplexe nicht eingesetzt werden, da die Komplexe in Toluol nicht die erforderliche Löslichkeit aufweisen und sich in THF rasch zersetzen.

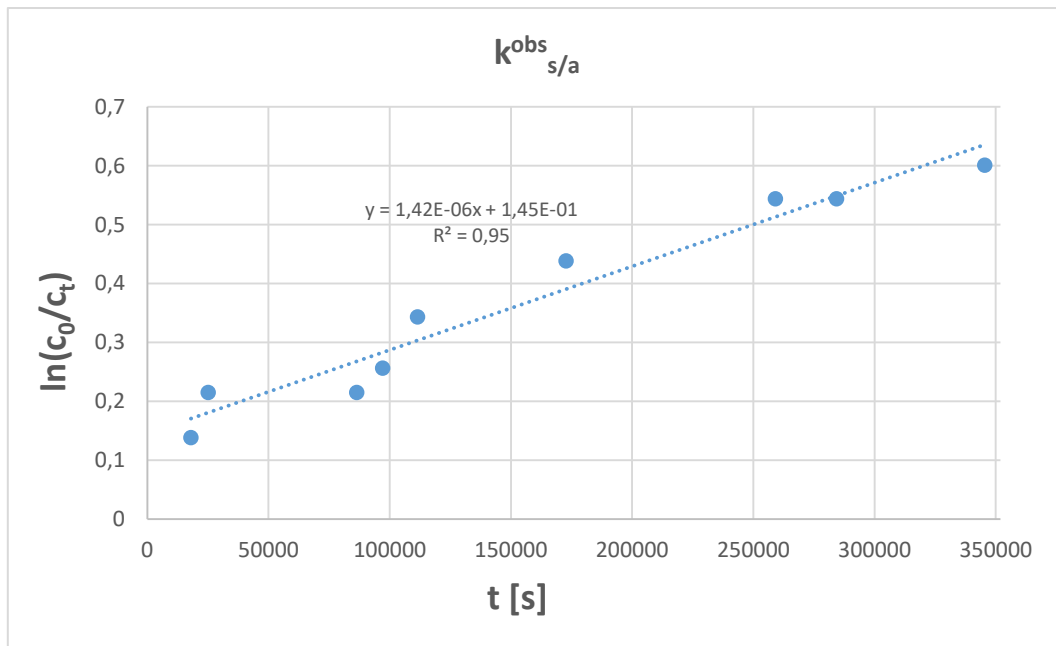


Abbildung 2.20: Auftragung von $\ln(c_0/c_t)$ gegen die Zeit für die Reaktion 1. Ordnung von **K1-syn** zu **K1-anti**. c_0 = Anfangskonzentration des *syn*-Isomers; c_t = Konzentration des *syn*-Isomers zum Zeitpunkt t .

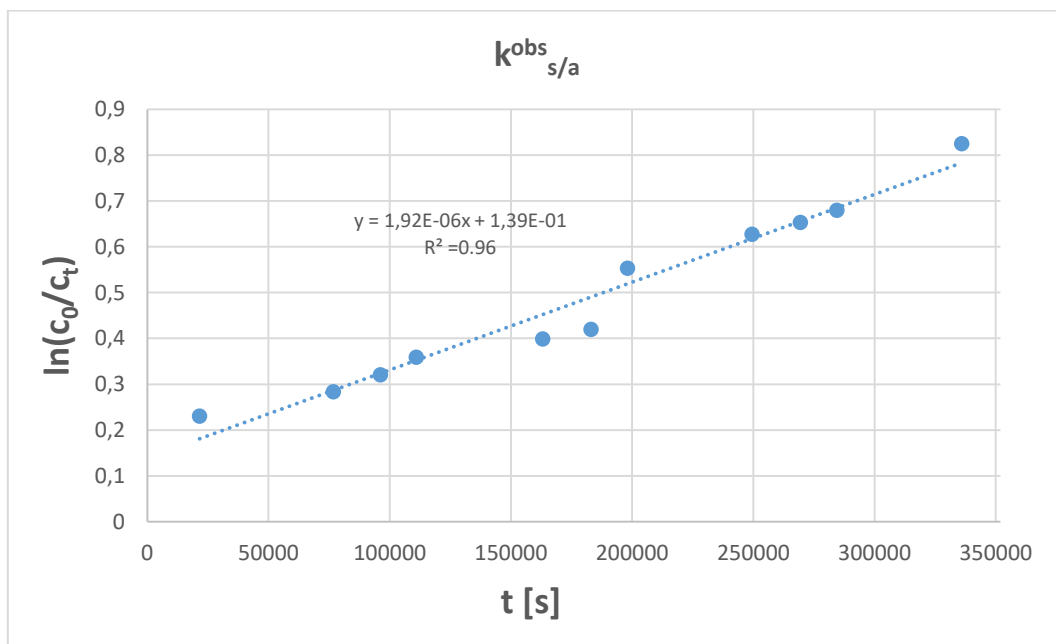


Abbildung 2.21: Auftragung von $\ln(c_0/c_t)$ gegen die Zeit für die Reaktion 1. Ordnung von **K2-syn** zu **K2-anti**. c_0 = Anfangskonzentration des *syn*-Isomers; c_t = Konzentration des *syn*-Isomers zum Zeitpunkt t .

Die Reaktion vom *syn*-Isomer zum *anti*-Isomer folgt dabei einer Reaktion 1. Ordnung. Durch die logarithmische Auftragung der Konzentrationsänderung des *syn*-Isomers

gegen die Zeit, kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{s/a}^{\text{obs}}$ berechnet werden (**Abbildung 2.20 - Abbildung 2.22**).

Da die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten die Rückreaktionen vom *anti*-Isomer zum *syn*-Isomer enthalten ($k_{s/a}^{\text{obs}} = k_{s/a} - k_{a/s}$), müssen die erhaltenen Werte anschließend mit Hilfe der Gleichung $K_{\text{eq}} = k_{a/s}/k_{s/a}$ umgerechnet werden. Für die Gleichgewichtskonstante K_{eq} gilt hierbei $K_{\text{eq}} = [\text{syn}]_{\text{eq}}/[\text{anti}]_{\text{eq}}$.

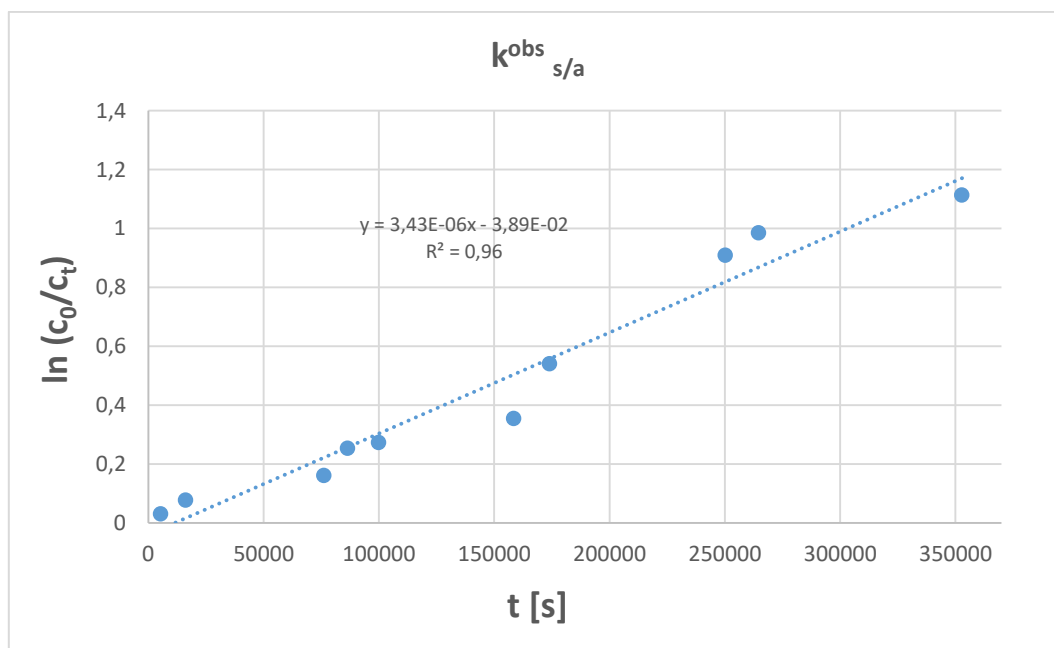


Abbildung 2.22: Auftragung von $\ln(c_0/c_t)$ gegen die Zeit für die Reaktion 1. Ordnung von **K4-syn** zu **K4-anti**. c_0 = Anfangskonzentration des *syn*-Isomers; c_t = Konzentration des *syn*-Isomers zum Zeitpunkt t .

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Werte für $k_{s/a}$, etwa um einen Faktor 10 größer sind als die Werte für $k_{a/s}$, wodurch der hohe Anteil an *anti*-Isomer erklärbar ist.

Obwohl erwartet werden könnte, dass der kationische Komplex **K4** sich von den Triflatkomplexen unterscheidet, besitzen alle drei untersuchten Komplexe Geschwindigkeitskonstanten die sich in derselben Größenordnung befinden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass auch von den beiden neutralen Triflatkomplexe beim Lösen in Acetonitril, Triflat unter Bildung des kationischen Komplexes dissoziiert.

Tabelle 2: Gleichgewichtskonstanten (K_{eq}) und Geschwindigkeitskonstanten für die *syn/anti*- und die *anti/syn*-Interkonversion der Komplexe **K1**, **K2** und **K4** bestimmt in CD_3CN bei Raumtemperatur. $K_{eq} = k_{a/s}/k_{s/a}$.

Komplex	K_{eq}	$k_{s/a} [s^{-1}]$	$k_{a/s} [s^{-1}]$
K1	0.21	$1.8 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$
K2	0.18	$2.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
K4	0.19	$4.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$

Der Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit den für *Schrock*-Katalysatoren ermittelten Werten ist nicht nur aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Lösemittel schwierig. Betrachtet man die Werte für die Komplexe der Formel $[Mo(N-2,6-Pr_2-C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OR)_2]^{[2]}$ in THF, so wird allein durch die Variation des Fluorid-Gehalts des Alkoxids von $R = CMe_3$ ($k_{a/s} = 360 s^{-1}$) zu $R = CMe(CF_3)_2$ ($k_{a/s} = 4.2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) die Geschwindigkeit der Isomerisierung um einen Faktor von $\sim 10^7$ verringert. Ähnliches ist beim Wechsel von Toluol zu THF zu beobachten, was eine Verlangsamung von bis zu einem Faktor $\sim 10^5$ zu Folge haben kann.

Will man die für die O-chelatisierenden Molybdän-Imido-NHC Komplexe erhaltenen Messwerte der Geschwindigkeitskonstanten dennoch mit denen der *Schrock*-Komplexe vergleichen, sind sie tendenziell eher niedrig. Ähnliches wurde für die *Schrock*-Komplexe mit sehr großen Imido-Liganden beobachtet, die auch erhebliche Anteile an *anti*-Isomer zeigen.^[82] Hierbei wird der Effekt hauptsächlich der Sterik zugesprochen, da die Rotation um die Mo=C-Bindung durch die enorme Größe der Liganden erschwert wird. Auch in den O-chelatisierenden Komplexen ist eine enorme sterische Hinderung zu erkennen. Diese wird besonders deutlich in den 1H -NMR Spektren der Komplexe, in welchen die Methyl-Gruppen der Liganden, die durch Rotation eigentlich äquivalent wären, mehrere Signale liefern; das heißt, eine Rotation kann aufgrund der Sterik nicht oder nur bedingt stattfinden.

2.4 Reaktivität von Molybdän-Alkyliden Komplexen mit O-chelatisierenden NHC-Liganden

Die synthetisierten Komplexe sollten sowohl auf ihre Reaktivität als auch auf ihre Selektivität in verschiedensten Metathesereaktionen untersucht werden. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie der Einfluss von Triflat und Pentafluorphenoxid bzw. des kationischen Systems sollten analysiert werden.

2.4.1 Ringschlussmetathese, Homometathese, Kreuzmetathese

Zunächst sollten die Komplexe an verschiedensten Substraten in der Ringschluss-, Kreuz- und Homometathese getestet werden. Dafür wurden Substrate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, internen und terminalen Doppelbindungen, sowie verschiedenen Kettenlängen und mit Heteroatomen im zu bildenden Ring ausgewählt (**Abbildung 2.23**). Eine Zusammenfassung der durchgeführten Reaktionen ist in **Tabelle 3** aufgelistet.

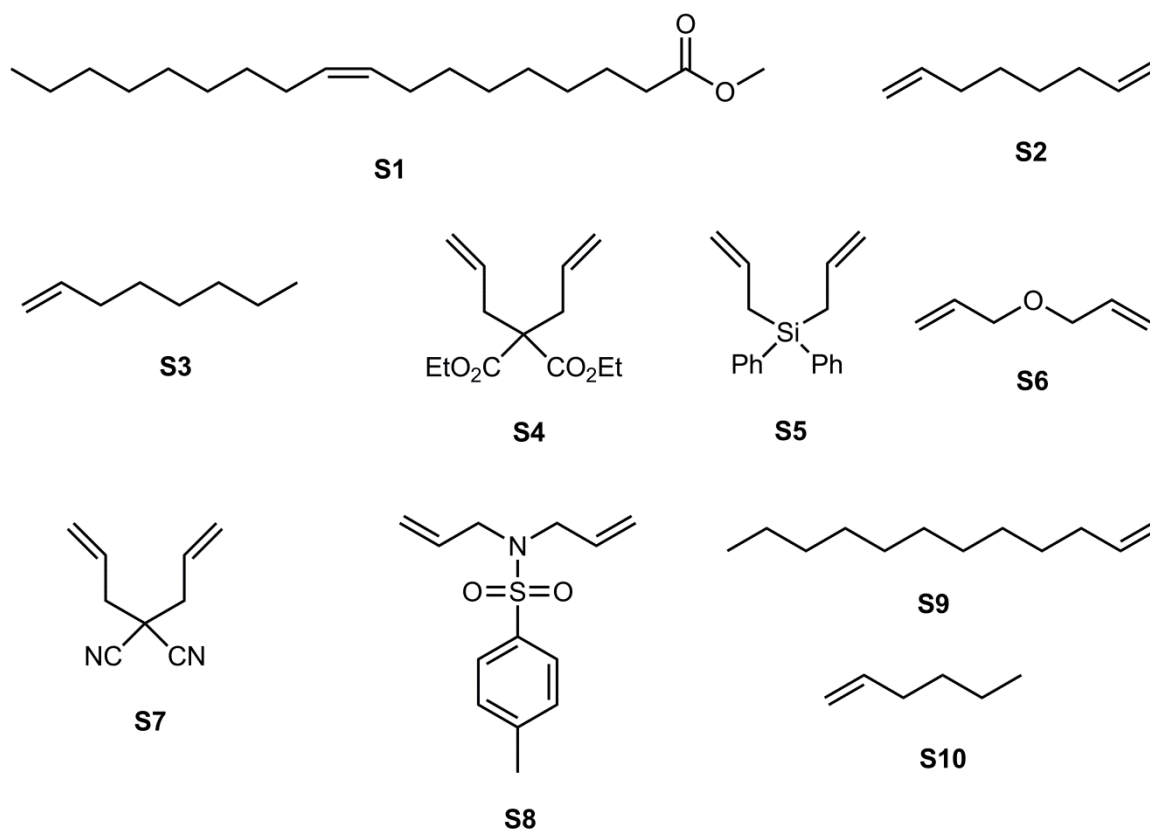


Abbildung 2.23: Verwendete Substrate für die Ringschlussmetathese, Homometathese und Kreuzmetathese.

Tabelle 3: Übersicht der durchgeführten Ringschlussmetathesen, Homometathesen und Kreuzmetathesen.

Substrat	Kat.	Reaktionsbedingungen	Verhältnis	TON	E/Z
S1	K2	CHCl ₃ , 70 °C, 20 h	1000 : 1	0	
S2	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S2	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S2	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S3	K1	DCE, 80 °C, 20 h	5000 : 1	0	
S3	K2	DCE, 80 °C, 20 h	5000 : 1	0	
S3	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S3	K4	Toluol, 40 °C, 4 h	1000 : 1	90	80/20
S3	K4	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S3	K4	CH ₂ Cl ₂ , RT, 4 h	1000 : 1	110	75/25
S4	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	100	
S4	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S4	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S5	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	110	
S5	K1	1,2-Dichlorbenzol, 140 °C, 4 h	2000 : 1	235	
S5	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	45	
S5	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S6	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S6	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S6	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S7	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S7	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S7	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S8	K1	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	10	
S8	K2	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	30	
S8	K3	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S9	K4	DCE, RT, 16 h	2000 : 1	320	71/29
S9	K4	CH ₂ Cl ₂ , RT, 16 h	1000 : 1	170	73/27
S9	K4	DCE, 80 °C, 4 h	1000 : 1	0	
S9/10	K1	DCE, 80 °C, 4 h	2000 : 1	0	
S9/10	K2	DCE, 80 °C, 4 h	2000 : 1	0	
S9/10	K3	DCE, 80 °C, 4 h	2000 : 1	0	

Die durchgeführten Reaktionen zeigten, dass die Komplexe, wenn überhaupt, nur eine geringe katalytische Aktivität in den untersuchten Reaktionen aufweisen. Auffällig ist Komplex **K3**, der bei keinem der verwendeten Substrate eine Aktivität zeigte. Diese Ergebnisse bestätigen jedoch nur die bereits anhand der Kristallstruktur diskutierten Beobachtungen, die auf eine geringe Aktivität hindeuteten. Um die kationische aktive Spezies zu bilden, muss das Pentafluorphenoxid dissoziieren, was durch die starke Bindung erschwert wird. Der kationische Komplex **K4**, bei dem lediglich das schwächer gebundene, neutrale MeCN dissoziieren muss, zeigte die höchste Aktivität, sogar bei Raumtemperatur. Reaktionen mit **K4** bei 80 °C in DCE zeigten jedoch keine Umsätze. Weitere Experimente, bei denen **K4** in 1,2-Dichlorethan(d4) erhitzt wurde, bestätigten, dass der kationische Komplex bei höheren Temperaturen nicht stabil ist, was wahrscheinlich mit dem koordinierenden Lösemittel zusammenhängt. Wie sich bereits bei der Synthese zeigte, ist **K4** ohne koordinierendes MeCN nicht stabil. Beim Erwärmen wird die Dissoziation des Lösemittels begünstigt und obwohl der 14-Elektronen Komplex die katalytisch aktive Spezies darstellt, ist er über einen längeren Zeitraum nicht stabil.

Die beiden Triflatkomplexe **K1** und **K2** zeigten ähnlich geringe Aktivitäten. Im Gegensatz zu **K4** muss hier das stärker gebundene anionische Triflat dissoziieren, um die aktive Spezies zu bilden. Aktivität wurde nur in der Ringschlussmetathese beobachtet.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 80 °C auf 140 °C konnte bei einigen Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC-Bis(triflat) Komplexen dazu genutzt werden, eine enorme Reaktivitätssteigerung zu erzielen^[93]. Gleiches konnte aber bei der Reaktion von **K1** und **S5** nicht beobachtet werden. Es kam nur zu einer leichten Erhöhung der TON, die aber auch auf das erhöhte Substratverhältnis zurückzuführen sein könnte.

Die durch **K4** katalysierten Homometathesen von **S3** und **S9** zeigten E-Selektivitäten von 71-80%. Um die Entstehung der Selektivität zu erklären, muss das entstehende Metallazyklobutan-Intermediat betrachtet werden. In **Abbildung 1.12** wurde bereits die Überlegung zur Z-Selektivität von MAP-Katalysatoren dargestellt^[75, 76], allerdings wurde hierbei ausschließlich das für gewöhnlich weniger reaktive *syn*-Isomer betrachtet.

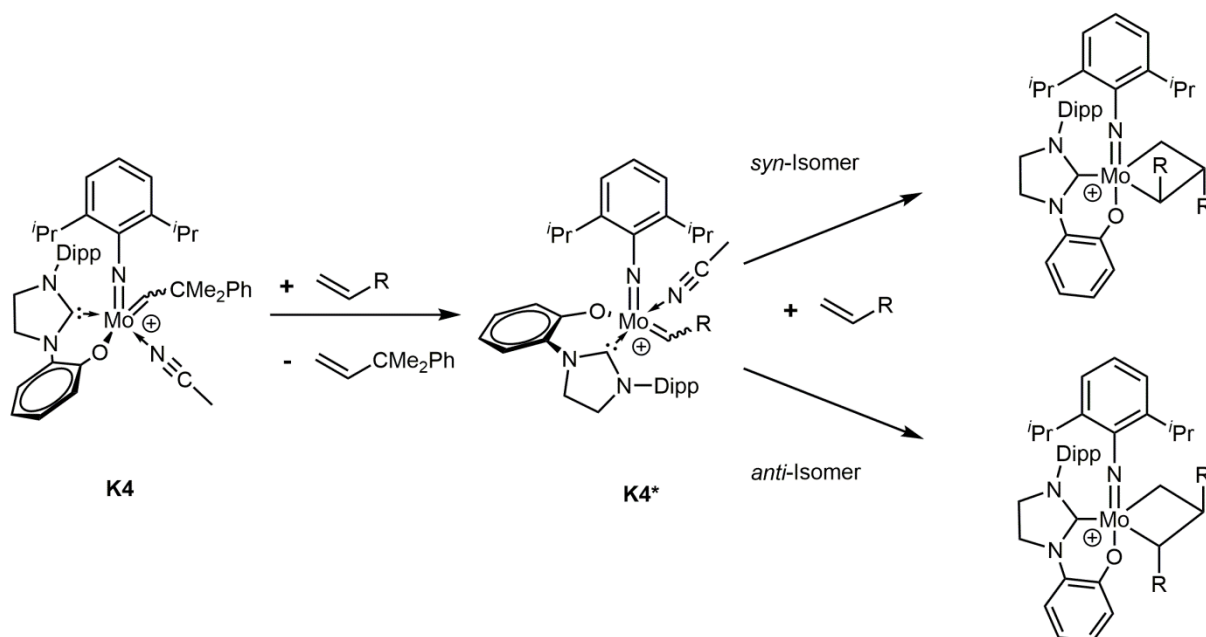


Abbildung 2.24: Mögliche Reaktionswege, die zur Entstehung des E-Produkts führen.

Das Olefin wird *trans* zum stärksten σ -Donor^[70, 71, 85], dem NHC, eingebaut. Ob dabei ein Metallazyklobutan-Intermediat entsteht, bei dem die Reste in dieselbe Richtung (Z-Produkt) oder in unterschiedliche Richtungen (E-Produkt) zeigen, hängt nicht nur von der Orientierung des Substrates ab, sondern auch davon, ob das *syn*-Isomer oder das *anti*-Isomer reagiert. So kann sowohl aus der Reaktion des *syn*-Isomers als auch aus der des *anti*-Isomers durch die unterschiedliche Orientierung des Substrats ein E-Produkt entstehen (**Abbildung 2.24**). Allerdings muss bedacht werden, dass dabei jeweils das *syn*- und *anti*-Isomer des Komplexes **K4*** gemeint ist, der im ersten Katalysezyklus entsteht. Das heißt, selbst wenn **K4** als *anti*-Isomer verfügbar ist muss selbiges nicht für **K4*** gelten. Sterisch gesehen sollte das aus dem *anti*-Isomer entstehende Metallazyklobutan-Intermediat bevorzugt gebildet werden, da dort der Substituent am α -Kohlenstoff nach unten zeigt, wo mehr Raum ist, und nicht auf die *i*Pr-Gruppen des Imido-Liganden trifft. Natürlich kann dieser Reaktionsweg nur durchlaufen werden, wenn das entsprechende *anti*-Isomer in ausreichenden Mengen zugänglich ist.

Die beobachteten Werte von 71-80% E-Produkt sind vergleichbar mit denen anderer Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC Komplexe mit 2,6-Me₂-substituierten Imido-Liganden. Komplexe mit kleineren Imido-Liganden zeigten dagegen mehr Z-Produkt.^[93, 161]

2.4.2 Zyklopolymerisationen

Die Komplexe wurden ebenfalls auf ihre Reaktivität und Selektivität in der Zyklopolymerisation von α,ω -Dienen untersucht. Wiederum wurden Monomere mit verschiedenen funktionellen Gruppen und auch chiralen Gruppen verwendet (**Abbildung 2.25**).

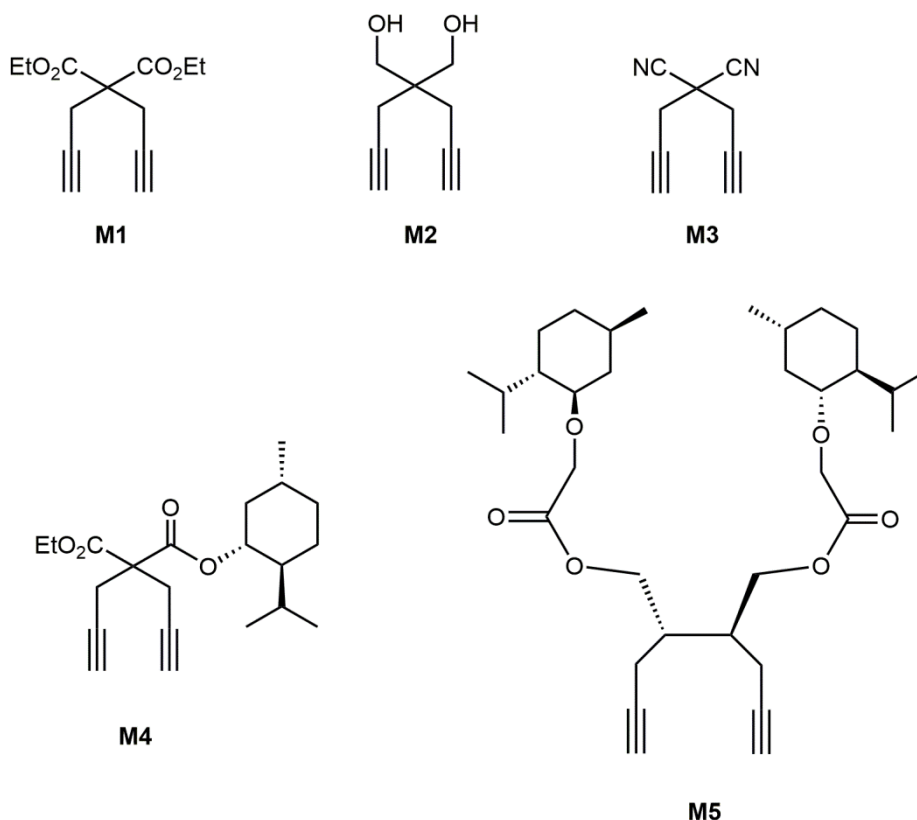


Abbildung 2.25: Für die Zyklopolymerisationen verwendete Monomere.

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationen und der Charakterisierung der erhaltenen Polymere ist in **Tabelle 4** dargestellt. Die α -Selektivität kann aus der Integration der Signale im ^{13}C -NMR Spektrum bestimmt werden, wo die Fünf- und Sechsringe bzw. Sechs- und Siebenringe der Repetiereinheiten jeweils unterschiedliche Verschiebungen aufweisen.^[23, 26, 27]

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Zyklopolymersationen.

Monomer	Kat.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	PDI	α -Selektivität
M1	K1	CH ₂ Cl ₂ , RT, 1 h	98	23 000	3.9	≥99 %
M1	K2	CH ₂ Cl ₂ , RT, 1 h	65	n.a	n.a	n.a
M1	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	98	4 400	2.0	95 %
M1	K3	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	72	25 400	7.6	92 %
M2	K1	CH ₂ Cl ₂ , RT, 2.5 h	88*	n.a	n.a	n.a
M2	K2	CH ₂ Cl ₂ , RT, 1 h	17*	n.a	n.a	n.a
M2	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	30*	n.a	n.a	n.a
M3	K1	CH ₂ Cl ₂ , RT, 2.5 h	67*	n.a	n.a	n.a
M3	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	40*	n.a	n.a	n.a
M4	K1	CH ₂ Cl ₂ , RT, 1 h	97	33 100	1.6	≥99 %
M4	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	78	10 100	3.6	≥99 %
M5	K1	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	72	18 400	1.3	≥99 %

Kat./Monomer: 1:50; *enthält noch Monomer und Oligomer; n.a = nicht analysiert.

Die Polymerisation von **M1** zeigte erneut die unterschiedlichen Reaktivitäten von **K1**, **K2** und **K3** auf. Während **K1** schon nach einer Stunde bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz zeigte, musste die Reaktion mit **K2** erhitzt werden um dies zu erreichen. **K3** hingegen zeigte die geringste Reaktivität und es konnte unter den mit **K2** verwendeten Bedingungen kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Alle erhaltenen Polymere zeigten eine sehr hohe Regioselektivität der Katalysatoren, besonders das mit **K1** dargestellte Polymer, welches ausschließlich Fünfringe in der Wiederholungseinheit zeigte. Neben den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Signale für Fünfringe und Sechsringe können diese auch an der

Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR unterschieden werden. Ein Polymer mit sechsgliedriger Wiederholungseinheit zeigt hier ein zusätzliches Signal im Vergleich zu dem mit fünfgliedriger Repetiereinheit.

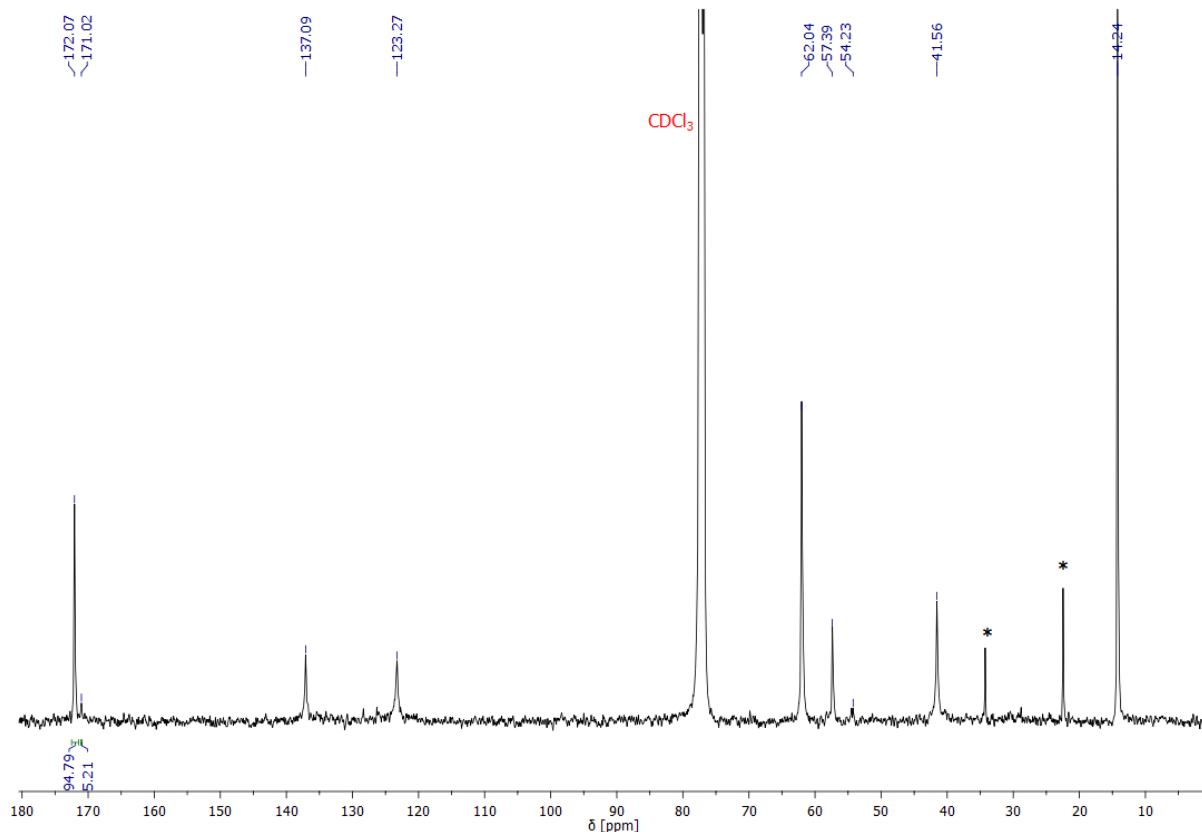


Abbildung 2.26: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von Poly(**M1**) dargestellt mit **K2**. * *n*-Pentan.

Im ^{13}C -NMR Spektrum des mit **K2** dargestellten Poly(**M1**) (**Abbildung 2.26**) sind zusätzlich zu den Signalen bei $\delta = 172.07$ und 57.39 , die typisch für Fünfringe sind, Signale bei $\delta = 171.02$ und 54.23 zu beobachten, die charakteristisch für Sechsringe sind. Auch in dem mit **K3** dargestellten Poly(**M1**) sind Spuren von Sechsringen zu beobachten. Die Anwesenheit der $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ Deformationsschwingungsbande im IR Spektrum bei $\nu = 946 \text{ cm}^{-1}$ lässt auf *trans* Polymere schließen.^[166]

Die Umsetzung von **M2** und **M3** mit **K1** und **K2** führte zwar zur charakteristischen rot/lila Färbung der Reaktionslösungen, die für eine konjugierte Polymerkette üblich ist, die isolierten Feststoffe zeigten aber noch vorhandenes Monomer und Oligomere, die ein zu geringes Molekulargewicht besaßen um mittels GPC detektiert zu werden. Zudem gab es in DMSO unlösliche Bestandteile, die nicht analysiert werden konnten.

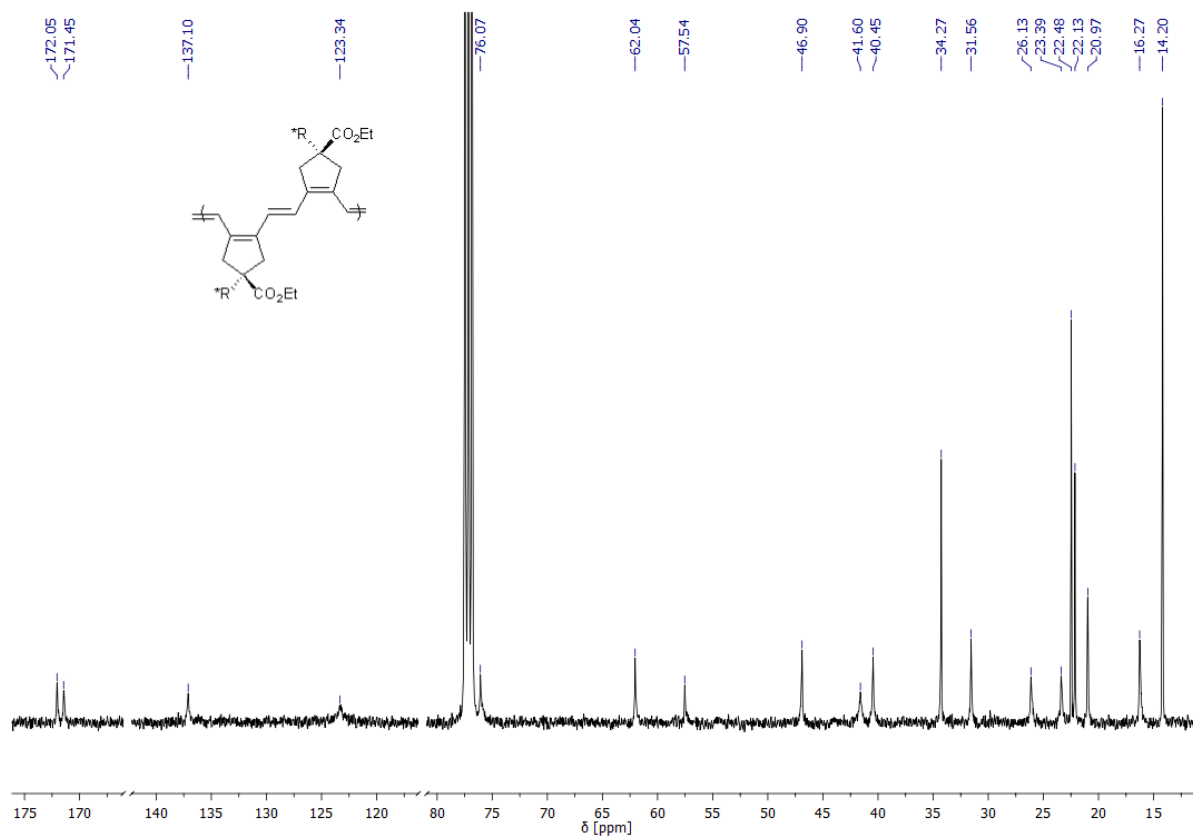


Abbildung 2.27: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von Poly(**M4**) dargestellt mit **K2**.

Bei der Polymerisation von **M4**, einer chiralen Variante von **M1**, zeigte **K1** ebenfalls eine höhere Aktivität als **K2**. Bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur konnte das Polymer nahezu quantitativ erhalten werden. Die erhaltenen Polymere waren von der Struktur her jedoch identisch. Es konnten im ^{13}C -NMR Spektrum (**Abbildung 2.27**) nur die, für die unterschiedlichen Carbonyl-Gruppen zu erwartenden, zwei Signale bei $\delta = 172.05$ und 171.45 beobachtet werden. Das Signal für den quartären Kohlenstoff im Ring zeigt erneut eine für Fünfringe charakteristische Verschiebung von $\delta = 57.54$. Auch hier zeigt das IR Spektrum eine Schwingungsbande bei $\nu = 947\text{ cm}^{-1}$, die für ein *trans* Polymer spricht.

Durch die chirale Gruppe im Monomer kann die Taktizität des entstandenen Polymers bestimmt werden^[21, 28, 63, 67]. Die beiden Möglichkeiten für *trans* taktische Diaden in Poly(**M4**) sind in **Abbildung 2.28** dargestellt.

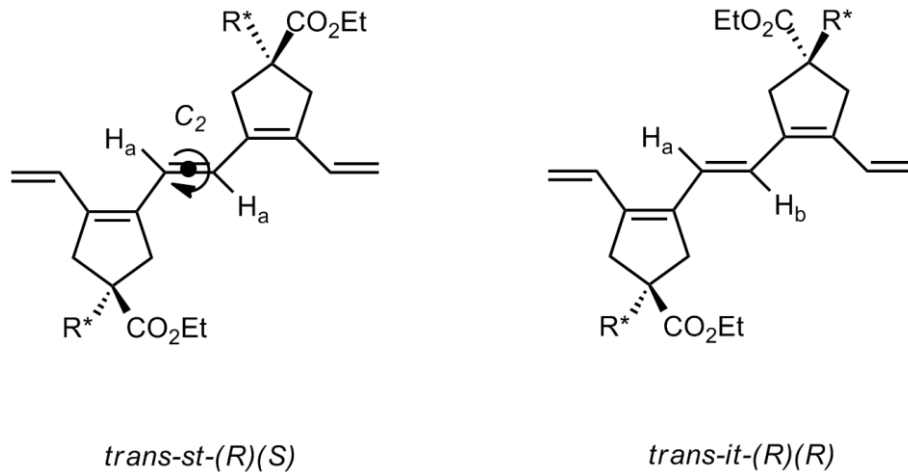


Abbildung 2.28: Struktur möglicher *trans-st* und *trans-it* Diaden in Poly(M4).

Die olefinischen Protonen lassen sich in der *syndiotaktischen* Variante durch eine Drehung ineinander überführen und sind deswegen magnetisch äquivalent. Die Protonen im *isotaktischen* Polymer hingegen, lassen sich nicht durch eine Symmetrioperation ineinander überführen und sind magnetisch inäquivalent.

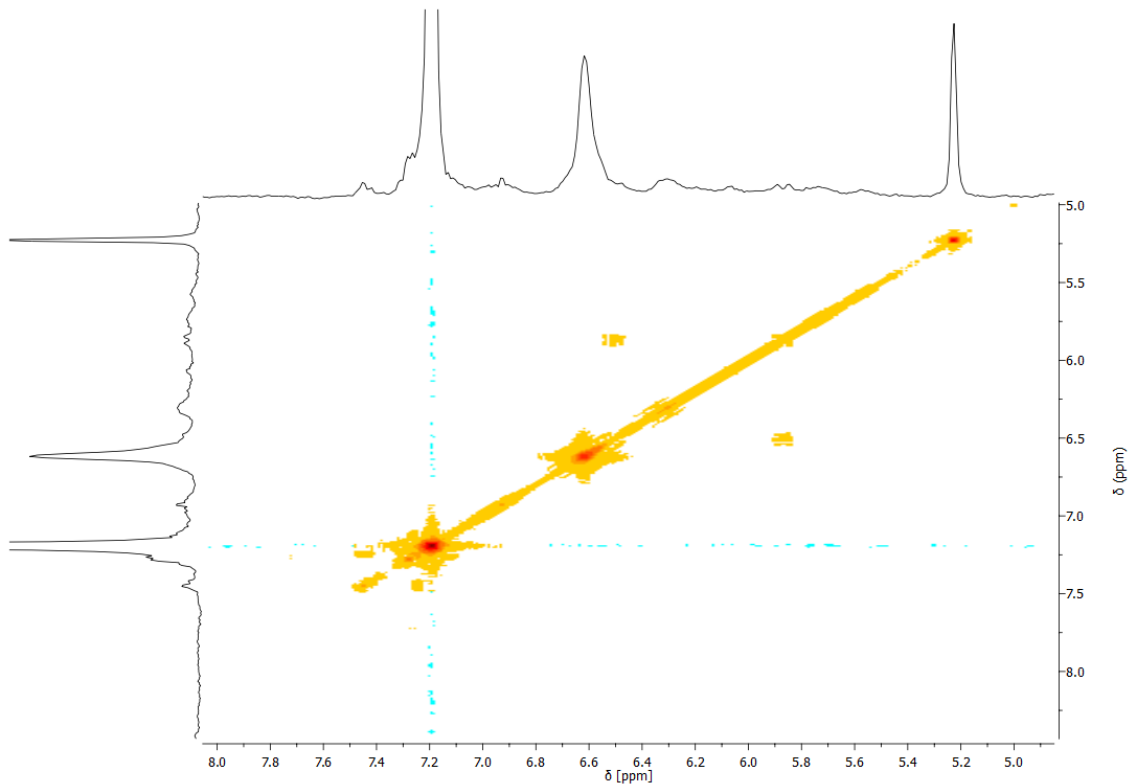


Abbildung 2.29: ¹H, ¹H-COSY NMR (CDCl₃) Spektrum von Poly(M4) dargestellt mit K2.

Demzufolge müsste im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum für *isotaktisches* Polymer eine Kopplung des Signals bei $\delta = 6.68$ zu beobachten sein. Da dies jedoch nicht der Fall ist (**Abbildung 2.29**) muss das erhaltene Polymer *trans-st* sein. Dieselbe Polymerstruktur wurde zuvor schon durch die Verwendung von nicht chelatisierenden Molybdän-Imido-Bis(triflat)-NHC Katalysatoren erhalten.^[28]

Das racemisch vorliegende 1,7-Oktadiin **M5** konnte ebenfalls mit **K1** polymerisiert werden. Die Signale im ^{13}C -NMR Spektrum bei $\delta = 131.9$ (CH=CH), 125.3 (C=C) und 28.4 weisen auf die Bildung von Sechsringen durch α -Addition hin.^[21] Da im IR Spektrum sowohl bei $\nu = 952\text{ cm}^{-1}$ als auch bei 699 cm^{-1} eine Schwingungsbande zu beobachten ist, müssen sowohl *cis* als auch *trans* Strukturen berücksichtigt werden. Für ein Polymer mit ausschließlich sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten ergeben sich vier mögliche Strukturen (**Abbildung 2.30**).

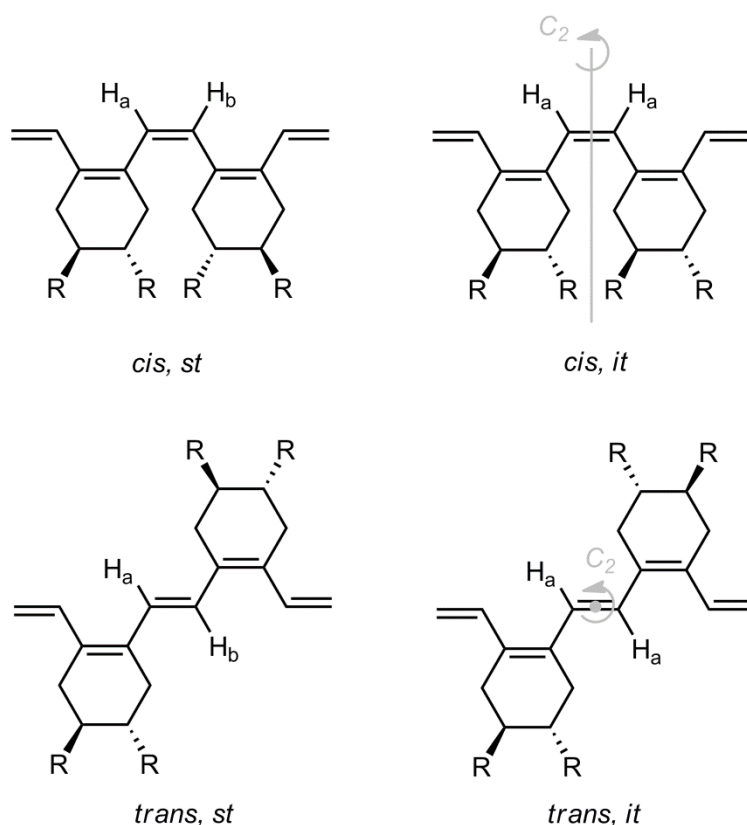


Abbildung 2.30: Mögliche Polymerstrukturen der Polymerisation von **M5** durch **K1**.

Durch Symmetrieoperationen lassen sich die olefinischen Protonen der *cis* und *trans isotaktischen* Strukturen ineinander überführen, so dass die Protonen magnetisch

äquivalent sind. Da das ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum keine Kopplung des Signals bei $\delta = 6.98$ zeigt, müssen die im Polymer vorliegenden Strukturen *cis* bzw. *trans isotaktisch* sein. Die erhaltene Polymerstruktur entspricht wiederum der, die auch mit anderen Molybdän-Alkyliden-Imido-NHC Katalysatoren beobachtet werden konnte.^[28] Die Anwesenheit des chelatisierenden Liganden scheint also im Fall der Zyklopolymerisation keinen Einfluss auf die entstehende Polymerstruktur zu haben.

2.4.3 Ring öffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

Neben der Zyklopolymerisation ist die ROMP eine weitere bedeutende Art der Polymerisation. Hierbei wird die Struktur des Polymers maßgeblich durch die Entstehung von *cis*- bzw. *trans*-Doppelbindungen in der Polymerkette beeinflusst. Dazu kommt die Orientierung der chiralen Kohlenstoffatome, also ob das Polymer *isotaktisch* oder *syndiotaktisch* ist. Im einfachsten Fall lässt sich der *cis/trans* Gehalt im ^1H -NMR durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der jeweiligen Konfiguration der Doppelbindungen erkennen. Die Taktizität lässt sich bei chiralen Monomeren mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen und der sich daraus ergebenden Kopplungen im ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum ermitteln. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die erhaltenen Daten mit der Literatur zu vergleichen und die Struktur durch unterschiedliche chemische Verschiebungen im NMR Spektrum zu bestimmen.

Die Komplexe wurden auf ihre Reaktivität und Selektivität in der ROMP der in **Abbildung 2.31** dargestellten Monomere untersucht. Es wurden Monomere mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Ethern, Estern, Aldehyden und Alkoholen betrachtet. Chirale Monomere (**M6**, **M8**, **M9** und **M12**) wurden eingesetzt um die Bestimmung der Taktizitäten zu erleichtern. Racemische Mischungen chiraler Monomere (**M10**) wurden verwendet um die Möglichkeit der Bildung von Polymeren mit alternierenden Enantiomeren zu beobachten.^[79] Die durchgeführten Reaktionen und die wichtigsten Daten der erhaltenen Polymere sind in **Tabelle 5** aufgeführt.

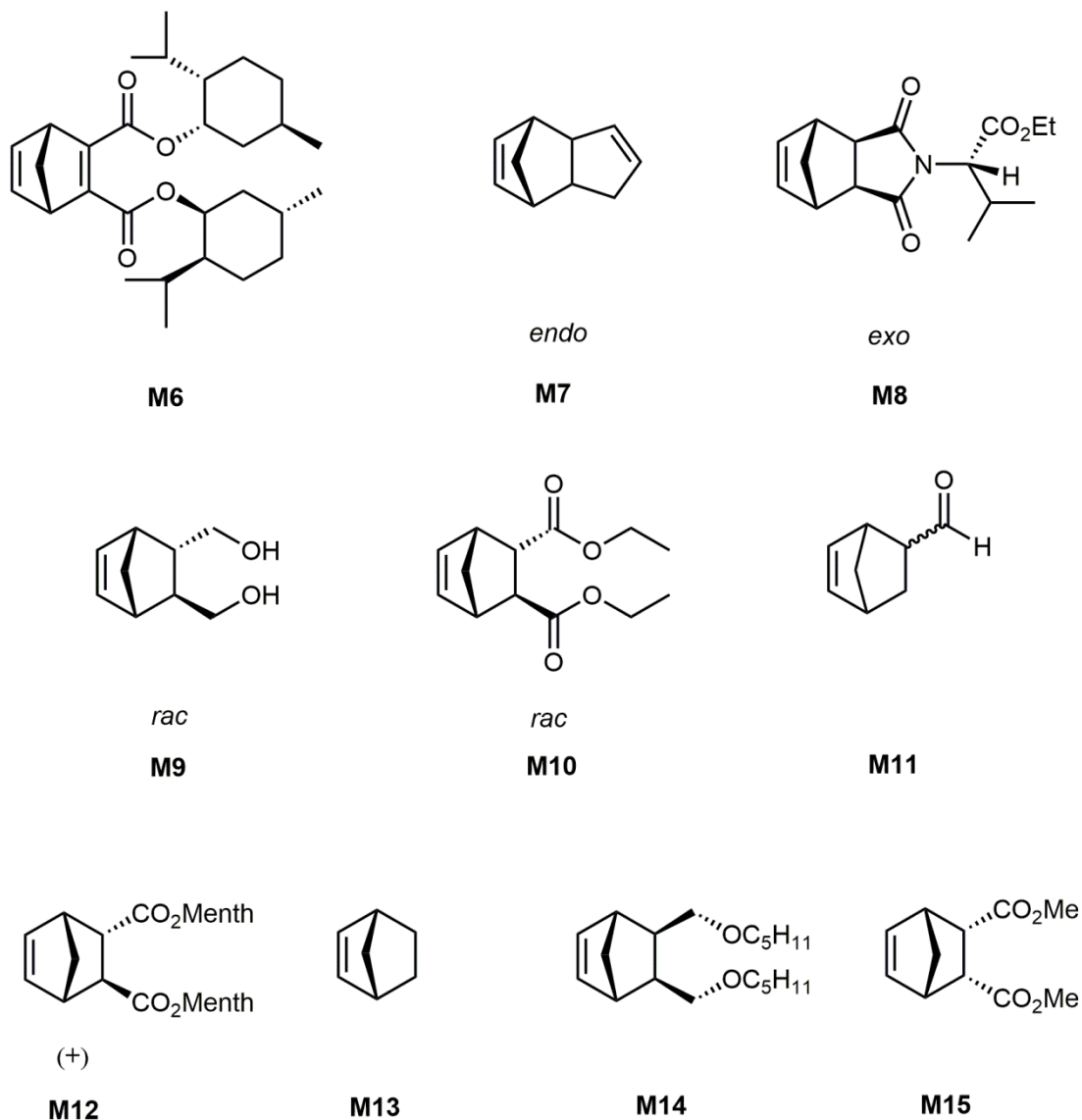


Abbildung 2.31: Für die Ring öffnende Metathese-Polymerisation verwendete Monomere.

Die Polymerisation von **M6** lieferte mit **K1** und **K2** nur geringe Ausbeuten, wobei sich erneut **K1** als der aktivere Komplex zeigte. Aufgrund der geringen Ausbeute konnte keine vollständige Analytik durchgeführt werden. Durch den chiralen Charakter des Monomers kann aber schon das ^1H -NMR Spektrum und der Vergleich mit den literaturbekannten Daten Aufschluss über die vorliegende Struktur geben.

Tabelle 5: Übersicht der durchgeführten ROMP Reaktionen.

Monomer	Kat.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	PDI	cis [%]
M6	K1	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	28	6 500	1.3	n.a
M6	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	9	n.a	n.a	n.a
M7	K1	CHCl ₃ , 2 h, RT	98	n.a	n.a	n.a
M7	K2	CHCl ₃ , 2 h, RT	18	n.a	n.a	n.a
M8	K1	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	98	7 500	1.4	57
M8	K1	CHCl ₃ , 1 h, RT	98	8 100	1.2	58
M8	K2	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	k. P	-	-	-
M8	K3	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	k. P	-	-	-
M8	K4	CHCl ₃ , 72 h, RT	80	25 700	1.5	11
M9	K1	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	k. P	-	-	-
M10	K1	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	73	21 400	1.1	35
M10	K4	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	k. P	-	-	-
M11	K3	CHCl ₃ , 70 °C, über Nacht	k. P	-	-	-
M12	K4	CH ₂ Cl ₂ , RT, über Nacht	k. P	-	-	-
M13	K1	CHCl ₃ , 12 h, RT	95	18 900	1.8	42
M13	K1	MeCN, 24 h, RT	60	10 600	1.6	62
M13	K2 [#]	CHCl ₃ , 12 h, RT	80	3 600	1.4	52
M13	K2	MeCN, 24 h, RT	*	n.a	n.a	48
M13	K4	CHCl ₃ , 6 h, RT	80	13 900	1.6	93
M13	K4	MeCN, 48 h, RT	*	n.a	n.a	36
M14	K1	CHCl ₃ , 48 h, 60°C	99	9 200	1.2	27
M14	K2 [#]	CHCl ₃ , 48 h, RT	60	7 600	1.4	32
M14	K4	CHCl ₃ , 24 h, RT	77	13 700	1.4	75
M15	K1	CHCl ₃ , 48 h, 60°C	k. P	-	-	-
M15	K2	CHCl ₃ , 48 h, 60°C	k. P	-	-	-
M15	K4	CHCl ₃ , 48 h, RT	k. P	-	-	-

Kat./Monomer: 1:50; n.a = nicht analysiert; k. P = kein Polymer; [#]Kat./Monomer: 1:25;

*Polymer wurde nicht isoliert.

So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(**M6**) breite Signale bei $\delta = 5.35$ und 5.29 , deren chemische Verschiebung der eines *cis*, *syndiotaktischen* Polymers entspricht.^[76] Für ein *trans*, *syndiotaktisches* Polymer wären zwei Signale bei $\delta = 5.57$ und 5.53 zu erwarten. Bei *cis*, *isotaktischem* Polymer müssten Signale bei $\delta = 5.51$ und 5.37 zu beobachten sein.^[63] Für *trans*, *isotaktisches* Polymer liegen zwar keine Vergleichsdaten vor, aber es ist anzunehmen, dass die chemische Verschiebung der *trans* olefinischen Protonen wie auch beim *syndiotaktischen* Polymer weiter im Tieffeld liegt als die für *cis* Polymere.

Die Polymerisation von **M7** lieferte sowohl mit **K1** als auch mit **K2** ein unlösliches Polymer. Dies deutet auf einen hohen Grad der Quervernetzung hin, da lineares PolyDCPD in organischen Lösemitteln gut löslich ist, die Löslichkeit aber mit dem Grad der Vernetzung abnimmt.^[167]

Bei der Reaktion mit **M8** konnte nur mit **K1** und **K4** Polymer erhalten werden, **K2** und **K3** zeigten keinen Umsatz. Die Polymerisation mit **K1** führte schon nach einer Stunde bei Raumtemperatur zu einer nahezu vollständigen Umsetzung, während **K4** erst nach drei Tagen gute Ausbeuten zeigte.

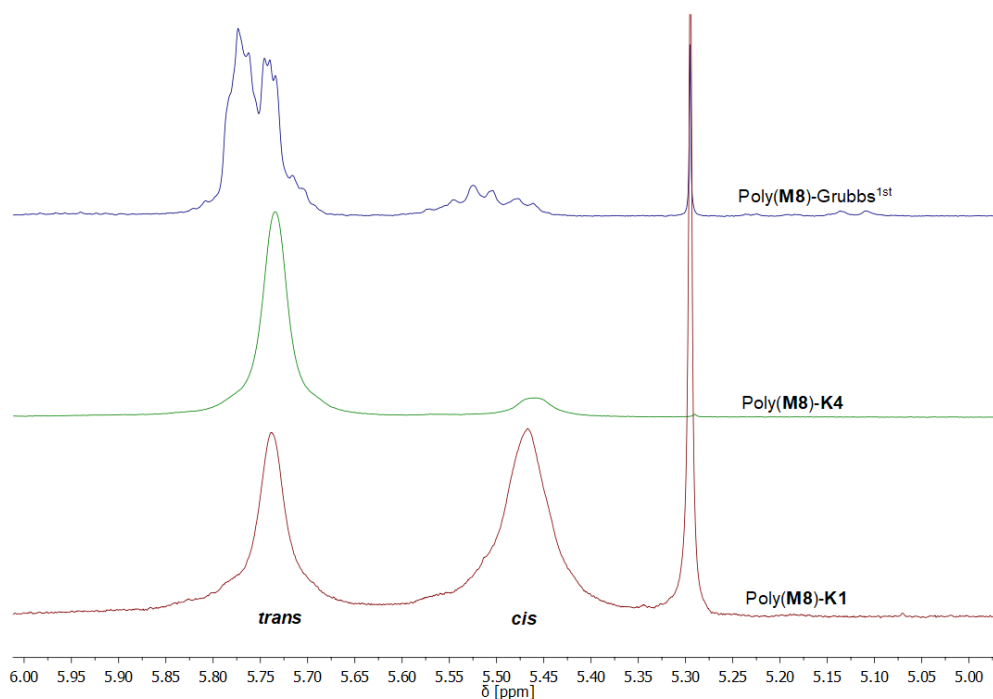


Abbildung 2.32: Vergleich der olefinischen Region des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums (CDCl_3) des mit unterschiedlichen Katalysatoren erhaltenen Poly(**M8**).

Da für den kationischen Komplex **K4** eigentlich die höhere Aktivität erwartet werden würde, lässt sich dies nur durch die Sterik erklären, die durch die *i*Pr-Gruppen in 2,6-Position des Imido-Liganden hier größere Auswirkungen hat als bei **K1**, welcher lediglich Methylgruppen enthält. Auffällig sind auch die unterschiedlichen Strukturen der erhaltenen Polymere. Das mit **K4** erhaltene Polymer zeigt einen deutlich höheren *trans*-Anteil (89%) als das mit **K1** erhaltene (42%), sichtbar durch die unterschiedlichen Intensitäten der Signale bei $\delta = 5.74$ (*trans*) und 5.47 (*cis*) im ^1H -NMR Spektrum (**Abbildung 2.32**). Vergleicht man die Spektren mit Poly(**M8**), das durch einen kommerziell erhältlichen *Grubbs*-Katalysator der 1. Generation dargestellt wurde, so ist zu erkennen, dass die mit **K1** und **K4** hergestellten Polymere weniger Signale zeigen. Für das mit dem *Grubbs*-Katalysator hergestellten Polymer sind jeweils leicht tieffeldverschobene, zusätzliche Signale für *cis*- und *trans*-Doppelbindungen zu erkennen. Die ^1H , ^1H -COSY NMR Spektren der mit **K1** und **K4** dargestellten Polymere zeigten keine Kopplung der Hauptsignale, allerdings konnte eine Kopplung direkt neben den Hauptsignalen beobachtet werden (**Abbildung 2.33**).

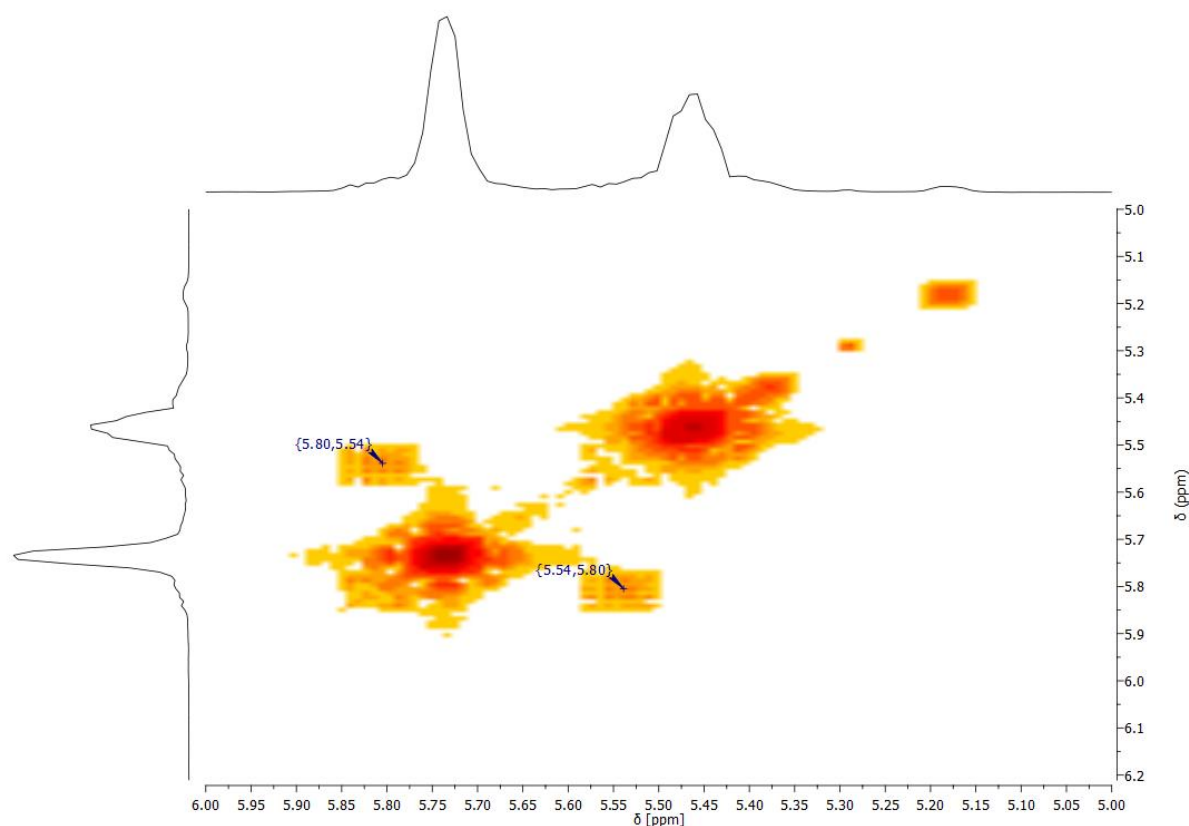


Abbildung 2.33: ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum (CDCl_3) von Poly(**M8**) durch die Umsetzung von **M8** mit **K1**.

Die Symmetriebetrachtung der möglichen Strukturen für das *trans* Polymer (**Abbildung 2.34**) zeigen, dass es sich aufgrund der fehlenden Kopplung der Hauptsignale der olefinischen Protonen um ein *syndiotaktisches* Polymer handeln muss. Die für Poly(**M8**)-**K1** sichtbare Kopplung neben den Hauptsignalen im ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum ist vermutlich auf einen geringen Anteil an *isotaktischem* Polymer zurückzuführen.

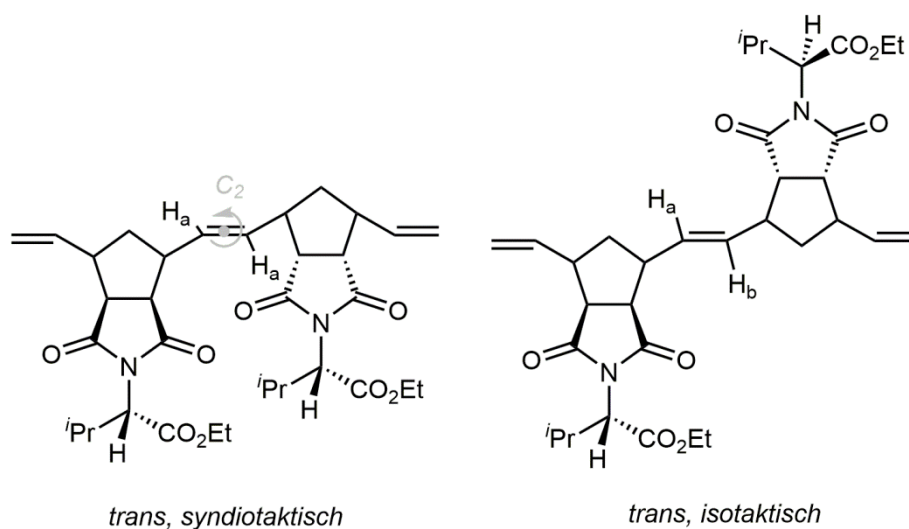


Abbildung 2.34: Mögliche Strukturen von *trans-st* und *trans-it* Diaden für Poly(**M8**).

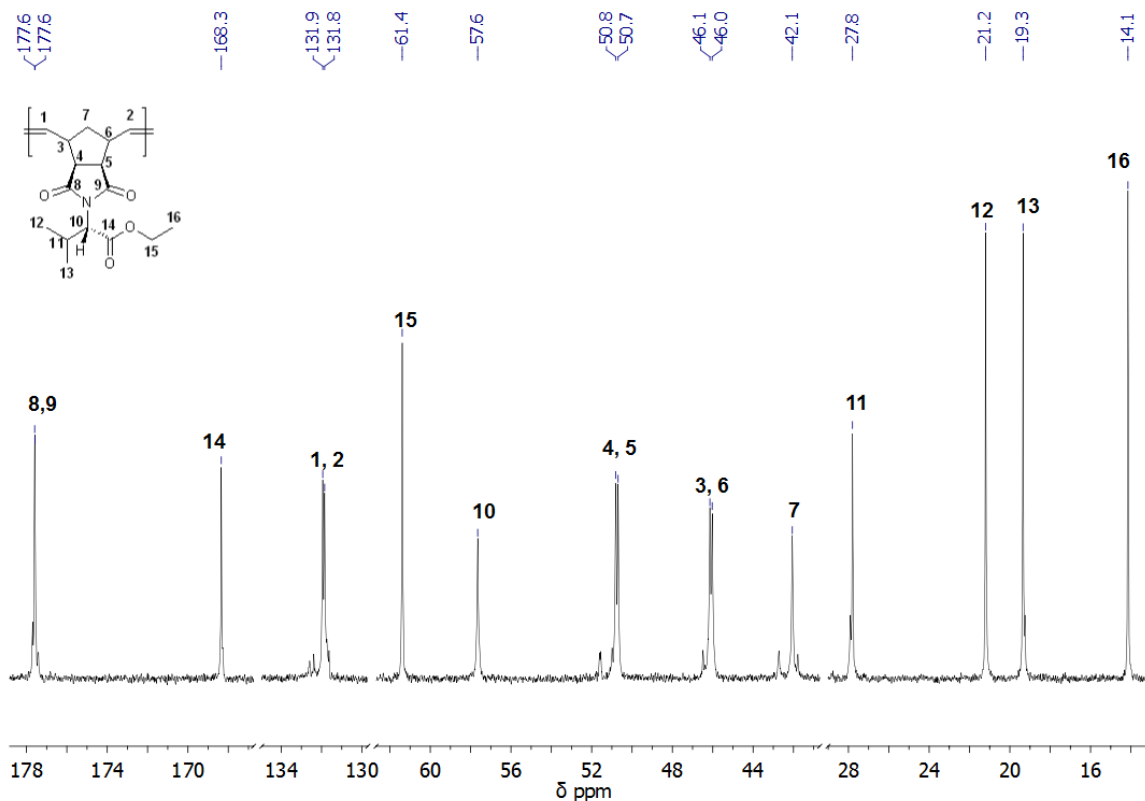


Abbildung 2.35: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von Poly(**M8**)-**K4** mit Zuordnung der Hauptsignale des *trans-st* Polymers.

Die Taktizität des mit **K4** erhaltenen Polymers wird auch durch die Anzahl der Signale im ^{13}C -NMR wiedergespiegelt (**Abbildung 2.35**); es sind lediglich zusätzliche Signale geringer Intensität zu erkennen, die dem *cis*-Anteil (11%) im Polymer zugeordnet werden können.

Die Umsetzung von **M9** mit **K1** führte zur Zersetzung des Komplexes; der Alkohol wurde nicht toleriert, wie es für Molybdän-Alkylden-Imido-NHC-Bis(triflate) bereits beobachtet wurde.^[161]

Das racemisch vorliegende **M10** konnte mit **K1** in guter Ausbeute polymerisiert werden. Die Anwesenheit zweier Enantiomere und die *trans* Substitution führten allerdings zu deutlich komplexeren NMR Spektren. Durch die *trans* Substitution sind auch für taktische Polymere zwei olefinische Signale zu erwarten, unabhängig davon, ob sie miteinander koppeln oder nicht (**Abbildung 2.36**).^[80]

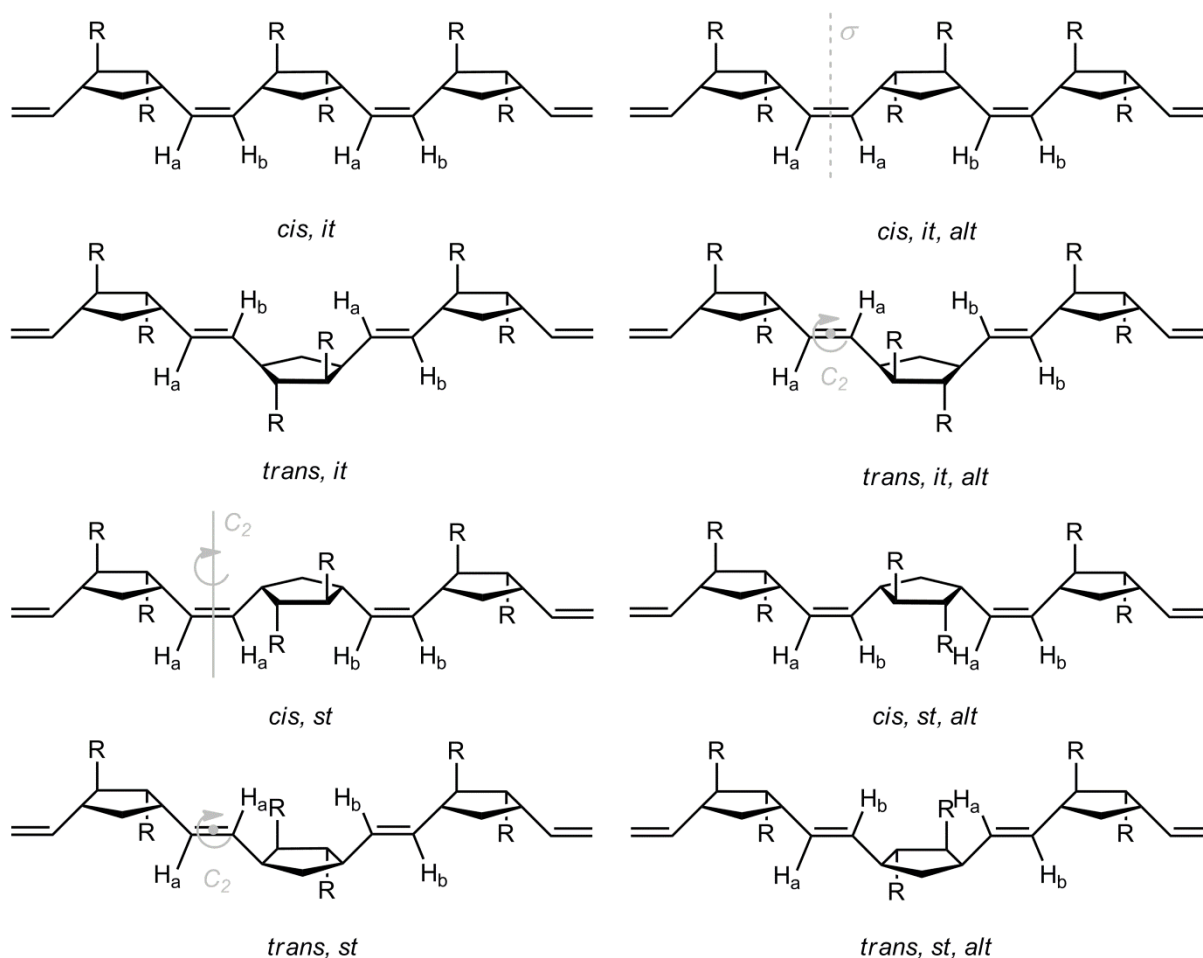


Abbildung 2.36: Mögliche Triaden für ein taktisches Polymer aus enantiomerenreinem (links) und racemischem (rechts) 2,3-*trans*-substituiertem Norbornen.

Es wurde gezeigt, dass die Kombination aus chiralem Katalysator und racemischem, chiralem Monomer zu alternierendem (alt) Polymer führen kann, indem die beiden Enantiomere abwechselnd eingebaut werden.^[79] Im alternierenden Polymer der 2,3-*trans*-substituierten Norbornene ändert sich die Symmetrie der olefinischen Protonen. So enthält nun nicht mehr das *isotaktische* Polymer die koppelnden Protonen, wie für das enantiomerenreine Monomer, sondern das *syndiotaktische* Polymer (**Abbildung 2.36**). Im ¹H-NMR Spektrum von Poly(**M10**) sind zwei sich überlagernde Sätze, mit jeweils zwei unterschiedlichen Protonen zu erkennen. Das ¹H, ¹H-COSY NMR Spektrum zeigt eine eindeutige Kopplung der Hauptsignale bei $\delta = 5.47$ und 5.30 (**Abbildung 2.37**). Die chemischen Verschiebungen der Signale deuten auf eine Mischung aus *trans* (Hauptsignale) und *cis* ($\delta = 5.34$ und 5.21) Doppelbindungen hin^[80, 168], was auch durch das IR Spektrum bestätigt wird. Demzufolge besteht die Hauptstruktur von Poly(**M10**) aus *trans-st-alt* Wiederholungseinheiten.

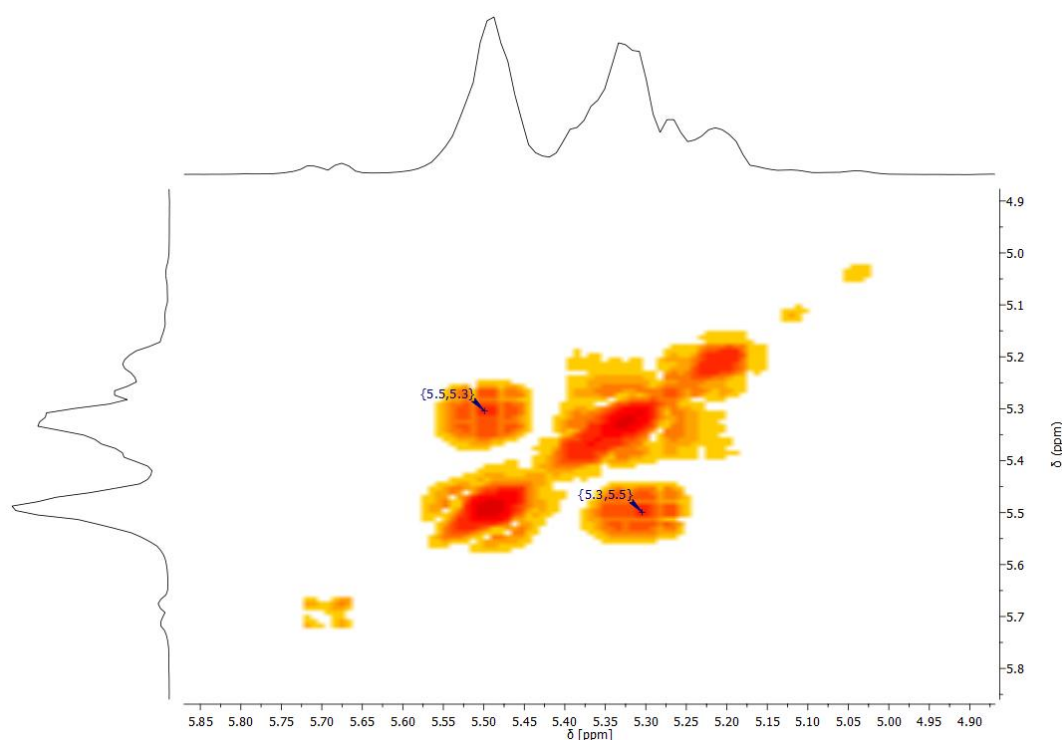


Abbildung 2.37: ¹H, ¹H-COSY NMR Spektrum (CDCl₃) von Poly(**M10**) durch die Umsetzung mit **K1**.

Die Umsetzung von **M11** mit **K3** führte nicht zur Bildung von Polymer, da das Aldehyd den Komplex zersetzte.

Bei dem Versuch der Umsetzung der Monomere **M10**, **M12** und **M15**, die alle Estergruppen enthalten, konnte mit **K4** kein Polymer erhalten werden. Im NMR Versuch konnte jedoch auch keine Zersetzung des Komplexes in Gegenwart der Monomere beobachtet werden. Eine Koordination des Monomers scheint auch unwahrscheinlich, da sich dadurch die chemische Verschiebung der Signale des Komplexes ändern sollte, was nicht beobachtet werden konnte.

Die Umsetzung von **M13** mit den Komplexen **K1**, **K2** und **K4** führte in allen Fällen zum Erhalt von Polymer in guten Ausbeuten. Auffällig ist allerdings das Verhältnis von *cis/trans*-Doppelbindungen in den erhaltenen Polymeren. Während die neutralen Triflatkomplexe **K1** und **K2** ataktische Strukturen mit *cis/trans* Mischungen lieferten, bildete der kationische Komplex **K4** hoch taktisches Polymer mit 93% *cis*-Doppelbindungen. Da **M13** nicht chiral ist, kann die Taktizität nicht durch die Kopplung der olefinischen Protonen analysiert werden.

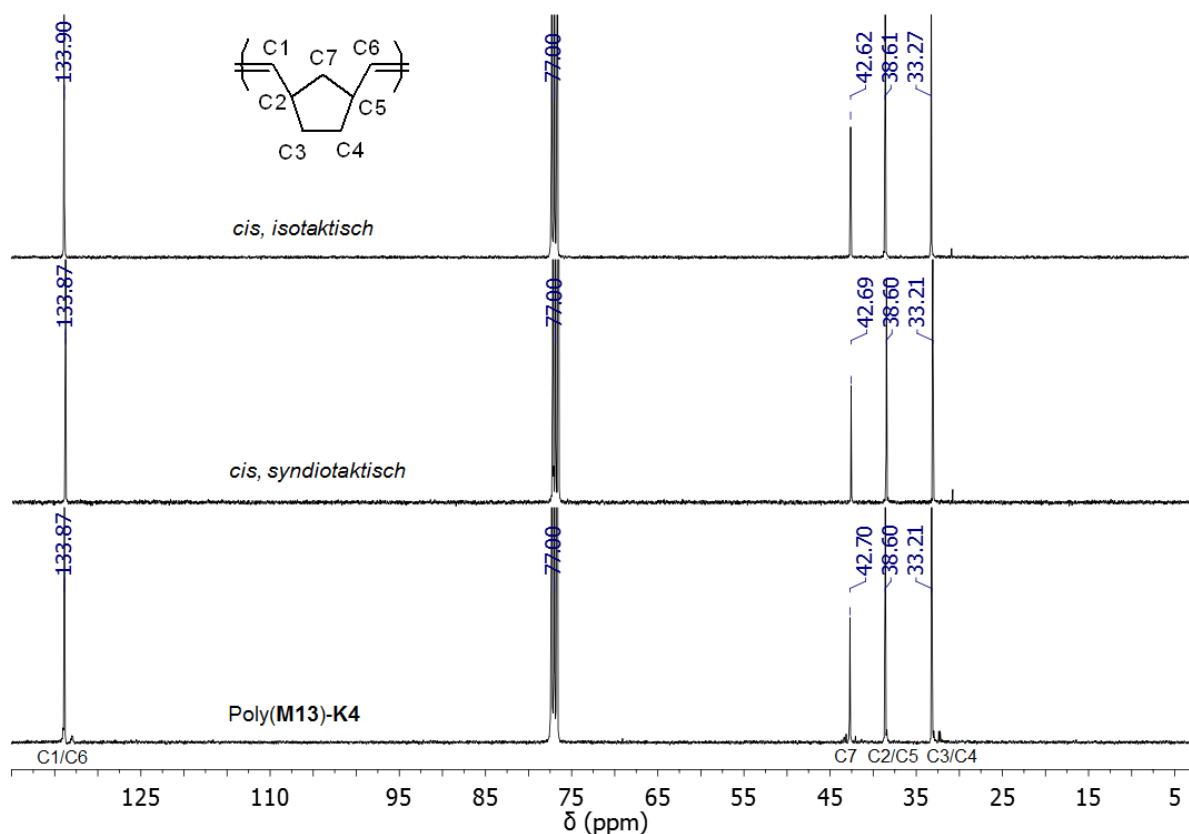


Abbildung 2.38: Vergleich der ^{13}C -NMR Spektren von Poly(**M13**)-**K4** mit isotaktischem und syndiotaktischem PolyNBE, die nach Literaturvorschrift dargestellt wurden^[169].

Die beiden möglichen *cis* taktischen Polymere zeigen jedoch im ^{13}C -NMR unterschiedliche chemische Verschiebungen für C7 und C3/C4 (**Abbildung 2.38**)^[36]. So zeigt Poly(**M13**)-**K4** die gleichen Verschiebungen wie *cis, st*-PolyNBE, das mit $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Pyr})(\text{OHMT})$ ($\text{OHMT} = \text{O}-2,6-(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) erhalten wurde.^[169]

Wird die Polymerisation von **M13** statt in Chloroform in Acetonitril durchgeführt, kann eine Änderung des *cis/trans* Verhältnisses beobachtet werden. Am größten ist der Unterschied für **K4**, der statt den in Chloroform beobachteten 93 % *cis* nur noch 36 % *cis*-Gehalt zeigt.

Bei der Umsetzung von **M15** mit **K1**, **K2** und **K4** konnte kein Polymer isoliert werden. Mit **M14** konnte dagegen mit allen drei Komplexen Polymer erhalten werden. Wiederum zeigte das mit **K4** erhaltene Polymer einen höheren *cis* Anteil (75%), als das mit **K1** (27%) und **K2** (32%) dargestellte.

Die Unterschiede im *cis/trans* Verhältnis der erhaltenen Polymer sind besonders beim Vergleich von **K2** und **K4** bemerkenswert, da die aktive Spezies, d.h. der vierfach koordinierte kationische Komplex, identisch ist. Die mit **K1** und **K2** erhaltenen Polymere unterscheiden sich in ihrer Struktur dagegen kaum. Allerdings konnten mit **K1** auch Ester polymerisiert werden, die mit **K2** und **K4** nicht reagierten. Die Gründe für die unterschiedlichen *cis/trans* Gehalte der Polymere und die entstandenen Taktizitäten sollen in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden.

2.5 Analyse der ROMP Insertionsprodukte

Um die Selektivität und den beobachteten Einfluss des Lösemittels sowie des Monomers zu verstehen, sollte die Polymerisation der Norbornenderivate auf molekularer Ebene analysiert werden. Hierzu wurden die ersten Insertionsprodukte der Reaktion zwischen den jeweiligen Komplexen und einem Monomer untersucht.

Die Analyse der ersten Insertionsprodukte der Reaktionen von Molybdän-Imido-Alkyliiden *Schrock*-Katalysatoren und Norbornen bzw. Norbornadien Derivaten wurde bereits mehrfach herangezogen, um Einblicke in den Mechanismus der jeweiligen ROMP Reaktionen zu erhalten.^[2, 35, 63, 80, 95, 165, 170-173] Bedenkt man, dass *syn*- und *anti*-Isomere vorliegen und dass das Monomer mit dem Brückenkopf zum Imido-Liganden hin ("*ene_{syn}*") oder mit dem Brückenkopf vom Imido-Liganden weg ("*ene_{anti}*") eingebaut werden kann, ergeben sich vier mögliche Reaktionswege für den ersten Insertionsschritt (**Abbildung 2.39**).^[33]

Abhängig davon, welcher Reaktionsweg beschritten wird, entstehen verschiedene Insertionsprodukte. So führen sowohl eine *ene_{anti}*-Insertion des *anti*-Isomers als auch eine *ene_{syn}*-Insertion des *syn*-Isomers zu einer *cis*-Doppelbindung. Dagegen entsteht bei einer *anti/ene_{syn}*-Insertion und auch bei einer *syn/ene_{anti}*-Insertion eine *trans*-Doppelbindung. Diese unterschiedlichen Insertionsprodukte lassen sich in einem einfachen ¹H-NMR Experiment identifizieren. Für eine *cis*-Doppelbindung ist eine Kopplungskonstante ³J_{HH} 8-12 Hz zu erwarten, bei einer *trans*-Doppelbindung müsste ³J_{HH} 15-20 Hz sein.^[2, 174] Auch die entstehenden Alkyliene können durch die Kopplungskonstanten ³J_{HH} und ¹J_{CH} *syn*- und *anti*-Isomeren zugeordnet werden.^[2, 95]

Die Tatsache, dass in den vorliegenden Komplexen beträchtliche Mengen *syn*- und *anti*-Isomer vorhanden sind, erlaubt zudem die Bestimmung der relativen Reaktivität der beiden Isomere des Ausgangskomplexes.

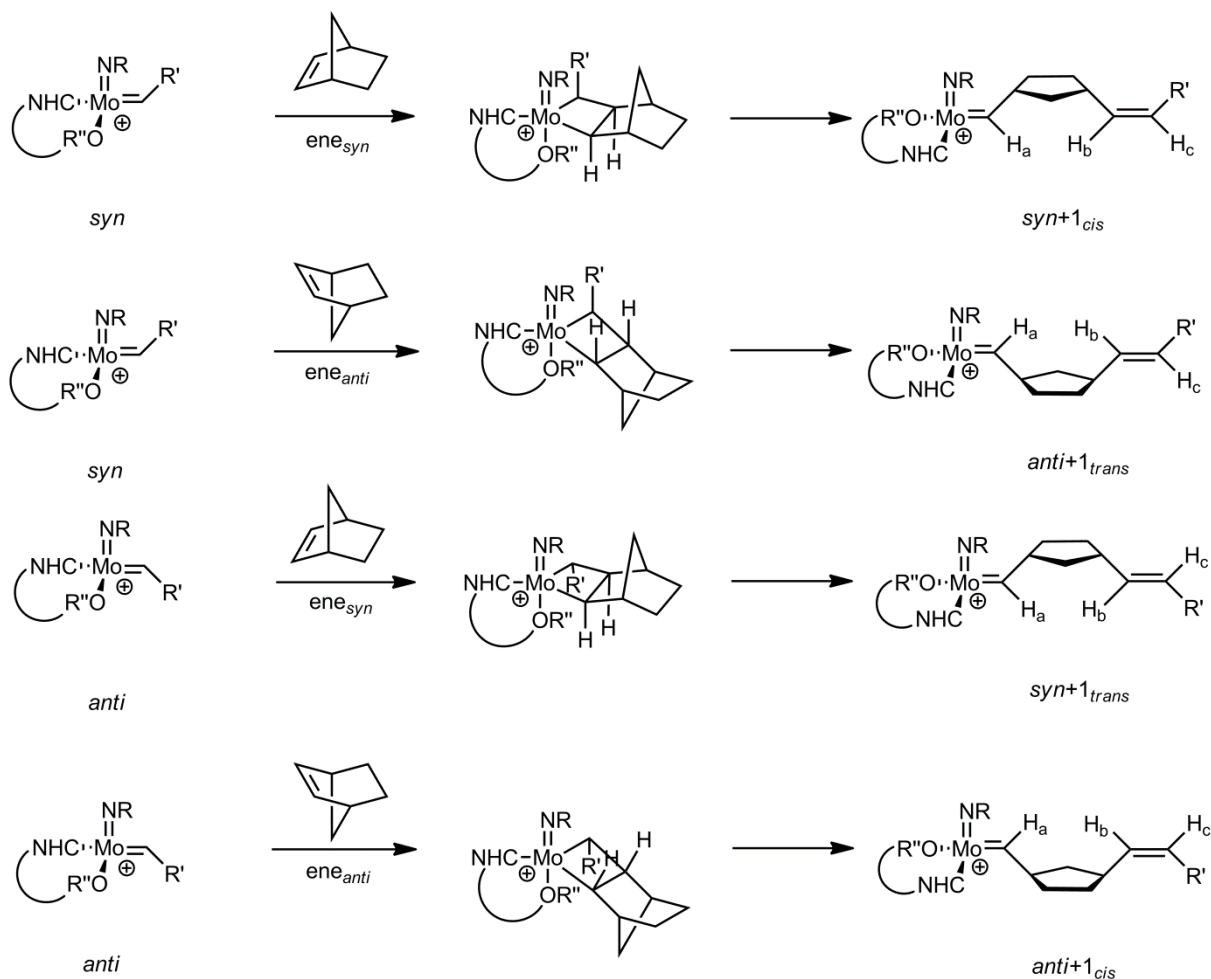


Abbildung 2.39: Verschiedene Möglichkeiten einer [2+2]-Zykloaddition von Norbornen an O-chelatisierende Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC Komplexe und Strukturen der ersten Insertionsprodukte unter der Annahme eines "Turnstile" Mechanismus.^[33]

Der dargestellte Mechanismus basiert auf der Annahme, dass die Pseudorotation des Metallazyklobutan-Intermediats langsamer als die Ringöffnung des Metallazyklus ist. Bisher wurde nur von einem Fall berichtet, in dem eine Turnstile-Umlagerung des Metallazyklus postuliert wurde, bei der die Konfiguration des Metallzentrums erhalten bleibt (**Abbildung 2.40**).^[80] Auf diese Weise konnte die Bildung eines *trans*, *isotaktischen* Polymers durch eine propagierende *syn* Spezies erklärt werden. Dieser vorgeschlagene Mechanismus findet allerdings nur bei der Polymerisation von enantiomerenreinen *trans*-2,3-disubstituierten Norbornenen Anwendung. In diesem Sonderfall besitzt das enantiomerenreine Monomer eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber den vorliegenden Katalysator Enantiomeren ((*R*) oder (*S*)). Dies wird auch dadurch deutlich, dass nur das enantiomerenreine *trans*-2,3-Dicarbomethoxynorbornen von dem dargestellten MAP-Katalysator über den

vorgeschlagenen Mechanismus mit einer Turnstile-Umlagerung des Metallazyklus zu *trans*, *isotaktischem* Polymer umgesetzt wird. Das racemische Gemisch des verwendeten *trans*-2,3-Dicarbomethoxynorbornens sowie einige Norbornadienderivate werden mit demselben MAP-Katalysator zu *cis*, *syndiotaktischem* Polymer umgesetzt, das nach dem in **Abbildung 2.39** dargestellten Mechanismus entsteht.

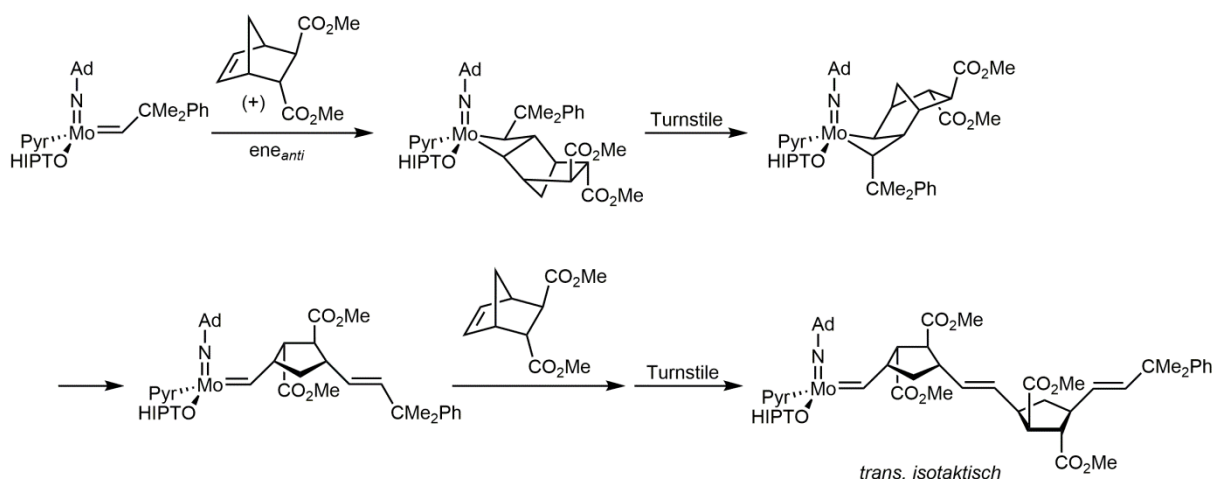


Abbildung 2.40: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von *trans*, *isotaktischem* Polymer mit einer Turnstile-Umlagerung des Metallazyklus.^[80] Ad = Adamantyl; HIPT = 2,6-(2,4,6-*i*-Pr₃-C₆H₂)₂C₆H₃.

Da die hier untersuchten Monomere keine *trans*-2,3-disubstituierten Norbornene sind, scheint es unwahrscheinlich, dass der Mechanismus mit einer Turnstile-Umlagerung des Metallazyklus auftreten könnte.

Die Insertionsprodukte von Komplex **K1** mit Norbornen (**M13**) und *endo*-2,3-Di(carbomethoxy)-5-norbornen (**M15**) wurden in Chloroform, Acetonitril und DMSO untersucht. Hierzu wurde zunächst eine ¹H-NMR Messung des reinen Komplexes durchgeführt, um die Anteile von *syn*- und *anti*-Isomer in der vorliegenden Probe zu bestimmen. Anschließend wurde dieselbe Probe mit wenigen Äquivalenten des Monomers versetzt und der Verlauf der Reaktion mittels ¹H/¹⁹F-NMR Spektroskopie beobachtet.

Die Reaktion von **K1** mit **M13** in Chloroform zeigte zuerst neue Signale bei $\delta = 13.56$, die sich bei genauerer Betrachtung als überlappende Dubletts mit einer

Kopplungskonstante von $J_{\text{Ha}} = 8$ Hz herausstellten (**Abbildung 2.41**). Diese Kopplungskonstante weist auf die Anwesenheit eines *syn*-Insertionsproduktes hin, während das bei $\delta = 14.34$ erscheinende Dublett eine Kopplungskonstante von $J_{\text{Ha}} = 11$ Hz besitzt, was auf ein *anti*-Insertionsprodukt hindeutet.^[2, 95] Im Vergleich mit dem *syn*-Insertionsprodukt wurde der Anteil des *anti*-Insertionsproduktes im Verlauf der Reaktion größer, auch nachdem das Monomer vollständig umgesetzt war.

Betrachtet man die Alkylidensignale des Ausgangskomplexes **K1**, wird deutlich, dass nur das *anti*-Isomer ($\delta = 14.45$) reagiert, das Integral des *syn*-Isomers ($\delta = 12.85$) bleibt unverändert.

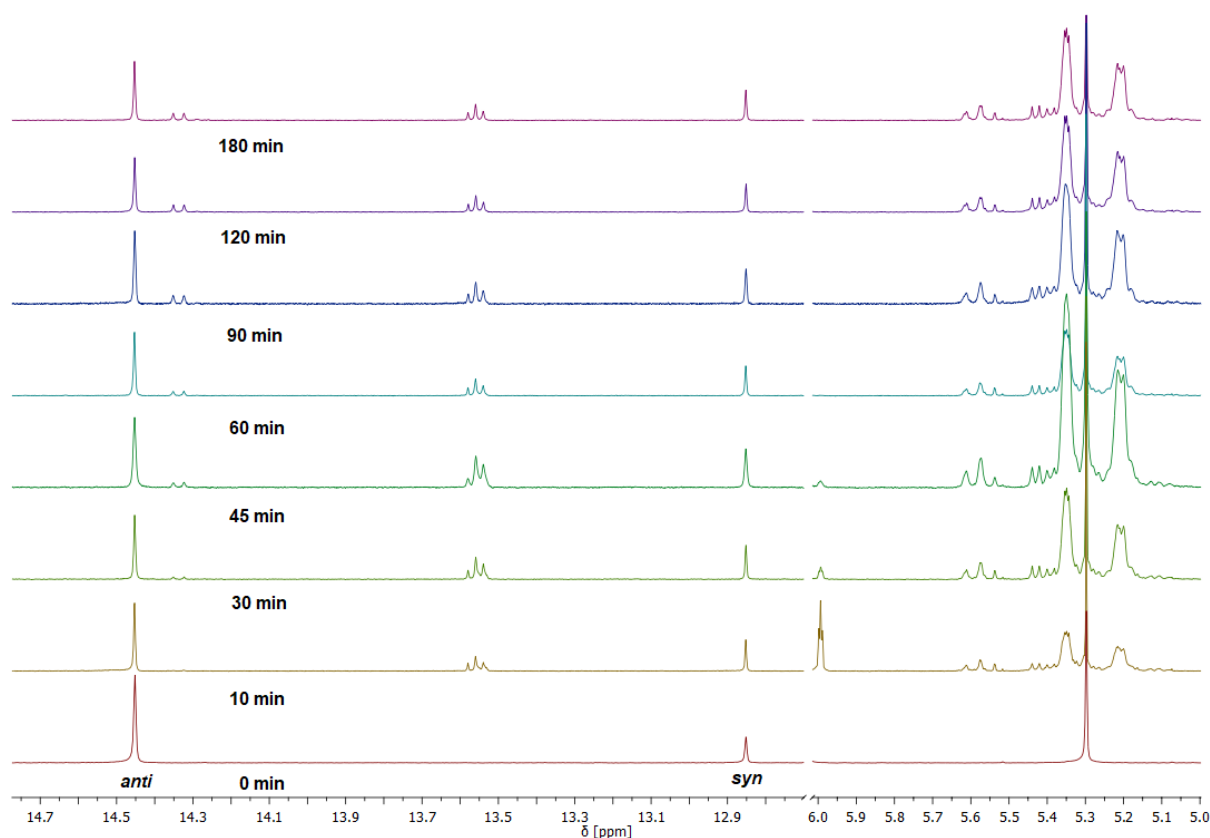


Abbildung 2.41: ¹H-NMR Spektren (CDCl₃) der Reaktion von **K1** mit **M13** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe des Monomers.

Die Region der olefinischen Signale zeigt bei $\delta = 5.57$, ähnlich wie bei $\delta = 13.56$, sich überlagernde Dubletts, die bei genauerer Untersuchung eine Kopplungskonstante von $J_{\text{Hc}} = 15$ Hz zeigen, was der Kopplung eines *trans* Olefins entspricht. Auch bei $\delta = 5.41$ befindet sich ein Dublett vom Dublett (dd) mit Kopplungskonstanten die

charakteristisch für eine *trans*-Doppelbindung sind ($J_{\text{Hb}} = 8 \text{ Hz}, 15 \text{ Hz}$). Des Weiteren war von Beginn an das Vorliegen von Polymer bzw. Oligomer zu beobachten. Dies ist durch die breiten Signale bei $\delta = 5.32$ (*trans*) und 5.20 (*cis*) zu erkennen, die den Doppelbindungen in der Polymer- bzw. Oligomerkette zuzuordnen sind, und im Vergleich zu den terminalen Doppelbindungen, eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Dies bedeutet, dass die Insertionsgeschwindigkeit k_i deutlich geringer ist als die Polymerisationsgeschwindigkeit k_p . Tatsächlich ergab die Messung von $k_p/k_i^{[165]}$ einen Wert von 37 ± 3 . Somit wird deutlich, dass auch mit wenigen Äquivalenten Monomer keine größeren Mengen an Insertionsprodukt erhalten oder gar isoliert und charakterisiert werden können und die Messung von ^{13}C -NMR Spektren zur Bestimmung der $^1J_{\text{CH}}$ Kopplungskonstanten nur schwer, wenn nicht gar unmöglich ist.

Betrachtet man die in **Abbildung 2.39** dargestellten Möglichkeiten für den ersten Insertionsschritt, so ist zu erkennen, dass die einzigen Wege, um eine terminale *trans*-Doppelbindung zu erhalten, die ene_{anti} -Insertion mit dem *syn*-Isomer oder die ene_{syn} -Insertion mit dem *anti*-Isomer sind. Da das *syn*-Isomer jedoch nicht reagiert, ist die einzige Möglichkeit eine ene_{syn} -Insertion mit dem *anti*-Isomer. Dabei entsteht dann das zuerst beobachtete *syn*-Insertionsprodukt (**Abbildung 2.42**).

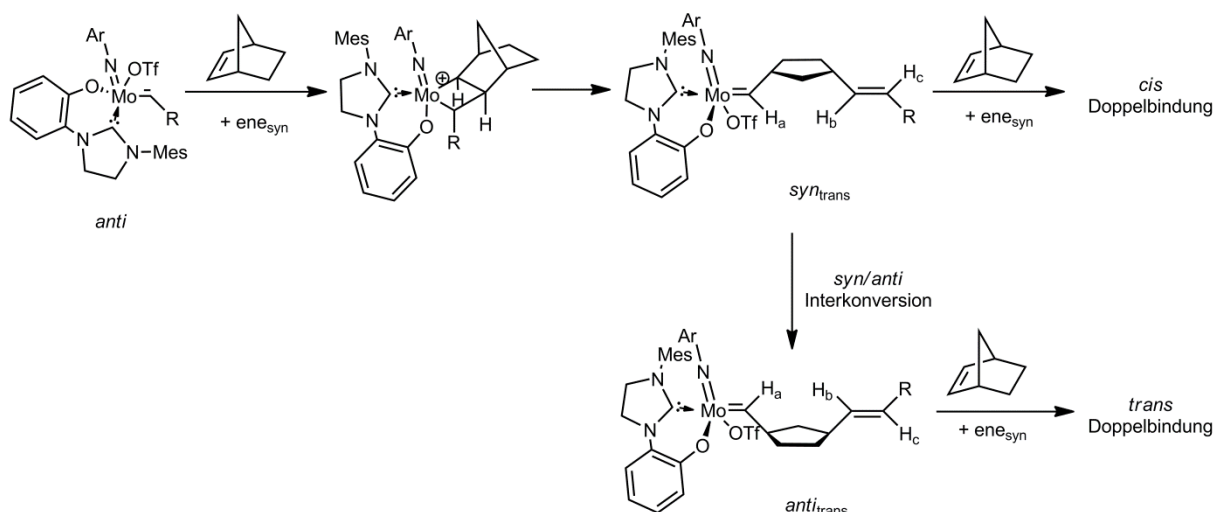


Abbildung 2.42: Bildung der verschiedenen Insertionsprodukte und *cis/trans*-Doppelbindungen während der Reaktion von **K1** mit **M13** in Chloroform.

Das später entstehende *anti*-Insertionsprodukt kann nur durch eine Rotation des *syn*-Insertionsprodukts erhalten werden, da eine ene_{anti} -Insertion mit dem *anti*-Isomer, die ebenfalls zum *anti*-Insertionsprodukt führen würde, eine terminale *cis*-Doppelbindung besitzen würde, die nicht beobachtet werden konnte. Auch die Reihenfolge der Entstehung und die Tatsache, dass der Anteil des *anti*-Insertionsprodukts im Vergleich zum *syn*-Insertionsprodukt, auch nachdem das Monomer vollständig umgesetzt wurde, wächst, ergibt Sinn, wenn das *anti*-Insertionsprodukt erst aus dem *syn*-Insertionsprodukt gebildet werden kann.

Würde hier der erwähnte Mechanismus mit Turnstile Umlagerung des Metallazyklus Anwendung finden, so könnte zwar die Entstehung des *anti*-Insertionsproduktes mit *trans*-Doppelbindung aus dem *anti*-Isomer erklärt werden, aber weder die Reihenfolge der Entstehung der Insertionsprodukte noch die Zunahme des *anti*-Insertionsproduktes nach Verbrauch des Monomers.

Das aufgezeigte Reaktionsschema (**Abbildung 2.42**) erklärt auch, warum im entstehenden Polymer eine *cis/trans* Mischung vorliegt. Durchläuft das Monomer stets eine ene_{syn} -Insertion, so entsteht eine *cis*-Doppelbindung, wenn das *syn*-Alkylden sofort weiter reagiert, oder aber eine *trans*-Doppelbindung, wenn das *syn*-Alkylden vorher zum *anti*-Alkylden isomerisiert.

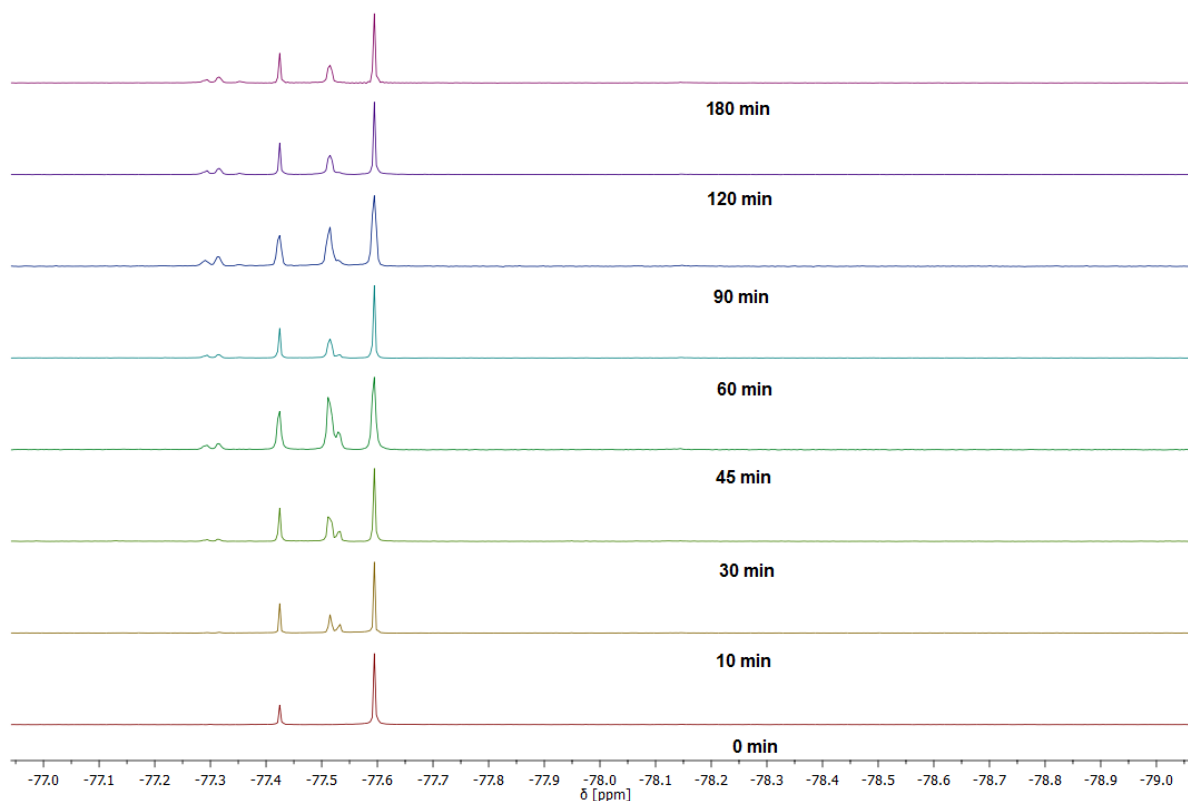


Abbildung 2.43: ^{19}F -NMR Spektren (CDCl_3) der Reaktion von **K1** mit **M13** zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

In den während der Reaktion von **K1** mit **M13** in Chloroform aufgenommenen ^{19}F -NMR Spektren (**Abbildung 2.43**) kann die Bildung neuer Signale beobachtet werden, die den verschiedenen Insertionsprodukten zuzuordnen sind. Auffällig ist, dass kein neues Signal hochfeldverschoben bei etwa $\delta = 78.26$ zu erkennen ist, wo ein freies Triflatanion aufzufinden sein müsste. Höchstwahrscheinlich ist der katalytisch aktive, kationische Komplex so instabil, dass er auf der NMR Zeitskala nicht zu erkennen ist oder liegt nur in so geringer Konzentration vor, dass er im NMR nicht detektiert werden kann.

Die Reaktion von **K1** mit **M13** in Acetonitril (**Abbildung 2.44**) verläuft sehr ähnlich zu der in Chloroform. Erneut reagiert nur das *anti*-Isomer ($\delta = 14.90$), das Integral des *syn*-Isomers ($\delta = 13.06$) verändert sich nicht. Wiederum werden zuerst *syn*-Insertionsprodukte ($J_{\text{Ha}} = 8$ Hz) in Form von mehreren Dubletts bei $\delta = 13.92$ sichtbar. Die Vielzahl der Dubletts ist vermutlich auf weitere Insertionsprodukte (zweites, drittes usw.) zurückzuführen. Im Laufe der Zeit bildet sich ein neues Signal

bei $\delta = 14.71$, welches wiederum dem *anti*-Insertionsprodukt ($J_{\text{Ha}} = 11$ Hz) zugeordnet wird.

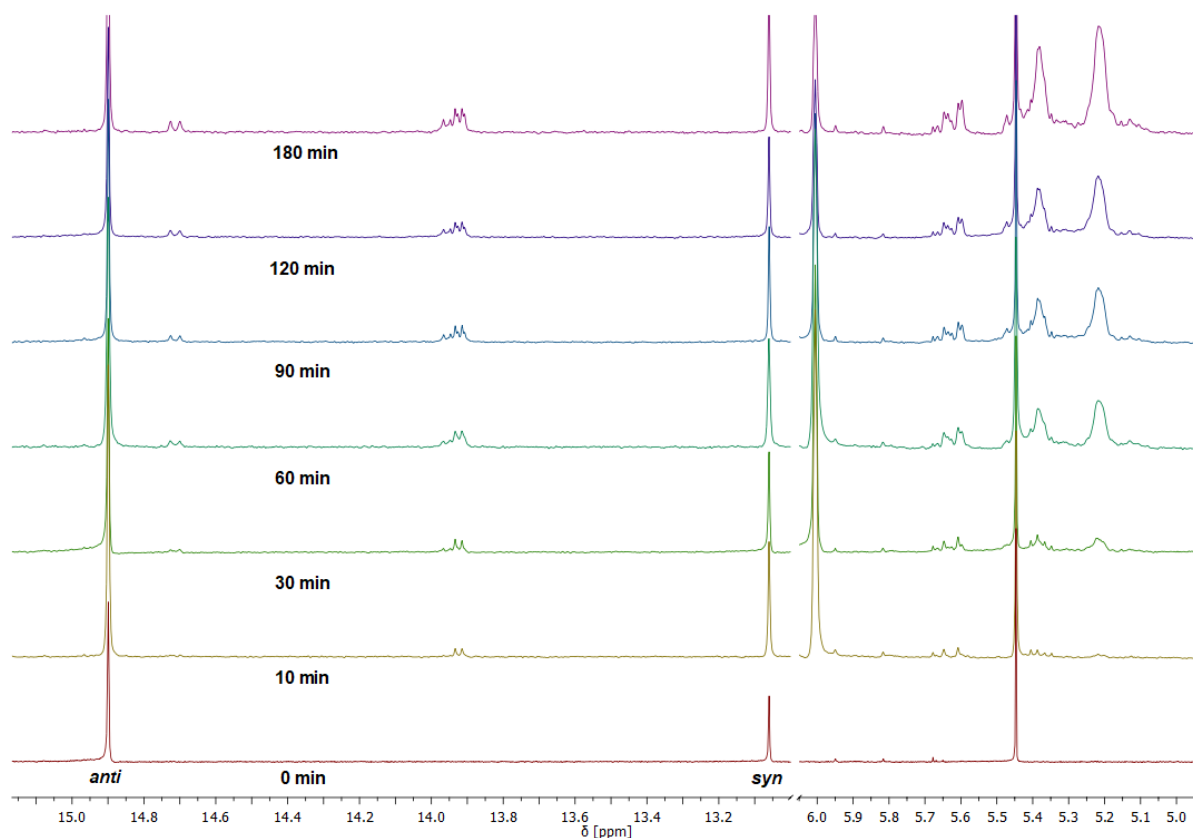


Abbildung 2.44: ^1H -NMR Spektren (CD_3CN) der Reaktion von **K1** mit **M13** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

Auch die Olefinregion zeigt wieder die für *trans*-Doppelbindungen übliche Kopplungskonstanten bei $\delta = 5.63$ ($J_{\text{Hc}} = 16$ Hz) und 5.38 ($J_{\text{Hb}} = 7$ Hz, 16 Hz). Der Wert für k_p/k_i konnte für diese Reaktion zwar nicht berechnet werden, da auch bei wenigen Äquivalenten Monomer kein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte, aber auch hier ist die rasche Bildung von Oligomer/Polymer zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass die Initiierung wiederum deutlich langsamer ist als die Polymerisation.

Die Umsetzung von **K1** mit **M13** in DMSO (**Abbildung 2.45**) zeigt auch hier das *anti*-Isomer ($\delta = 13.99$) als das einzig reaktive. Die entstehenden Insertionsprodukte hingegen zeigen, trotz der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, $\delta = 12.74$

und 13.70, Kopplungskonstanten von $J_{\text{Ha}} = 10$ Hz und $J_{\text{Ha}} = 11$ Hz, die beide auf ein *anti*-Insertionsprodukt hindeuten.

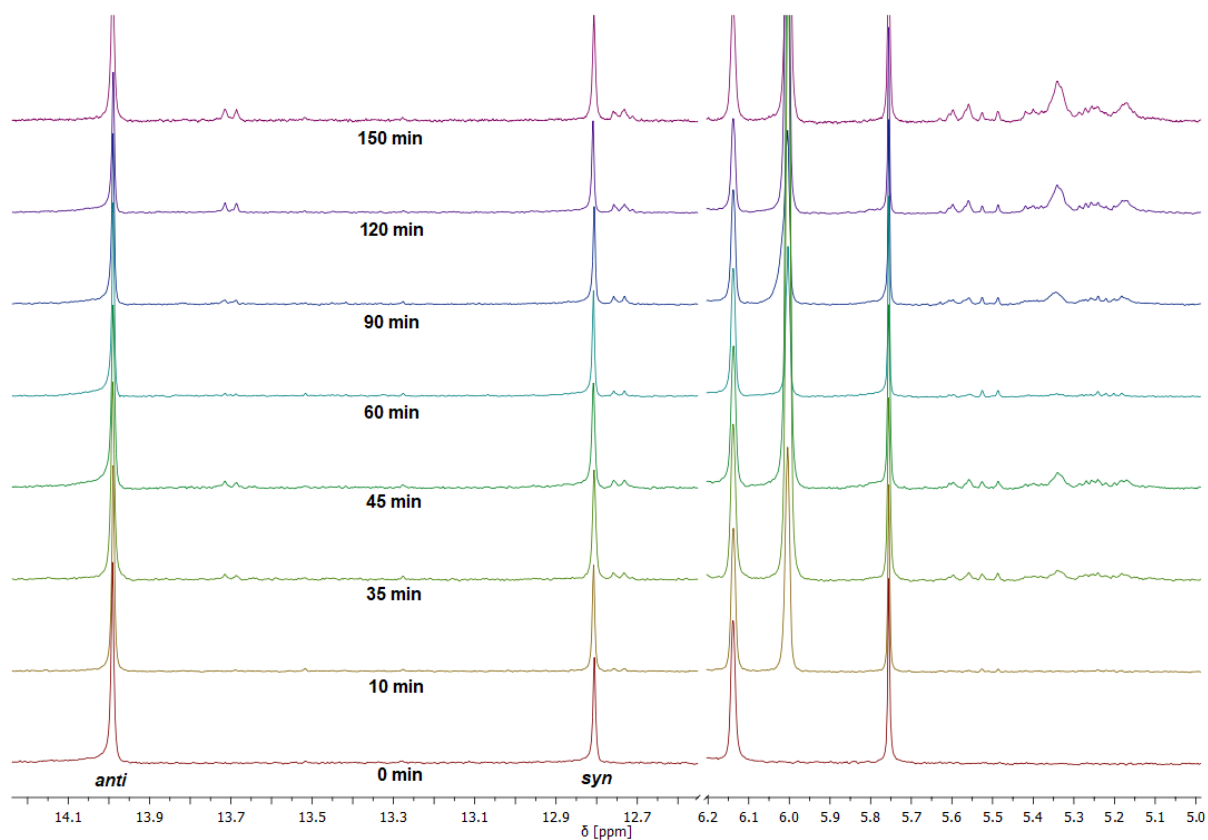


Abbildung 2.45: ^1H -NMR Spektren (DMSO) der Reaktion von **K1** mit **M13** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

Betrachtet man die stark koordinierenden Eigenschaften von DMSO und die Tatsache, dass das *anti*-Isomere durch Basen stabilisiert wird,^[65] so ist am wahrscheinlichsten, dass die entstehenden *syn*-Insertionsprodukte sofort in die begünstigten *anti*-Insertionsprodukte umgewandelt werden und deshalb nur diese zu beobachten sind. Die sichtbaren *anti*-Insertionsprodukte könnten theoretisch auch durch die Umlagerung des Metallzyklus entstanden sein. Allerdings erscheint es plausibler, dass das *anti*-Insertionsprodukt durch die Auswirkungen des koordinierenden Lösemittels, die bereits diskutiert wurden, gebildet wird, als dass durch das Lösemittel eine plötzliche Veränderung des Mechanismus bewirkt wurde. Die unterschiedliche chemische Verschiebung zweier *anti*-Insertionsprodukte wurde bereits an anderer Stelle beobachtet.^[2] Hier wurde dies auf die Koordination des Lösemittels zurückgeführt, da die Signale beim Erwärmen der Probe koaleszierten.

Die terminale Doppelbindung zeigt auch hier eine *trans* Kopplungskonstante bei $\delta = 5.58/5.51$ ($J_{Hc} = 16$ Hz) bzw. 5.21 ($J_{Hb} = 8$ Hz, 16 Hz). Wiederum sind breite Signale der olefinischen Bindungen im Oligomer/Polymer zu erkennen.

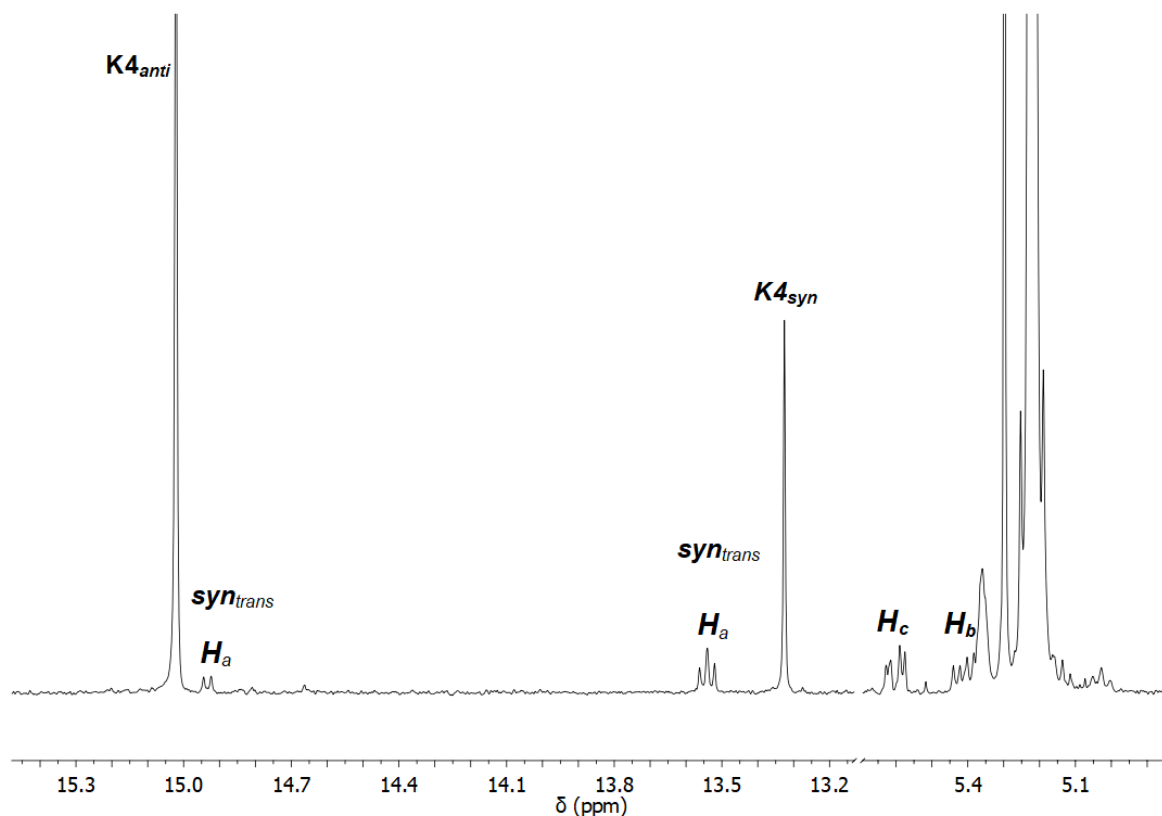


Abbildung 2.46: Zuordnung der jeweiligen Protonen Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3) der Insertionsprodukte von **K4** mit **M13**.

Bei der Umsetzung von **M13** mit **K2** konnten keine Insertionsprodukte beobachtet werden, da die Reaktion sofort zur Entstehung von Polymer führte. Auch die Werte für k_p/k_i waren zu groß (>1000), um mit der verwendeten Methode berechnet werden zu können. Allerdings konnte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Poly(**M13**)-**K2** die terminale olefinische Doppelbindung beobachtet werden, die auch hier *trans* ist.

Die Reaktion von **M13** mit **K4** führte in den meisten Versuchen auch zur direkten Entstehung von Polymer, lediglich in einem Versuch mit einer Probe, die besonders viel *anti*-Isomer enthielt, konnten Insertionsprodukte beobachtet werden (**Abbildung 2.46**). Der hohe Wert für k_p/k_i von 540 ± 100 bestätigt diese Beobachtung. Die entstandenen Insertionsprodukte bei $\delta = 14.93$ und 13.54 zeigen eine Kopplungskonstante von 8 Hz und werden *syn*-Isomeren zugeordnet. Die

olefinischen Signale bei $\delta = 5.60$ und 5.41 zeigen wie für die Reaktionen mit **K1** eine *trans* Konformation.

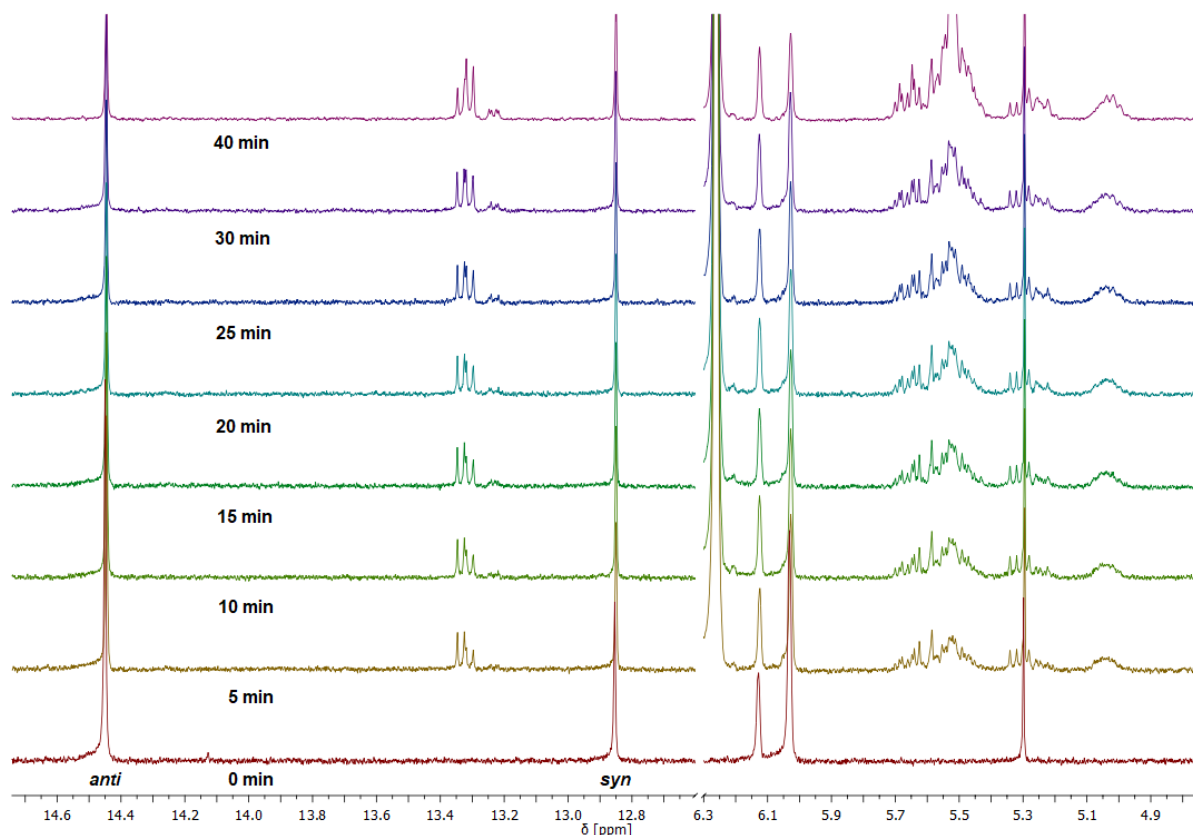


Abbildung 2.47: ^1H -NMR Spektren (CDCl_3) der Reaktion von **K1** mit **M15** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

Die Reaktion mit **K1** wurde anschließend mit einem weiteren Monomer (**M15**) in denselben Lösemitteln durchgeführt. Obwohl mit **M15** kein Polymer isoliert werden konnte, ist im NMR-Spektrum eine Reaktion zu beobachten. Im Laufe der Reaktion in Chloroform nimmt das *anti*-Isomer ($\delta = 14.45$) ab und es werden Dubletts bei $\delta = 13.34$ und 13.31 mit Kopplungskonstanten J_{Ha} von jeweils 9 Hz sichtbar, die *syn*-Insertionsprodukten zugeordnet werden können (**Abbildung 2.47**). Bei $\delta = 5.61$ kann eine *trans*-Doppelbindung ($J_{\text{Hc}} = 16$ Hz) beobachtet werden, genau wie bei $\delta = 5.31$ ($J_{\text{Hb}} = 8$ Hz, 16 Hz). Auch sind geringe Mengen an Oligomer/Polymer sichtbar.

Die Reaktion von **K1** mit **M15** in Acetonitril zeigt erneut ein *syn*-Insertionsprodukt ($J_{\text{Ha}} = 8$ Hz) bei $\delta = 13.86$, wobei wiederum nur das *anti*-Isomer des Katalysators reagiert (**Abbildung 2.48**). Bei $\delta = 5.66$ und 5.35 können Signale für eine terminale *trans*-

Doppelbindung mit $J_{H_c} = 16$ Hz und $J_{H_b} = 8$ Hz; 16 Hz beobachtet werden. Später erscheint ein weiteres dd bei 5.48 mit $J_{H_b} = 8$ Hz; 16 Hz.

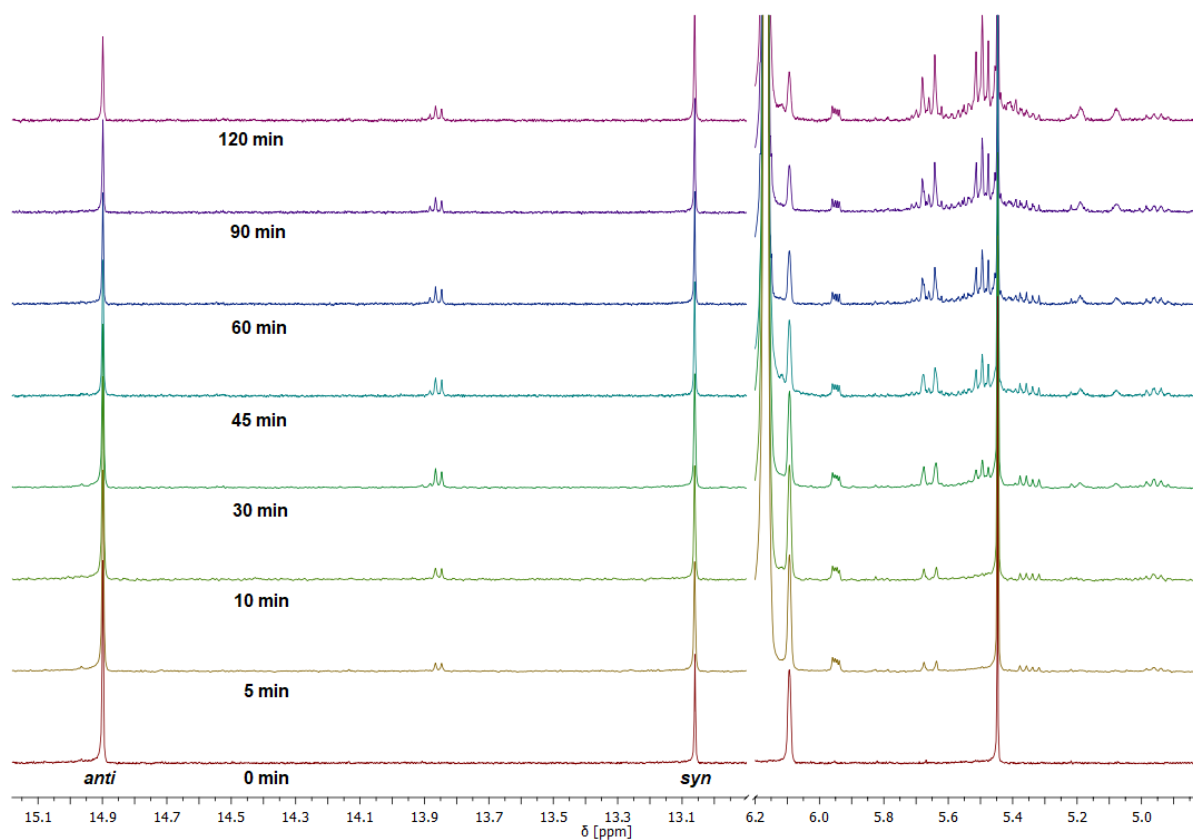


Abbildung 2.48: ^1H -NMR Spektren (CD_3CN) der Reaktion von **K1** mit **M15** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

In **Abbildung 2.49** wird die Zuordnung der wichtigsten Signale des ersten Insertionsproduktes und des Ausgangskomplexes **K1** im ^1H -NMR Spektrum noch einmal veranschaulicht. Das Insertionsprodukt unterscheidet sich durch das vorliegende Dublett (H_a), dessen Kopplungskonstante von der Orientierung des Alkylidens abhängt, von den Singulets des Ausgangskomplexes. Auch die Doppelbindung zeigt charakteristische Signale; die beiden koppelnden Protonen H_b und H_c zeigen ein Dublett vom Dublett und ein Dublett deren Kopplungskonstanten beide die Substitution der Doppelbindung, *cis* oder *trans*, widerspiegeln.

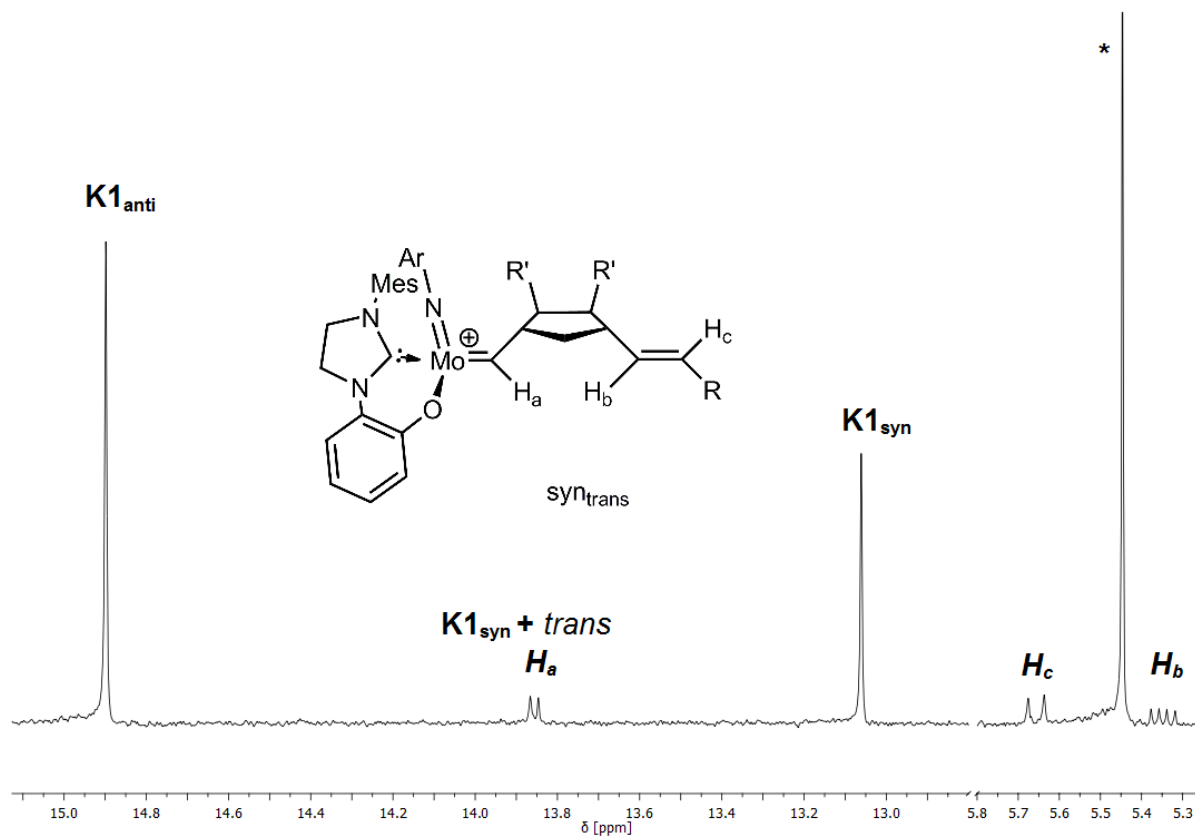


Abbildung 2.49: Zuordnung der jeweiligen Protonen Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Insertionsproduktes von **K1** mit **M15** in Acetonitril. *DCM.

In DMSO konnte bei Raumtemperatur keine Reaktion von **K1** und **M15** beobachtet werden. Die Probe wurde daraufhin drei Stunden auf 60°C erhitzt und zeigte dann geringe Mengen an Insertionsprodukt (**Abbildung 2.50**). Bei $\delta = 13.68$ und 12.68 sind jeweils Dubletts mit $J_{\text{H}_a} = 11$ Hz zu erkennen, die aus dem *anti*-Isomer ($\delta = 13.99$) entstanden sein müssen. Genau wie bei der Reaktion mit **M13** sind nur *anti*-Insertionsprodukte sichtbar, die wahrscheinlich durch die unmittelbare Rotation des *syn*-Insertionsproduktes gebildet wurden. Im olefinischen Bereich sind die Signale aufgrund der geringen Intensität schwierig zu erkennen, es ist aber ansatzweise ein Dublett mit $J_{\text{H}_c} = 15$ Hz zu erkennen.

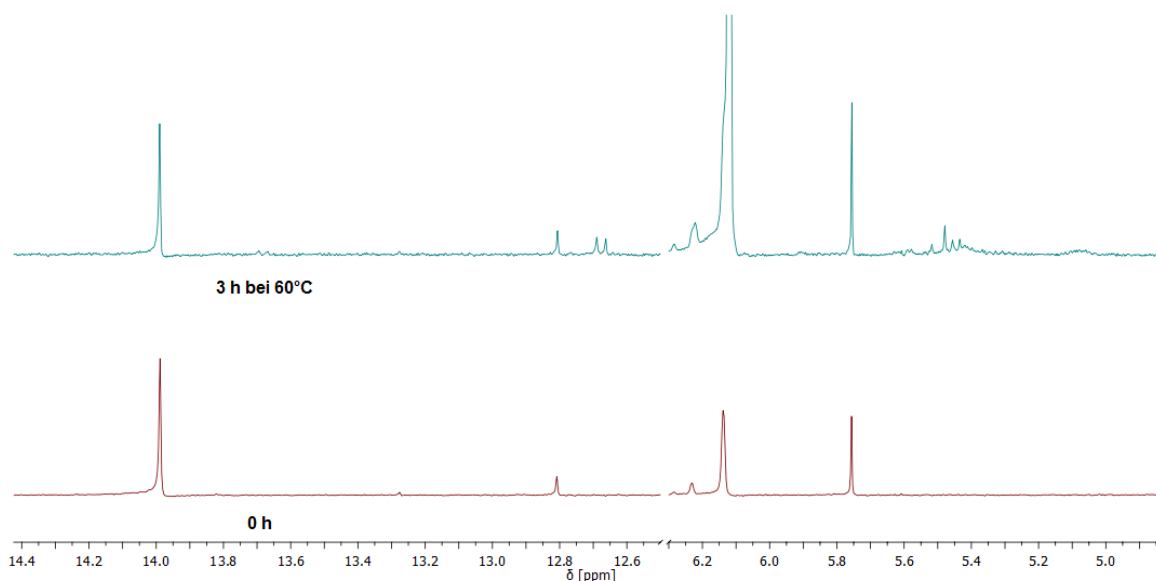


Abbildung 2.50: ^1H -NMR Spektren (DMSO) der Reaktion von **K1** mit **M15** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

Dieselben Reaktionen sollten auch mit den Komplexen **K2** und **K4** durchgeführt werden, jedoch konnte bei keinem der beiden Komplexe eine Reaktion mit **M15** beobachtet werden. Die Umsetzung von **K4** mit **M14** zeigte hingegen geringe Mengen Insertionsprodukt (**Abbildung 2.51**). Aufgrund der Überlappung der Signale mit dem Ausgangskomplex kann die Kopplungskonstante des Alkyliden-Protons nicht bestimmt werden, die Kopplung der olefinischen Protonen bei $\delta = 5.59$ ($J_{\text{Hc}} = 15$ Hz) und 5.39 ($J_{\text{Hb}} = 8$ Hz, 16 Hz) zeigt aber auch hier eine terminale *trans*-Doppelbindung. Zudem konnte, nachdem das *anti*-Isomer zunächst vollständig umgesetzt war, nach einiger Zeit erneut das Signal bei $\delta = 15.02$ beobachtet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Monomer als schwacher π -Donor, wie koordinierendes Lösemittel, ebenfalls die *syn/anti*-Interkonversion begünstigen kann.

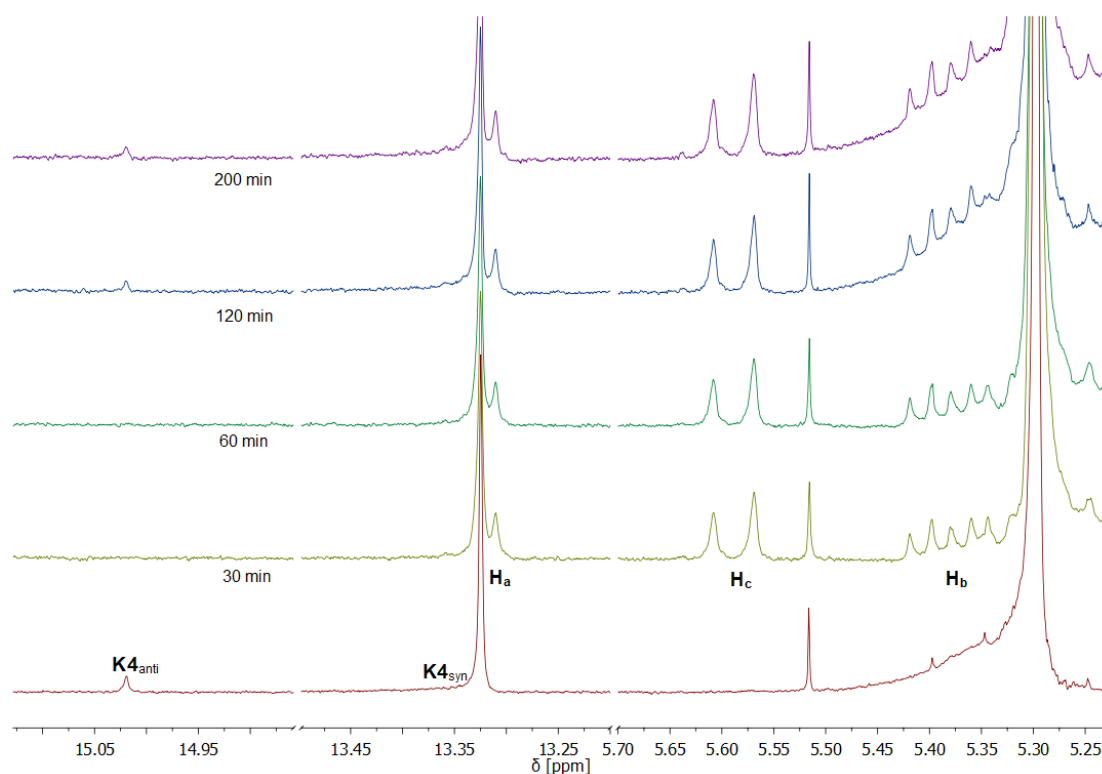


Abbildung 2.51: $^1\text{H-NMR}$ Spektren (CDCl_3) der Reaktion von **K4** mit **M14** zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Monomer.

Alle Insertions-Experimente und teilweise auch die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der isolierten Polymere zeigten eine terminale *trans*-Doppelbindung und das *anti*-Isomer des Ausgangskomplexes erwies sich stets als deutlich reaktiver als das *syn*-Isomer. Es kann von einer selektiven „*ene_{syn}*“-Monomerinsertion ausgegangen werden und somit davon, dass die Entstehung von *cis* und *trans*-Doppelbindungen allein von der Konformation der reagierenden Spezies (*syn*- oder *anti*-Isomer) abhängt. Im Gegensatz zum Ausgangskomplex, in dem nur das *anti*-Isomer reagiert, zeigt das *syn*-Isomer der propagierenden Spezies eine höhere Reaktivität, so dass durch eine „*ene_{syn}*“-Monomerinsertion der *syn*-Spezies *cis*-Doppelbindungen entstehen können. Wäre dies nicht der Fall, müsste ein Polymer mit ausschließlich *trans*-Doppelbindungen entstehen, wie es im ersten Insertionsschritt beobachtet wurde. Auch die langsame Insertion bzw. die großen Werte für k_p/k_i zeigen die unterschiedliche Reaktivität von Initiator und propagierender Spezies. Tatsächlich könnte die langsame Initiierung auch die geringe Reaktivität in den durchgeführten Ringschlussmetathesen, Homometathesen und Kreuzmetathesen erklären, die als eine Reihe von Initiierungsreaktionen betrachtet werden könnten.

Wenn die Monomerinsertion an sich selektiv ist und die Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen auf die in **Abbildung 2.42** dargestellte Weise verläuft, ist der im Polymer enthaltene Anteil an *cis/trans*-Doppelbindungen vom Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit zur *syn/anti*-Interkonversion der propagierenden Spezies abhängig. Um diese Vermutung zu untermauern, wurden im anschließenden Kapitel einige repräsentative Polymerisationsgeschwindigkeiten gemessen und die Gesamtheit der Ergebnisse zu einem schlüssigen Mechanismus zusammengefügt.

2.6 Kinetischen Messungen und mechanistische Erkenntnisse (ROMP)

Die Polymerisationsgeschwindigkeiten für eine Reihe von Monomer/Katalysator Kombinationen wurden bestimmt und sind zusammen mit dem jeweiligen *cis*-Gehalt in **Tabelle 6** zusammengefasst. Aufgrund der teilweise extrem geringen Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden einige Werte bei 50 °C gemessen und durch acht geteilt um die entsprechenden Werte für 20 °C zu extrapolieren. Polymerisationen von **M13** mit **K2** zeigten, dass der *cis*-Gehalt des erhaltenen Polymers bis zu einer Reaktionstemperatur von 70 °C unverändert blieb und die Näherung somit zulässig ist. In Bezug auf den *cis*-Gehalt der erhaltenen Polymere zeigte sich tatsächlich ein Trend. So führten, bei einem gegebenen Lösemittel, niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten zu einem niedrigeren *cis*-Gehalt.

Tabelle 6: Polymerisationsgeschwindigkeiten und *cis*-Gehalt verschiedener Polymere die durch die ROMP mit **K1**, **K2** und **K4** erhalten wurden.

Monomer	Komplex	Lösemittel	<i>cis</i> [%]	k_p [s ⁻¹]
M13	K1	CHCl ₃	43	$2.9 \pm 0.05 \cdot 10^{-5}$ [a]
M13	K1	MeCN	62	$5 \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ [b]
M13	K2	CHCl ₃	52	$7 \pm 0.4 \cdot 10^{-6}$ [b]
M13	K2	MeCN	48	$4 \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ [b]
M13	K4	CHCl ₃	93	$2.1 \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ [a]
M13	K4	MeCN	36	$1.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-5}$ [a]
M14	K1	CHCl ₃	27	$4 \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ [b]
M14	K4	CHCl ₃	75	$3 \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$ [a]
M8	K4	CHCl ₃	11	$4 \pm 0.9 \cdot 10^{-7}$ [b]

[a] 20 °C. [b] Bei 50 °C gemessene Werte die auf 20°C extrapoliert wurden.

Der Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten der Triflatkomplexe **K1** und **K2** mit dem kationischen **K4** in Chloroform zeigte sowohl für **M13** als auch für **M14** größere Werte für **K4**, der auch einen deutlich höheren *cis*-Anteil im Polymer lieferte. Besonders deutlich wird der Unterschied für **M13**. Hier polymerisiert **K4** um einen

Faktor 70 - 300 schneller als **K1** oder **K2** und bildet einen hohen Anteil von 93% *cis*-Doppelbindungen im Polymer. Im Gegensatz dazu wurden mit **K1** und **K2** *cis/trans* Mischungen erhalten.

Wie bereits erwähnt, konnten die Geschwindigkeitskonstanten der *syn/anti*-Interkonversion in Chloroform nicht gemessen werden. Allerdings wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von Monomer die *syn/anti*-Interkonversion maßgeblich beeinflusst und sich auch die Interkonversion der Ausgangskomplexe deutlich von der der propagierenden Spezies unterscheiden kann. Die gemessenen Werte für die verschiedenen Komplexe in Acetonitril unterscheiden sich nur wenig (**Tabelle 2**), so dass die erheblichen Unterschiede in den *cis/trans* Selektivitäten hauptsächlich durch die verschiedenen Aktivitäten der jeweiligen Komplexe (Polymerisationsgeschwindigkeiten) entstehen müssen.

Auch die Verwendung verschiedener Monomere beeinflusst die Polymerisationsgeschwindigkeit und somit den *cis*-Gehalt der erhaltenen Polymere. So wurde für die Polymerisation von **M8** mit **K4** in Chloroform, das extrem langsam umgesetzt wird, ein *cis*-Gehalt von nur noch 11% erhalten. Im Vergleich dazu liegt der mit **M14** beobachtete Wert bei 75% welches wiederum um einen Faktor ~100 schneller polymerisiert wird als **M8**. Besonders bemerkenswert ist der Vergleich von **M8** und **M13** die bei der Umsetzung mit **K4** Polymer mit hohem *trans*-Gehalt (89%) bzw. hohem *cis*-Gehalt (93%) lieferten. Dementsprechend fällt auch der Unterschied der jeweiligen Polymerisationsgeschwindigkeiten aus. Diese ist in etwa 5300 mal höher für **M13** als für **M8**.

Natürlich ist anzunehmen, dass sich die *syn/anti*-Interkonversion der propagierenden Polymerkette für verschiedene Monomere unterscheidet. Allerdings sollte dieser Effekt bei einer ausreichend großen Differenz in der Polymerisationsgeschwindigkeit vernachlässigbar sein. Das heißt, die Polymerisationsgeschwindigkeit von **M8** muss gering im Vergleich zur *syn/anti*-Interkonversion sein, so dass der Katalysator an der wachsenden Polymerkette nach jedem Insertionsschritt (*anti/ene_{syn}*) zurück in die *anti*-Position rotieren kann, bevor schließlich das nächste Monomer eingebaut wird (**Abbildung 2.52**).

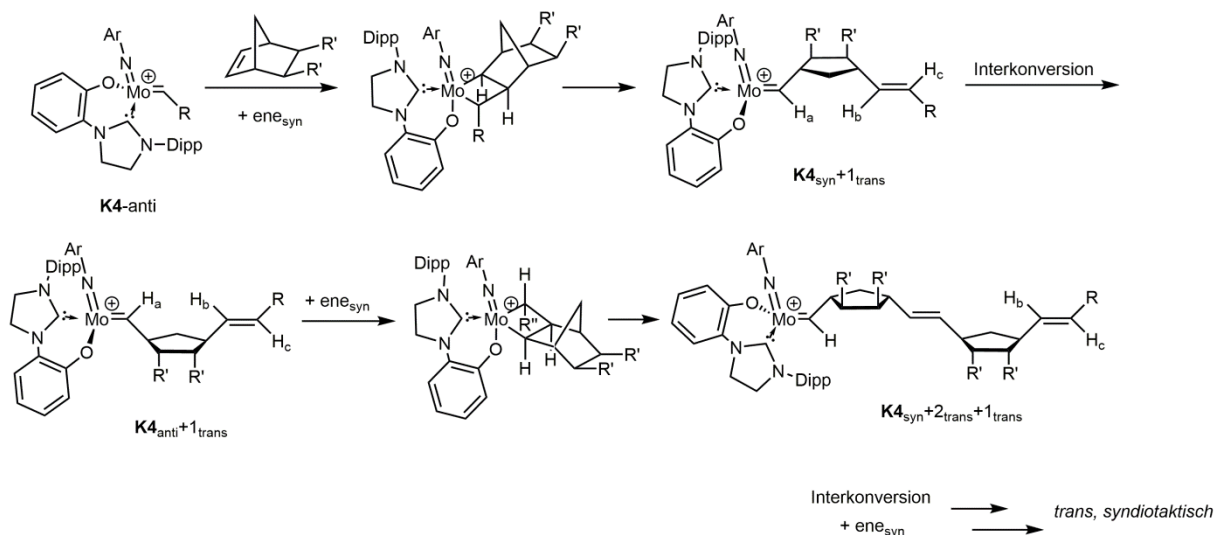


Abbildung 2.52: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung eines *trans*, *syndiotaktischen* Polymers.

Im Gegensatz dazu muss die Polymerisationsgeschwindigkeit von **M13** deutlich höher sein als die *syn/anti*-Interkonversion der propagierenden Spezies. Das Alkyliden hat somit keine Zeit, zwischen den Insertionsschritten zurück in die *anti*-Position zu rotieren und das *cis*-Polymer wird durch eine Reihe aufeinanderfolgender *syn/ene_{syn}*-Insertionsschritte gebildet (**Abbildung 2.53**).

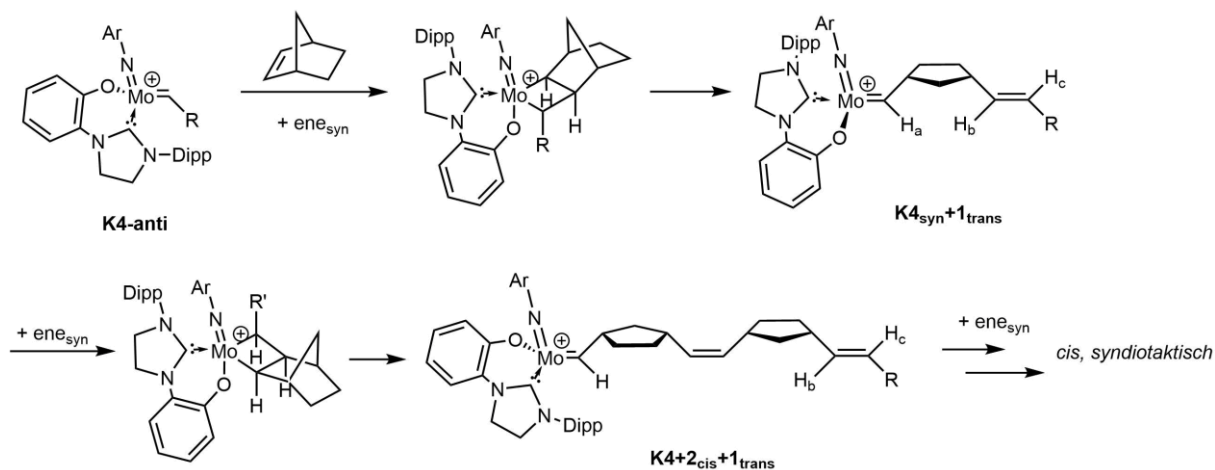


Abbildung 2.53: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung eines *cis*, *syndiotaktischen* Polymers.

Die in Acetonitril durchgeführte Polymerisation von **M13** mit **K4** zeigte einen deutlich niedrigeren *cis*-Anteil (36%) als in Chloroform (93%). Sicherlich ist auch hier die verringerte Polymerisationsgeschwindigkeit in dem koordinierenden Lösemittel ein bedeutender Faktor. Bei **K1** und **K2** ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Allerdings muss hier beachtet werden, dass die Triflatkomplexe in Acetonitril kationisch werden und somit die Aktivität zunimmt. Gleichzeitig wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch das koordinierende Lösemittel reduziert. Die beiden entgegengesetzten Effekte führen dazu, dass das resultierende Polymer nahezu dieselbe Struktur hat wie in Chloroform.

Betrachtet man die erhaltenen Polymere, die beobachteten Insertionsprodukte und die kinetischen Messungen, so scheint die Interkonversion des Alkylidens während der Reaktion die einzig sinnvolle Erklärung für die Entstehung von *cis/trans* Mischungen zu sein. Die *ene_{anti}*-Insertion wird ausgeschlossen, da diese bei der Reaktion mit dem *anti*-Isomer zur Bildung von *cis*-Insertionsprodukten führen würde, die in keinem der Experimente beobachtet werden konnten.

Neben dem hohen *cis*-Anteil zeigte das mit **K4** dargestellte Poly(**M13**) eine hoch *syndiotaktische* (>85%) Polymerstruktur. Um dies zu erklären muss das stereogene Metallzentrum der Komplexe betrachtet werden. Wie in den bereits beschriebenen MAP-Katalysatoren besitzen diese einen Donor-Liganden (NHC) und einen Akzeptor-Liganden (Alkoxid). Für die MAP-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration des Metallzentrums während der Polymerisation mit jedem Metatheseschritt interkonvertiert.^[76, 175] Wird dann das Monomer stets *trans* zum stärksten σ -Donor, in diesem Fall dem NHC, eingebaut, so entsteht das beobachtete *syndiotaktische* Polymer (**Abbildung 2.52** und **Abbildung 2.53**). Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits für die Zyklopolymerisation von α,ω -Diinen mit Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC Komplexen vorgeschlagen.^[28] In Anbetracht der Tatsache, dass **K4** einen chelatisierenden Liganden besitzt und auch die weiteren Liganden einen beträchtlichen sterischen Anspruch besitzen, ist es erstaunlich dass der Komplex in der Lage ist eine Interkonversion des Metallzentrums zu durchlaufen.

Auch die *syndiotaktische* Struktur von Poly(**M8**)-**K4** sollte durch denselben Mechanismus entstehen. Die Bildung von *syndiotaktischen* Strukturen ist ein weiterer Grund weshalb der Mechanismus, der die Umlagerung des Metallzyklus beinhaltet, ausgeschlossen wurde, da dieser zu *isotaktischem* Polymer führt.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die Veränderung des Verhältnisses zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und *syn/anti*-Interkonversion den *cis/trans* Anteil im durch ROMP erhaltenen Polymer maßgeblich beeinflusst. Ist die Polymerisationsgeschwindigkeit hoch im Vergleich zur *syn/anti*-Interkonversion wird ein Polymer mit hohem *cis*-Anteil gebildet, ist sie niedrig wird ein Polymer mit hohem *trans*-Gehalt gebildet. Wird das Reaktionssystem verändert, etwa durch die Verwendung eines ähnlichen, aktiveren Katalysators, eines anderen Lösemittels oder durch die Verwendung eines Monomers mit anderer Reaktivität, so kann der Anteil an *cis/trans*-Doppelbindungen im Polymer gesteuert werden.

3 Experimentaltteil

3.1 Allgemeines

Arbeitstechniken

Bei der Verwendung von wasser- und sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurde mit Hilfe von Schlenktechnik und einer Glovebox von *MBraun (LabMaster 130, Garching, Germany)* unter N₂-Atmosphäre gearbeitet.

Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von *ABCR, Alfa Aesar, Acros, TCI* oder *Sigma Aldrich* erworben und soweit nicht anders beschrieben ohne weitere Aufreinigung verwendet. CH₂Cl₂, THF, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol wurden über eine SPS-Lösemittelreinigungsanlage von *MBraun* getrocknet. Benzol wurde über Natrium getrocknet, entgast und über Molsieb gelagert. Chloroform, 1,2-Dichlorethan sowie die Substrate für die Homo-, Ringschluss- und Kreuzmetathese wurden über CaH₂ getrocknet und über Molsieb gelagert. [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂·(DME)]^[53], [Mo(N-2,6-(^{*i*}Pr)₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂·(DME)]^[53], [Mo(N-1-adamantyl)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂·(DME)]^[53], [Mo(N-2-^{*t*}Bu-C₆H₄)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂·(DME)]^[53], [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂]^[176], [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)]^[53], Na(BAr^F)₄^[177], 4,4-Bis(ethoxycarbonyl)-1,7-heptadiin (**M1**)^[23], 4-(Ethoxycarbonyl)-4-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxycarbonyl-1,6-heptadiin (**M4**)^[26, 27], (*R,R/S,S*)-1,7-Octadiin-4,5-dimethyldimethylat (**M5**)^[21], 2,3-Bis((menthyloxy)carbonyl) norbornadien (**M6**)^[63], *exo,exo-N,N*-(Norborn-5-en-2,3-dicarbimido)-*L*-valin Ethylester (**M8**)^[178] Diethyl-5-norbornen-2-*endo*,3-*exo*-dicarboxylat (**M10**)^[179], (1*R*,2*S*,3*S*,4*S*)-Bis((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylat (**M12**)^[180], *exo*-2,3-Di(pentoxymethyl)-5-norbornen (**M14**)^[181] und *endo, endo*-2,3-Di(carbomethoxy)-5-norbornen (**M15**)^[182] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

GC-MS

Die Daten der GC-MS Messungen wurden auf einem Agilent Technologies 7890A GC-System mit 7693 Autosampler und einer 5975C Quadropole MS-Einheit erfasst. Als interner Standard wurde Dodecan verwendet. Es wurde eine SPB-5 Quarzglaskapillare (34.13 m x 0.25 mm x 0.25 µm Filmdicke) verwendet. Die Injektionstemperatur betrug 150°C und die Säulentemperatur wurde innerhalb von acht Minuten von 45°C auf 250°C geheizt und weitere fünf Minuten gehalten. Der Durchfluss der Säule betrug 1.05 mL pro Minute und der Split Ratio 50:1.

GPC

Die Messungen wurden an einem *Waters 515 HPLC System* mit *Waters Autosampler*, Polypore-Säulen (300 x 7.5 mm, *Agilent Technologies*, Böblingen, Germany) durchgeführt. Es wurde ein Polystyrol Standard $800 < M_n < 2000000$ und ein *Waters 2489 UV-Vis* Detektor und ein *Waters 2414* Brechungsindex Detektor verwendet.

NMR

Die NMR Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 400 Spektrometer (Leiderdorp, Niederlande) in den angegebenen Lösemitteln bei 25 °C aufgenommen. Die Daten sind in ppm aufgelistet und auf charakteristische Lösemittelsignale oder Tetramethylsilan (TMS) Standard kalibriert.

Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Bruker Alpha-Spektrometer (Leiderdorp, Niederlande) unter Verwendung der Platin-ATR-Technologie aufgenommen.

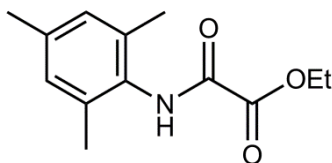
Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Kristallstrukturmessungen wurden von Herrn Dr. Frey am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart an einem Bruker Kappa APEX II Duo durchgeführt.

Elementaranalysen

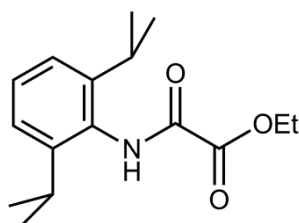
Elementaranalysen zur Bestimmung der prozentualen Anteile der Elemente Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) wurden an einem Perkin Elmer Elemental Analyzer 240 am Institut für Anorganische Chemie (Universität Stuttgart, Deutschland) von Frau B. Förtsch durchgeführt.

3.2 Synthese der Liganden



Ethyl 2-(mesitylamino)-2-oxoacetat^[153]

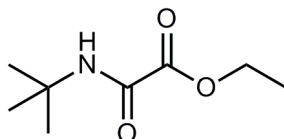
Es wurden 5.62 mL (40.00 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin und 5.58 mL (40.00 mmol) Triethylamin in trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 4.45 mL (40.00 mmol) Ethylchloroacetat wurden langsam zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung mit 2 M HCl gewaschen (2x 100 mL). Die wässrigen Phasen wurden mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde aus Pentan/Essigsäureethylester umkristallisiert. Es wurden 8.42 g eines farblosen Feststoffs erhalten (90%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.34 (s, 1H, NH), 6.92 (s, 2H, CH), 4.43 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 6H, CH₃), 1.45 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 161.1 (C=O), 154.9 (C=O), 137.9 (C_{ar}), 134.9 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 63.7 (CH₂), 21.1 (CH₃), 18.5 (CH₃), 14.2 (CH₃). IR (cm⁻¹): 3252 (br), 2976 (w), 2918(w), 2857 (w), 1726 (m), 1675 (s), 1519 (m), 1366 (m), 1312 (s), 1230 (m), 1193 (m), 1167 (m), 1146 (m), 1096 (m), 1008 (m), 841 (m). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für C₁₃H₁₇NO₃: *m/z* = 235.12; gefunden: 235.2 (M⁺).



Ethyl 2-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-2-oxoacetat^[153]

Es wurden 6.69 mL (48.00 mmol) Triethylamin und 9.05 mL (48.00 mmol) 2,6-Diisopropylanilin in ca. 150 mL trockenem THF gelöst. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und es wurden langsam 5.35 mL (48.00 mL) Ethylchloroacetat zugetropft.

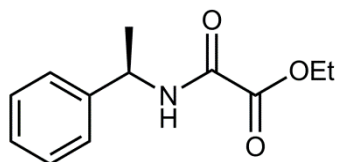
Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Es wurde über Nacht gerührt und die Suspension wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung mit 2 M HCl gewaschen (2x 100 mL). Die wässrigen Phasen wurden mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde ein Feststoff erhalten, der aus Hexan/Essigsäureethylester (9:1) umkristallisiert wurde. Es wurden 12.43 g eines farblosen Feststoffs erhalten (93%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.36 (s, 1H, NH), 7.33 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 7.20 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH), 4.45 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 3.01 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH), 1.47 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.21 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 161.2 (C=O), 156.7 (C=O), 146.0 (C_{ar}), 129.5 (C_{ar}), 129.1 (C_{ar}), 123.9 (C_{ar}), 63.8 (CH_2), 29.0 (CH), 23.8 (CH_3), 14.2 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3268 (br), 2961 (m), 2867 (w), 1737 (m), 1685 (s), 1503 (m), 1456 (m), 1368 (w), 1280 (m), 1204 (s), 1176 (s), 1019 (m), 945 (m), 732 (s). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: $m/z = 277.17$; gefunden: 277.1 (M^+).



Ethyl 2-(tert-butylamino)-2-oxoacetat

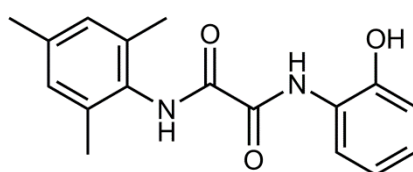
Es wurden 5.00 g (68.36 mmol) *tert*-Butylamin in trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann wurden langsam 7.64 mL (68.36 mmol) Ethylchloroacetat zugegeben und die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Essigsäureethylester gewaschen. Das Filtrat wurde mit 2 M HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde eine viskose Flüssigkeit erhalten, die durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Essigsäureethylester/*n*-Pentan) aufgereinigt wurde. (65%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 6.95 (brs, 1H, NH), 4.31 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 1.39 (s, 9H, CH_3), 1.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 161.5 (C=O), 155.7 (C=O), 63.2, 52.0, 28.3 (CH_2), 14.1 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3408 (w), 3306 (br), 2972 (m), 2937 (w), 2874 (w), 1732 (m), 1694 (s), 1523 (m), 1456 (m), 1394 (w), 1367 (m), 1302 (m), 1241 (s),

1201 (s), 1021 (m), 551 (br). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für C₈H₁₅NO₃: m/z = 173,11; gefunden: 173.2 (M⁺).



Ethyl 2-oxo-2-((1-phenylethyl)amino)acetat

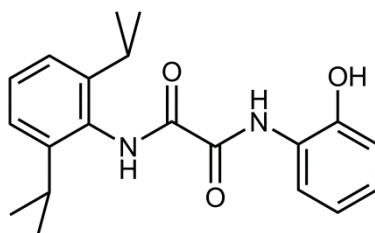
Es wurden 1.78 g (14.65 mmol) (*R*)-(+)- α -Methylbenzylamin und 2.04 mL (14.65 mmol) Triethylamin in trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden langsam 1.63 mL (14.65 mmol) Ethylchloroacetat gegeben, wobei sofort ein farbloser Niederschlag entstand. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mit 2 M HCl gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus *n*-Pentan/Essigsäureethylester umkristallisiert. (91%) ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 7.39-7.26 (m, 5H, CH), 5.14 (dq, *J* = 14.0, 6.9 Hz, 1H, CH), 4.33 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.56 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 161.0 (C=O), 155.8 (C=O), 141.8 (C_{ar}), 129.0 (C_{ar}), 128.0 (C_{ar}), 126.4 (C_{ar}), 63.4 (CH₂), 49.6 (CH), 21.4 (CH₃), 14.1 (CH₃).



N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-mesityloxalamid^[153]

Es wurden 5.23 g (24.4 mmol) Ethyl-2-(mesitylamino)-2-oxoacetat und 2.67 g (24.4 mmol) 2-Aminophenol in trockenem Toluol suspendiert. Die Suspension wurde mit 6.8 mL (48.8 mmol) Triethylamin versetzt und über Nacht auf 120 °C erhitzt. Beim Erwärmen entstand eine klare Lösung, aus der beim Abkühlen ein farbloser Feststoff

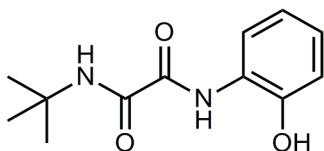
ausfiel. Der Feststoff wurde in Essigsäureethylester gelöst und mit 2 M HCl (2x100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde ein farbloser Feststoff erhalten (6.40 g; 88%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 9.68 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.49 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 1H, CH), 7.15 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 7.03-6.84 (m, 4H, CH), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 158.2 (C=O), 157.7 (C=O), 148.2 (C_{ar}), 138.1 (C_{ar}), 134.8 (C_{ar}), 129.4 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 124.2 (C_{ar}), 122.2 (C_{ar}), 121.0 (C_{ar}), 119.0 (C_{ar}), 21.1 (CH_3), 18.5 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3349 (w), 3270 (w), 3175 (br), 1694 (w), 1660 (s), 1598 (m), 1515 (m), 1495 (m), 1456 (m), 1353 (br), 1330 (m), 1285 (w), 1101 (w), 852 (w), 753 (m), 737 (m), 652 (w). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$: $m/z = 298.13$; gefunden: 298.1 (M^+).



N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid^[153]

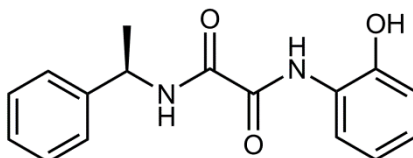
Es wurden 1.50 g (5.408 mmol) Ethyl-2-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-2-oxoacetat und 0.708 g (6.490 mmol) 2-Aminophenol in trockenem Toluol suspendiert. Dazu wurden 1.51 mL (10.816 mmol) Triethylamin gegeben und die Suspension wurde über Nacht auf 120 °C erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein gelber Feststoff aus der in Essigsäureethylester gelöst wurde. Es wurde mit 2 M HCl (108 mL) gewaschen, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösemittels wurde ein Feststoff erhalten, der aus Toluol umkristallisiert wurde (1.683 g; 91%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 9.66 (s, 1H), 8.84 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.47 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H, CH), 7.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 7.29-7.21 (m, 1H, CH), 7.20-7.12 (m, 2H, CH), 6.99 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1H, CH), 6.93 (td, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, CH), 3.03 (hept, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH), 1.23 (s, 12H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ [ppm]: 158.8 (C=O), 158.1 (C=O), 148.1 (C_{ar}), 146.0 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 129.2 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 124.2 (C_{ar}), 124.0 (C_{ar}), 122.2 (C_{ar}), 121.1 (C_{ar}), 119.0 (C_{ar}), 29.1 (CH_3), 23.8 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3349 (w), 3256

(br), 2964 (w), 1664 (s), 1597 (m), 1514 (s), 1496 (m), 1332 (w), 1228 (w), 1192 (w), 1099 (m), 747 (s), 731 (s). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_3$: $m/z = 340.18$; gefunden: 340.2 (M^+).



N-(*tert*-Butyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid

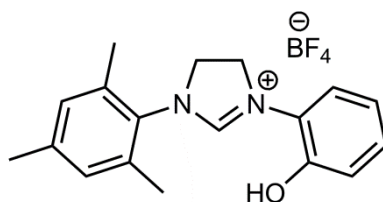
Es wurden 4.263 g (24.611 mmol) Ethyl-2-(*tert*-butylamino)-2-oxoacetat und 2.686 g (24.611 mmol) 2-Aminophenol in ca. 150 mL Toluol suspendiert und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein Feststoff aus, der in Essigsäureethylester gelöst wurde. Die Lösung wurde mit 2 M HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde ein beiger Feststoff erhalten, der aus Essigsäureethylester/*n*-Pentan umkristallisiert wurde. (90%) 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ [ppm]: 9.62 (brs, 1H), 8.38 (brs, 1H), 7.47 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 2H, CH), 7.13 (td, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1H, CH), 6.99 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1H, CH), 6.91 (td, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H, CH), 1.46 (s, 9H, CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ [ppm]: 158.6 (C=O), 158.5 (C=O), 147.9 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 124.6 (C_{ar}), 121.7 (C_{ar}), 120.8 (C_{ar}), 118.0 (C_{ar}), 52.2 (CMe_3), 28.4 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3378 (m), 3343 (w), 3213 (br), 2971 (w), 1693 (w), 1671 (s), 1654 (m), 1614 (m), 1520 (m), 1150 (m), 1454 (s), 1359 (m), 1279 (m), 1228 (m), 1201 (m), 1180 (m), 1103 (m), 845 (w), 743 (m), 643 (m), 577 (m). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$: $m/z = 236.12$; gefunden: 236.2 (M^+).



N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-(1-phenylethyl)oxalamid

Es wurden 2.00 g (9.039 mmol) Ethyl-2-oxo-2-((1-phenylethyl)amino)acetat und 0.99 g (9.039 mmol) 2-Aminophenol in trockenem Toluol suspendiert und 2.52 mL

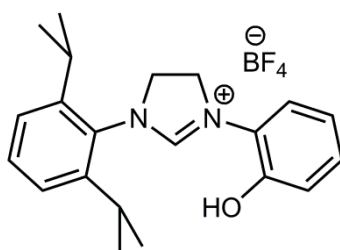
(18.08 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit etwas Essigsäureethylester versetzt und mit 2 M HCl (2x 25 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und ein beiger Feststoff erhalten (2.43 g; 94%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 9.55 (s, 1H, OH), 8.12 (s, 1H, NH), 7.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, NH), 7.42-7.28 (m, 6H, CH), 7.17-7.10 (m, 1H, CH), 6.99-6.87 (m, 2H, CH), 5.19-5.07 (m, 1H, CH), 1.61 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 158.3 (C=O), 158.2 (C=O), 148.3 (C_{ar}), 141.7 (C_{ar}), 129.1 (C_{ar}), 128.1 (C_{ar}), 127.9 (C_{ar}), 126.3 (C_{ar}), 124.1 (C_{ar}), 122.3 (C_{ar}), 121.0 (C_{ar}), 119.2 (C_{ar}), 50.2 (CH), 21.7 (CH₃). IR (cm⁻¹): 3339 (br), 1681 (w), 1648 (s), 1612 (m), 1593 (m), 1522 (s), 1457 (s), 1366 (m), 1285 (m), 1235 (w), 1198 (w), 1011 (m). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für C₁₆H₁₆N₂O₃: m/z = 284.12; gefunden: 284.1 (M⁺).



3-(2-Hydroxyphenyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat^[153] (L1BF4)

Es wurden 1.47 g (4.90 mmol) N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-mesityloxalamid unter Schutzgasatmosphäre in einem Schlenkkolben vorgelegt. Dazu wurden bei Raumtemperatur 39.2 mL (39.2 mmol) einer Lösung von BH₃ in THF (1 M) zugegeben. Nach einer heftigen Gasentwicklung entstand schließlich eine orange Lösung, die über Nacht refluxiert wurde. Nach dem Abkühlen der nun farblosen Lösung wurde langsam so viel Methanol zugegeben, bis keine Blasenbildung mehr zu beobachten war. Dann wurden 1.5 mL HCl konz. zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand erneut in Methanol gelöst. Das Methanol wurde wieder entfernt, der Vorgang wurde zweimal wiederholt um das Boran als B(OMe)₃ zu entfernen. Der erhaltene farblose Feststoff war das Dihydrochlorid, das ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. Unter Schutzgas wurden 15 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Die Mischung wurde für ca. 10 min auf 100 °C erhitzt, wobei der

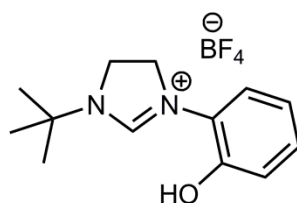
Feststoff langsam in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit Ether gefällt und abfiltriert. Der erhaltene beige Feststoff wurde aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Das erhaltene Chlorid Salz wurde in DCM gelöst und in wenig Wasser gelöstes NaBF_4 (1.1 eq.) zugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert und aus DCM/*n*-Pentan umkristallisiert (85%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 10.83 (s, 1H, OH), 9.24 (s, 1H, CH), 7.42 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H, CH), 7.25 (td, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.08 (s, 2H, CH), 7.05 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1H, CH), 6.97 (td, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, CH), 4.62 (dd, $J = 12.0, 9.2$ Hz, 2H, CH_2), 4.33 (dd, $J = 11.9, 9.3$ Hz, 2H, CH_2), 2.32 (s, 6H, CH_3), 2.29 (s, 3H, CH_3). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: -148.24 (s), -148.30 (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ [ppm]: 157.8 (C_{ar}), 150.6 (C_{ar}), 141.3 (C_{ar}), 135.6 (C_{ar}), 130.8 (C_{ar}), 130.4 (C_{ar}), 129.2 (C_{ar}), 123.2 (C_{ar}), 120.5 (C_{ar}), 119.9 (C_{ar}), 119.0 (C_{ar}), 50.9 (CH_2), 50.3 (CH_2), 21.2 (CH_3), 18.0 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3361 (br), 3100 (w), 2968 (w), 2930 (w), 1620 (m), 1599 (m), 1499 (w), 1478 (w), 1446 (m), 1352 (w), 1276 (m), 1256 (m), 1225 (m), 1113 (w), 1075 (s), 941 (s), 850 (m), 762 (s), 472 (m). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$: C 58.72, H 5.75, N 7.61; gefunden: C 58.76, H 5.89, N 7.68.



1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat^[153] (L2BF4)

Es wurden unter Schutzgasatmosphäre 1.50 g (4.406 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid in einem Schlenkkolben vorgelegt. Dazu wurden bei Raumtemperatur 35.25 mL (35.25 mmol) einer Lösung von BH_3 in THF (1 M) zugegeben. Es war eine heftige Gasentwicklung zu beobachten und schließlich entstand eine gelbe Lösung die über Nacht refluxiert wurde. Nach dem Abkühlen der farblos gewordenen Lösung wurde langsam so viel Methanol zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurden

1.35 mL HCl konz. zugegeben, dabei entstand ein farbloser Niederschlag. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand erneut in Methanol gelöst. Das Methanol wurde wieder entfernt, der Vorgang wurde zweimal wiederholt um das Boran als $B(OMe)_3$ zu entfernen. Der erhaltene weiße Feststoff war das Dihydrochlorid, es wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt. Unter Schutzgas wurden 13.5 mL Triethylorthoformiat zugegeben. Die Mischung wurde für ca. 10 min auf 100 °C erhitzt, wobei der Feststoff langsam in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit Ether gefällt und abfiltriert. Der erhaltene beige Feststoff wurde aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Es wurde in DCM gelöst und in wenig Wasser gelöstes $NaBF_4$ (1.1 eq.) wurde zugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert und aus DCM/*n*-Pentan umkristallisiert. (73%). 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ [ppm]: 8.64 (s, 1H, CH), 7.54 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1H, CH), 7.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, CH), 7.28 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH), 7.13 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1H, CH), 7.06 – 6.96 (m, 1H, CH), 6.84 – 6.74 (m, 1H, CH), 4.71 (dd, $J = 12.1, 9.4$ Hz, 2H, CH_2), 4.32 (dd, $J = 12.0, 9.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.98 (hept, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH), 1.30 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3). ^{19}F -NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: -151.53 (s), -151.58 (s). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 157.0 (C_{ar}), 149.8 (C_{ar}), 146.5 (C_{ar}), 131.6 (C_{ar}), 129.9 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 125.1 (C_{ar}), 122.6 (C_{ar}), 120.2 (C_{ar}), 119.9 (C_{ar}), 118.7 (C_{ar}), 52.5 (s), 51.0 (s), 28.9 (s), 25.0 (s), 24.3 (s). IR (cm^{-1}): 3418 (br), 2967 (w), 1627 (s), 1517 (w), 1498 (w), 1461 (w), 1442 (w), 1258 (m), 1214 (w), 1056 (s), 985 (s), 809 (w), 667 (s), 651 (w). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{21}H_{27}ClN_2O$: C 70.28, H 7.58, N 7.81; gefunden: C 69.79, H 7.61, N 7.67.

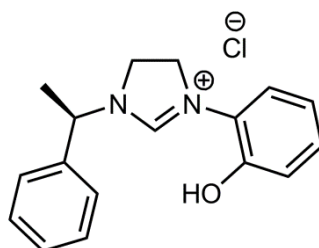


1-(*tert*-Butyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluorborat (L3BF4)

Es wurden 1.181 g (5.00 mmol) N-(*tert*-Butyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid in einem Schlenkkolben unter Schutzgas vorgelegt. Dazu wurden 40 mL (40 mmol) BH_3 -THF-

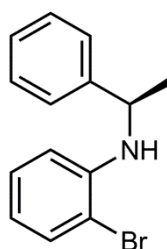
Komplexlösung gegeben und die Mischung wurde über Nacht refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig Methanol zugegeben, bis keine weitere Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurden 1.5 mL konz. HCl zugegeben und nach kurzem Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde erneut in Methanol gelöst und das Lösemittel entfernt um verbleibendes BH_3 als $\text{B}(\text{OMe})_3$ zu entfernen. Dies wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Anschließend wurde der Feststoff in 15 mL Triethylorthoformiat suspendiert und für etwa 10 min auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei löste sich der Feststoff und die Lösung wurde leicht gelblich. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus DCM/*n*-Pentan umkristallisiert. Das Chlorid Salz wurde in DCM gelöst und in wenig Wasser gelöstes NaBF_4 (1.1 eq.) zugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert und aus DCM/*n*-Pentan umkristallisiert (78%).

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ [ppm]: 10.63 (s, 1H, OH), 8.88 (s, 1H, NCHN), 7.35 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.21 (td, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1H), 6.92 (td, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H), 4.35 (dd, $J = 12.3, 9.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.12 (dd, $J = 12.2, 9.1$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.42 (s, 9H, CH_3). ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO) δ [ppm]: -148.26 (s), -148.31 (s). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm]: 155.5 (C_{ar}), 150.4 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 125.0 (C_{ar}), 123.8 (C_{ar}), 121.6 (C_{ar}), 117.9 (C_{ar}), 58.3 (C), 51.0 (CH_2), 46.0 (CH_2), 27.9 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3379 (br), 3162 (m), 1624 (s), 1596 (m), 1519 (w), 1442 (w), 1373 (w), 1314 (m), 1275 (m), 1263 (m), 1236 (m), 1214 (m), 1123 (w), 1076 (s), 1048 (s), 979 (s), 901 (w), 861 (w), 762 (s), 649 (w). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$: C 51.01, H 6.26, N 9.15; gefunden: C 51.05, H 6.50, N 9.20.



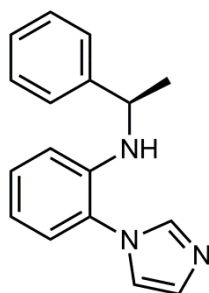
3-(2-Hydroxyphenyl)-1-(1-phenylethyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium chlorid (L4Cl)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde 1.00 g (3.517 mmol) N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-(1-phenylethyl)oxalamid vorgelegt. Dazu wurden langsam 28.14 mL (28.14 mmol) BH_3 in THF (1 M) getropft. Nachdem die anfängliche Gasentwicklung nachgelassen hatte entstand eine gelbe Lösung, die über Nacht refluxiert wurde. Nach dem Abkühlen wurde langsam Methanol zu der nun farblosen Lösung gegeben bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurden 1.1 mL HCl konz. zu der Lösung gegeben woraufhin ein weißer Niederschlag entstand. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und anschließend wurde der Feststoff wieder in Methanol gelöst. Das Methanol wurde erneut entfernt. Die Prozedur wurde zweimal wiederholt um das Boran als $\text{B}(\text{OMe})_3$ zu entfernen. Das entstandene Hydrochlorid wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. Zu dem weißen Feststoff wurden unter Schutzgasatmosphäre 10.8 mL Triethylorthoformiat gegeben. Es wurde für etwa 10 min auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, der Feststoff färbte sich dabei langsam dunkler. Nach dem Abkühlen wurde das verbleibende Triethylorthoformiat unter vermindertem Druck entfernt. Da das Produkt nicht kristallisiert werden konnte wurde es durch Säulenchromatographie (Chloroform/MeOH) aufgereinigt (73%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 10.84 (s, br, 1H, OH), 9.23 (s, 1H, NCHN), 7.46 (dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 1H, CH), 7.41 – 7.28 (m, 5H, CH), 7.00 – 6.90 (m, 2H, CH), 6.69 (td, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 1H, CH), 5.18 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH), 4.40 – 4.24 (m, 2H, CH_2), 4.04 – 3.83 (m, 2H, CH_2), 1.73 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 155.4 (C_{ar}), 150.3 (C_{ar}), 137.3 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 123.4 (C_{ar}), 121.5 (C_{ar}), 120.0 (C_{ar}), 118.7 (C_{ar}), 58.7 (CH), 50.2 (CH_2), 46.4 (CH_2), 19.6 (CH_3). IR (cm^{-1}): 2928 (br), 2693 (br), 2562 (br), 1624 (s), 1596 (m), 1516 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1373 (w), 1256 (m), 1202 (w), 1156 (w), 1109 (w), 753 (m), 702 (m), 638 (w). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 63.64, H 6.60, N 8.73; gefunden: C 64.63, H 6.56, N 8.80.



(R)-2-Brom-N-(1-phenylethyl)anilin^[158]

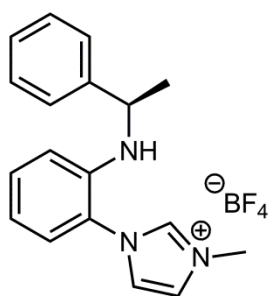
Unter Schutzgas Atmosphäre wurden 97 mg (0.106 mmol, 0.04 eq.) Pd₂(dba)₃ und 132 mg (0.212 mmol, 0.08 eq.) BINAP in Toluol suspendiert und für 10 min auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 522 mg (5.428 mmol, 2.05 eq.) NaO^tBu, 0.32 mL (2.648 mmol, 1 eq.) 1,2-Dibrombenzol und 0.84 mL (6.620 mmol, 2.5 eq.) (*R*)-1-Phenylethan-1-amin zugegeben und es wurde 1.5 h refluxiert. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Pentan/Essigsäureethylester) aufgereinigt und als farbloses Öl erhalten (83%).¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm]: 7.43 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.24 (ddd, *J* = 6.1, 3.9, 1.6 Hz, 1H), 7.00 (ddd, *J* = 8.2, 7.4, 1.5 Hz, 1H), 6.56 (td, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.57 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H), 1.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 144.7 (C_{ar}), 144.1 (C_{ar}), 132.4 (C_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 125.9 (C_{ar}), 117.9 (C_{ar}), 112.8 (C_{ar}), 109.8 (C_{ar}), 53.7 (CH), 25.3 (CH₃). IR (cm⁻¹): 3410 (w), 3062 (w), 3026 (w), 2963 (w), 2925 (w), 2866 (w), 1595 (m), 1497 (m), 1448 (m), 1426 (w), 1372 (w), 1352 (w), 1319 (m), 1281 (m), 1203 (w), 1176 (m), 1144 (w), 1107 (w), 1015 (s), 738 (s), 698 (s), 668 (m), 550 (m). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für C₁₄H₁₄BrN: *m/z* = 275.03; gefunden: 275.0 (M⁺).



(*R*)-2-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N*-(1-phenylethyl)anilin^[159]

In einer Glovebox wurden 455.5 mg (1.649 mmol, 1 eq.) (*R*)-2-Brom-*N*-(1-phenylethyl)anilin, 168.5 mg (0.2474 mmol, 1.5 eq.) Imidazol, 31.4 mg (0.1649 mmol, 0.1 eq.) CuI, 1074.7 mg (3.298 mmol, 2 eq.) Cs₂CO₃ und 23.9 mg (0.1649 mmol, 0.1 eq.) 8-Hydroxyquinolin eingewogen und in trockenem DMF suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde auf 90°C erhitzt bis kein Edukt mehr vorhanden war (GC-MS Probe). Nach dem Abkühlen wurden die unlöslichen Salze abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand

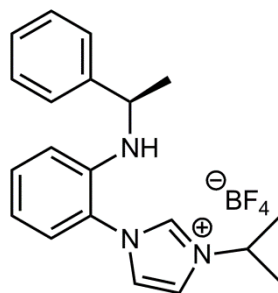
wurde mit Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde anschließend säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Essigsäureethylester) aufgereinigt und das Produkt als farbloses Öl erhalten (93%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.67 (t, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.37 – 7.20 (m, 6H), 7.20 – 7.04 (m, 3H), 6.69 (td, $J = 7.6$, 1.3 Hz, 1H), 6.54 (dd, $J = 8.3$, 1.1 Hz, 1H), 4.47 (q, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH), 3.91 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, NH), 1.41 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 144.4 (C_{ar}), 142.7 (C_{ar}), 138.1 (C_{ar}), 130.4 (C_{ar}), 130.1 (C_{ar}), 128.9 (C_{ar}), 127.3 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 125.7 (C_{ar}), 123.1 (C_{ar}), 120.4 (C_{ar}), 117.0 (C_{ar}), 113.1 (C_{ar}), 53.4 (CH), 25.0 (CH_3). IR (cm^{-1}): 3421 (w), 3259 (br), 3109 (w), 3026 (w), 2968 (w), 2926 (w), 2867 (w), 1605 (m), 1587 (m), 1515 (s), 1489 (m), 1449 (m), 1373 (w), 1356 (w), 1314 (m), 1277 (m), 1234 (w), 1200 (w), 1164 (w), 1144 (w), 1105 (w), 1085 (w), 962 (w), 903 (w), 817 (w), 743 (s), 699 (s), 660 (s), 552 (m). GC-MS: (EI, 70 eV) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$: $m/z = 263.14$; gefunden: 263.1 (M^+).



(*R*)-3-Methyl-1-(2-((1-phenylethyl)amino)phenyl)-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L5BF4)

Es wurden 400 mg (1.519 mmol, 1 eq.) (*R*)-2-(1*H*-imidazol-1-yl)-*N*-(1-phenylethyl)anilin in Acetonitril gelöst und 0.2 mL (3.038 mmol, 2 eq.) Methyljodid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Druckrohr über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel und überschüssiges Methyljodid unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether gewaschen und in DCM gelöst. Dazu wurde in wenig Wasser gelöstes NaBF_4 (1.1 eq.) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ether gewaschen und in DCM aufgenommen. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als hellbrauner Feststoff erhalten (81%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 9.38 (s, 1H, CH), 7.59 (t, $J =$

1.7 Hz, 1H, CH), 7.42 (dd, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 2H, CH), 7.37 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH), 7.28 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH), 7.22 – 7.10 (m, 3H, CH), 6.65 (td, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1H, CH), 6.59 (dd, $J = 8.4, 0.9$ Hz, 1H, CH), 5.12 (s, br, 1H, NH), 4.50 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H, CH), 4.16 (s, 3H, CH₃), 1.63 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO) δ [ppm]: -148.23 (s), -148.29 (s). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 144.6 (C_{ar}), 142.3 (C_{ar}), 137.9 (C_{ar}), 131.9 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 126.3 (C_{ar}), 124.7 (C_{ar}), 123.2 (C_{ar}), 120.5 (C_{ar}), 117.4 (C_{ar}), 115.0 (C_{ar}), 54.3 (CH), 38.1 (CH₃), 25.3 (CH₃). IR (cm⁻¹): 3283 (br), 3023 (w), 2964 (w), 2926 (w), 2867 (w), 1704 (m), 1607 (m), 1575 (w), 1549 (w), 1511 (s), 1450 (m), 1355 (w), 1313 (m), 1278 (m), 1208 (m), 1165 (w), 1143 (w), 1088 (w), 1067 (w), 1045 (w), 1018 (w), 957 (w), 818 (w), 746 (s), 701 (s), 653 (m), 613 (m). Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₈H₂₀N₃·H₂O: C 51.07, H 5.24, N 9.93; gefunden: C 51.96, H 5.42, N 9.76.



(R)-3-Isopropyl-1-(2-((1-phenylethyl)amino)phenyl)-1H-imidazol-3-ium tetrafluorborat (L6BF4)

Es wurden 431 mg (1.637 mmol, 1 eq.) (R)-2-(1H-imidazol-1-yl)-N-(1-phenylethyl)anilin in Acetonitril gelöst und 0.33 mL (3.273 mmol, 2 eq.) 2-Iodpropan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Druckrohr drei Tage auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösemittel und überschüssiges Iodpropan unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether gewaschen und in DCM gelöst. Dazu wurde in wenig Wasser gelöstes NaBF₄ (1.1 eq.) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Ether gewaschen und in DCM aufgenommen. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als hellbrauner Feststoff erhalten (84%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 9.45 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H, NCHN), 7.65 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH), 7.46 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH), 7.43 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, CH), 7.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH), 7.23 – 7.10 (m, 3H, CH), 6.67 (td, $J = 7.7, 1.1$ Hz,

1H, CH), 6.61 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, CH), 5.32 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, NH), 5.07 (hept, $J = 6.7$ Hz, 1H, CH), 4.49 (p, $J = 6.6$ Hz, 1H, CH), 1.70 (dd, $J = 6.7, 0.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.64 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: -150.83 (s), -150.88 (s). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 144.7 (C_{ar}), 142.3 (C_{ar}), 136.1 (C_{ar}), 131.7 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 126.2 (C_{ar}), 123.5 (C_{ar}), 121.0 (C_{ar}), 121.0 (C_{ar}), 117.5 (C_{ar}), 115.3 (C_{ar}), 54.4 (CH), 53.9 (CH), 25.3 (CH₃), 22.9 (CH₃), 22.9 (CH₃). IR (cm⁻¹): 3452 (br), 3222 (w), 3058 (w), 2971 (w), 1608 (m), 1567 (w), 1550 (w), 1520 (m), 1485 (w), 1451 (w), 1373 (w), 1316 (m), 1282 (w), 1266 (w), 1198 (m), 1168 (w), 1145 (w), 1086 (w), 1068 (w), 958 (w), 752 (s), 701 (s), 656 (m), 550 (m). Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₀H₂₄N₃: C 55.43, H 5.58, N 9.70; gefunden: C 55.67, H 5.61, N 9.76.

3.3 Synthese der Komplexe

[Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(N-mesityl-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(CHCMe₂Ph)(OTf)] (K1)

3-(2-Hydroxyphenyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (**L1BF4**) (30.03 mg, 0.086 mmol) und LiHMDS (27.30 mg, 0.163 mmol) wurden in Benzol suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und tropfenweise zu einer Lösung von Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂(DME) (60 mg, 0.086 mmol) in 5 mL Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in wenig CH₂Cl₂ gelöst. Es wurde mit einigen Tropfen *n*-Pentan versetzt und das Produkt bei -35 °C in Form von gelben Kristallen erhalten (49%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ [ppm]: 14.46 (s, 1H, CHCMe₂Ph, $J_{CH} = 147$ Hz (*anti*)), 12.81 (s, 1H, CHCMe₂Ph, $J_{CH} = 116$ Hz (*syn*)), 7.31-7.13 (m, 7H, CH), 7.11-7.02 (m, 2H, CH), 7.01-6.76 (m, 3H, CH), 6.70, 6.63 (s, br, 1H, CH), 6.14, 6.02 (s, br, 1H, CH), 4.44-4.15 (m, 2H, CH₂), 2.30 (s, CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, CH₃), 2.05 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, CH₃), 1.84 (s, CH₃), 1.70 (s, CH₃), 1.69 (s, CH₃), 1.57 (s, CH₃), 1.44 (s, CH₃), 1.38 (s, CH₃), 1.30 (s, CH₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm]: -78.13 (s, SO₃CF₃), -78.21 (s, SO₃CF₃). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ [ppm]: 330.2 (CH-CMe₂Ph), 309.3 (CH-Me₂Ph), 210.4 (CN_{Carben}), 208.1 (CN_{Carben}), 154.8 (C_{ar}), 154.6 (C_{ar}), 153.6 (C_{ar}),

151.8 (C_{ar.}), 147.8 (C_{ar.}), 147.7 (C_{ar.}), 140.3 (C_{ar.}), 138.9 (C_{ar.}), 136.4 (C_{ar.}), 136.1 (C_{ar.}), 136.0 (C_{ar.}), 135.6 (C_{ar.}), 135.5 (C_{ar.}), 135.3 (C_{ar.}), 134.6 (C_{ar.}), 130.1 (C_{ar.}), 130.1 (C_{ar.}), 130.0 (C_{ar.}), 129.7 (C_{ar.}), 129.4 (C_{ar.}), 129.3 (C_{ar.}), 128.2 (C_{ar.}), 127.8 (C_{ar.}), 127.7 (C_{ar.}), 127.3 (C_{ar.}), 126.7 (C_{ar.}), 126.7 (C_{ar.}), 126.6 (C_{ar.}), 126.5 (C_{ar.}), 126.1 (C_{ar.}), 126.0 (C_{ar.}), 121.0 (C_{ar.}), 120.7 (C_{ar.}), 120.4 (C_{ar.}), 120.1 (C_{ar.}), 120.0 (q, CF₃, $J = 319$ Hz), 120.0 (q, CF₃, $J = 320$ Hz), 117.8 (C_{ar.}), 117.3 (C_{ar.}), 54.7 (CH₂-Imidazolyn), 54.2 (CH₂-Imidazolyn), 51.7 (CH₂-Imidazolyle.), 51.3 (CH₂-Imidazolyn), 49.7 (CMe₂Ph), 49.5 (CMe₂Ph), 32.4 (CH₃), 29.2 (CH₃), 29.2 (CH₃), 27.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 21.0 (CH₃), 20.5 (CH₃), 19.0 (CH₃), 18.5 (CH₃), 18.0 (CH₃), 17.8 (CH₃), 17.3 (CH₃). Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₇H₄₀F₃MoN₃O₄S: C 57.29, H 5.20, N 5.42; gefunden: C 57.18, H 5.30, N 5.52.

**[Mo(N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃)(N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)
(CHCMe₂Ph)(OTf)] (K2)**

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluorborat (**L2BF4**) (31.1 mg, 0.076 mmol) und LiHMDS (25.4 mg, 0.152 mmol) wurden in Benzol suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat wurde tropfenweise zu einer Lösung von Mo(N-2,6-(ⁱPr)₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂(DME) (60 mg, 0.076 mmol) in Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celit filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst. Das Produkt wurde bei -35°C kristallisiert und in Form von gelben Kristallen erhalten (59%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ [ppm]: 14.59 (s, 1H, CHCMe₂Ph, $J_{\text{CH}} = 142$ Hz (*anti*-Isomer), 13.64 (s, 1H, CHCMe₂Ph, $J_{\text{CH}} = 119$ Hz (*syn*-Isomer)), 7.53-6.61 (m, 1H, CH), 7.28-7.18 (m, 5H, CH), 7.17-7.01 (m, 7H, CH), 6.95 (dd, $J = 7.79, 1.32$ Hz, 1H, CH), 4.60-4.47 (m, 1H, CH), 4.38-4.26 (m, 1H, CH), 4.07-3.94 (m, 1H, CH), 3.93-3.80 (m, 1H, CH), 3.72-3.56 (m, 2H, CH), 2.68 (hept, $J = 6.88$ Hz, 1H, CH), 2.51 (hept, $J = 6.51$ Hz, 1H, CH), 1.14 (d, $J = 6.81$ Hz, 6H, CH₃), 1.03 (s, 3H, CH₃), 0.98 (d, $J = 6.84$ Hz, 3H, CH₃), 0.95 (d, $J = 6.81$ Hz, 3H, CH₃), 0.84 (d, $J = 6.86$ Hz, 6H, CH₃), 0.63 (d, $J = 6.74$ Hz, 3H, CH₃), 0.16 (d, $J = 6.80$ Hz, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm]: -77.94 (s, SO₃CF₃ (*syn*-Isomer)), -78.52 (s, SO₃CF₃ (*anti*-Isomer)). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ [ppm]: 316.9 (CH-Me₂Ph), 205.9 (CN_{Carben}), 152.2 (C_{ar.}), 151.9 (C_{ar.}), 149.3 (C_{ar.}),

147.4 (C_{ar.}), 146.5 (C_{ar.}), 145.7 (C_{ar.}), 137.2 (C_{ar.}), 130.3 (C_{ar.}), 129.7 (C_{ar.}), 128.5 (C_{ar.}), 128.4 (C_{ar.}), 126.9 (C_{ar.}), 126.7 (C_{ar.}), 126.6 (C_{ar.}), 126.4 (C_{ar.}), 125.3 (C_{ar.}), 123.2 (C_{ar.}), 120.9 (C_{ar.}), 120.6 (C_{ar.}), 119.9 (q, CF₃, *J* = 319), 117.5 (C_{ar.}), 55.6 (CH₂-Imidazolylen), 54.9 (CH₂-Imidazolylen), 49.4 (CMe₂Ph), 34.8, 29.7, 28.7, 28.5, 26.6, 26.1, 25.9, 24.3, 23.4, 22.7. Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₄H₅₄F₃MoN₃O₄S: C 60.47, H 6.23, N 4.81; gefunden: C 60.52, H 6.23, N 4.85.

[Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(CHCMe₂Ph)(OC₆F₅)] (K3)

Eine Lösung von **K2** (50 mg, 0.0572 mmol) in C₂H₄Cl₂ wurde auf -35°C gekühlt und Lithium 2,3,4,5,6-pentafluorphenolat (11 mg, 0.0572 mmol) wurde zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst und über Celit filtriert. Nach der Zugabe von einigen Tropfen *n*-Pentan wurde das Produkt bei -35°C kristallisiert (73%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ [ppm]: 12.70 (s, 1H, CHCMe₂Ph, *J*_{CH} = 119 Hz), 7.57-5.84 (m, 15 H, CH), 4.51 (dt, *J* = 13.0, 10.3 Hz, 1H, CH), 4.38-4.17 (m, 1H, CH), 4.17-4.00 (m, 1H, CH), 3.92-3.68 (m, 3H, CH), 3.06-2.84 (m, 1H, CH), 2.77-2.53 (m, 1H, CH), 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.07 (d, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH₃), 1.01 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 0.96 (s, 3H, CH₃), 0.85 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 0.69 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 0.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃). ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm]: -163.2 (2,6-F, dd, ³*J*_{F-F} = 21 Hz, ⁴*J*_{F-F} = 8.9 Hz), -170.0 (3,5-F, t, ³*J*_{F-F} = 21 Hz, 2F), -179.7 (4-F, tt, ³*J*_{F-F} = 21 Hz, ⁴*J*_{F-F} = 8.9 Hz). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ [ppm]: 300.3 (CH-Me₂Ph), 208.6 (CN_{Carben}), 152.4 (C_{ar.}), 151.7 (C_{ar.}), 150.0 (C_{ar.}), 147.6 (C_{ar.}), 146.2 (C_{ar.}), 146.0 (C_{ar.}), 138.0 (C_{ar.}), 130.6 (C_{ar.}), 130.1 (C_{ar.}), 128.3 (C_{ar.}), 128.2 (C_{ar.}), 127.0 (C_{ar.}), 126.7 (C_{ar.}), 126.7 (C_{ar.}), 126.2 (C_{ar.}), 126.2 (C_{ar.}), 125.4 (C_{ar.}), 122.9 (C_{ar.}), 119.8 (C_{ar.}), 119.3 (C_{ar.}), 117.7 (C_{ar.}), 54.8 (CH₂-Imidazolylen), 54.2 (CH₂-Imidazolylen), 49.6 (CMe₂Ph), 32.3, 29.2, 28.8, 28.7, 28.6, 26.5, 24.7, 23.8, 22.4, 22.3. Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₉H₅₄F₅MoN₃O₂: C, 64.82; H, 6.00; N, 4.63; gefunden C, 64.63; H, 6.125; N, 4.60.

[Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(CH₃CN)(CHCMe₂Ph)⁺(B(Ar^F)₄)] (K4)

[Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄)imidazolin-2-yliden)(CHCMe₂Ph)(OTf)] (**K2**) (61 mg, 0.0670 mmol) wurde in CH₂Cl₂ gelöst einige Tropfen Acetonitril wurde hinzugegeben. Anschließend wurde NaB(Ar^F)₄ (62 mg, 0.0670 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Es wurde über Celit filtriert und das Filtrat mit einigen Tropfen *n*-Pentan versetzt. Das Produkt wurde bei -35°C kristallisiert und in Form von gelben Kristallen erhalten (85 mg, 0.0536 mmol, 80%).
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 15.02 (s, 1H, CHCMe₂Ph, J_{CH} = 144 Hz), 13.39 (s, 1H, CHCMe₂Ph, J_{CH} = 119 Hz), 7.73 (s, 8H), 7.57 (s, 4H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.30 – 7.05 (m, 12H), 4.67 – 4.54 (m, 1H), 4.50 – 4.38 (m, 1H), 4.21 – 4.07 (m, 1H), 4.07 – 3.93 (m, 1H), 3.53 – 3.31 (m, 2H), 2.83 – 2.62 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.17 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.11 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 1.03 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 1.00 (d, J = 9.0 Hz, 6H), 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 6H), 0.67 (d, J = 6.7 Hz, 3H).
¹⁹F NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: -62.84 (s).
¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 321.9 (CHCMe₂Ph), 204.6 (CN_{Carben}), 162.2 (q, ¹J_{B-C} = 50 Hz, B(Ar^F)₄), 151.8, 151.2, 147.6, 146.0, 145.6, 136.9, 135.3 (B(Ar^F)₄), 130.9, 129.6, 129.3 (q, J = 31.1 Hz, B(Ar^F)₄), 129.0, 127.2, 127.1, 126.7, 126.4 (B(Ar^F)₄), 125.8, 125.6, 123.8, 123.7, 121.7, 121.0, 119.8, 118.2, 117.9 (B(Ar^F)₄), 56.0, 54.7, 49.6, 31.3, 29.6, 29.0, 28.9, 28.1, 26.5, 26.2, 24.4, 23.9, 23.7, 22.3, 3.1. Elementaranalyse (%) berechnet für C₇₇H₇₀F₂₄MoN₄O: C 56.73, H 4.33, N 3.44; gefunden: C 56.81, H 4.42, N 3.59.

[Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(N-mesityl-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazolin-2-yliden)(CH₃CN)(CHCMe₂Ph)⁺(B(Ar^F)₄⁻)] (K5**)**

Es wurden 60 mg (0.077 mmol, 1 eq.) in DCE gelöst und 2-3 Tropfen Acetonitril zugegeben. Die Lösung wurde auf -35 °C gekühlt und 69 mg (0.077 mmol, 1 eq.) NaBAr^F₄ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wurde in wenig DCM aufgenommen und über Celit filtriert. Das Produkt konnte jedoch nicht kristallisiert werden sondern wurde lediglich als viskoses, braunes Öl erhalten. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 14.97 ((*anti*-Isomer) s, 1H), 13.12 ((*syn*-Isomer) s, 1H), 7.72 (s, 8H), 7.56 (s, 4H), 7.31 – 6.83 (m, 13H), 6.47, 6.13 (s, 1H), 4.60 – 4.30 (m, 2H),

3.96 – 3.71 (m, 2H), 2.25 (s, CH₃), 2.22 (s, CH₃), 2.14 (s, CH₃), 2.03 (s, CH₃), 2.00 (s, CH₃), 1.98 (s, CH₃), 1.71 (s, CH₃), 1.67 (s, CH₃), 1.63 (s, CH₃), 1.57 (s, CH₃), 1.50 (s, CH₃). ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm]: -62.87 (s).

[Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(N-2,6-ⁱPr₂-C₆H₃-N'-2-O-1-C₆H₄-imidazoliumchlorid)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)] (K6)

Es wurden 30 mg (0.056 mmol, 1 eq.) Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂ in Ether gelöst und auf -35 °C gekühlt. Dazu wurden 22.1 mg (0.062 mmol, 1.1 eq.) **L2Cl** gegeben. Es konnte sofort die Bildung eines gelben Niederschlags beobachtet werden. Bei Raumtemperatur wird für weitere 2 h gerührt, dann wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet (93%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm]: 13.55 (s, 1H), 10.14 (s, 1H), 7.58 – 7.42 (m, 3H), 7.35 – 7.28 (m, 2H), 7.19 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.07 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.95 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.92 – 6.81 (m, 4H), 6.72 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.63 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.43 (s, 2H), 4.60 – 4.46 (m, 1H), 4.45 – 4.31 (m, 1H), 4.21 – 3.96 (m, 2H), 3.00 – 2.84 (m, 2H), 2.11 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 1.33 – 1.23 (m, 12H).

3.4 Ringschluss-, Kreuz- und Homometathesen

Es wurden 15-30 mg des Substrats in etwa 3 mL des über Al₂O₃ filtrierten Lösemittels gelöst. Dazu wurden 1-2 Tropfen Dodecan als interner Standard gegeben. Es wurde eine Nullprobe entnommen und anschließend die entsprechende Menge einer Katalysatorstammlösung zugegeben. Die Reaktionen wurden in einem Schlenktube erhitzt und durch die Exposition an Luft beendet. Eine weitere Probe wurde genommen und per GC-MS untersucht.

3.5 Zyklopolymerisationen

Es wurden 60 mg Monomer (50 eq.) in dem jeweiligen Lösemittel gelöst und die, in wenig Lösemittel gelöste, entsprechende Menge Katalysator (1 eq.) zugegeben. Die

Reaktion wurde durch Zugabe von Ferroceninaldehyd beendet und weitere 30 min gerührt. Die erhaltenen Polymere wurde aus *n*-Pentan oder Methanol gefällt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Poly(M1)

Durch die Umsetzung mit **K1**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.69 (s, br, 2H), 4.39 – 4.13 (m, 4H), 3.60 – 3.26 (m, 4H), 1.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 172.1 (C=O), 137.0, 123.3, 62.1 (CH_2), 57.4 (C), 41.6 (CH_2), 14.2 (CH_3). IR (cm^{-1}): 2977 (w), 2931 (w), 2904 (w), 2870 (w), 1722 (s), 1464 (w), 1444 (w), 1388 (w), 1366 (w), 1297 (w), 1248 (m), 1180 (w), 1156 (w), 1094 (w), 1068 (w), 1048 (w), 1009 (w), 946 (w), 859 (w), 800 (w), 759 (w), 701 (w), 627 (w). Ausbeute: 98%; α -Selektivität $\geq 99\%$; PDI = 3.9; $M_n = 23\ 000$ g/mol. Durch die Umsetzung mit **K2**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.68, 6.35 (s, br, 2H), 4.39 – 4.13 (m, 4H), 3.60 – 3.26 (m, 4H), 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 172.1 (C=O), 171.0 (C=O), 137.1, 123.3, 62.0 (CH_2), 57.4 (C), 54.2 (C), 41.6 (CH_2), 14.2 (CH_3). Ausbeute: 98%; α -Selektivität $\geq 95\%$; PDI = 2.0; $M_n = 4\ 400$ g/mol. Durch die Umsetzung mit **K3**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.68, 6.37 (s, br, 2H), 4.39 – 4.13 (m, 4H), 3.43 (s, 4H), 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 172.1 (C=O), 171.0 (C=O), 137.1, 123.3, 62.0 (CH_2), 57.4 (C), 54.2 (C), 41.6 (CH_2), 14.2 (CH_3). Ausbeute: 72%; α -Selektivität $\geq 92\%$; PDI = 7.6; $M_n = 25\ 400$ g/mol.

Poly(M4)

Durch die Umsetzung mit **K1**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.68 (s, 2H), 4.73 (s, 1H), 4.46 – 3.98 (m, 2H), 3.83 – 3.04 (m, 4H), 2.03 (s, 1H), 1.88 (s, 1H), 1.67 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 1.49 (s, 2H), 1.31 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.26 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.14 – 0.96 (m, 2H), 0.89 (dd, $J = 9.4, 6.3$ Hz, 6H), 0.76 (d, $J = 4.7$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 172.02 (C=O), 171.4 (C=O), 137.2, 123.2, 76.1, 62.0, 57.6, 46.9, 41.6, 40.5, 34.3, 31.6, 26.1, 23.4, 22.1, 20.9, 16.3, 14.2. IR (cm^{-1}): 2953 (m), 2927 (m), 2869 (m), 1725 (s), 1454 (w), 1367 (w), 1246 (s), 1176 (m), 1048 (m), 947 (m), 912 (w), 863 (w), 845 (w), 758 (w), 700 (w), 634 (w), 598 (w), 577 (w). Ausbeute: 97%; α -Selektivität $\geq 99\%$; PDI = 1.6; $M_n = 33\ 100$ g/mol. Durch die Umsetzung mit **K2**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.68, 6.38 (br, 2H), 4.73 (s, 1H), 4.46 – 3.98 (m, 2H), 3.83 – 3.04 (m, 4H), 2.03 (s, 1H), 1.88 (s, 1H), 1.67 (m,

2H), 1.49 (s, 2H), 1.31 (m, 3H), 1.26 (m, 1H), 1.14 – 0.96 (m, 2H), 0.89 (m, 6H), 0.76 (m, 3H). Ausbeute: 78%; α -Selektivität $\geq 99\%$; PDI = 3.6; $M_n = 10\ 100$ g/mol.

Poly(M5)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 6.98 (brs, 1H, CH), 6.62 – 5.63 (m, 1H, CH), 4.75 – 3.61 (m, 8H), 3.16 (s, 2H), 2.91 – 1.73 (m, 10H), 1.62 (s, 4H), 1.42 – 1.13 (m, 4H), 1.08 – 0.61 (m, 24H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 171.0, 131.9, 125.3, 80.4, 80.3, 66.1, 66.0, 65.2, 48.3, 40.1, 34.6, 33.6, 31.6, 28.4, 25.7, 23.5, 22.5, 21.2, 16.5. IR (cm^{-1}): 2952 (m), 2919 (m), 2868 (m), 1757 (s), 1733 (m), 1454 (w), 1384 (w), 1368 (w), 1343 (w), 1260 (m), 1189 (m), 1119 (s), 1020 (m), 952 (w), 910 (w), 878 (w), 843 (w), 798 (s), 699 (w), 575 (w), 512 (w). Ausbeute: 72%; α -Selektivität $\geq 99\%$; PDI = 1.3; $M_n = 18\ 400$ g/mol.

3.6 ROMP

Es wurden 15-60 mg Monomer (25-50 eq.) im jeweiligen Lösemittel gelöst und die, in wenig Lösemittel gelöste, entsprechende Menge Katalysator (1 eq.) zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Ferrocenaldehyd beendet und weitere 30 min gerührt. Die erhaltenen Polymere wurde aus *n*-Pentan oder Methanol gefällt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Poly(M6)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.35 (s, 1H), 5.29 (s, 1H), 4.72, 4.68, 4.01, 3.89, 2.13, 2.03, 1.94, 1.68, 1.53, 1.04, 0.91, 0.71. (Aufgrund von Überlappungen und schlechtem Signal Rausch Verhältnis konnten nicht alle Signale integriert werden). IR (cm^{-1}): 2954 (m), 2927 (m), 2868 (m), 1711 (s), 1642 (w), 1455 (w), 1387 (w), 1369 (w), 1307 (w), 1258 (s), 1179 (w), 1093 (m), 1080 (m), 1012 (s), 982 (m), 960 (m), 913 (w), 797 (s), 700 (w), 663 (w), 596 (w), 507 (w), 468 (w). Ausbeute: 28%; PDI = 1.3; $M_n = 6\ 500$ g/mol.

Poly(M8)

Durch die Umsetzung mit **K1**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.74 (*trans*), 5.47 (*cis*) (s, 2H), 4.40 – 4.24 (m, 1H), 4.24 – 4.08 (m, 2H), 3.35 – 3.10 (m, 1H), 3.10 –

2.85 (m, 2H), 2.80 – 2.53 (m, 2H), 2.30 – 2.13 (m, 1H), 1.70 – 1.50 (m, 1H), 1.28 – 1.15 (m, 3H), 1.15 – 0.99 (m, 3H), 0.85 – 0.75 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 177.7, 177.6, 168.5, 168.4, 133.0, 132.1, 61.6, 57.7, 52.5, 51.8, 50.1, 46.6, 46.2, 42.2, 28.1, 27.9, 21.4, 21.3, 21.3, 19.5, 19.4, 14.3. IR (cm^{-1}): 2965 (w), 2874 (w), 1776 (w), 1743 (m), 1705 (s), 1464 (w), 1379 (m), 1275 (w), 1184 (w), 1133 (w), 1028 (w), 970 (w), 862 (w), 820 (w), 760 (w), 637 (w). Ausbeute: 98%; *cis*: 58%; PDI = 1.2; M_n = 8 100 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K4**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.73 (*trans*), 5.46 (*cis*) (s, 2H), 4.30 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 4.16 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 3.02 (s, 2H), 2.86 – 2.46 (m, 3H), 2.16 (s, 1H), 1.66 (m, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.11 (m, 3H), 0.83 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 177.8, 177.7, 168.5, 132.1, 132.0, 61.6, 57.8, 51.0, 50.9, 46.3, 46.2, 42.2, 28.0, 21.4, 19.5, 14.3. IR (cm^{-1}): 2966 (w), 2875 (w), 1776 (w), 1743 (m), 1704 (s), 1464 (w), 1378 (m), 1276 (w), 1184 (m), 1132 (w), 1027 (w), 968 (w), 818 (w), 761 (w), 635 (w). Ausbeute: 80%; *cis*: 11%; PDI = 1.5; M_n = 25 700 g/mol.

Poly(**M10**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.60 – 5.06 (m, 2H, CH), 4.08 (s, J = 7.1 Hz, 4H, CH_2), 3.40 – 3.12 (m, 1H, CH), 2.92 (s, br, 2H, CH), 2.66 (s, 1H, CH), 1.97 (s, br, 1H, CH_2), 1.56 – 1.32 (m, 1H, CH_2), 1.21 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 174.0 (C=O), 173.8 (C=O), 172.9 (C=O), 133.2, 132.5, 132.3, 131.4, 131.3, 130.7, 130.5, 60.7 (CH_2), 60.6 (CH_2), 53.2, 53.0, 52.8, 52.6, 51.9, 47.3, 47.1, 46.9, 44.6, 42.1, 40.9, 40.4, 40.0, 39.5, 39.4, 39.2, 14.5 (CH_3), 14.4 (CH_3). IR (cm^{-1}): 2981 (w), 2906 (w), 2871 (w), 1721 (s), 1465 (w), 1447 (w), 1371 (w), 1330 (w), 1253 (w), 1160 (s), 1096 (w), 1027 (m), 970 (w), 902 (w), 860 (w), 811 (w), 749 (w), 639 (w). Ausbeute: 73%; *cis*: 35%; PDI = 1.1; M_n = 21 400 g/mol.

Poly(**M13**)

Durch die Umsetzung mit **K1** in Chloroform: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.41 – 5.29 (*trans*), 5.26 – 5.15 (*cis*) (m, 2H, CH), 2.79 (*cis*), 2.43 (*trans*) (s, br, 2H), 1.97 – 1.64 (m, 3H), 1.45 – 1.22 (m, 2H), 1.13 – 0.94 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 134.0, 133.9, 133.9, 133.8, 133.2, 133.0, 132.9, 43.4, 43.1, 42.8, 42.1, 41.4, 38.7, 38.4, 33.1, 32.9, 32.4, 32.2. IR (cm^{-1}): 2941 (m), 2862 (m), 1465 (w), 1445 (w), 1407 (w), 1297 (w), 1045 (w), 964 (s), 738 (m), 699 (w). Ausbeute: 95%; *cis*: 42%; PDI = 1.8; M_n = 18 900 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K1** in MeCN: Ausbeute:

60%; *cis*: 62%; PDI = 1.6; M_n = 10 600 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K2** in Chloroform: Ausbeute: 80%; *cis*: 52%; PDI = 1.4; M_n = 3 600 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K4** in Chloroform: ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 133.9, 42.7, 38.6, 33.2. Ausbeute: 80%; *cis*: 93%; PDI = 1.6; M_n = 13 900 g/mol.

Poly(**M14**)

Durch die Umsetzung mit **K1**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5.27 (*trans*), 5.17 (*cis*) (s, br, 2H, CH), 3.59 – 3.17 (m, 8H, CH_2), 2.71 (*cis*), 2.32 (*trans*) (s, br, 2H, CH), 2.09 – 1.74 (m, 3H), 1.32 (s, 8H), 1.21 – 1.01 (m, 1H), 0.90 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 133.6, 71.1, 71.0, 70.5, 70.1, 47.4, 46.7, 45.0, 40.8, 39.8, 29.5, 28.5, 22.6, 14.1. IR (cm^{-1}): 2954 (m), 2928 (m), 2853 (m), 2795 (w), 1465 (w), 1365 (w), 1262 (w), 1104 (s), 1013 (w), 966 (m), 803 (w), 730 (w), 699 (w). Ausbeute: 99%; *cis*: 27%; PDI = 1.2; M_n = 9 200 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K2**: Ausbeute: 60%; *cis*: 32%; PDI = 1.4; M_n = 7 600 g/mol. Durch die Umsetzung mit **K4**: ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 134.0, 71.1, 71.0, 70.4, 47.7, 47.5, 46.8, 46.7, 45.3, 45.0, 41.0, 39.9, 39.8, 29.6, 29.5, 28.5, 22.6, 14.1. IR (cm^{-1}): 2916 (s), 2848 (s), 1467 (m), 1376 (w), 1106 (m), 1012 (w), 966 (w), 718 (m). Ausbeute: 77%; *cis*: 75%; PDI = 1.4; M_n = 13 700 g/mol.

3.7 NMR Experimente zur Bestimmung der Insertionsprodukte

Der Katalysator wurde im entsprechenden deuterierten Lösemittel gelöst (4 – 5 mg in 0.4 – 0.5 mL) und eine Messung zur Bestimmung des vorliegenden *syn/anti* Verhältnisses wurde durchgeführt. Das Monomer (2 - 12 eq.) wurde anschließend direkt in das NMR Röhrchen gegeben und die Reaktionslösung wurde in verschiedenen Zeitabständen gemessen. Die Alkyldensignale wurden in Bezug auf einen internen Standard (CH_2Cl_2 , Diethylether, *n*-Pentan oder Tetramethylsilan) integriert.

3.8 Bestimmung von k_p/k_i

Die Reaktionen wurden in einem NMR Röhrchen in CDCl_3 durchgeführt mit dem Initiator/Monomer Verhältnis $[I]_0 : [M]_0 = 1 : 3$. $[I]/[I]_0$ wurde durch die Integration der Alkyldensignale des Ausgangskomplexes und der Summe der Insertionsprodukte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bestimmt. Die Werte für k_p/k_i wurden mit folgender Gleichung berechnet: $(1 - [M]_0/[I]_0 - [I]/[I]_0) / (1 + \ln([I]/[I]_0) - [I]/[I]_0)$.^[165]

3.9 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der *syn/anti*-Interkonversion

Eine Probe des Komplexes, die sich nicht im Gleichgewicht befand, wurde in CD_3CN gelöst und die Interkonversion wurde im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum durch die Integration der jeweiligen Alkyldensignale verfolgt (Relaxationszeit 1 s) bis keine Änderung mehr zu beobachten war oder der Komplex sich zersetzte. Relaxationszeiten von 0.5 s, 1 s und 3 s wurden gemessen ohne eine Veränderung der Integrale beobachten zu können, so dass von einer vollständigen Relaxation beider Isomere ausgegangen werden kann.

3.10 Bestimmung von k_p

Zu 1 mL Monomer Stammlösung ($c = 10 \text{ mmol/L}$; 25 bzw. 50 eq.) wurde Dodecan als interner Standard hinzugefügt. Vor der Zugabe der entsprechenden Menge der Katalysator Stammlösung ($c = 2 \text{ mmol/L}$) wurde eine Nullprobe genommen. Nach bestimmten Zeitabständen wurden Proben genommen, die sofort in *n*-Pentan gegeben wurden. Der Verbrauch an Monomer wurde anschließend per GC-MS Analyse bestimmt.

4 Anhang

4.1 Spektren der Liganden

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

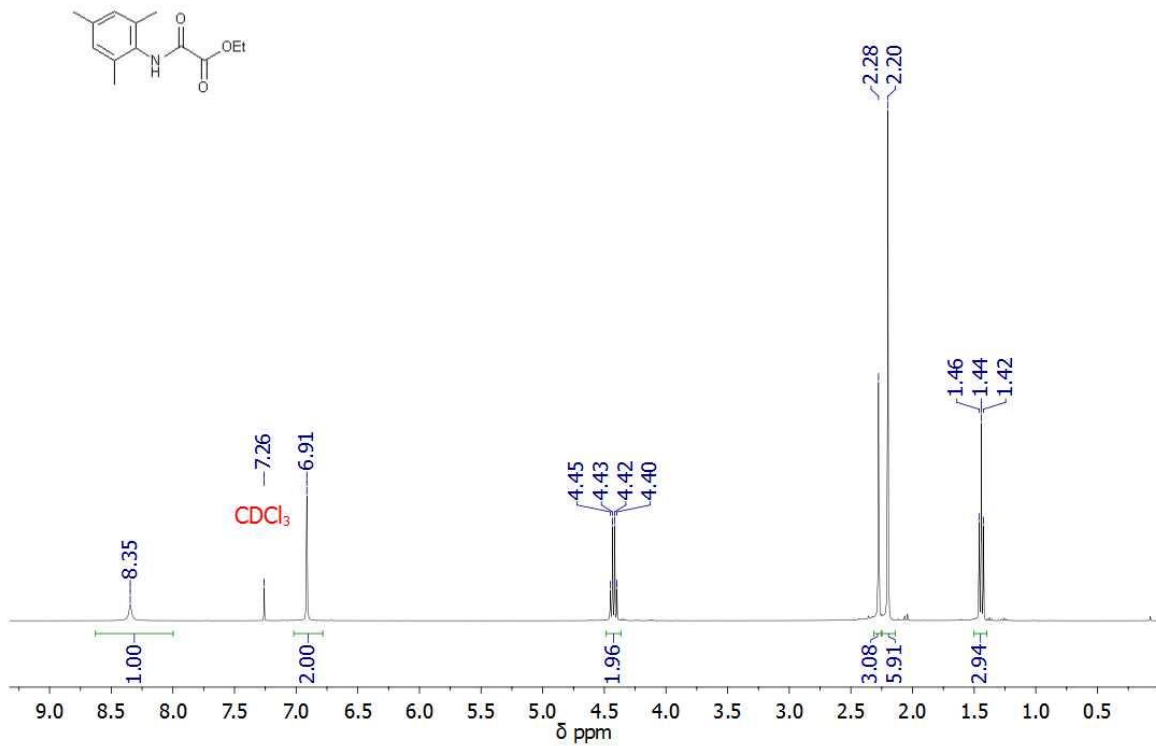


Abbildung 4.1: ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von Ethyl-2-(mesitylamino)-2-oxoacetat.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)

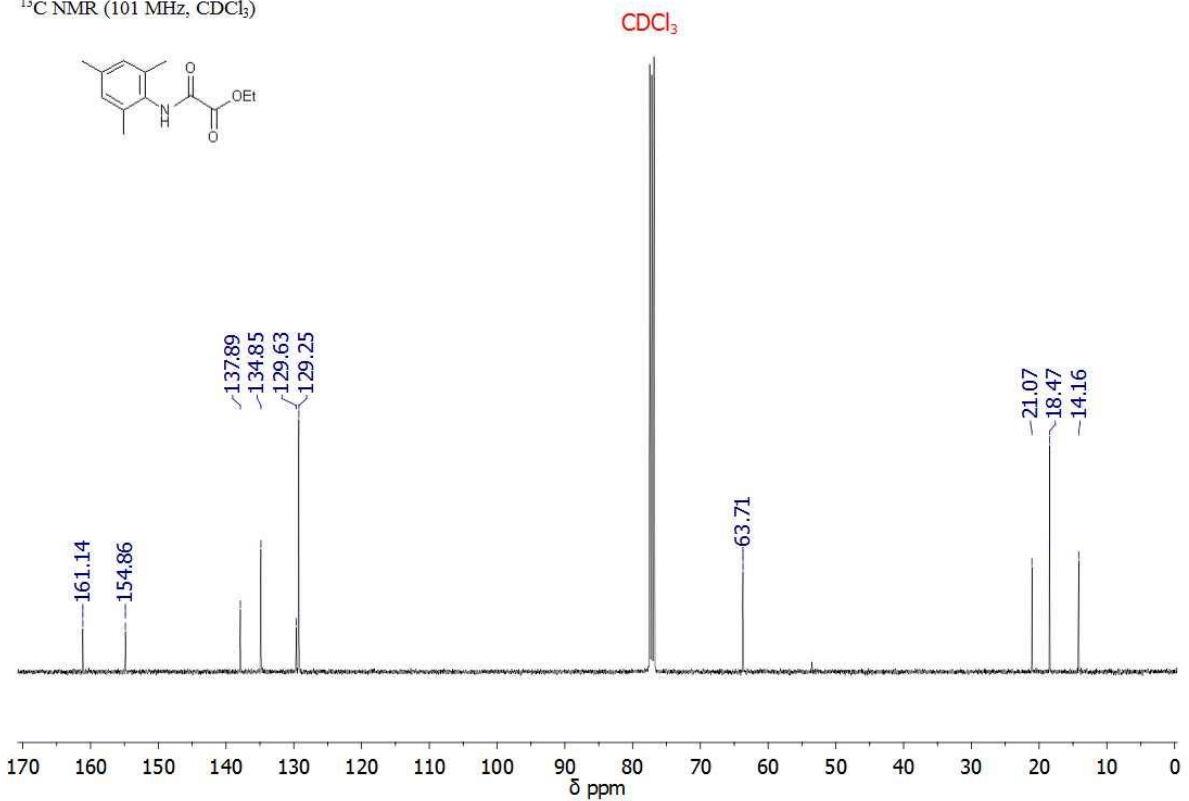
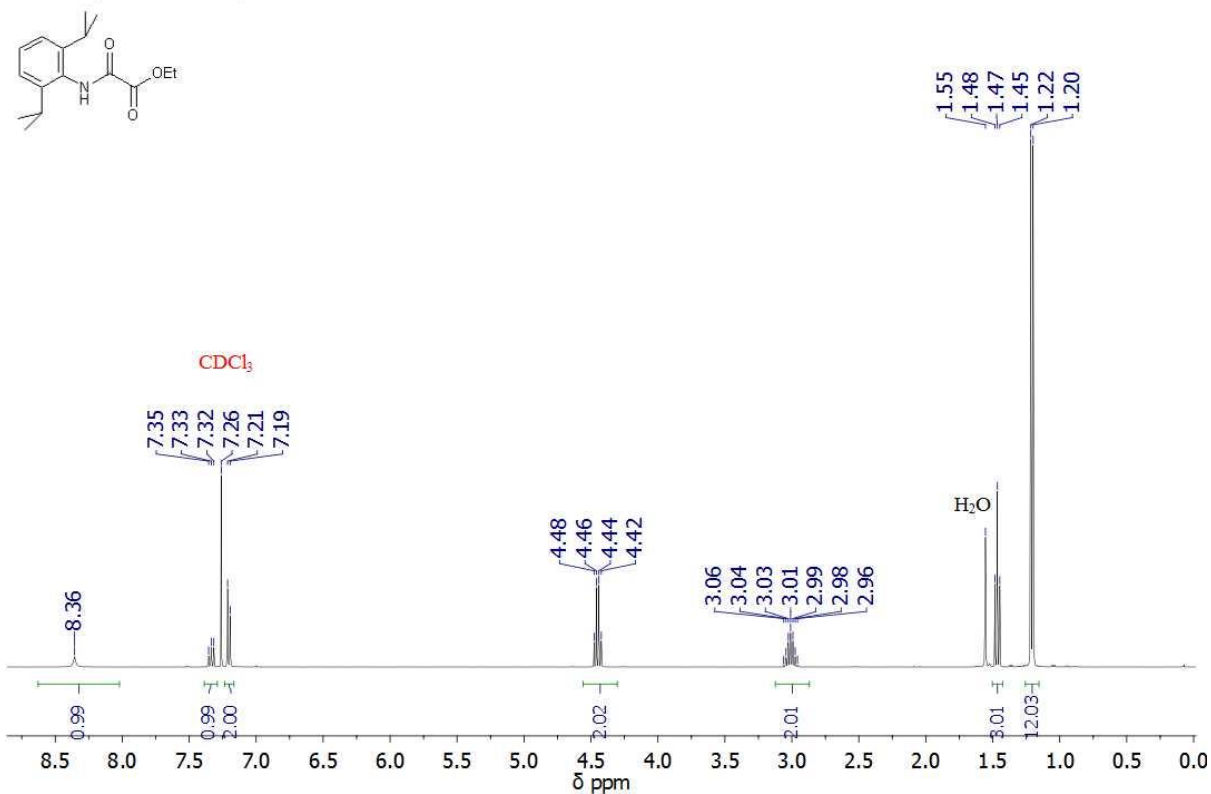
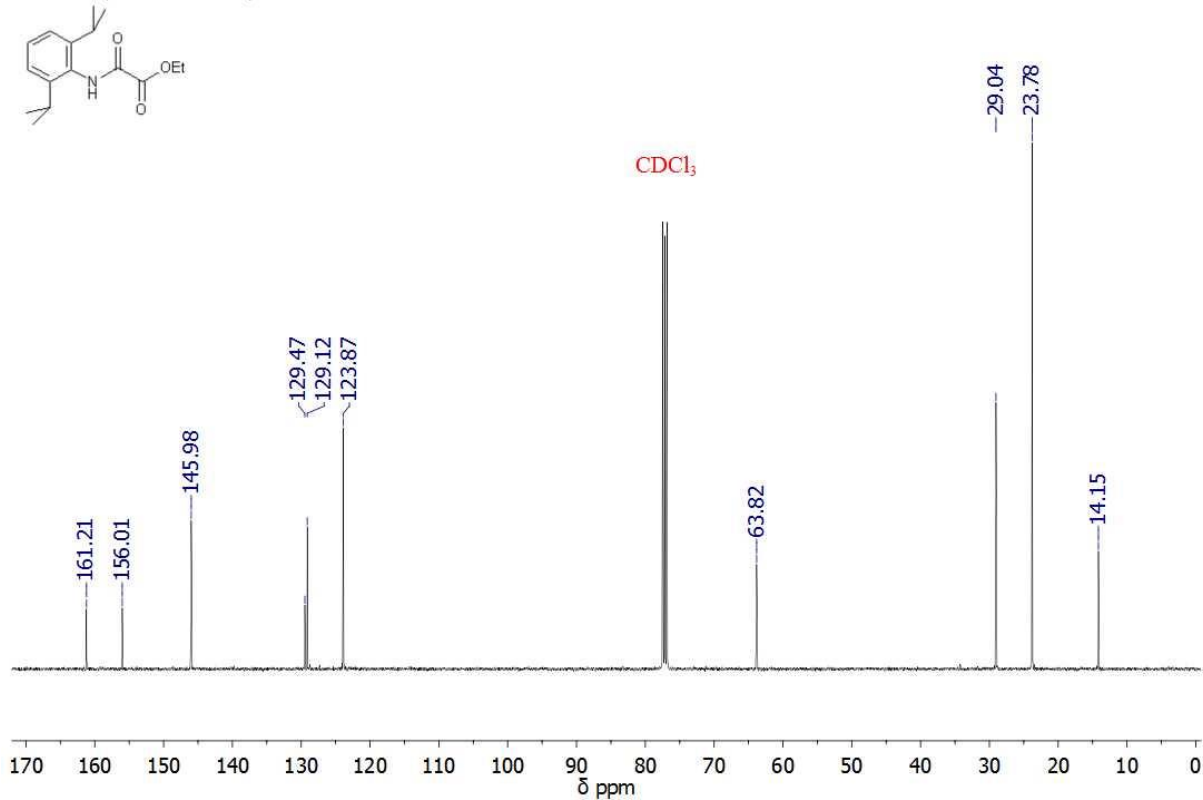
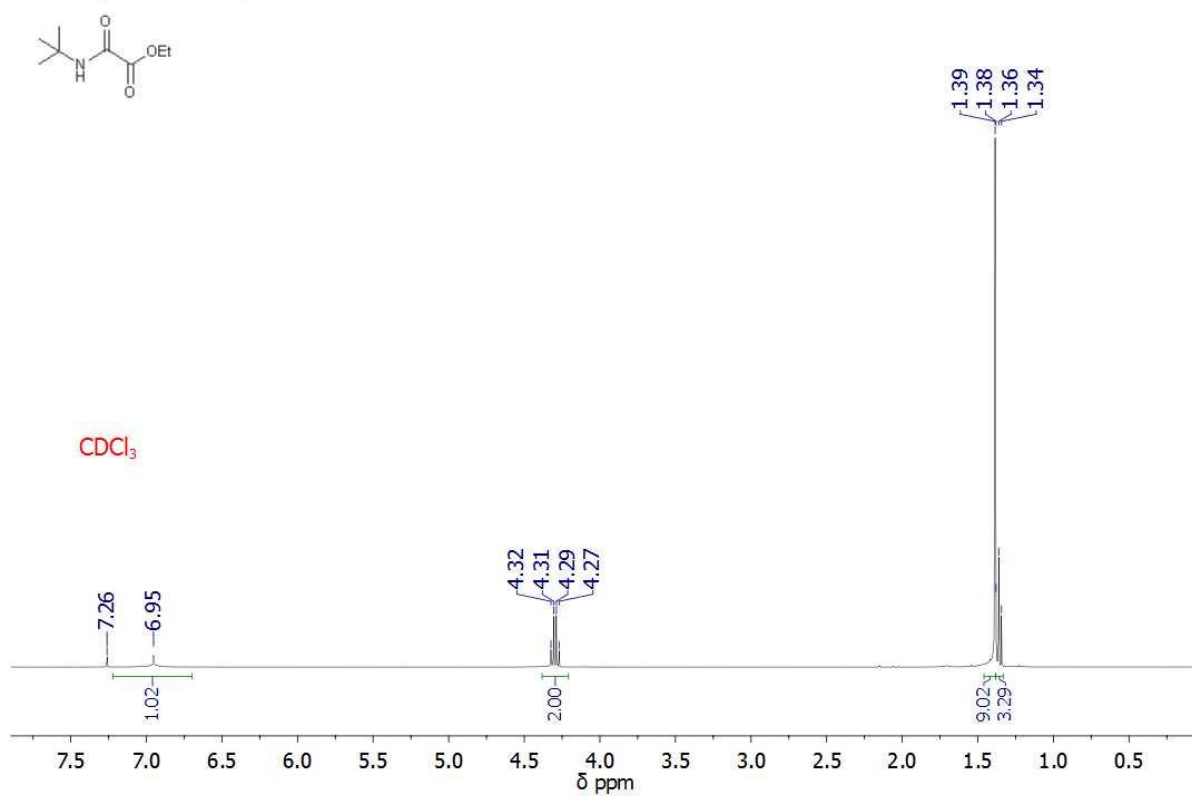
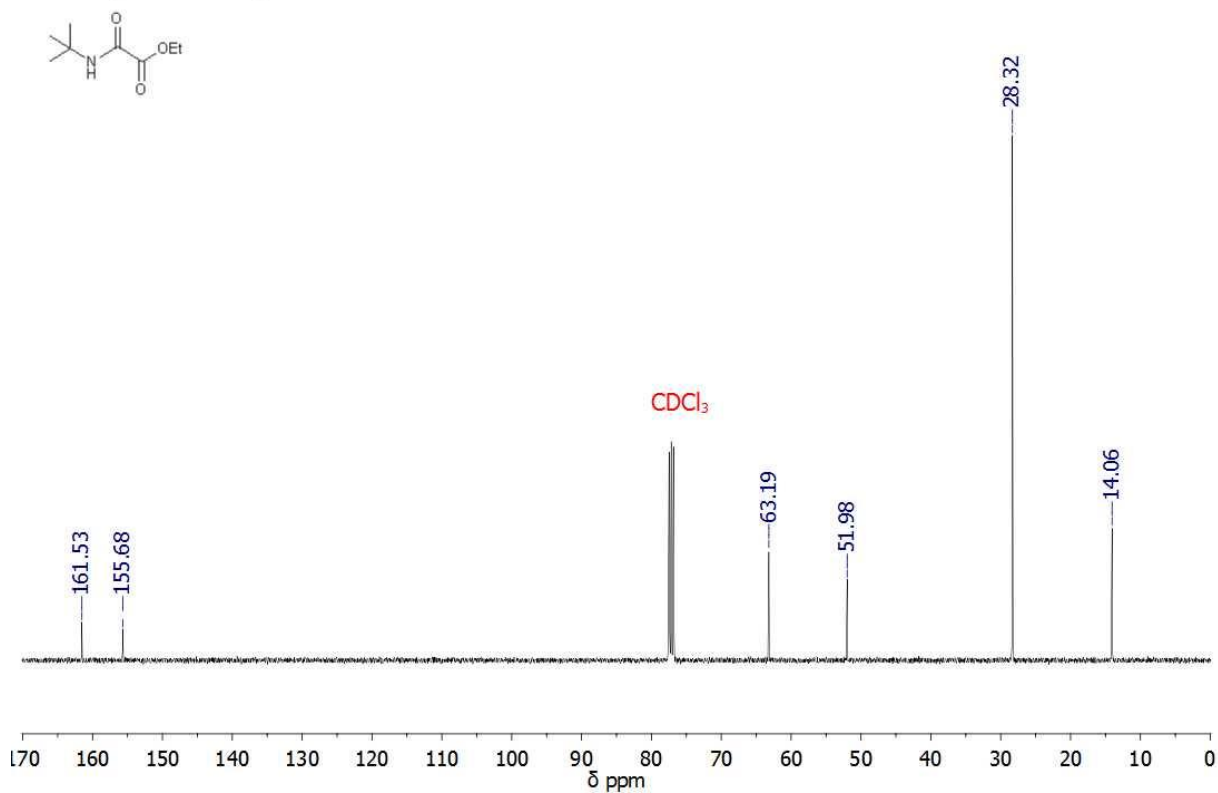
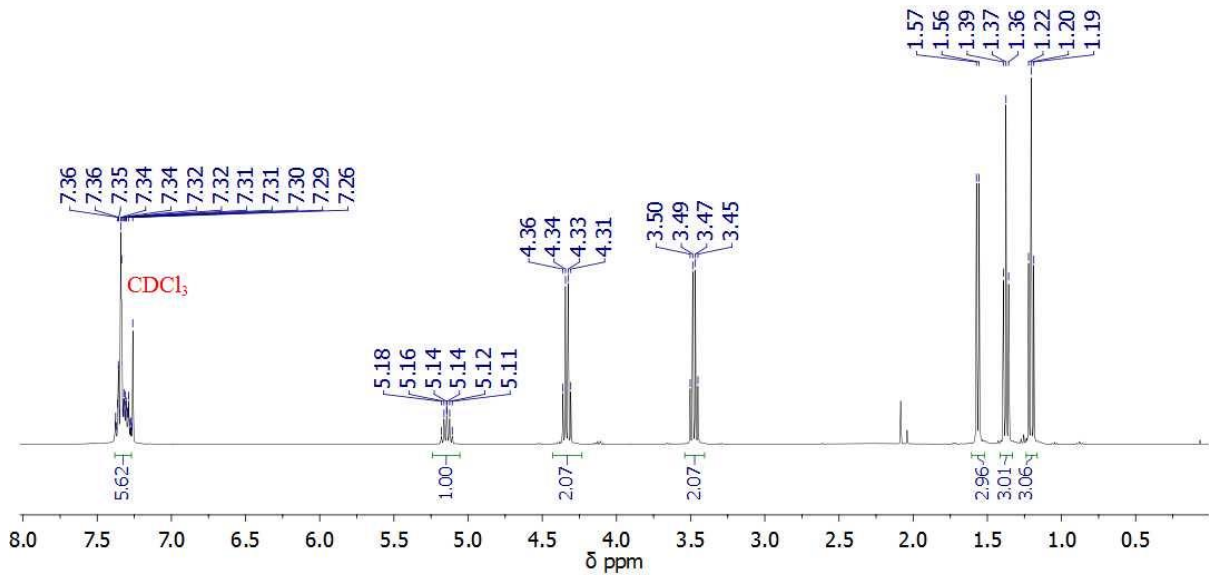
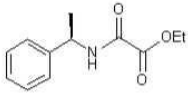
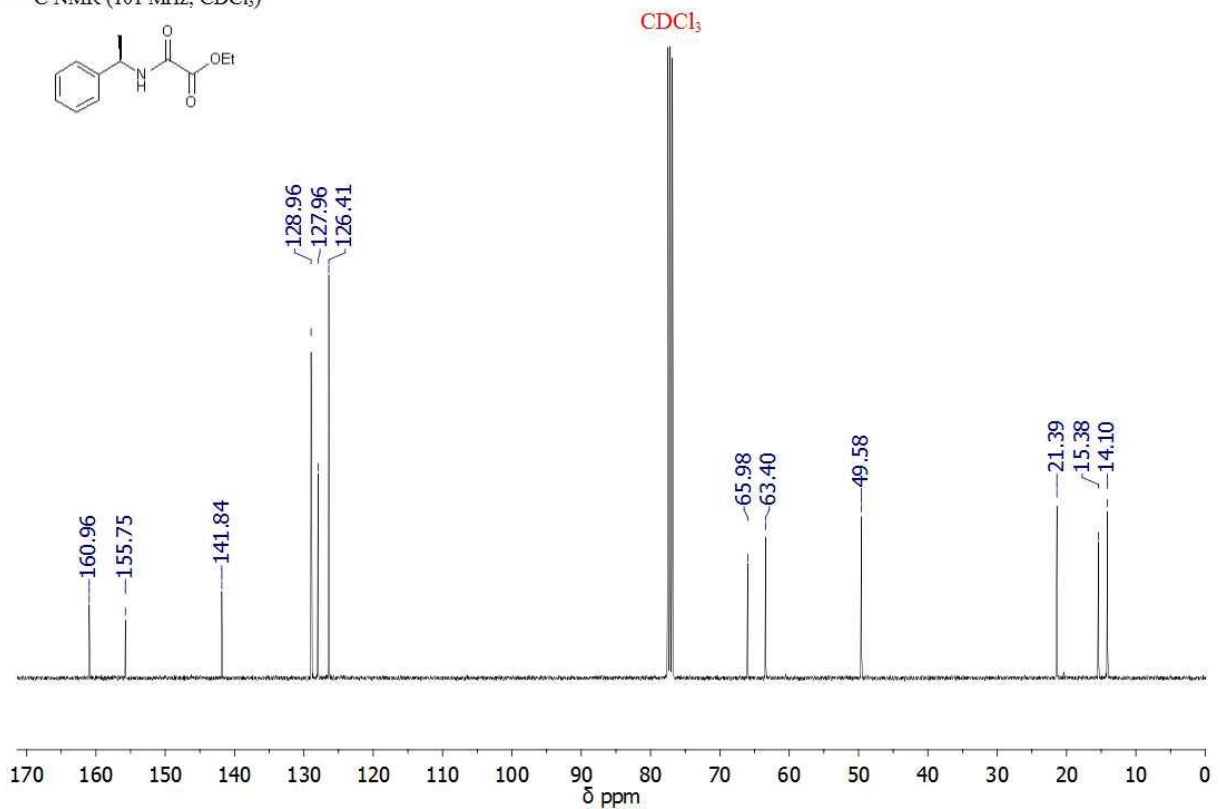
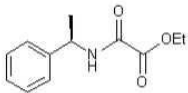
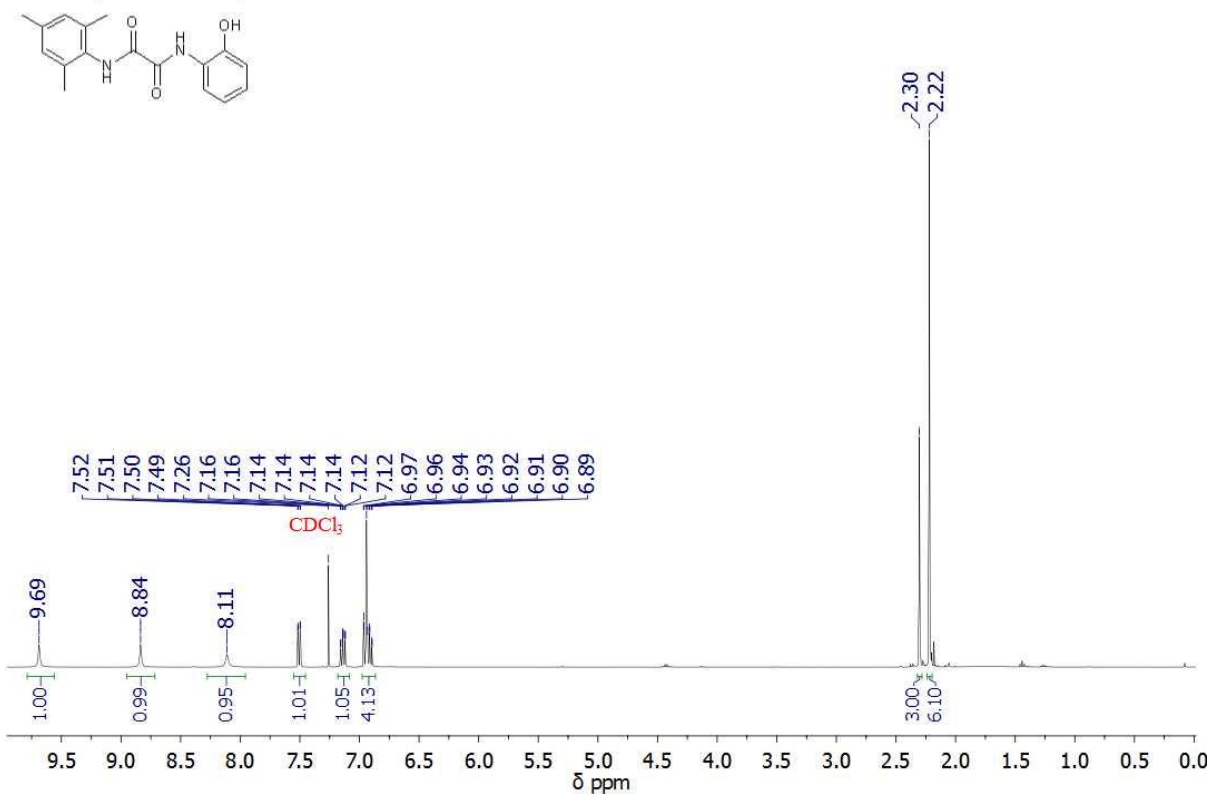
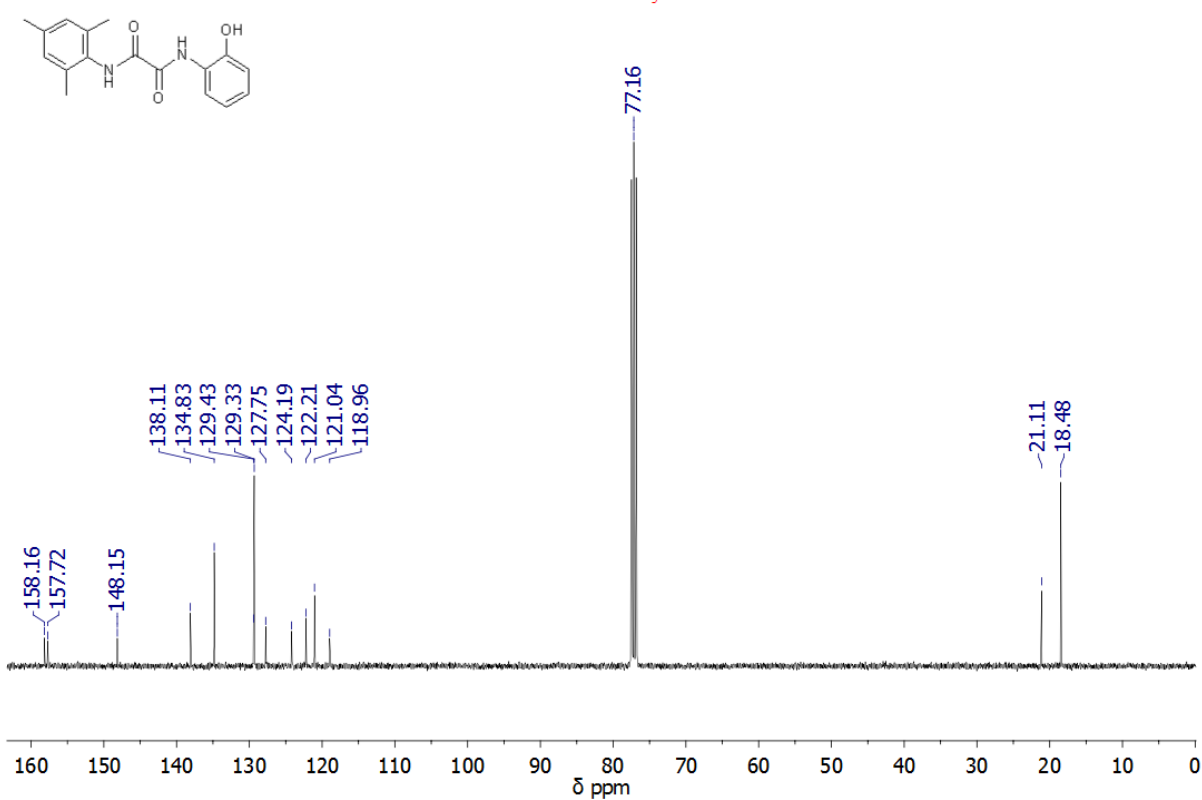


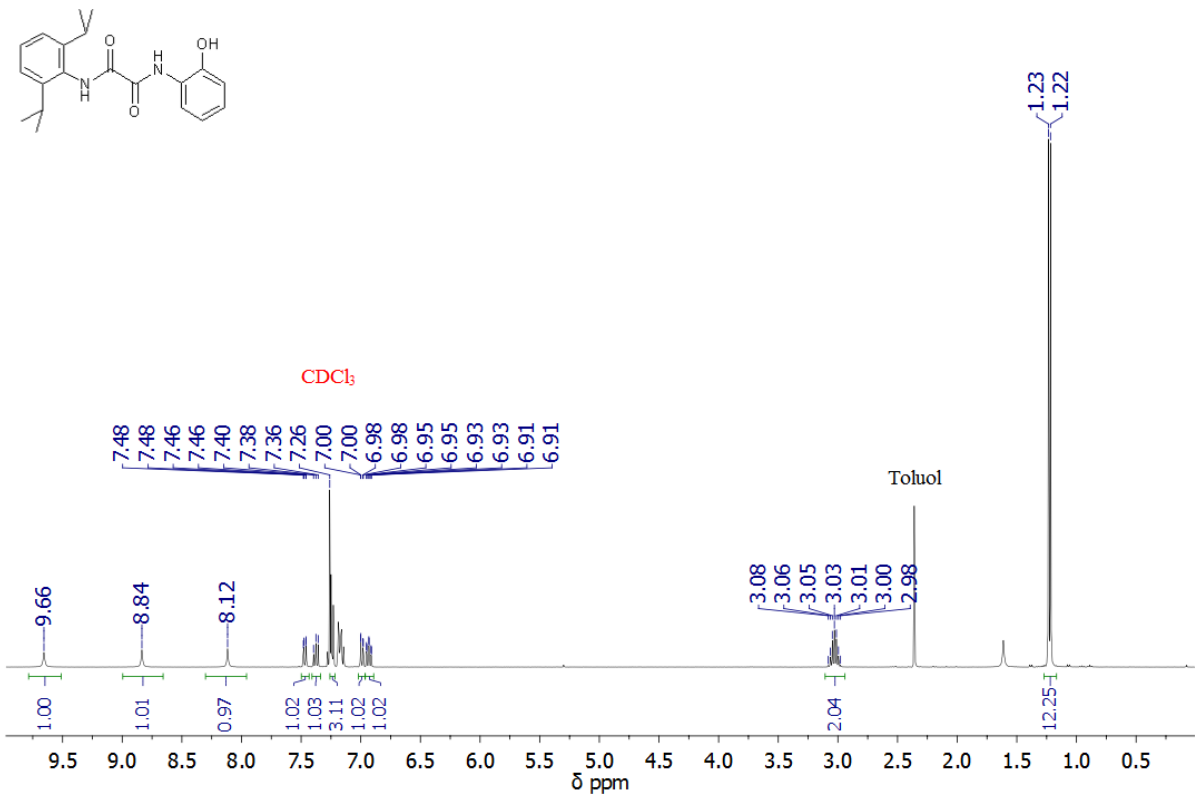
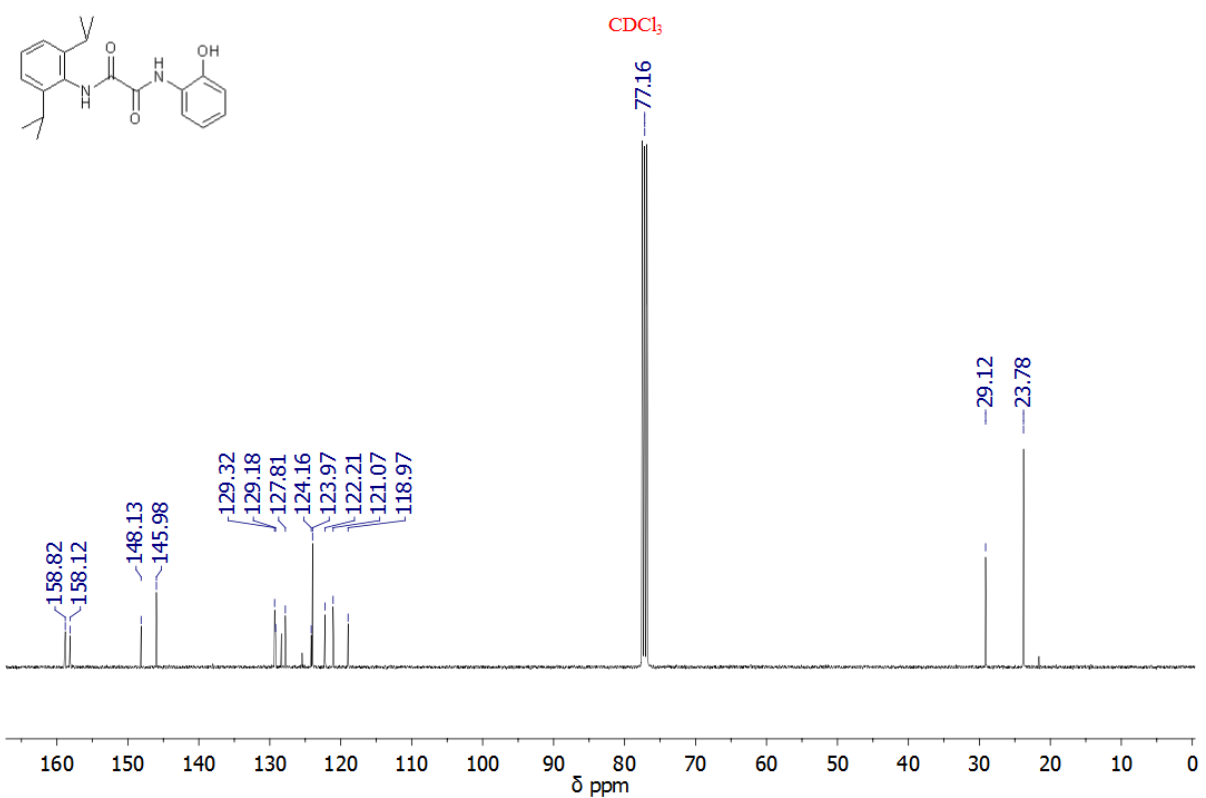
Abbildung 4.2: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von Ethyl-2-(mesitylamino)-2-oxoacetat.

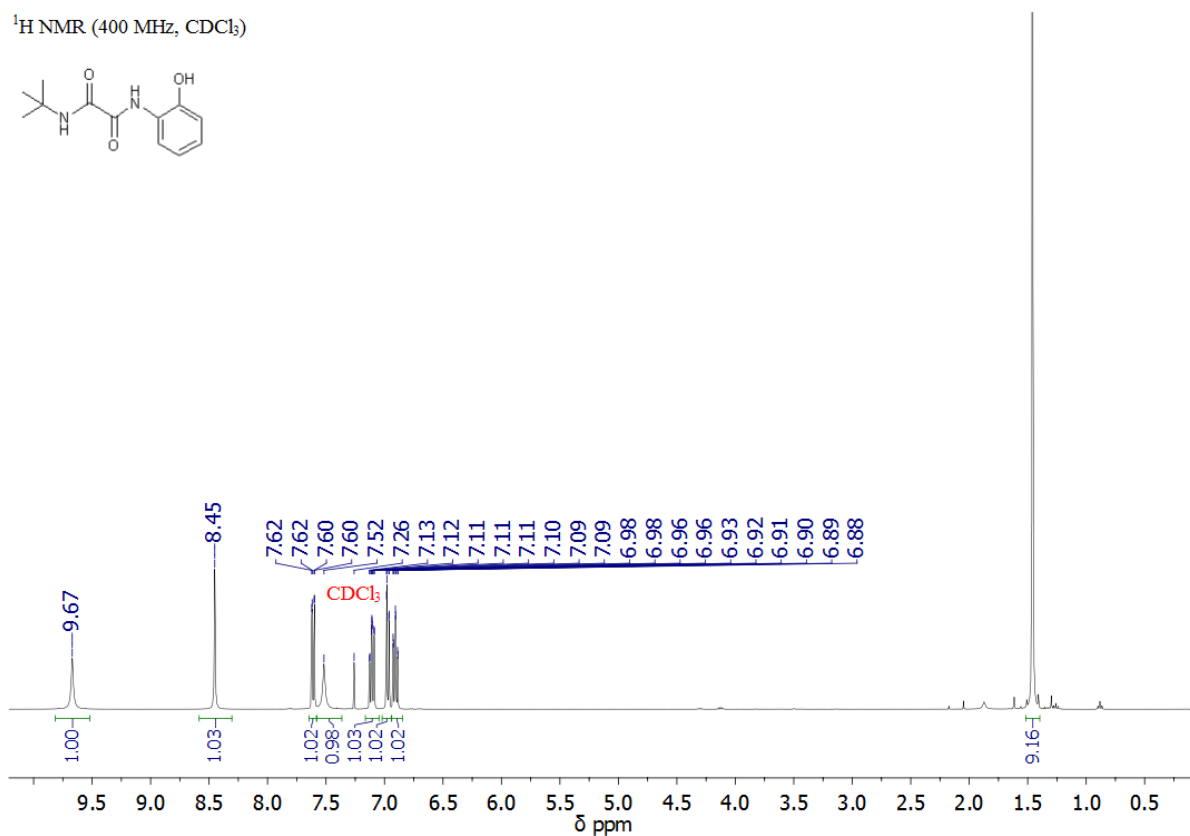
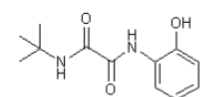
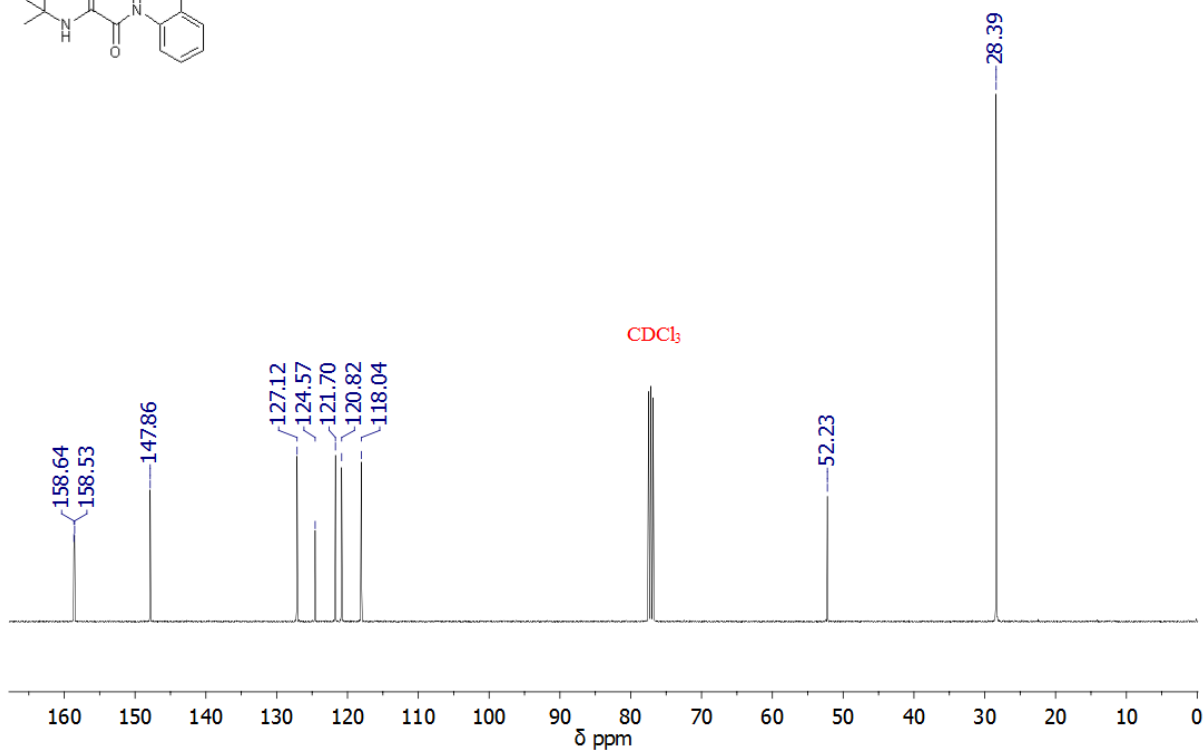
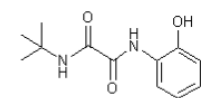
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.3: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-2-oxoacetat.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.4: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-2-oxoacetat.

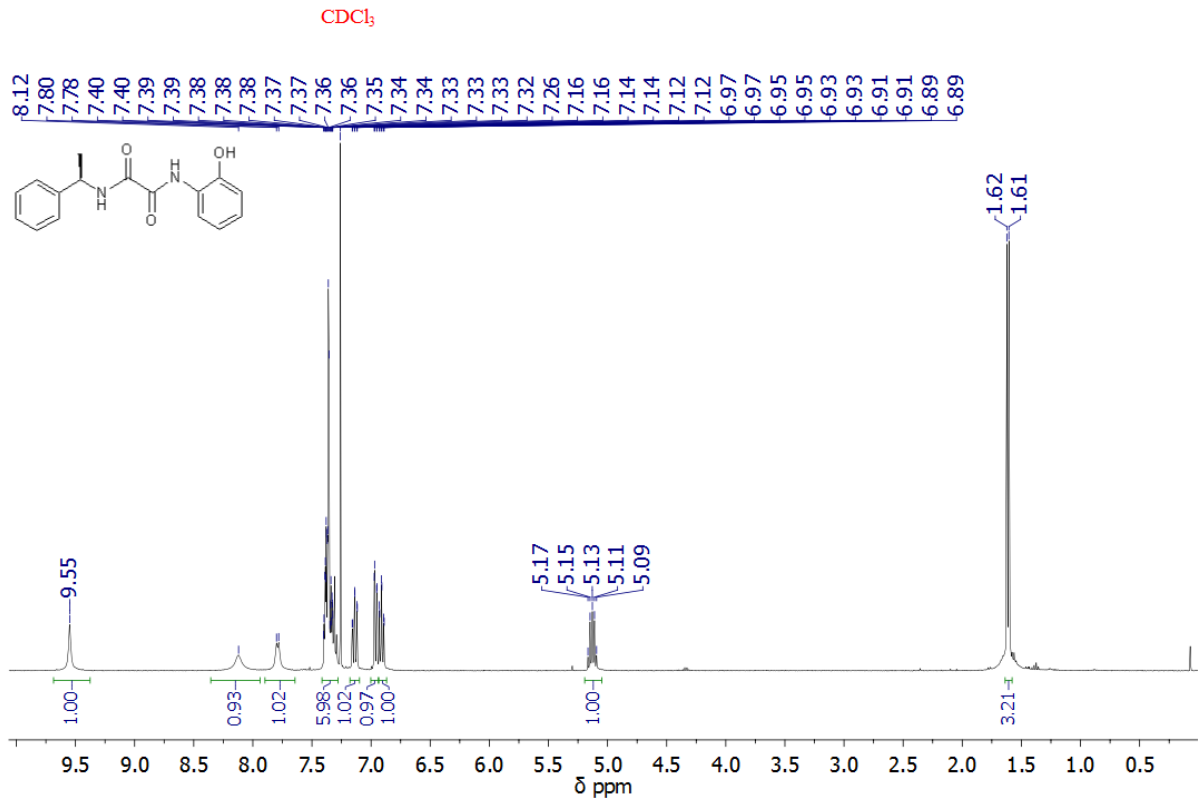
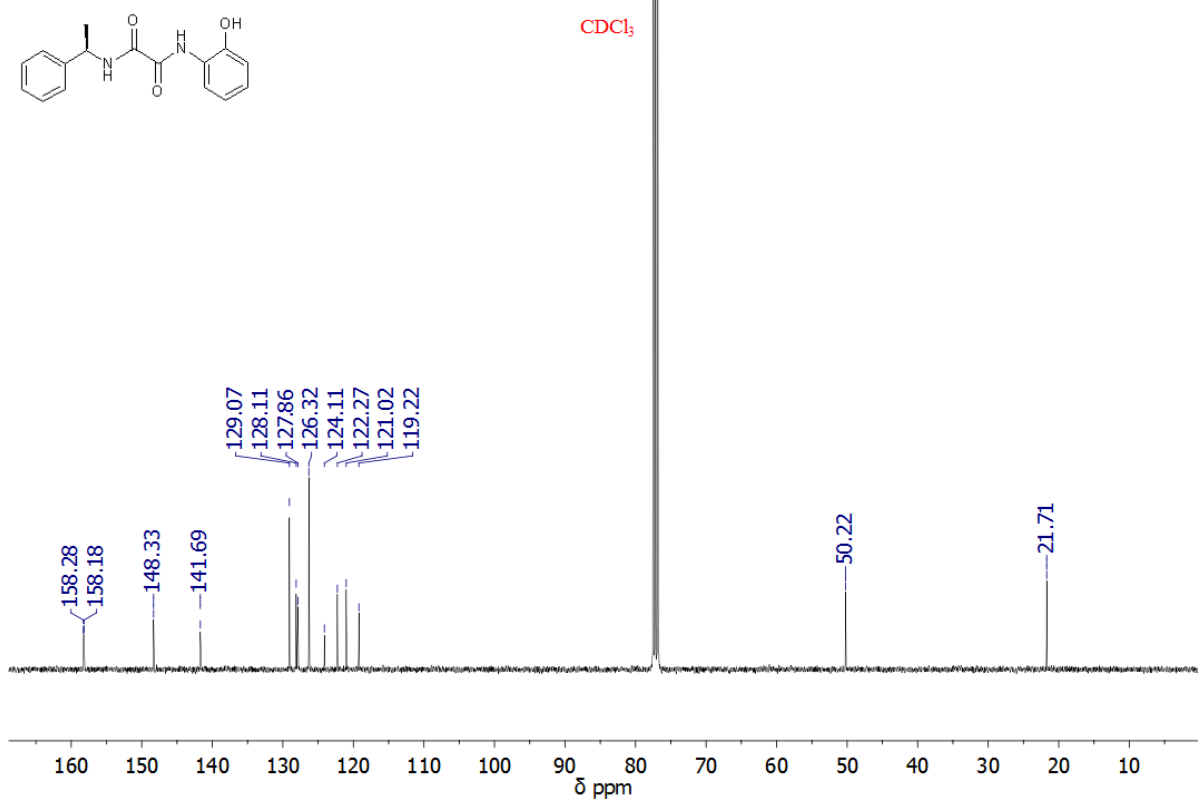
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.5: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-(*tert*-butylamino)-2-oxoacetat.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.6: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-(*tert*-butylamino)-2-oxoacetat.

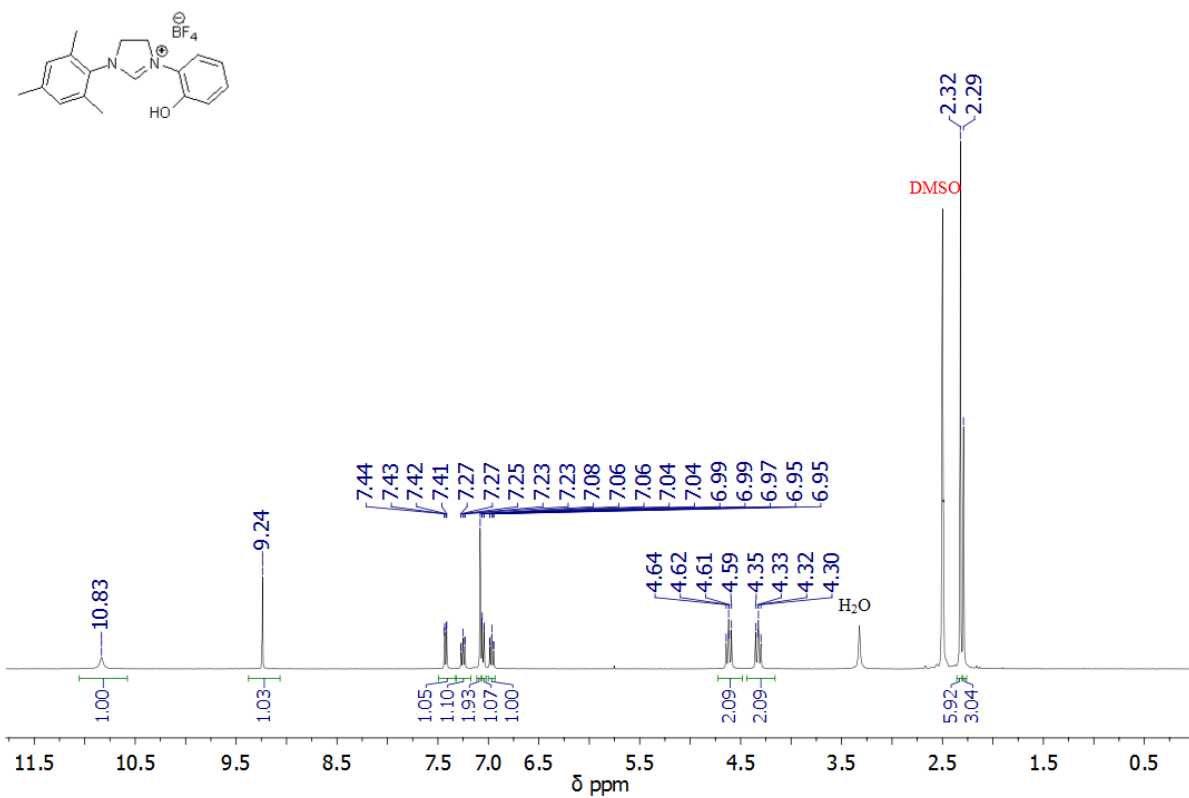
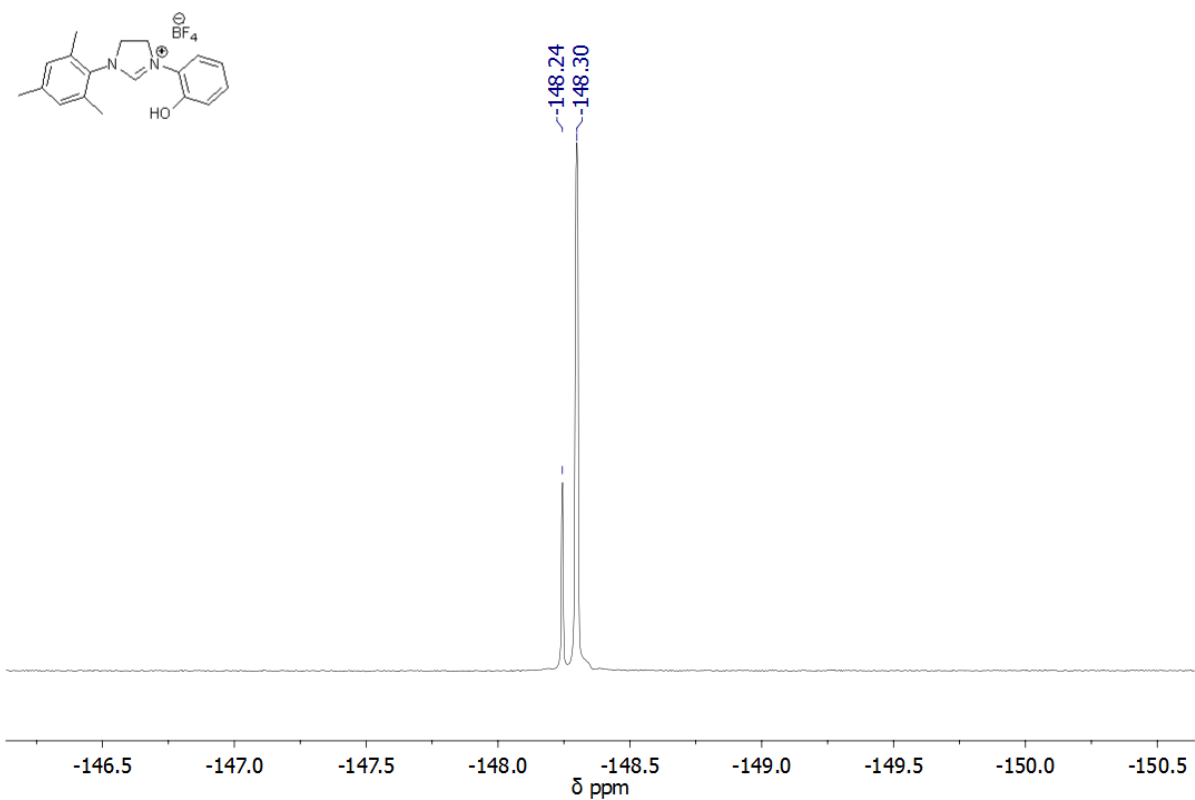
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.7: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-oxo-2-((1-phenylethyl)amino)acetat.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.8: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von Ethyl-2-oxo-2-((1-phenylethyl)amino)acetat.

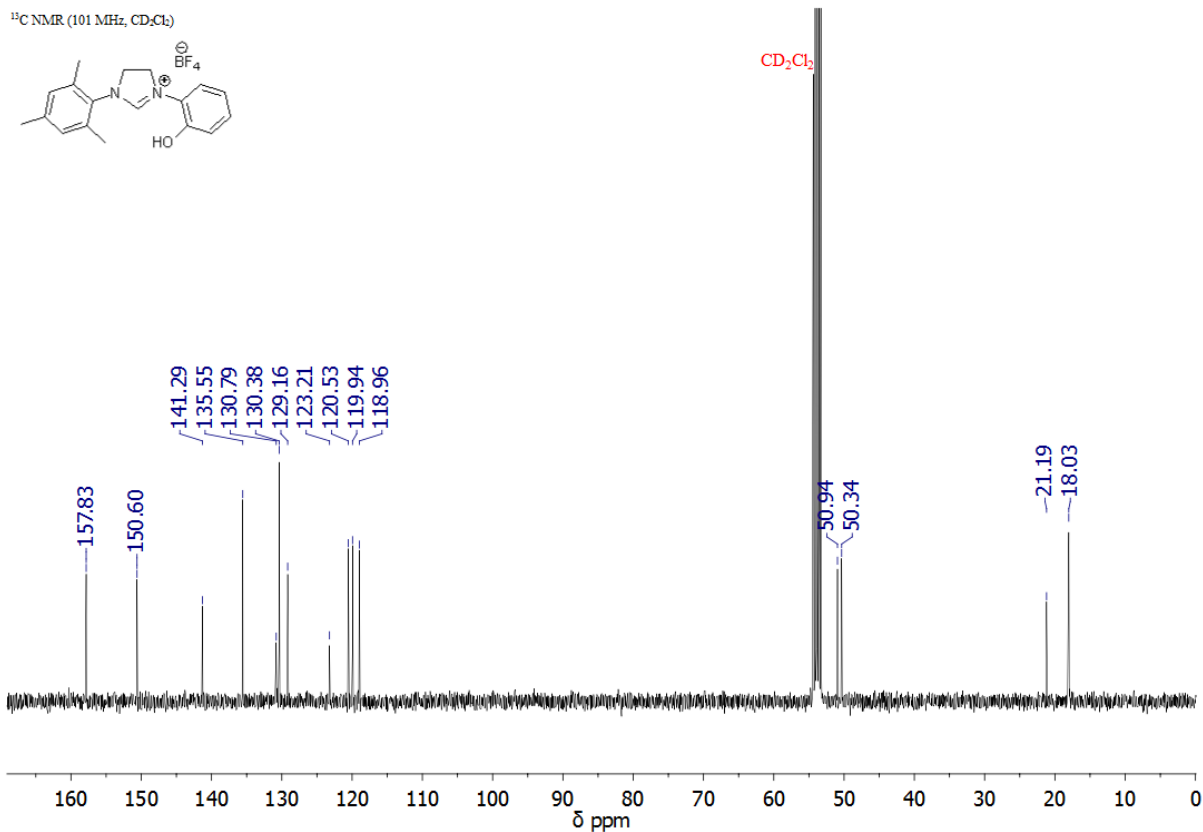
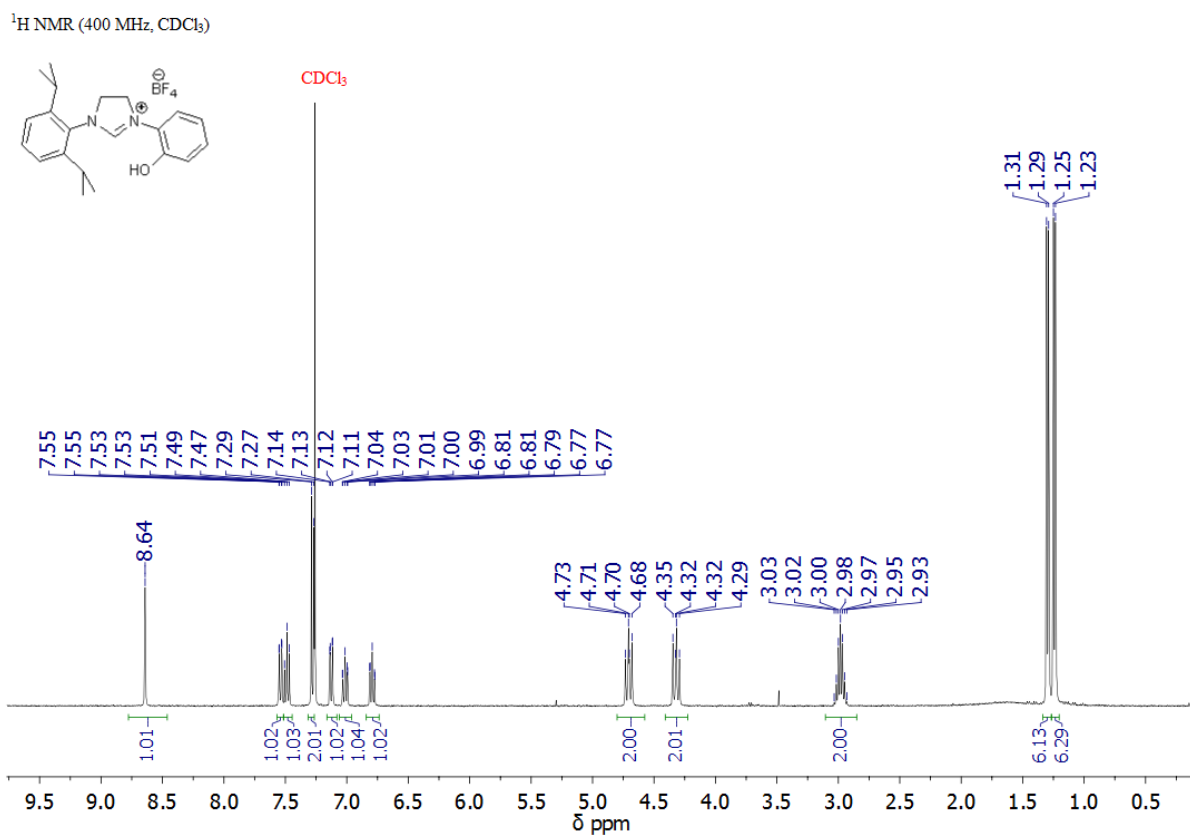
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.9: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-mesityloxalimid.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.10: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-mesityloxalimid.

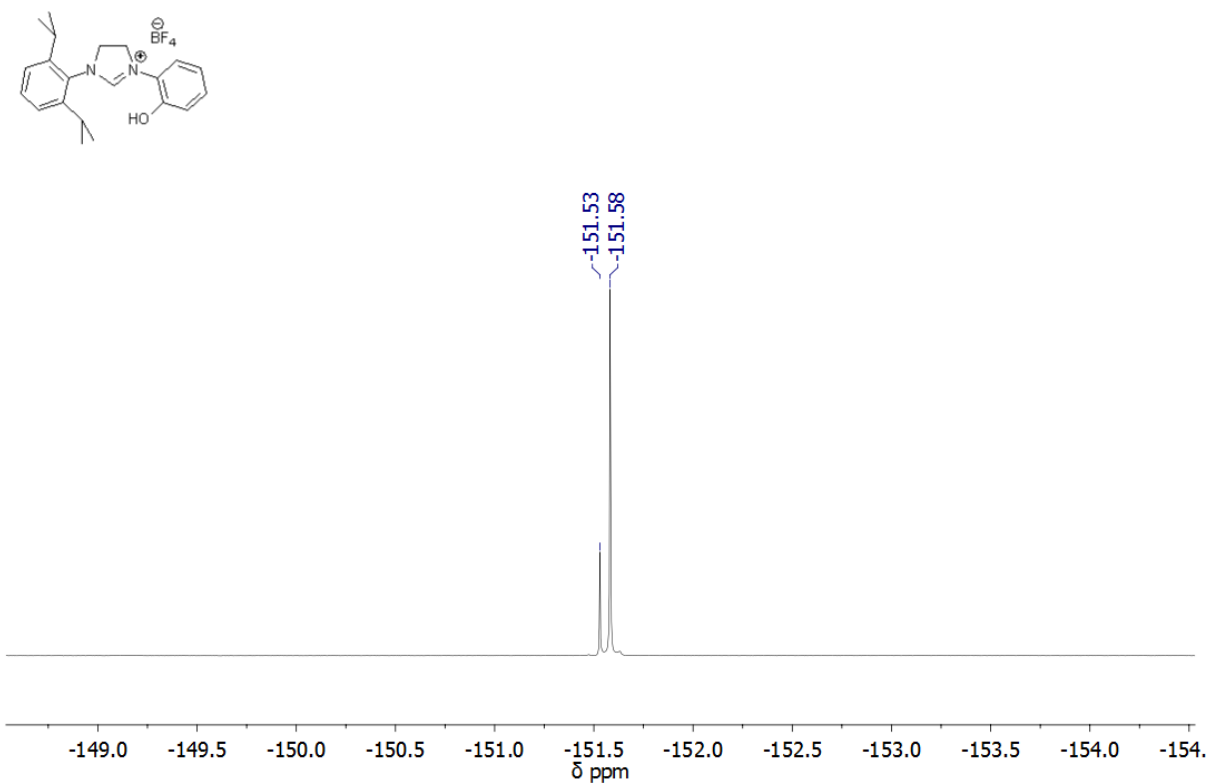
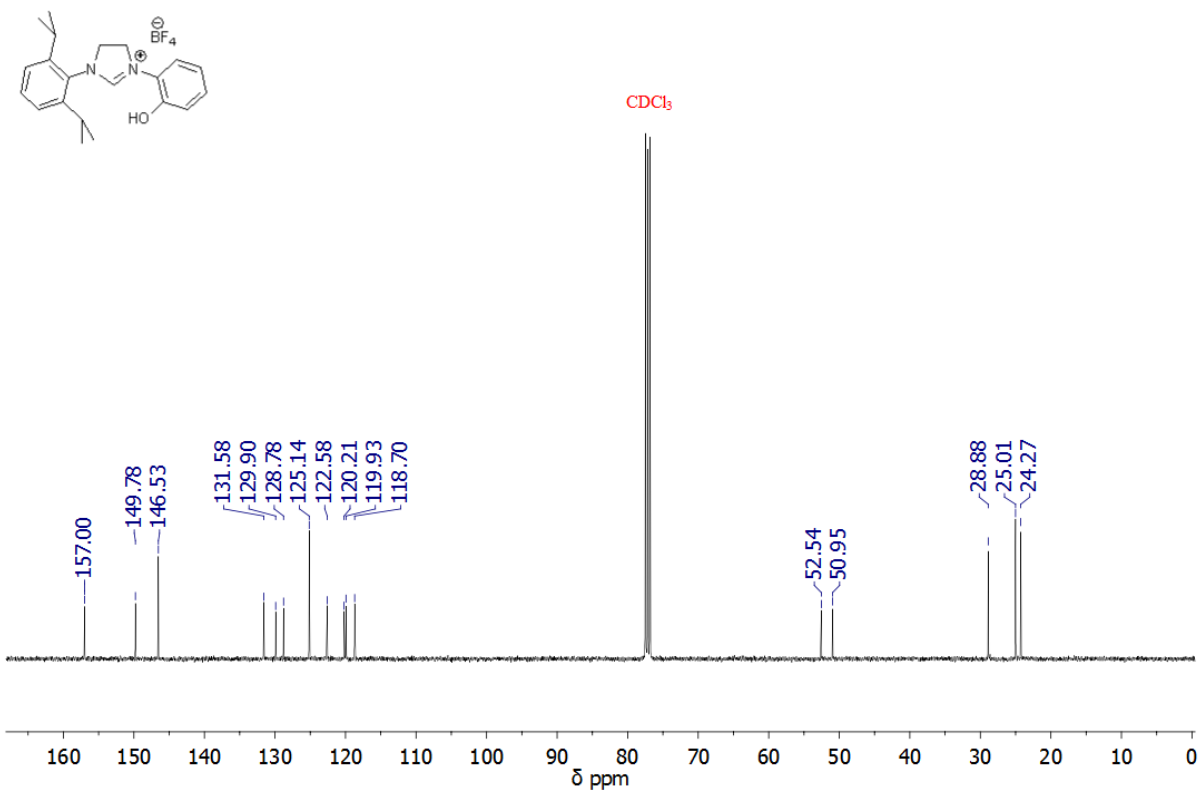
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.11: ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.12: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid.

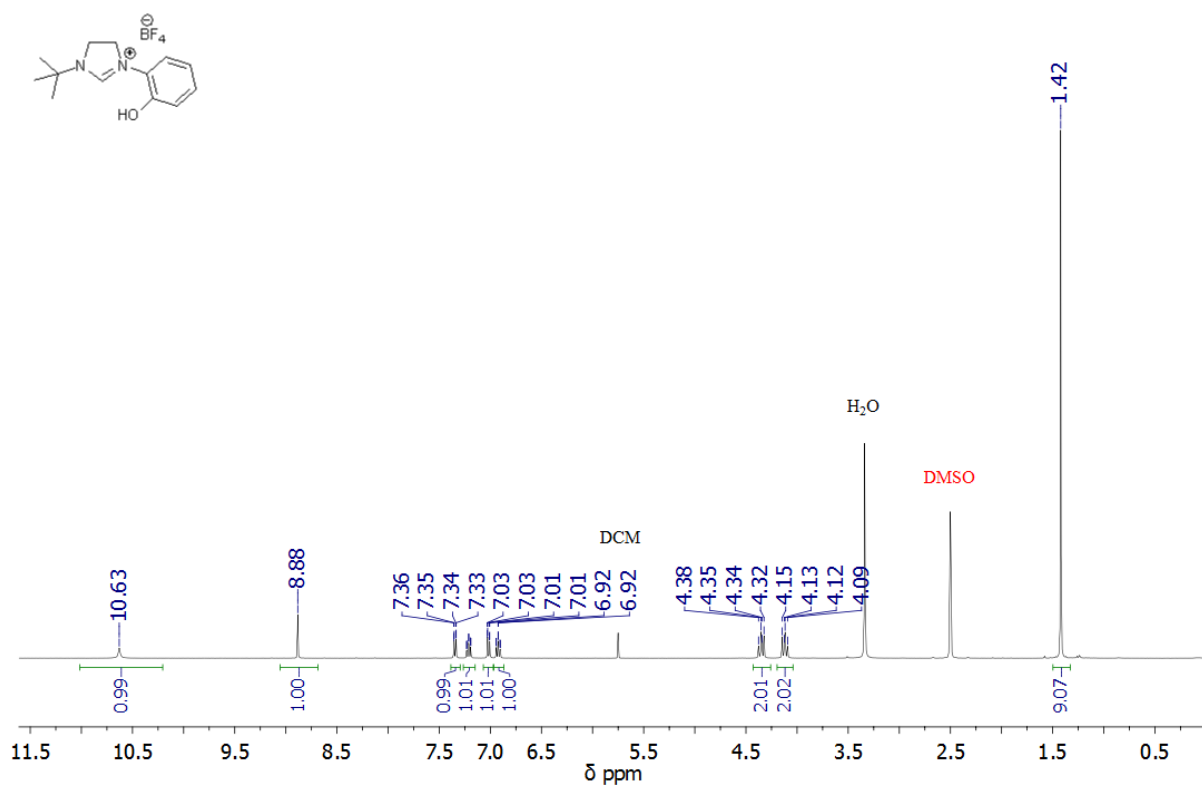
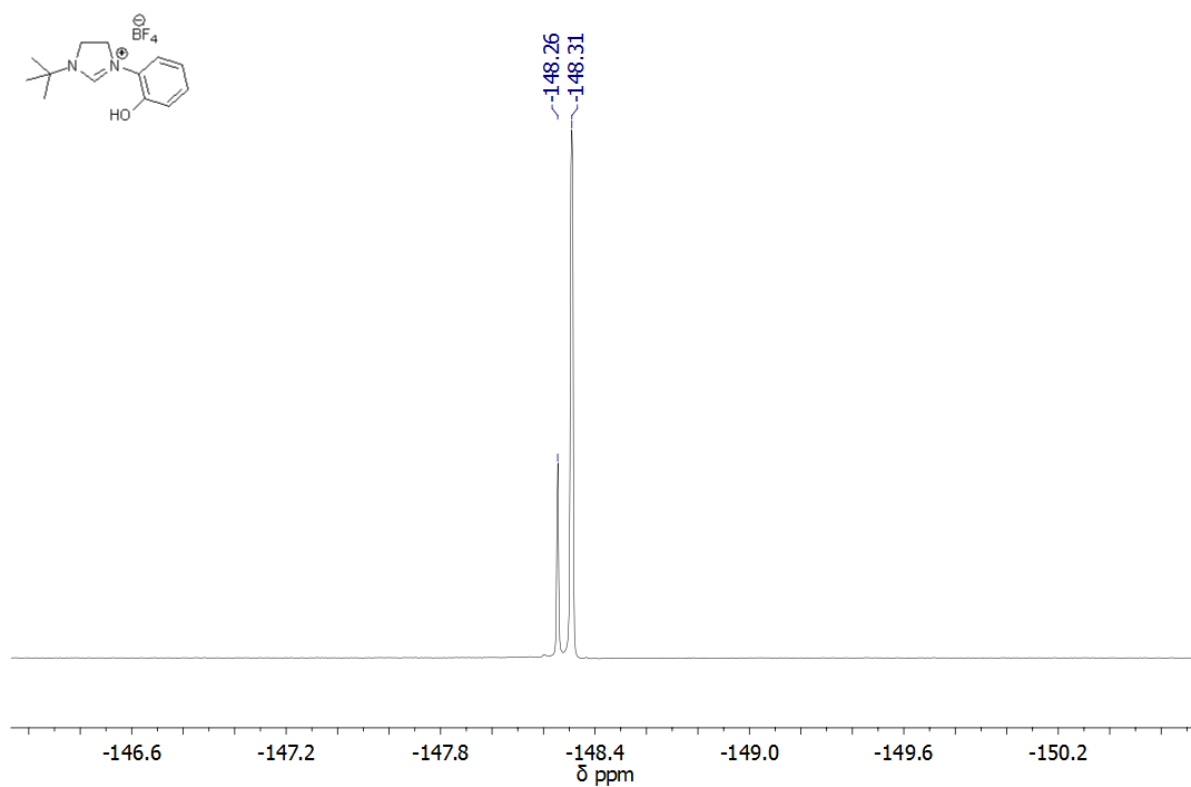
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)**Abbildung 4.13:** ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(*tert*-Butyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)**Abbildung 4.14:** ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(*tert*-Butyl)-N'-(2-hydroxyphenyl)oxalamid.

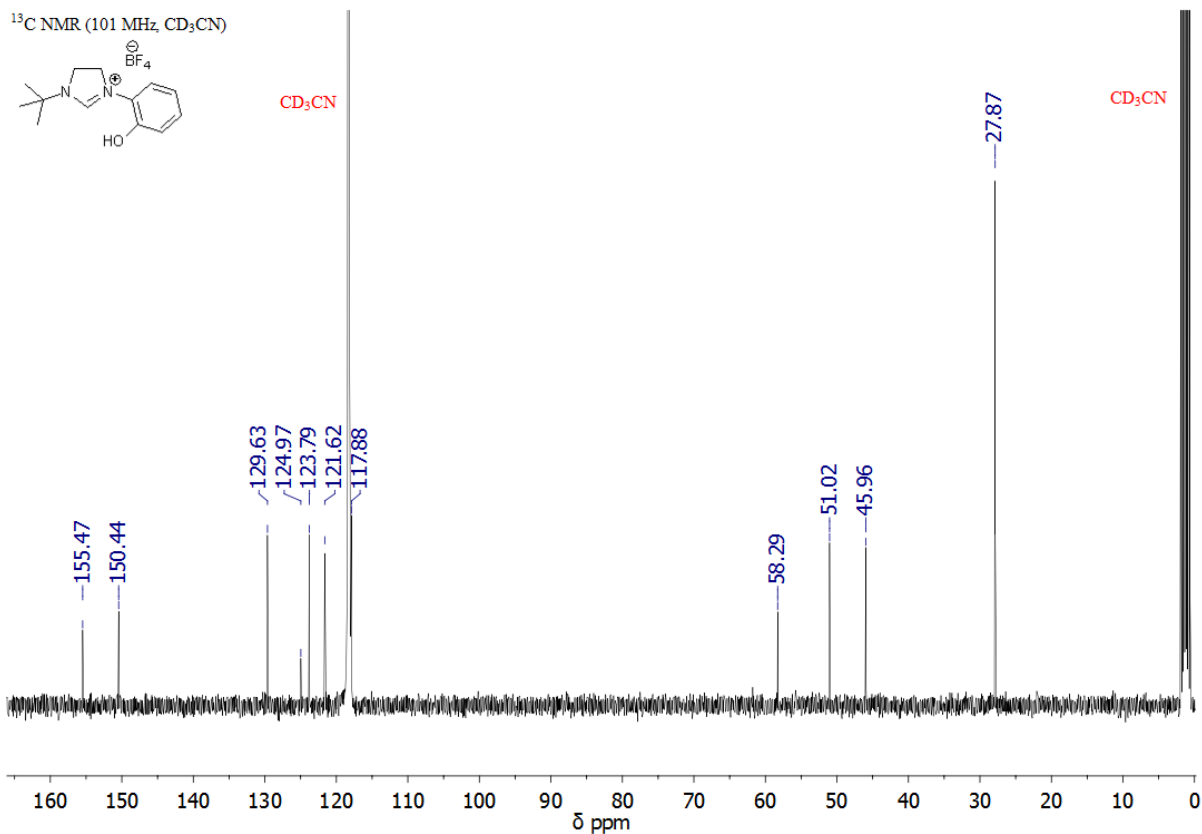
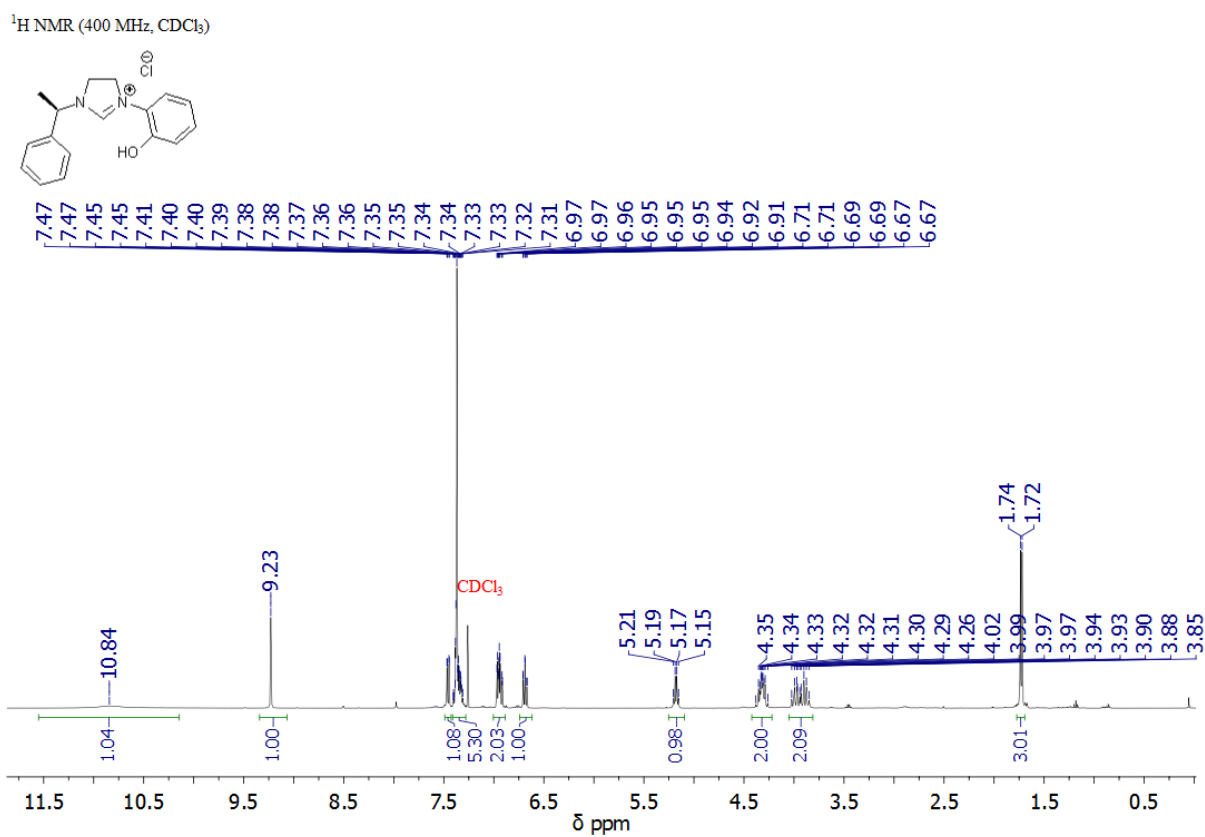
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.15: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-(1-phenylethyl)oxalamid.¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)Abbildung 4.16: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von N-(2-Hydroxyphenyl)-N'-(1-phenylethyl)oxalamid.

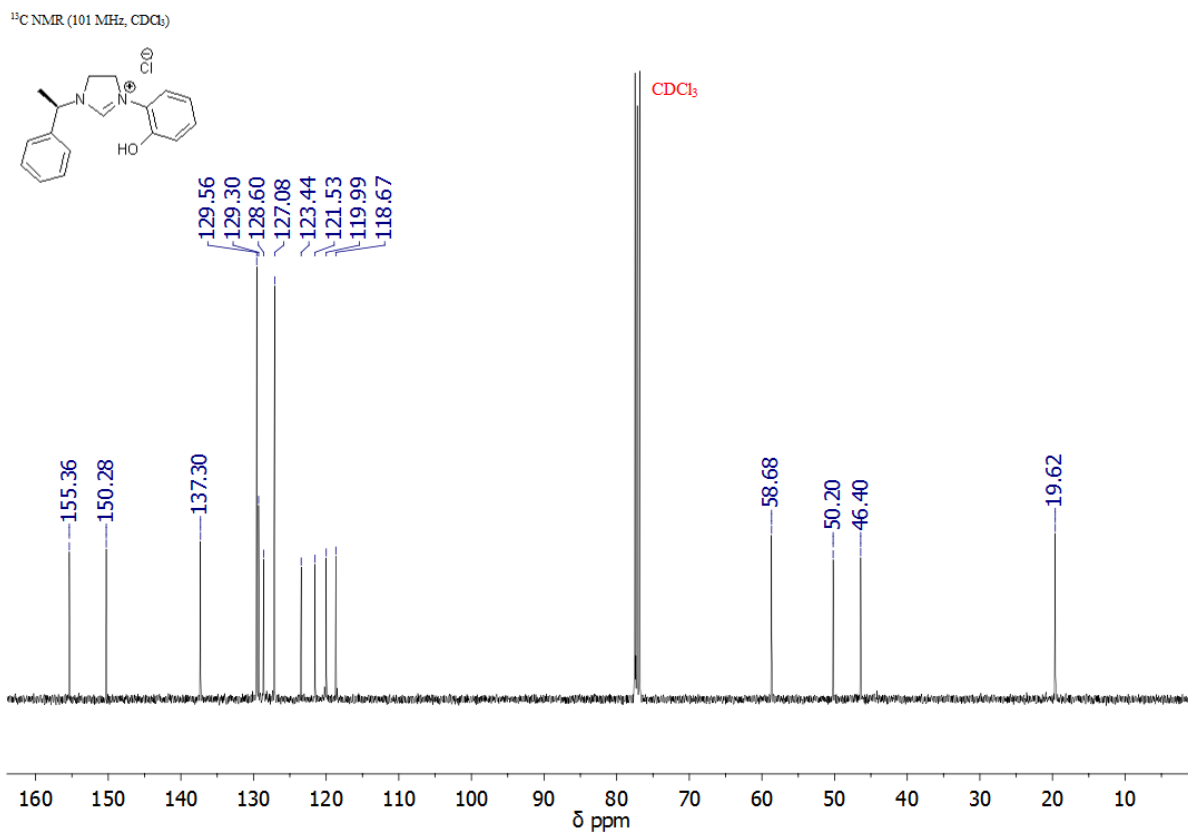
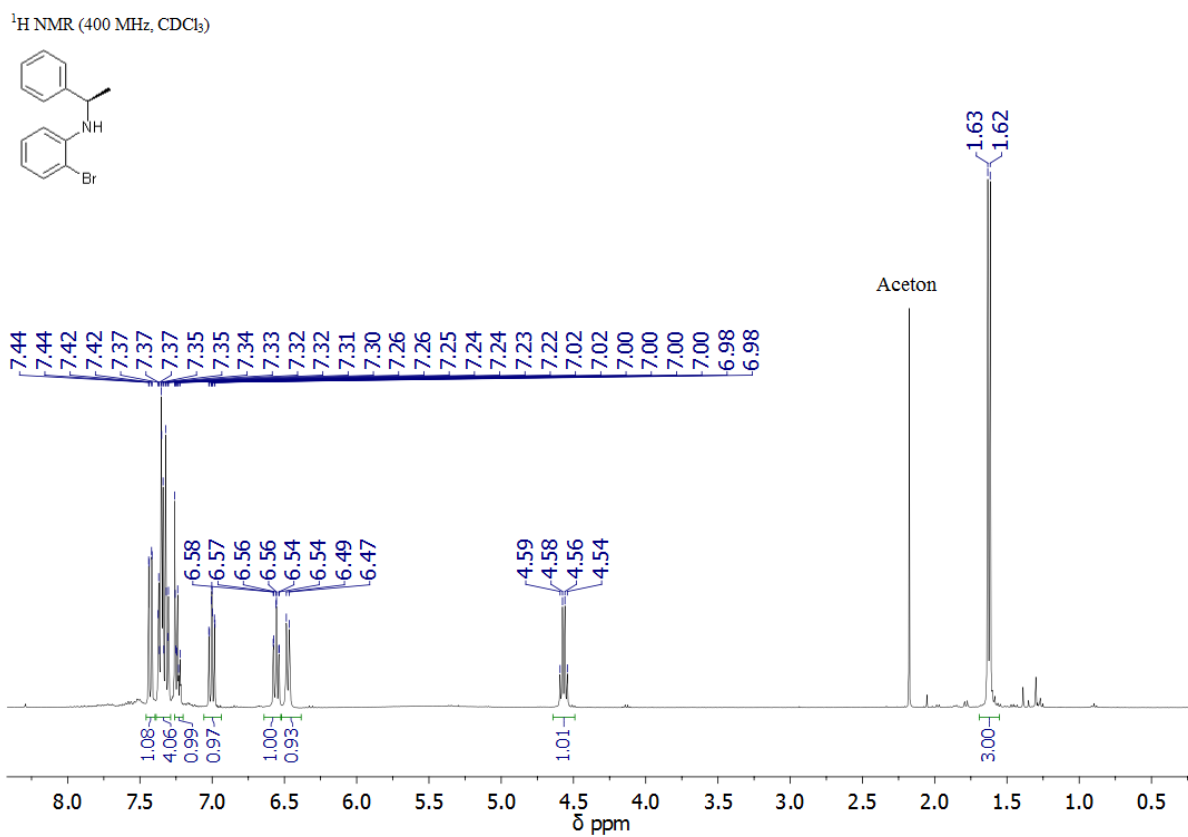
¹H NMR (400 MHz, DMSO)Abbildung 4.17: ¹H-NMR Spektrum (DMSO) von L1BF4.¹⁹F NMR (376 MHz, DMSO)Abbildung 4.18: ¹⁹F-NMR Spektrum (DMSO) von L1BF4.

Abbildung 4.19: ^{13}C -NMR Spektrum (CD_2Cl_2) von L1BF4.Abbildung 4.20: ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von L2BF4.

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.21: ^{19}F -NMR Spektrum (CDCl_3) von L2BF4. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.22: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von L2BF4.

^1H NMR (400 MHz, DMSO)Abbildung 4.23: ^1H -NMR Spektrum (DMSO) von L3BF4. ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO)Abbildung 4.24: ^{19}F -NMR Spektrum (DMSO) von L3BF4.

Abbildung 4.25: ¹³C-NMR Spektrum (CD₃CN) von L3BF₄.Abbildung 4.26: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von L4Cl.

Abbildung 4.27: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von L4Cl.Abbildung 4.28: ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von (*R*)-2-Brom-N-(1-phenylethyl)anilin.

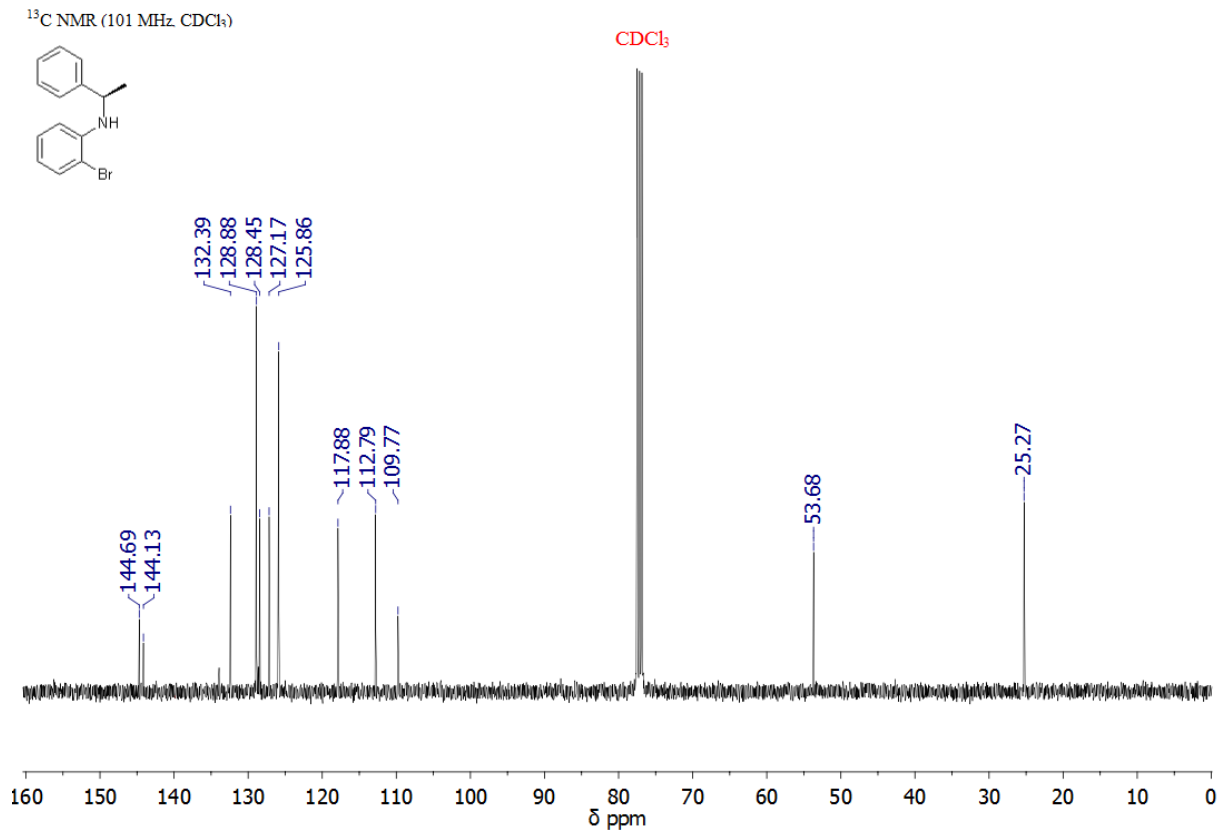


Abbildung 4.29: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von *(R)*-2-Brom-N-(1-phenylethyl)anilin.

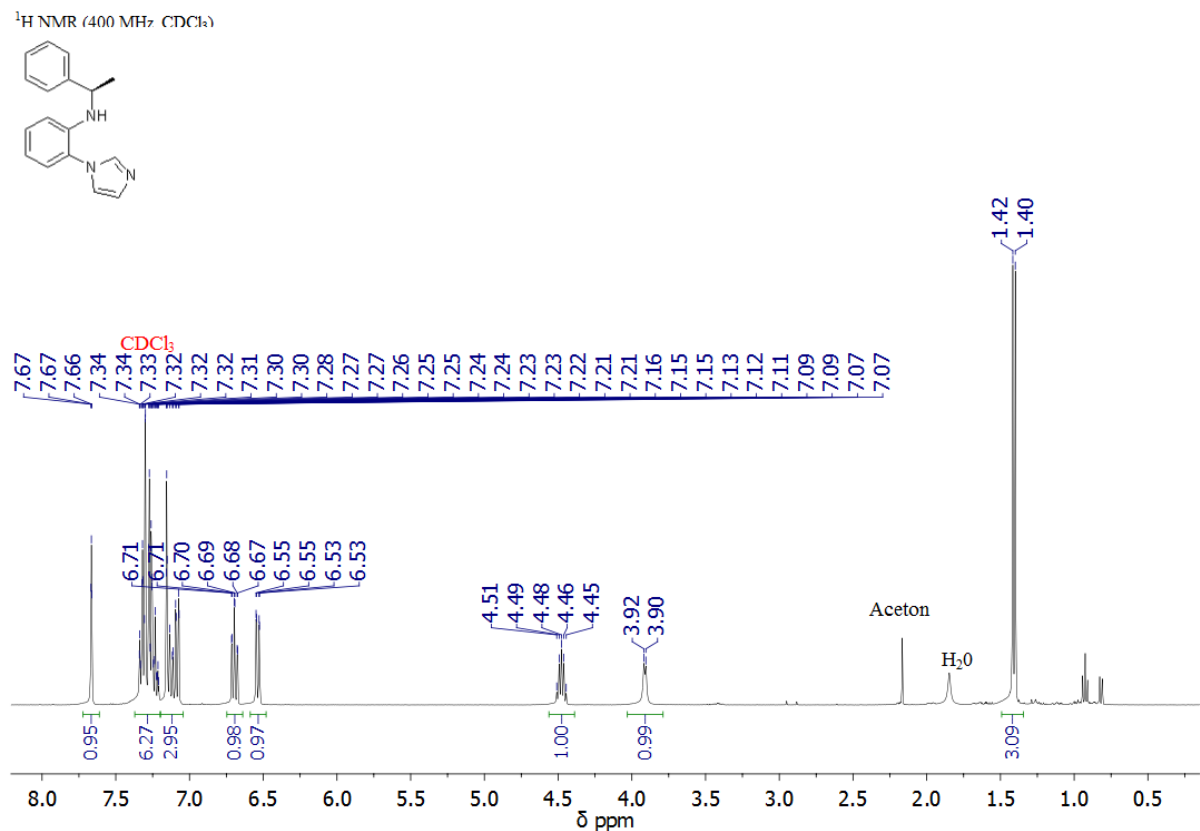


Abbildung 4.30: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von *(R)*-2-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N*-(1-phenylethyl)anilin.

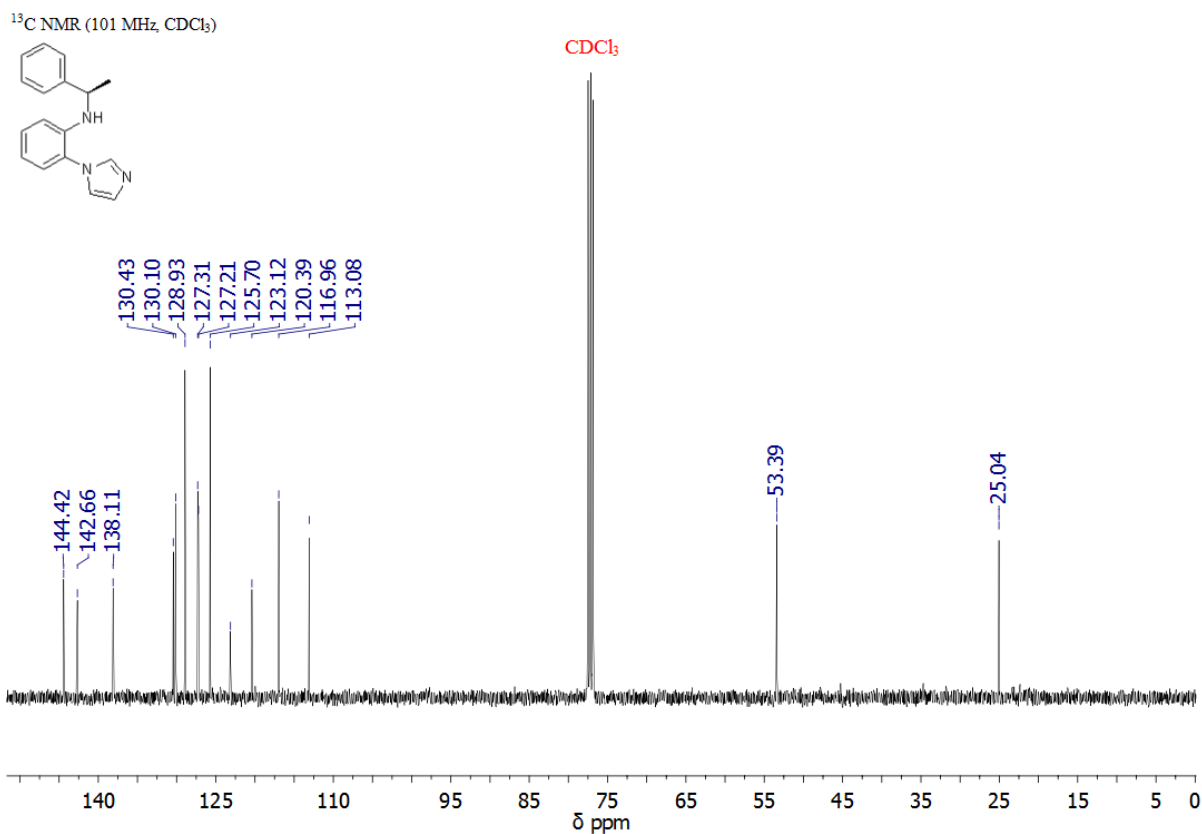


Abbildung 4.31: ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃) von *(R)*-2-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N*-(1-phenylethyl)anilin.

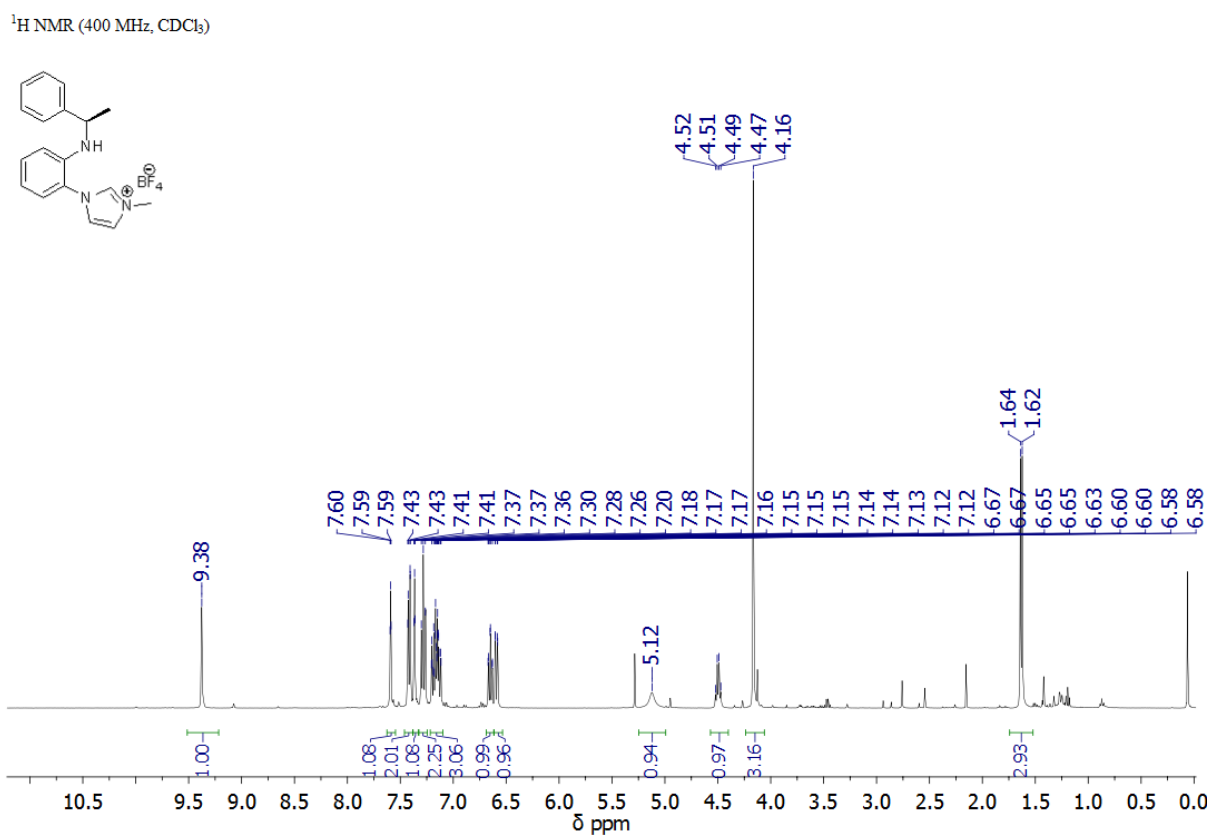
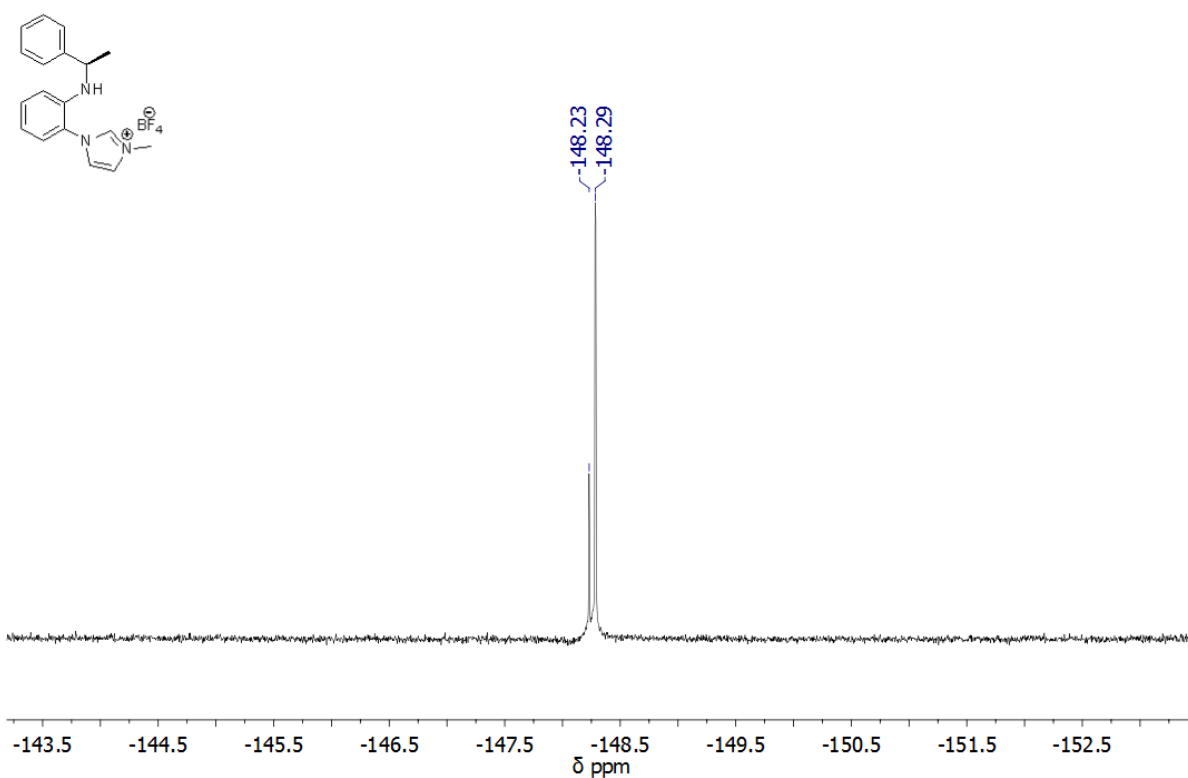
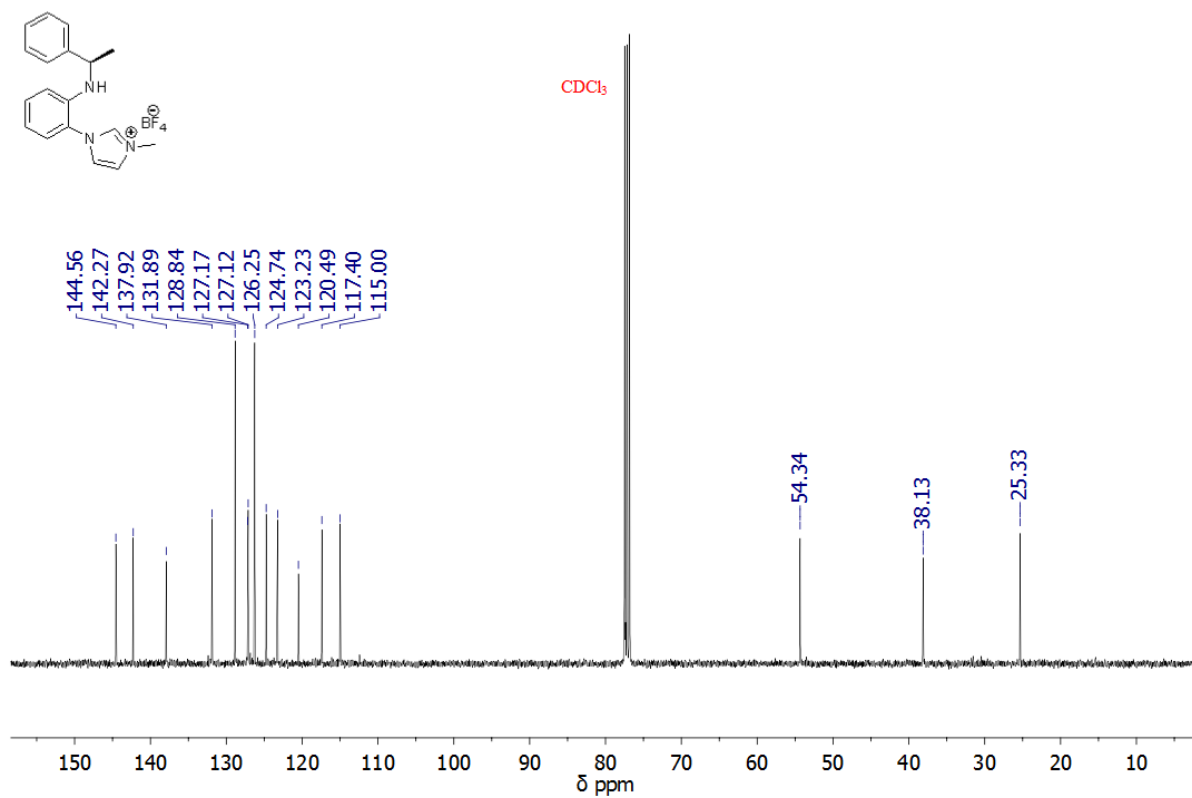
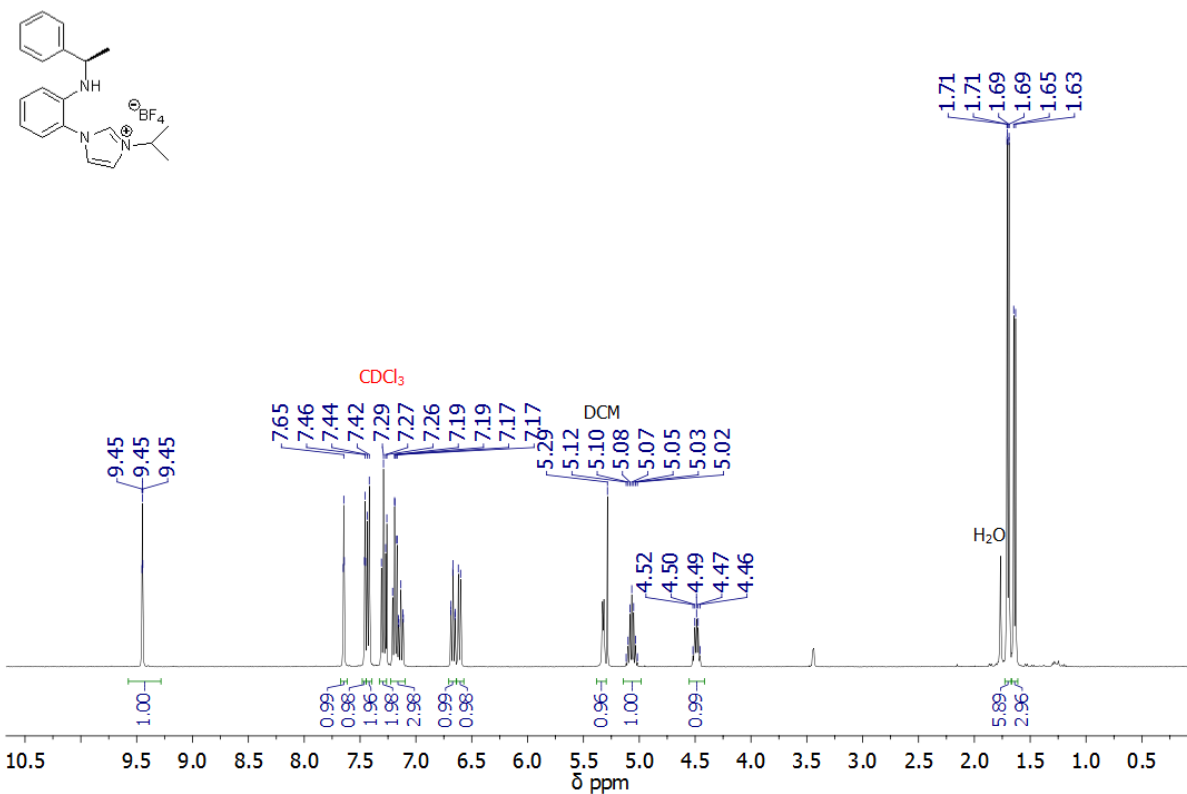
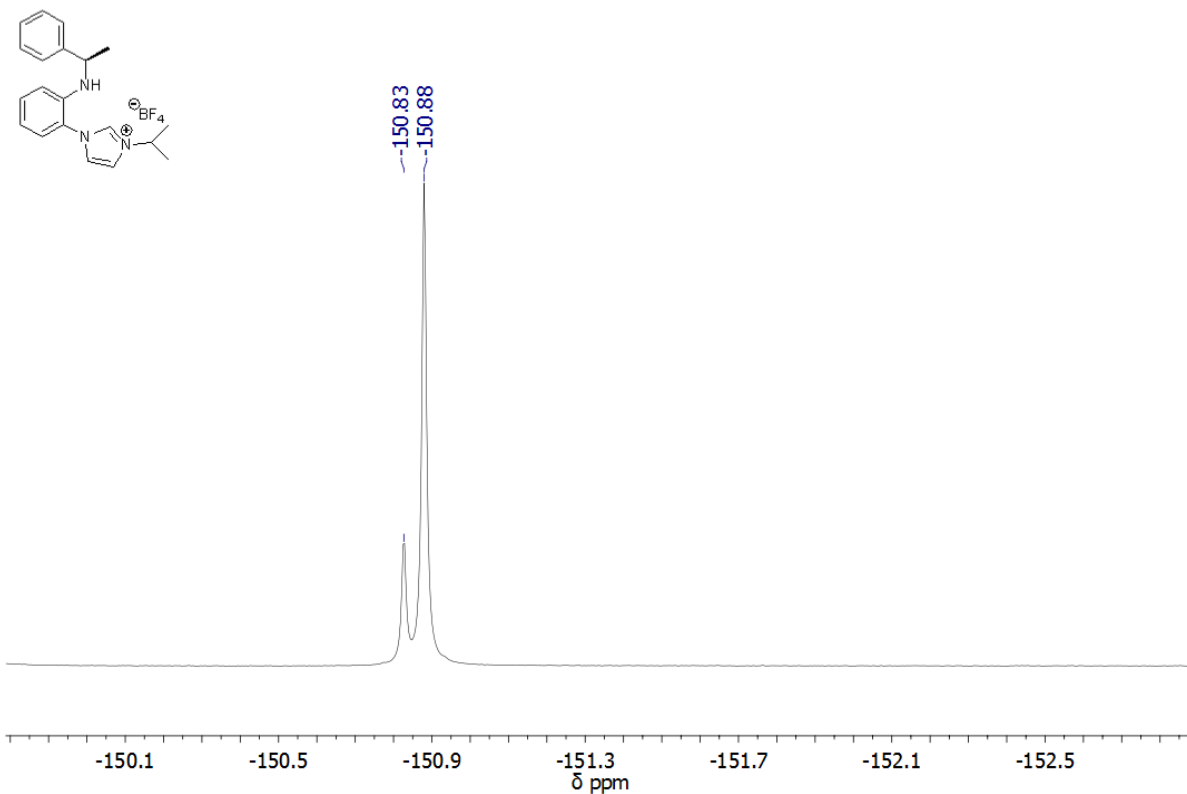


Abbildung 4.32: ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃) von L5BF₄.

^{19}F NMR (376 MHz, DMSO)Abbildung 4.33: ^1H -NMR Spektrum (DMSO) von L5BF4. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.34: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von L5BF4.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.35: ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) von L6BF4. ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.36: ^{19}F -NMR Spektrum (CDCl_3) von L6BF4.

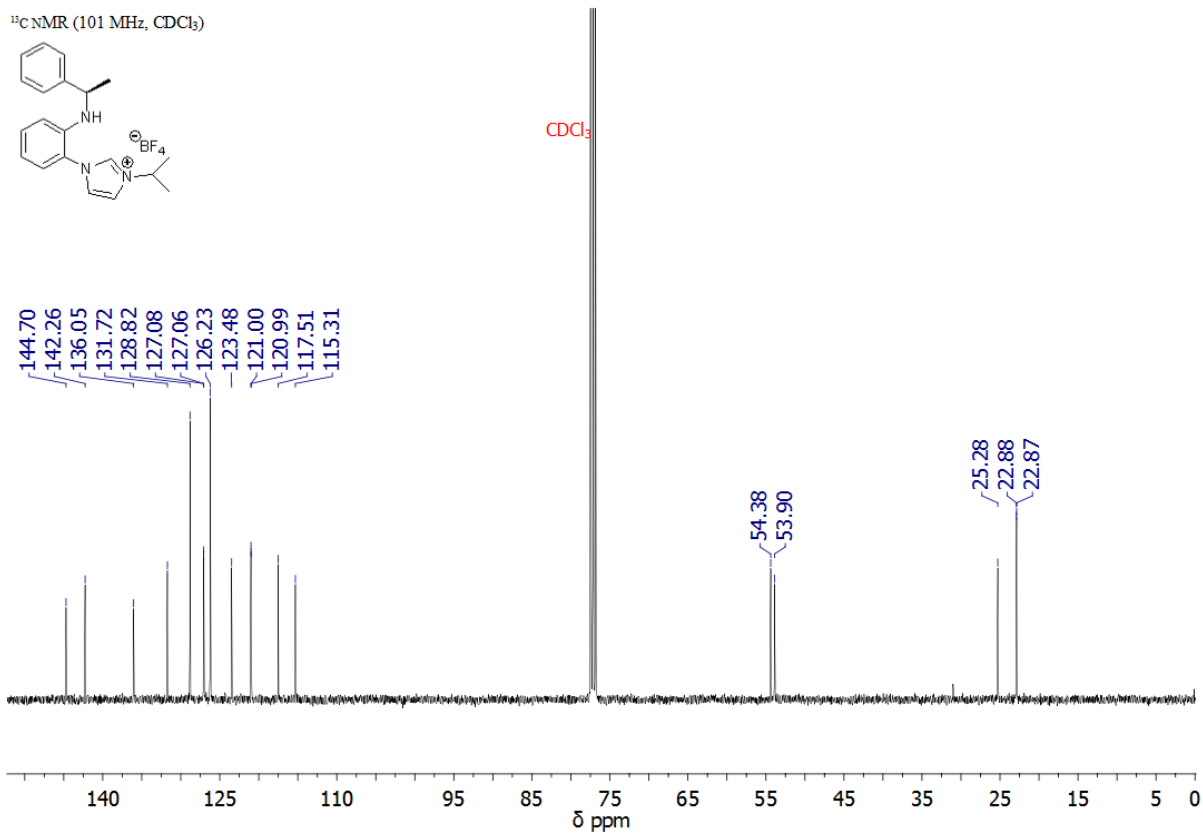


Abbildung 4.37: ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3) von L6BF4.

4.2 Spektren der Metallkomplexe

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)

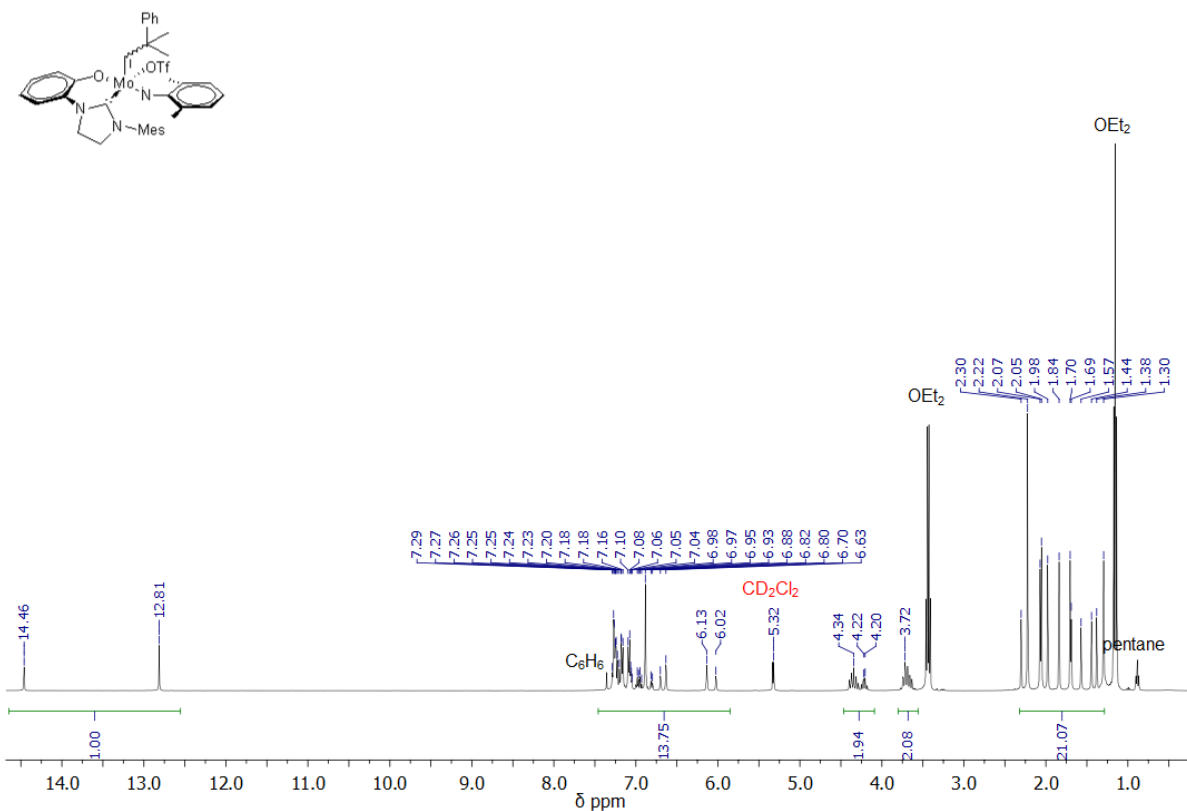


Abbildung 4.38: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K1.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)

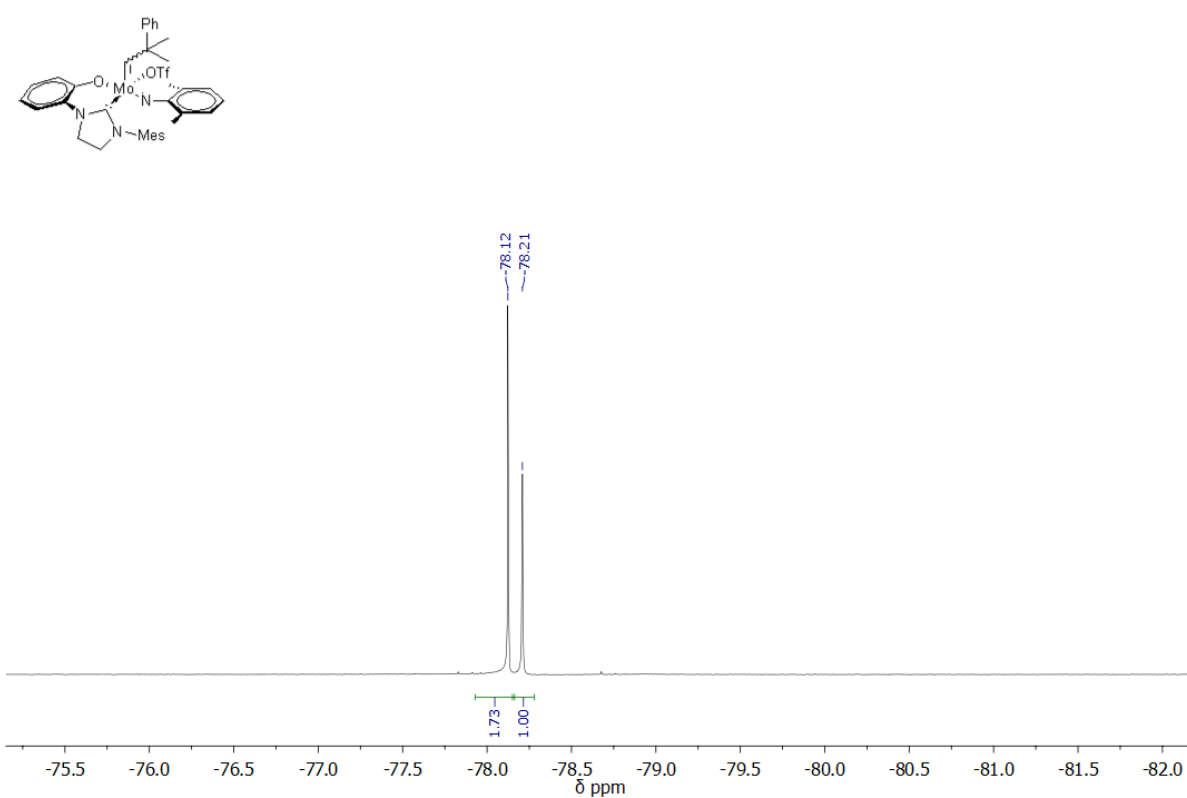
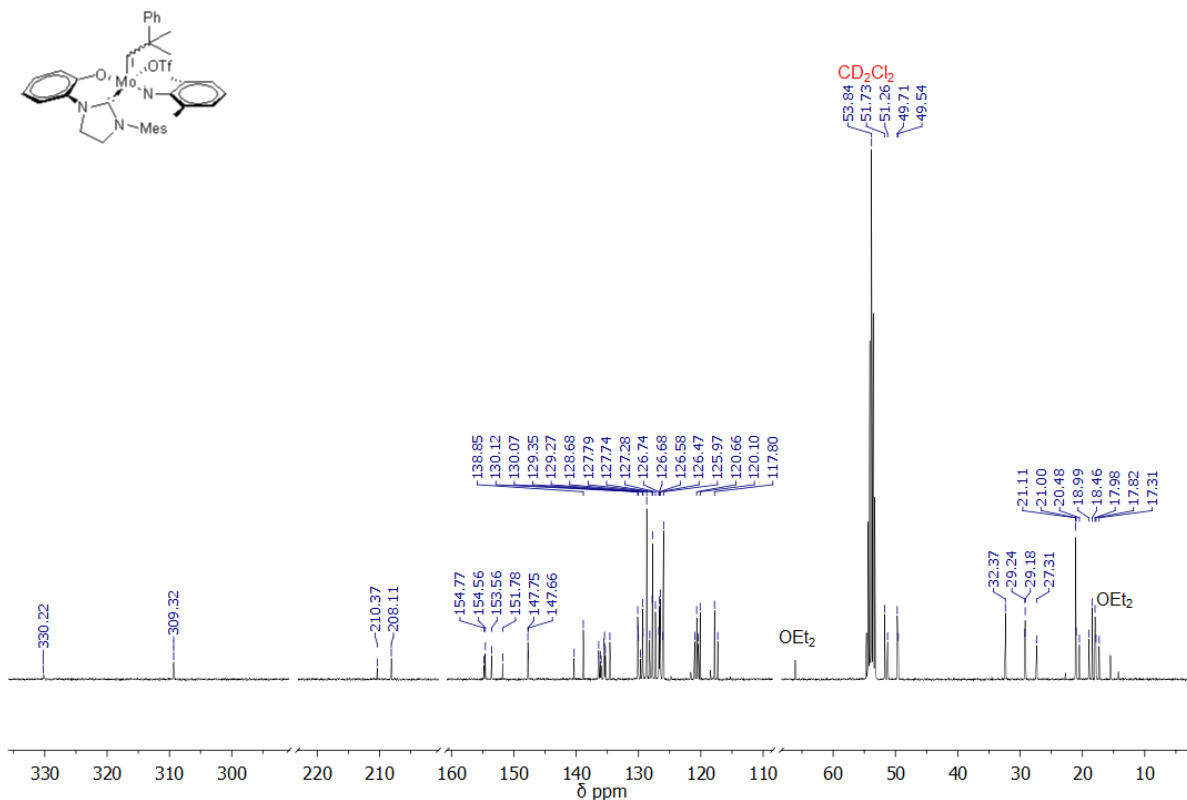
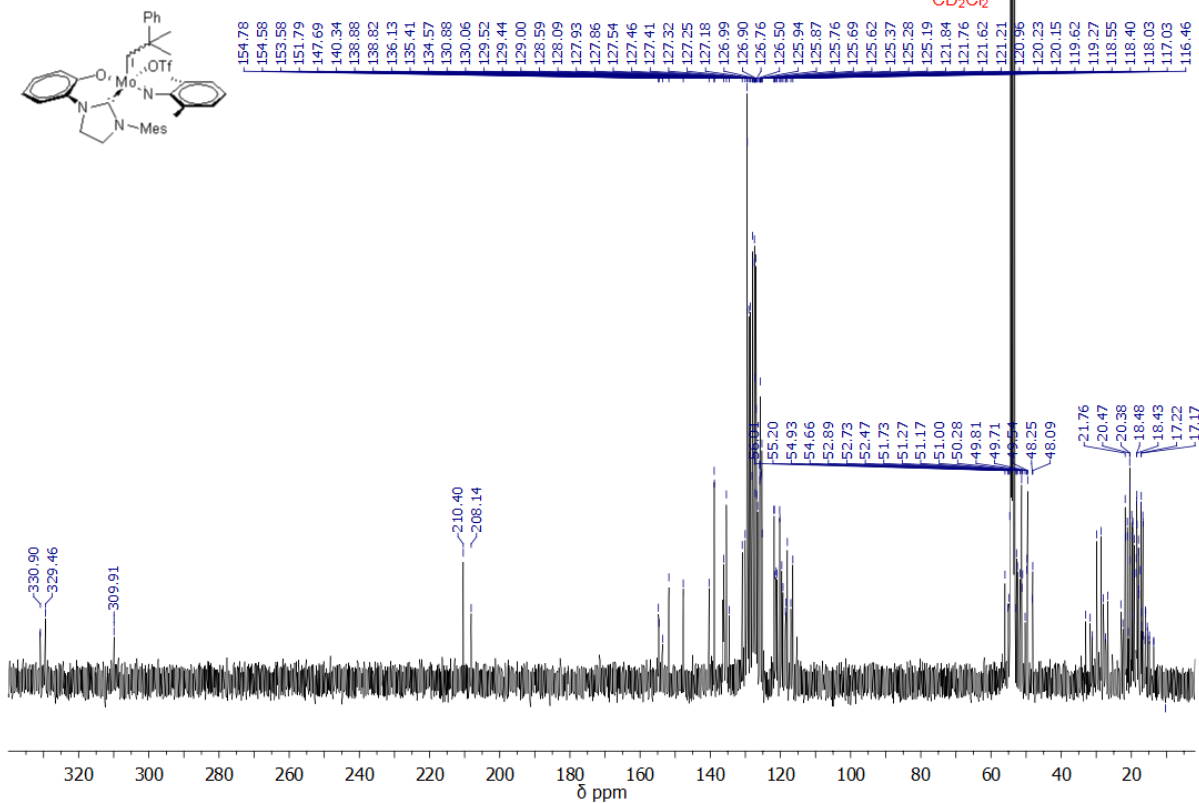
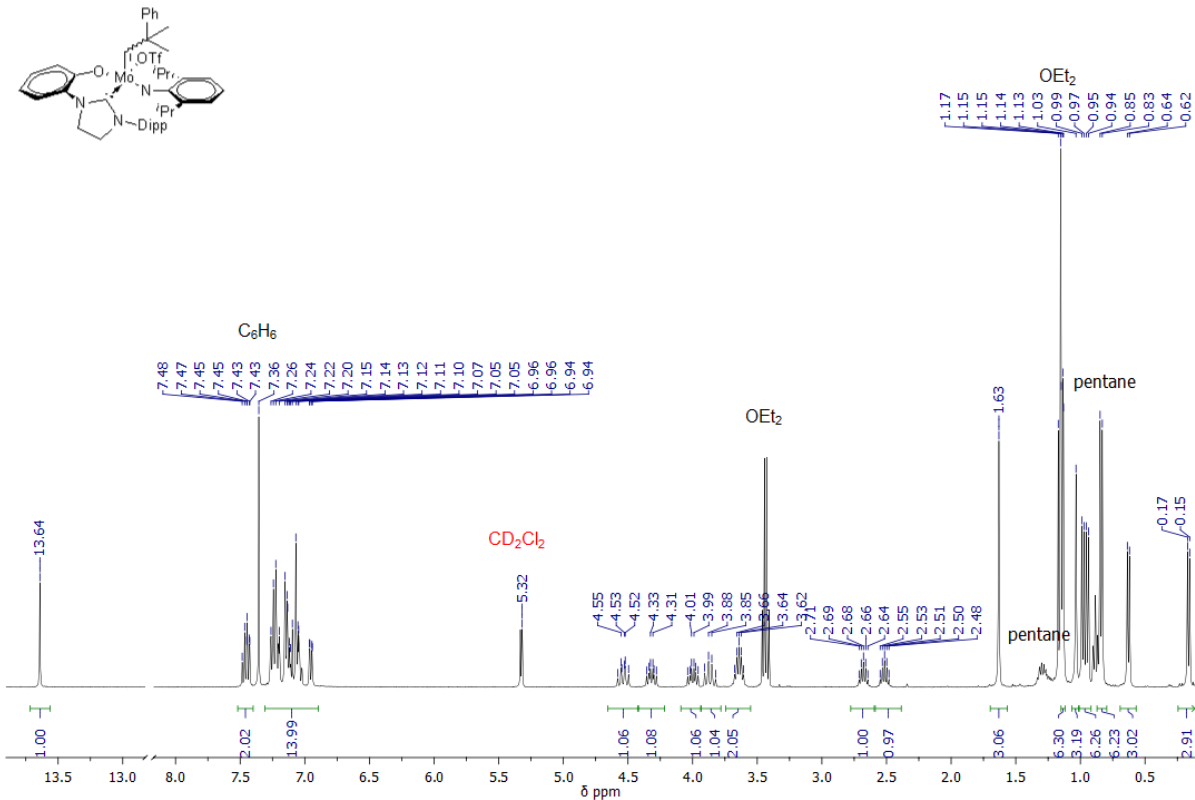
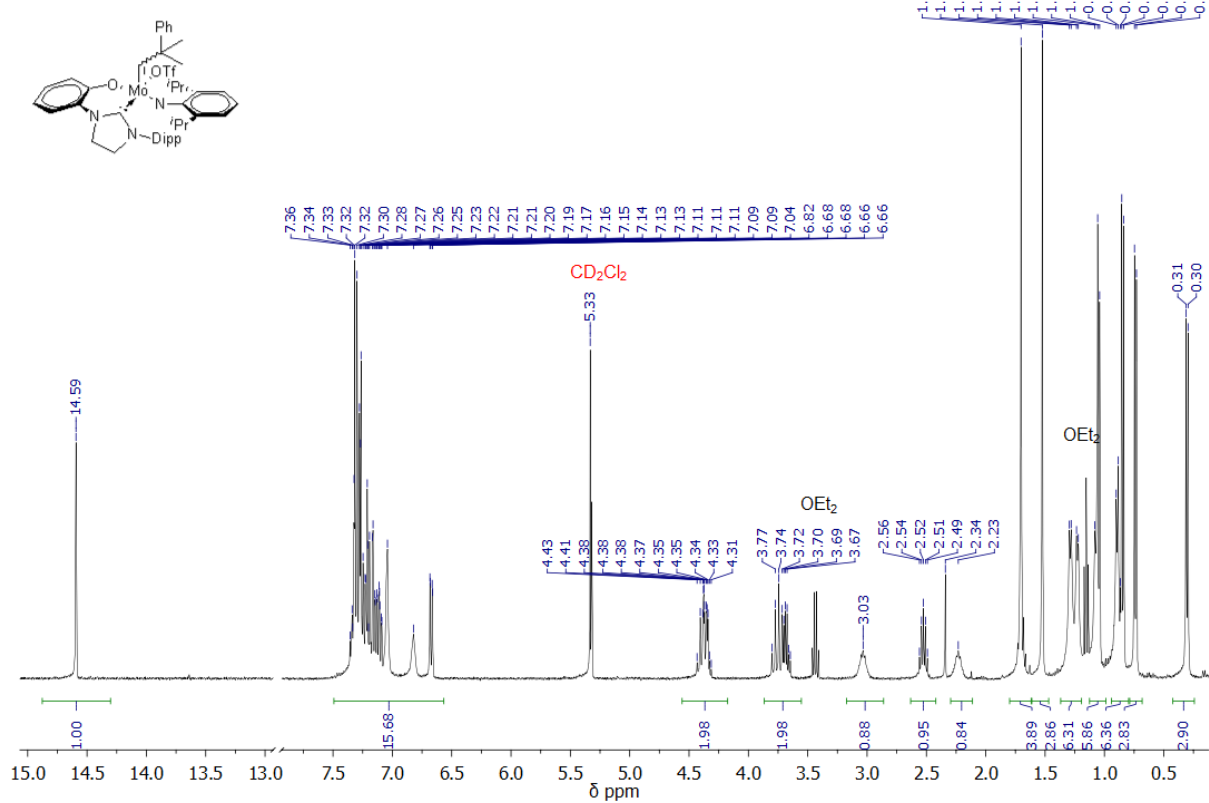


Abbildung 4.39: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K1.

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.40: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K1. ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.41: ^{13}C (gated decoupling)-NMR Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K1.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.42: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K2** (*syn*-Isomer). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.43: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K2** (*anti*-Isomer).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)

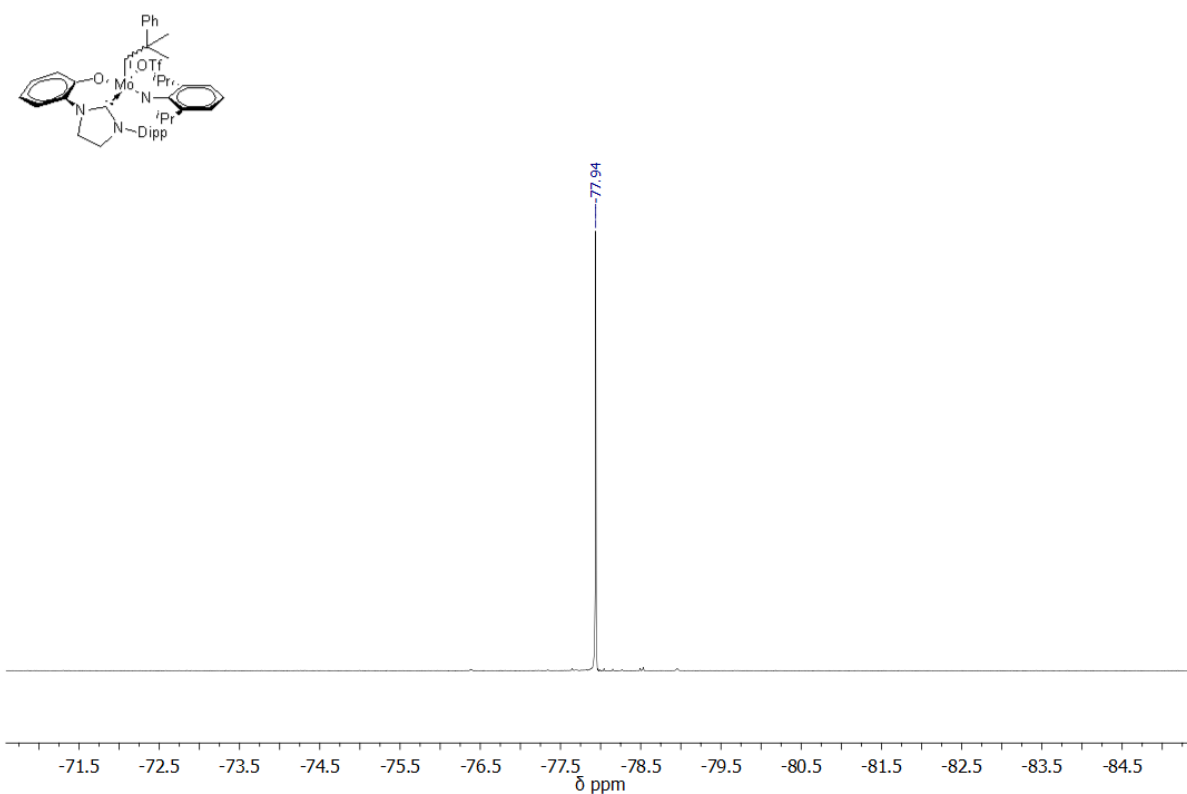


Abbildung 4.44: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K2** (*syn*-Isomer).

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)

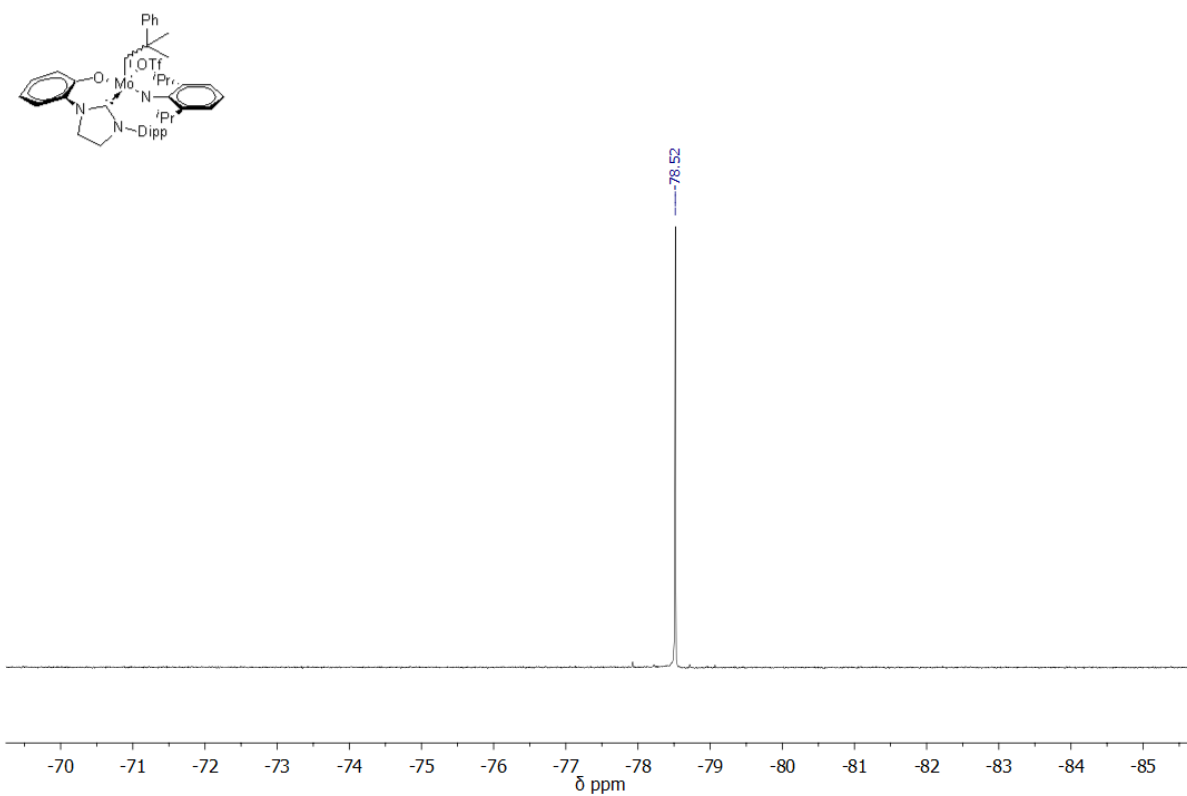
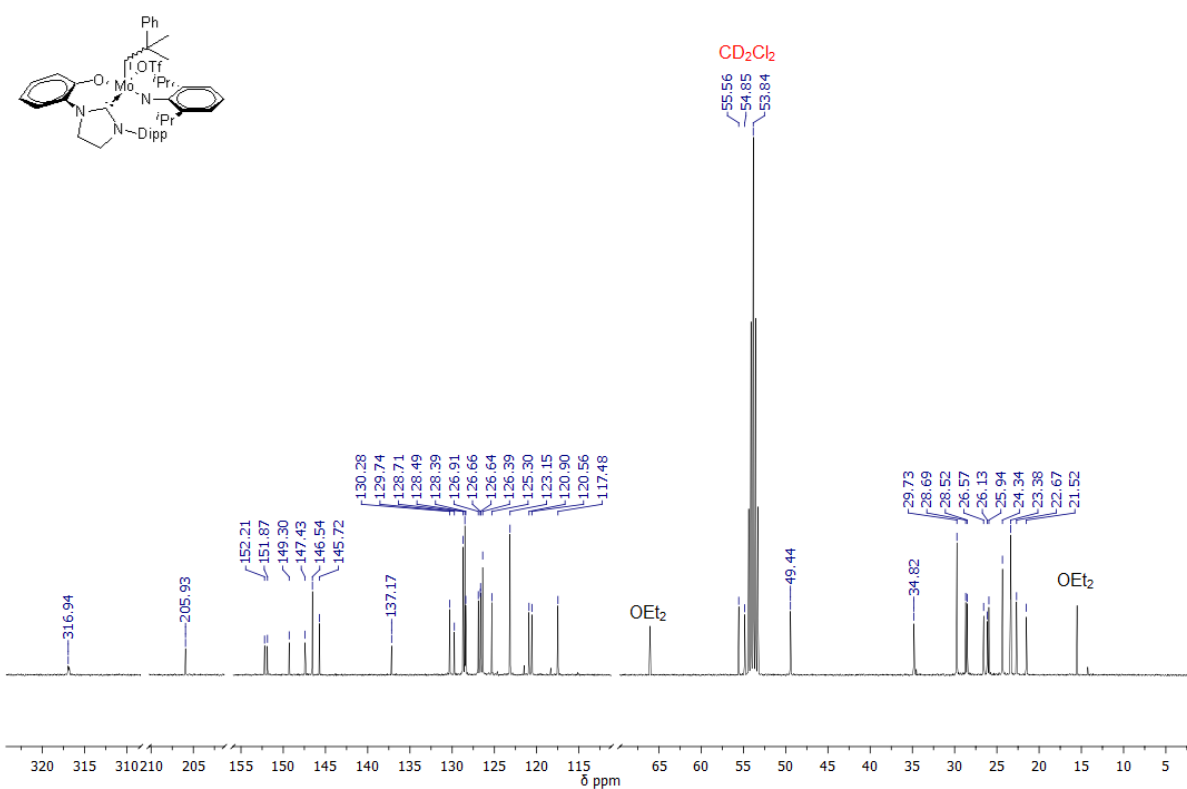
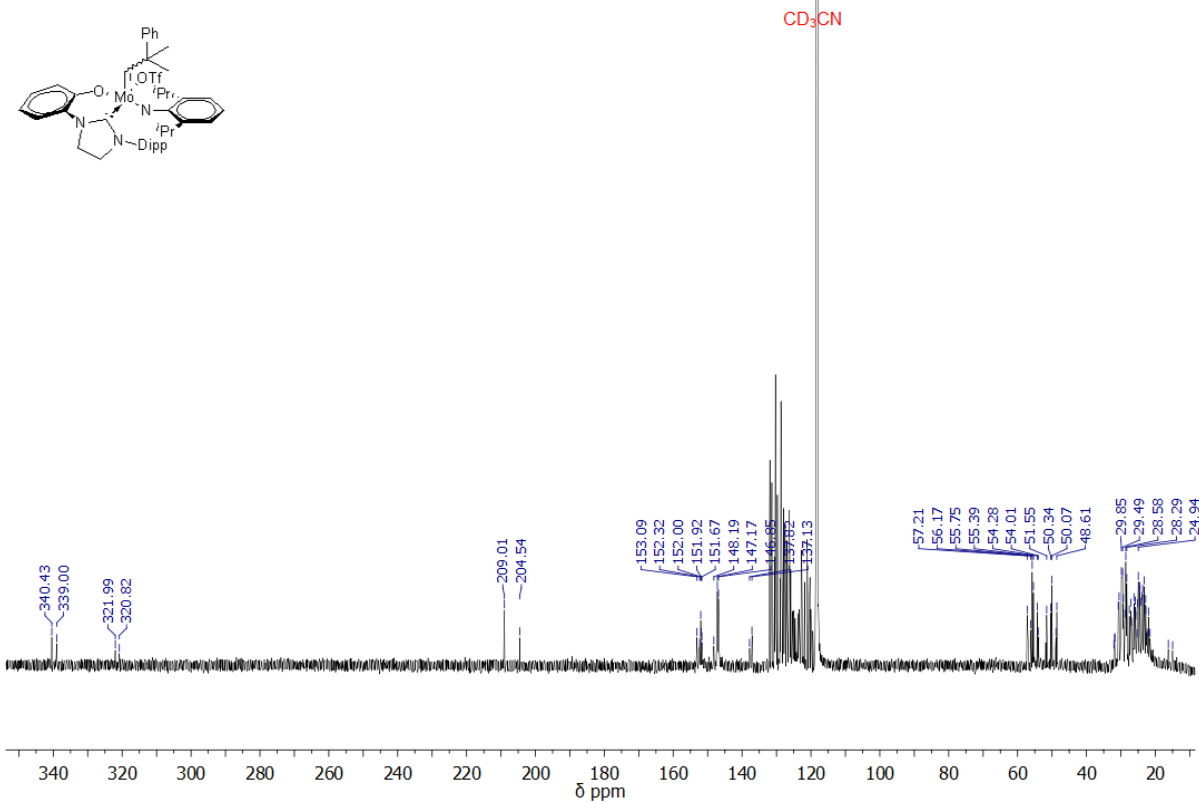
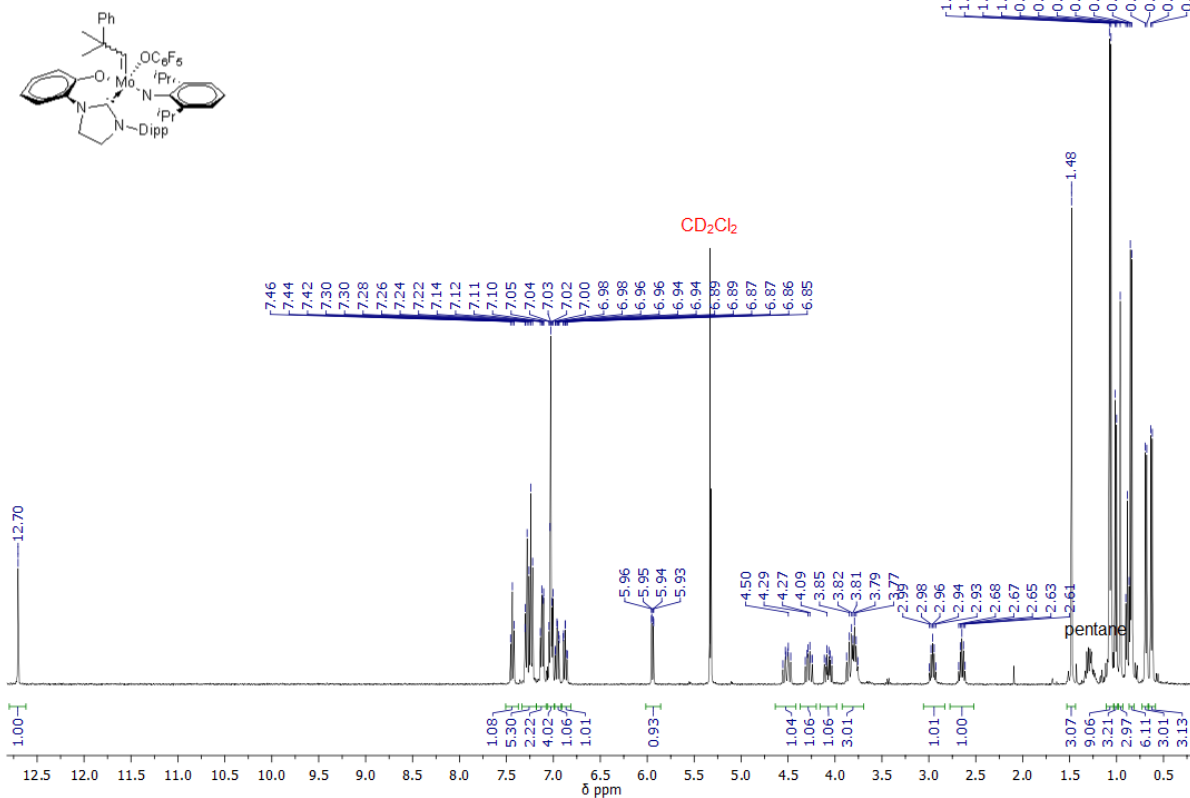
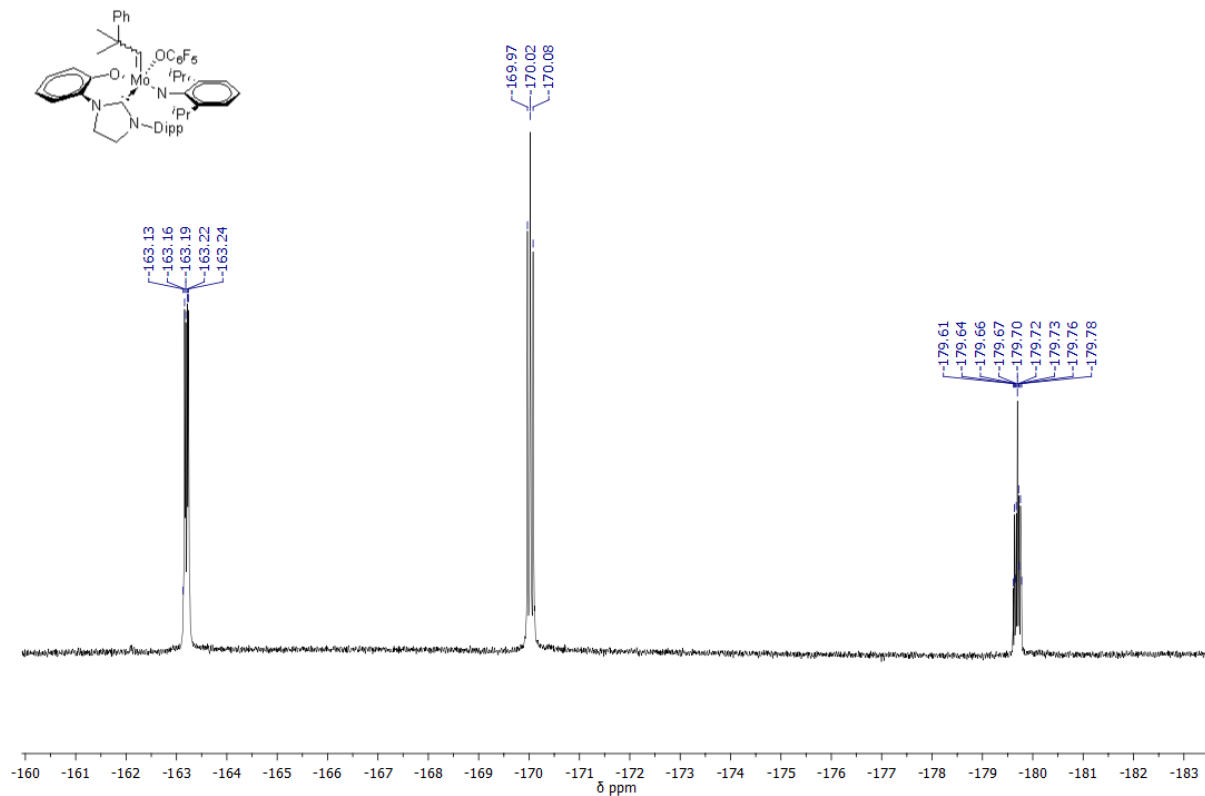
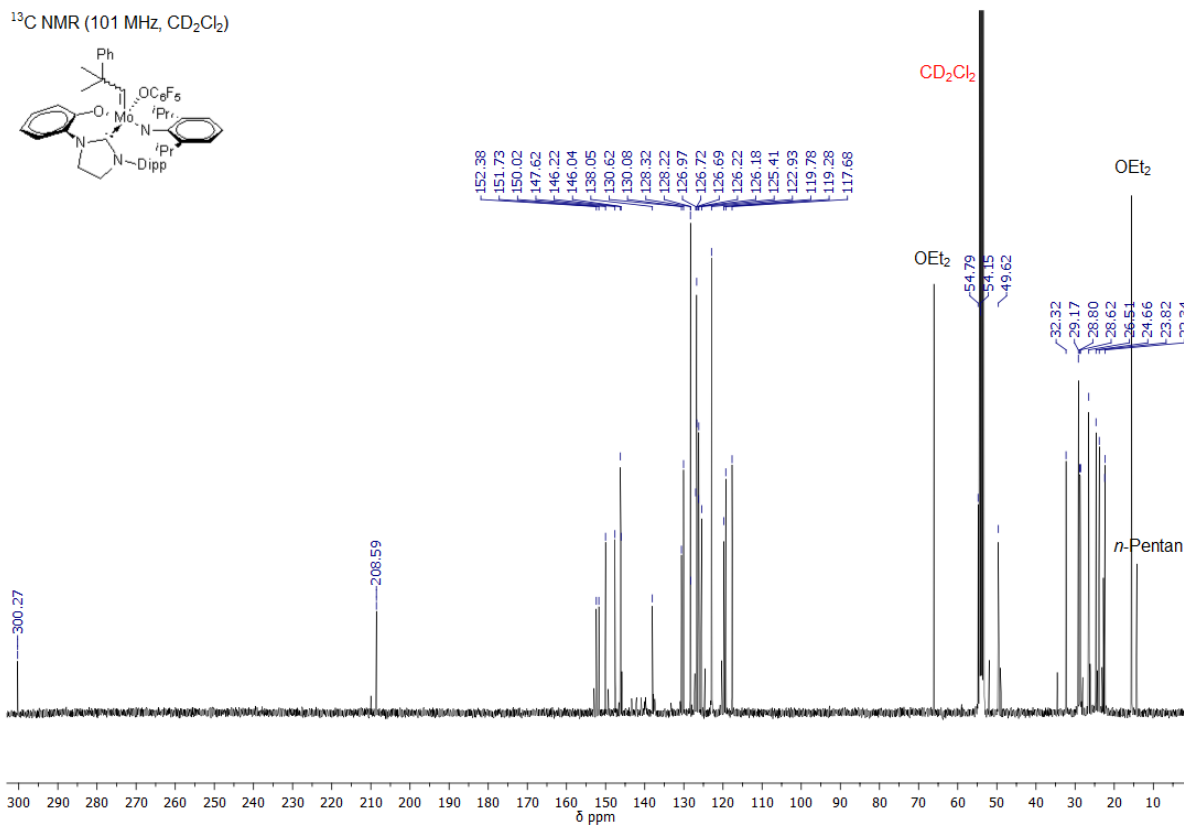
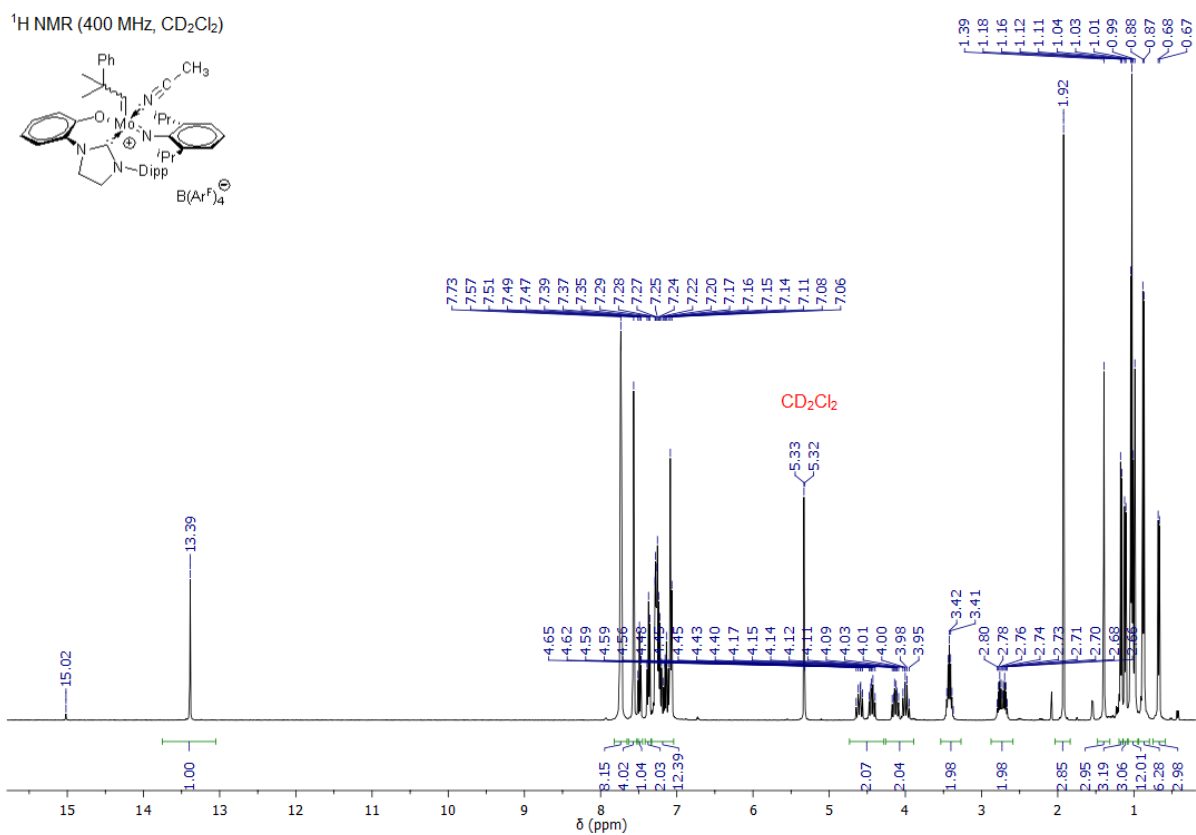
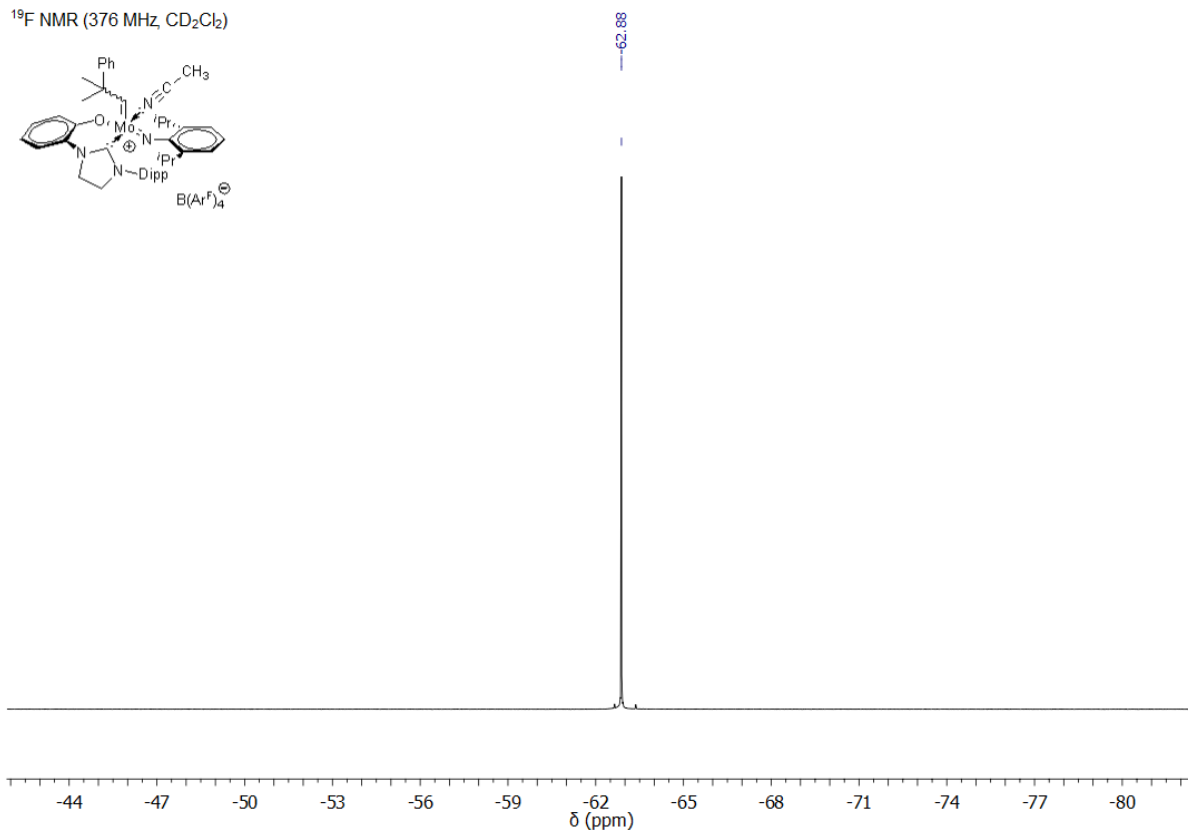
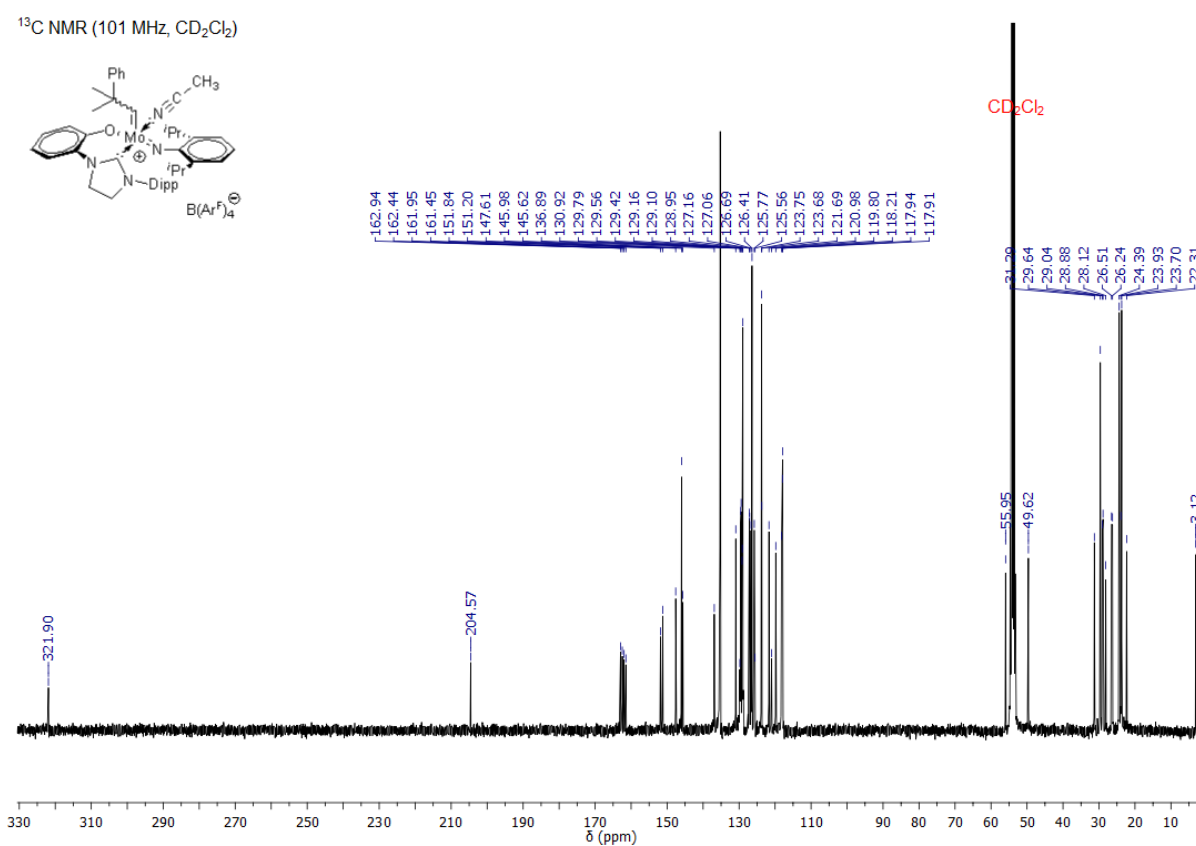


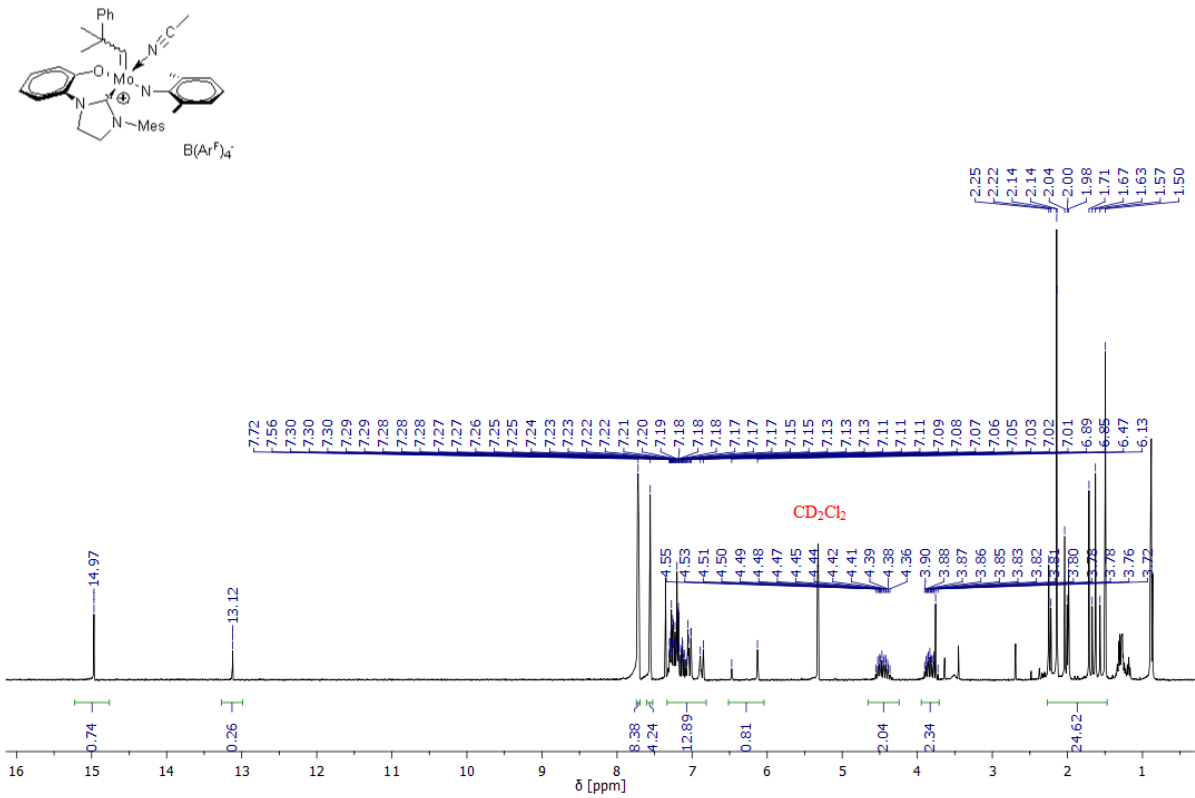
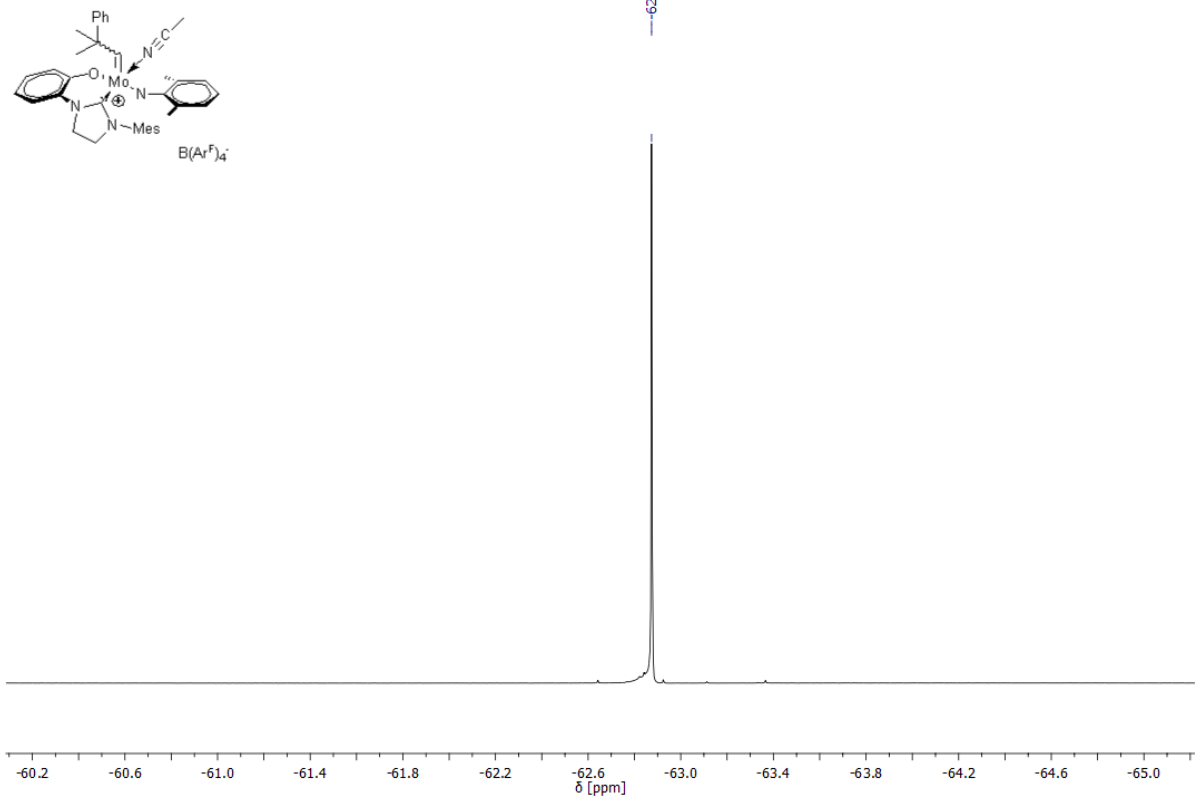
Abbildung 4.45: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K2** (*anti*-Isomer).

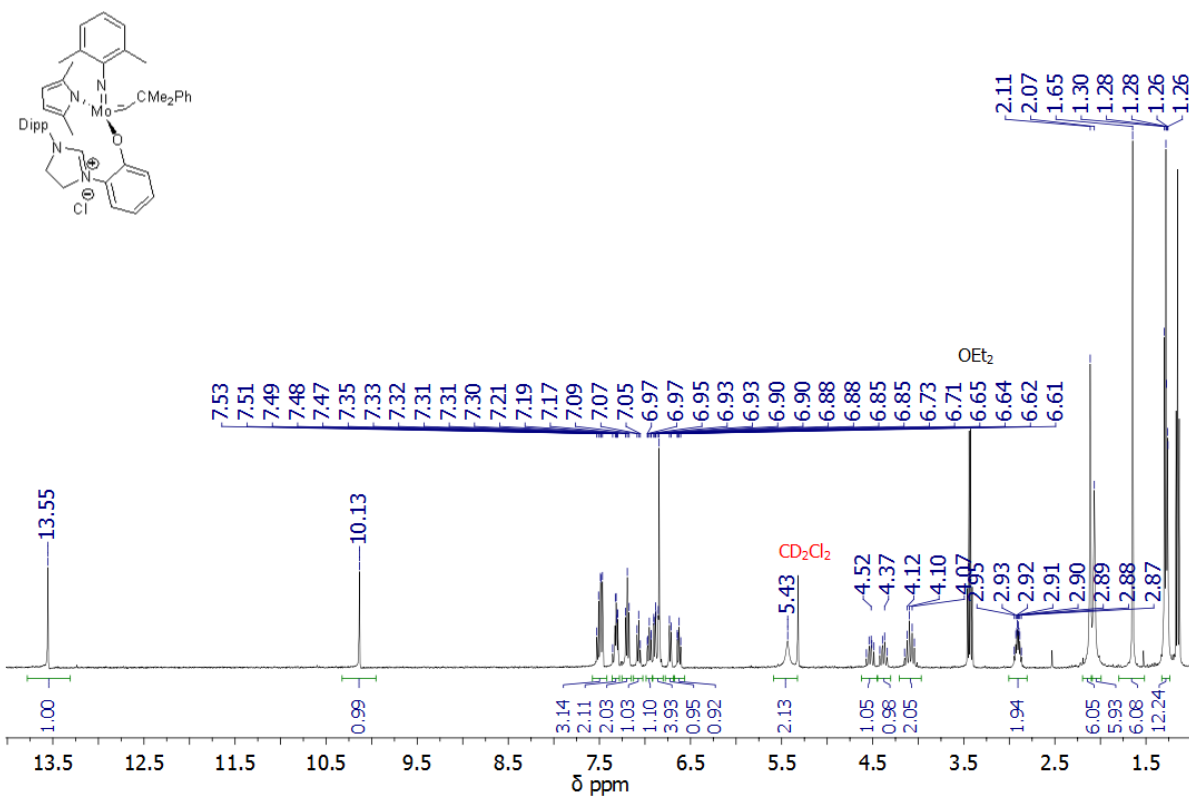
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.46: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K2** (*syn*-Isomer). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN)Abbildung 4.47: ^{13}C (gated decoupling)-NMR Spektrum (101 MHz, CD_3CN) von Komplex **K2**.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.48: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K3. ^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.49: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K3.

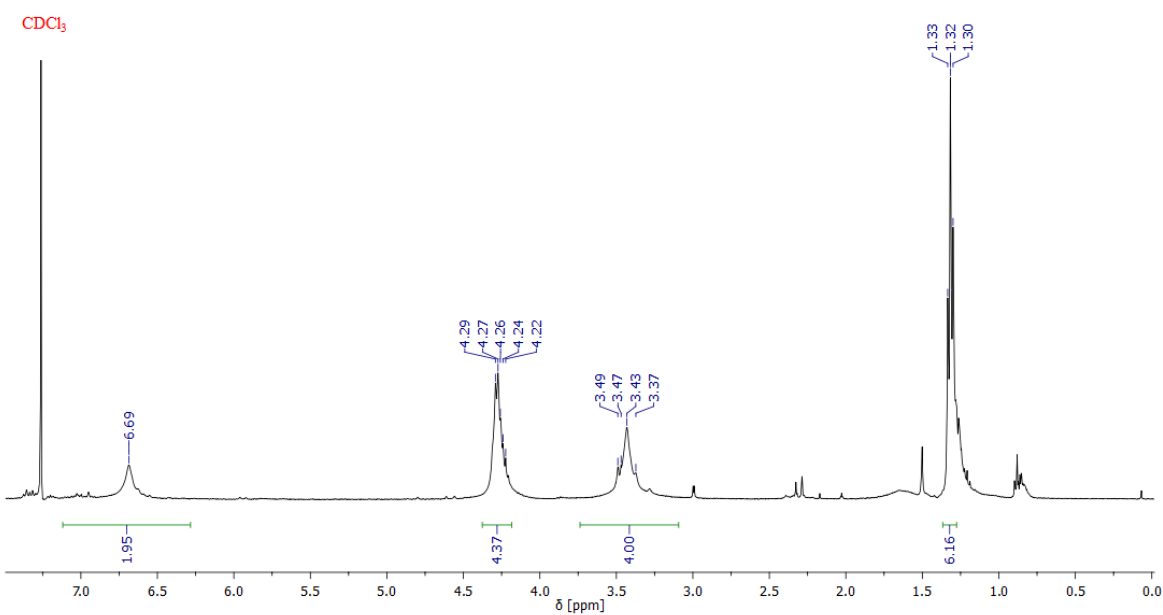
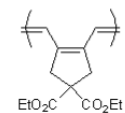
^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.50: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K3**. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.51: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex **K4**.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.52: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K4. ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.53: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K4.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.54: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K5. ^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.55: ^{19}F -NMR Spektrum (376 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K5.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)Abbildung 4.56: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) von Komplex K6.

4.3 Spektren der Polymere

 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.57: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K1.

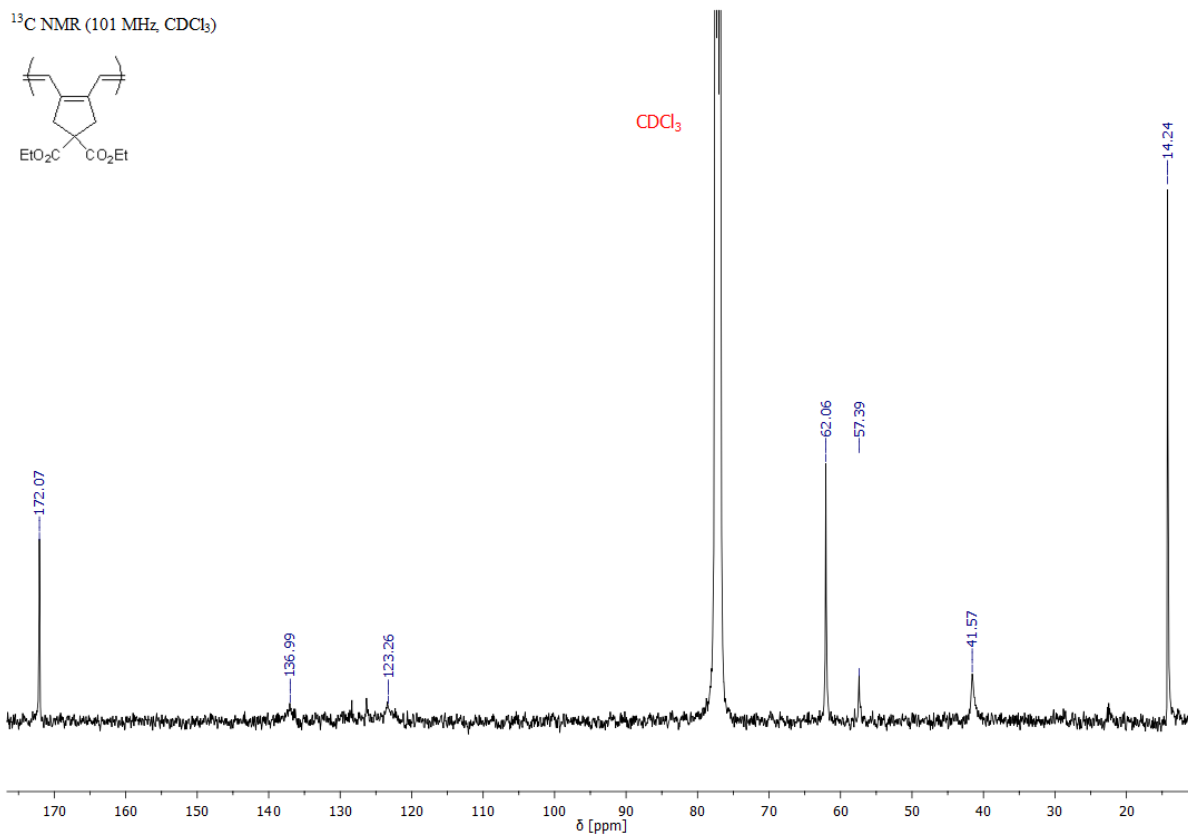


Abbildung 4.58: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K1.

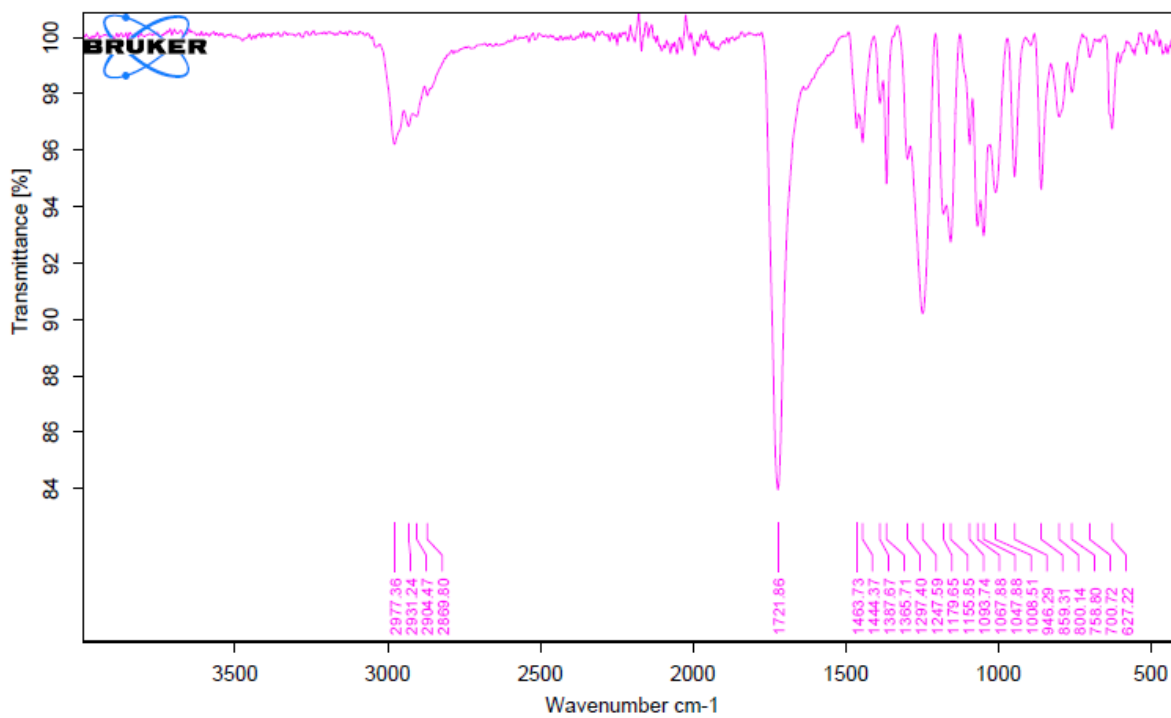


Abbildung 4.59: IR Spektrum von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K1.

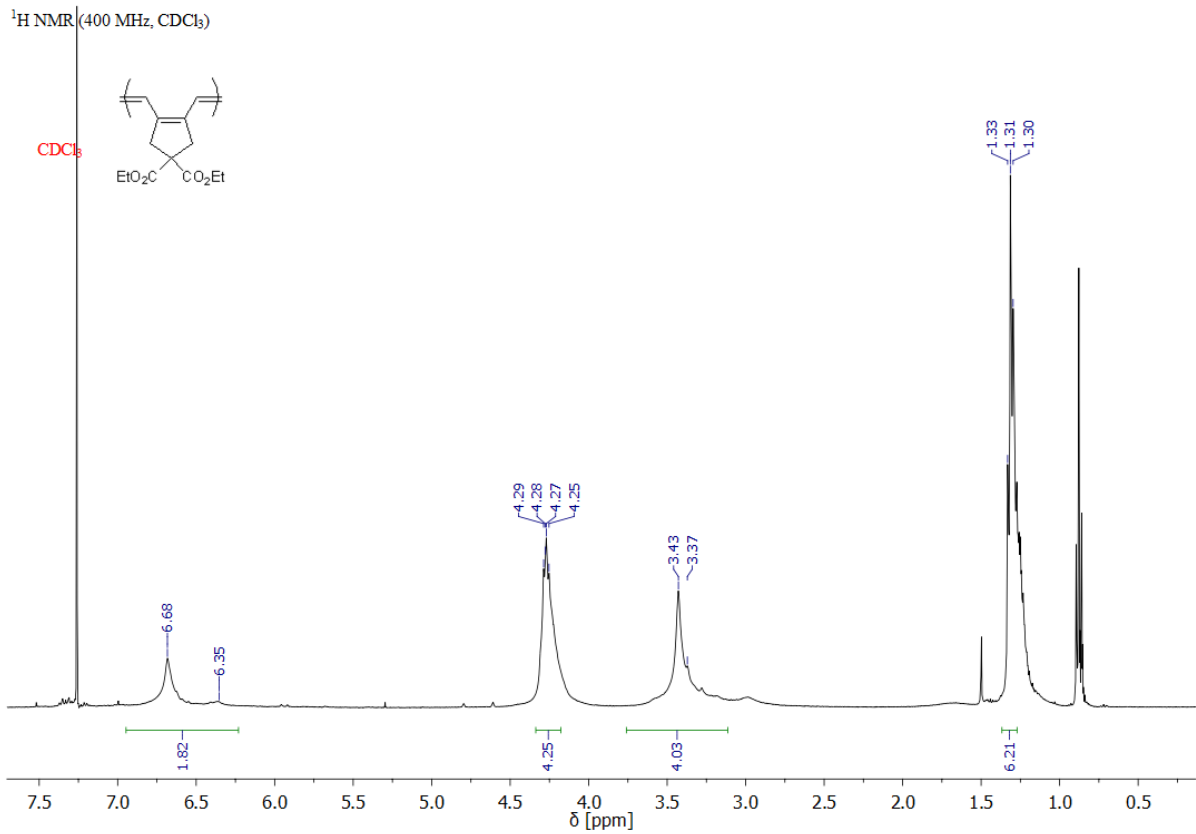


Abbildung 4.60: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K2.

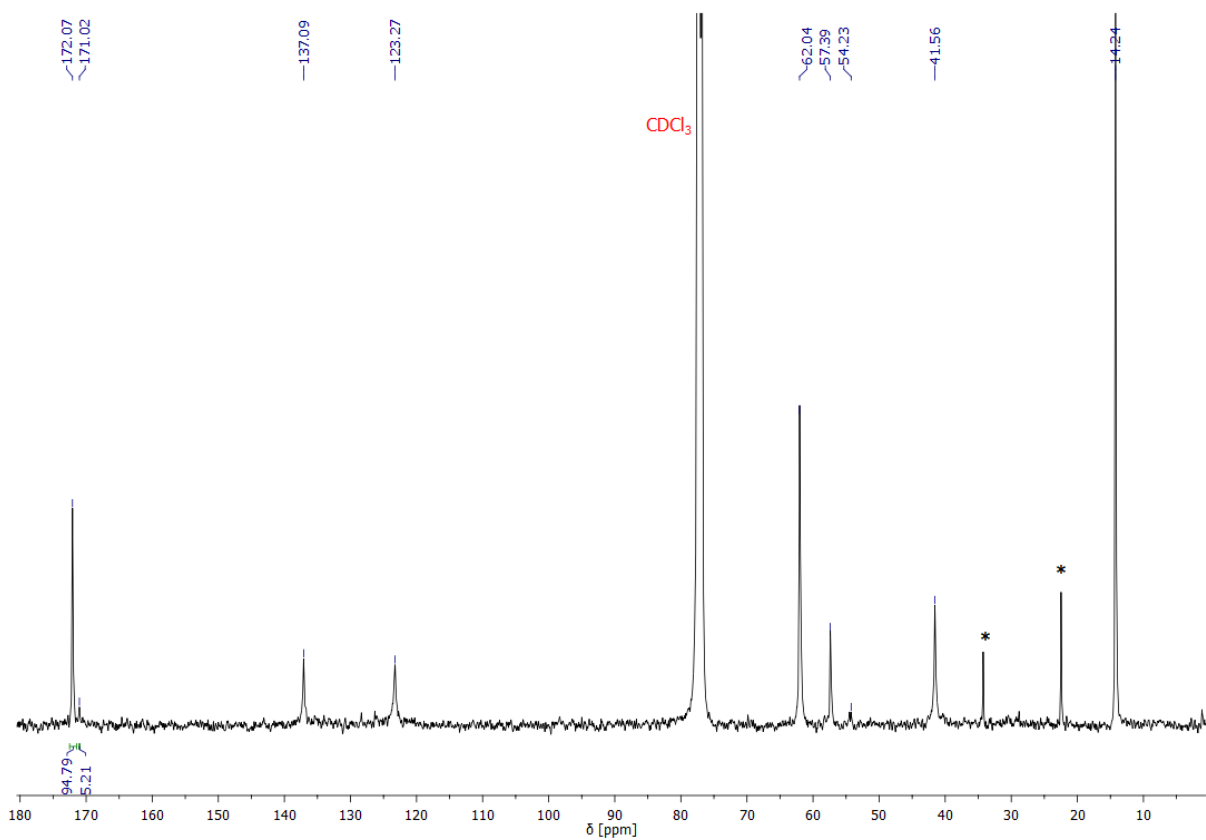
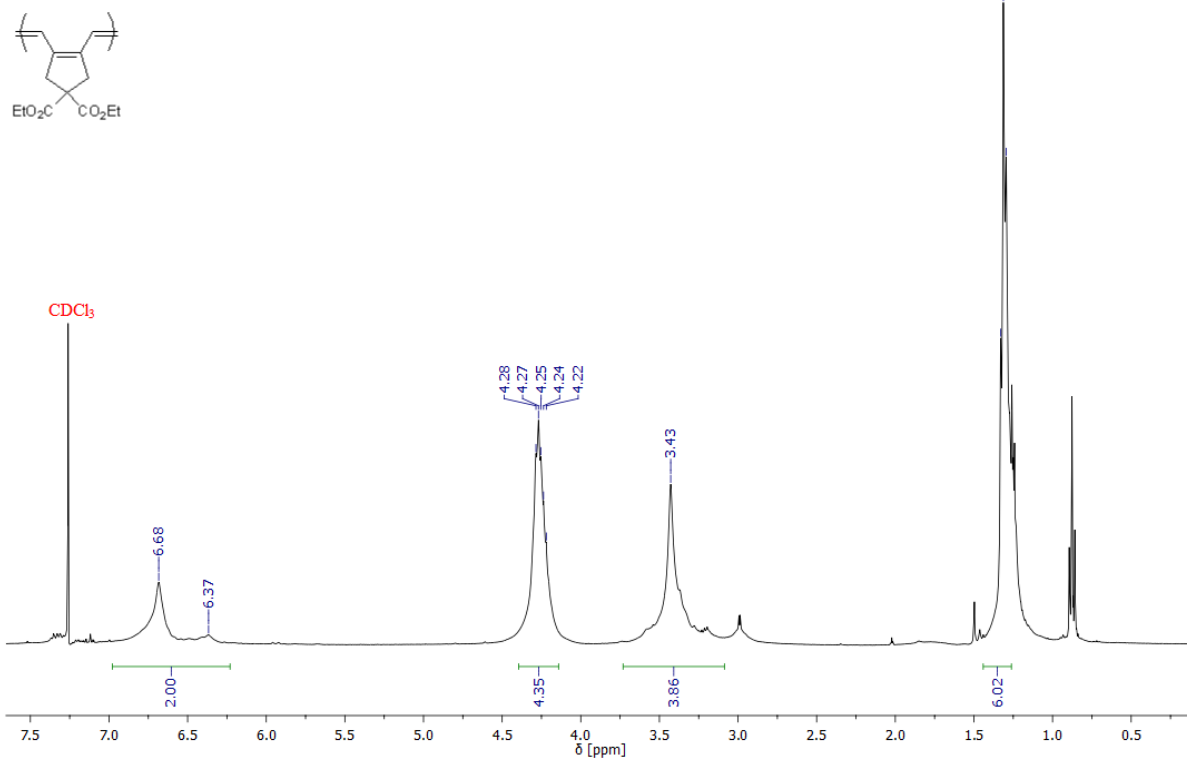
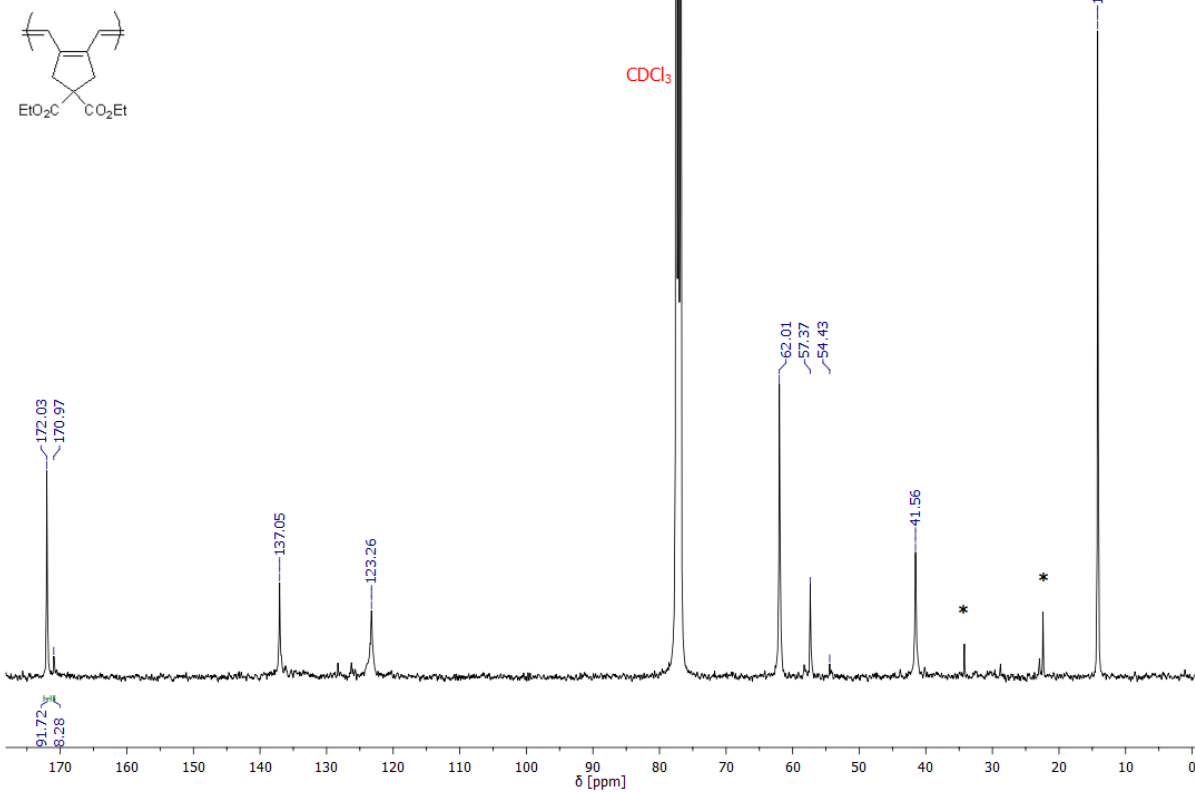


Abbildung 4.61: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K2. **n*-Pentan.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.62: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K3. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.63: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M1) durch die Umsetzung mit K3. **n*-Pentan.

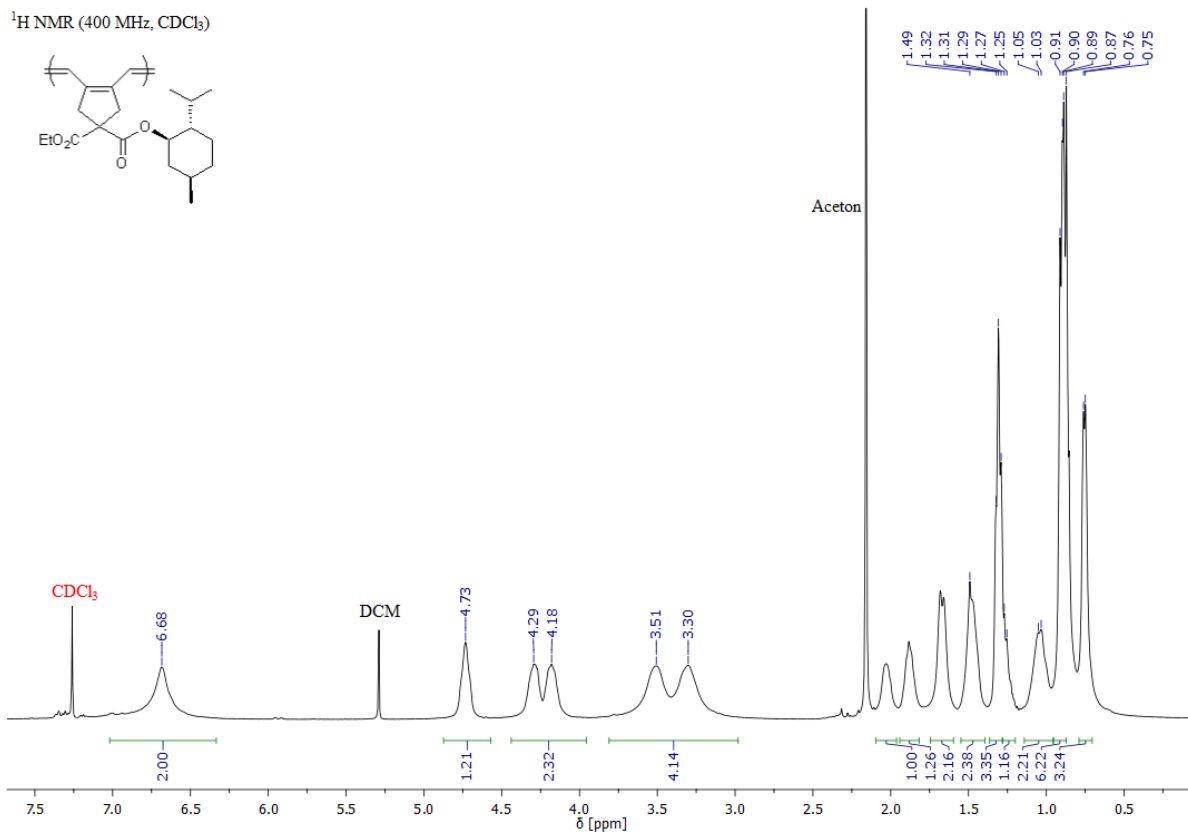


Abbildung 4.64: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M4) durch die Umsetzung mit K1.

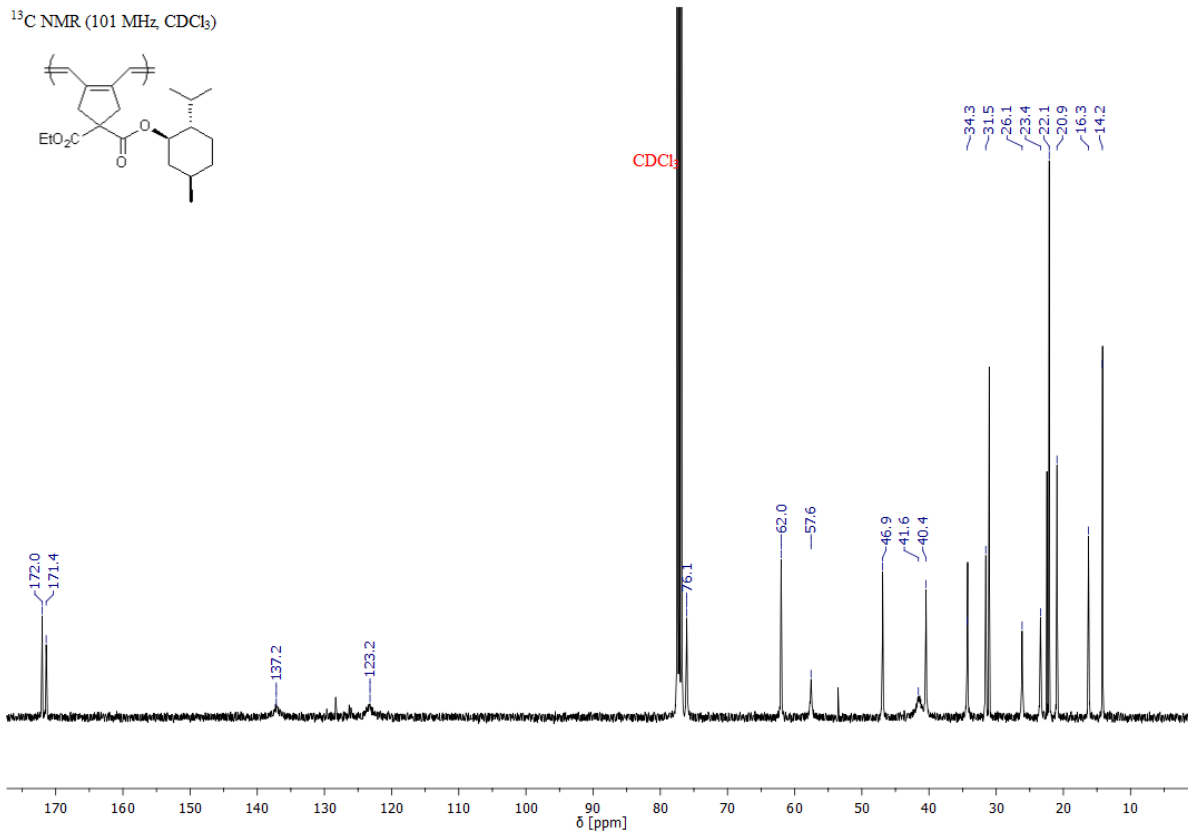


Abbildung 4.65: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M4) durch die Umsetzung mit K1.

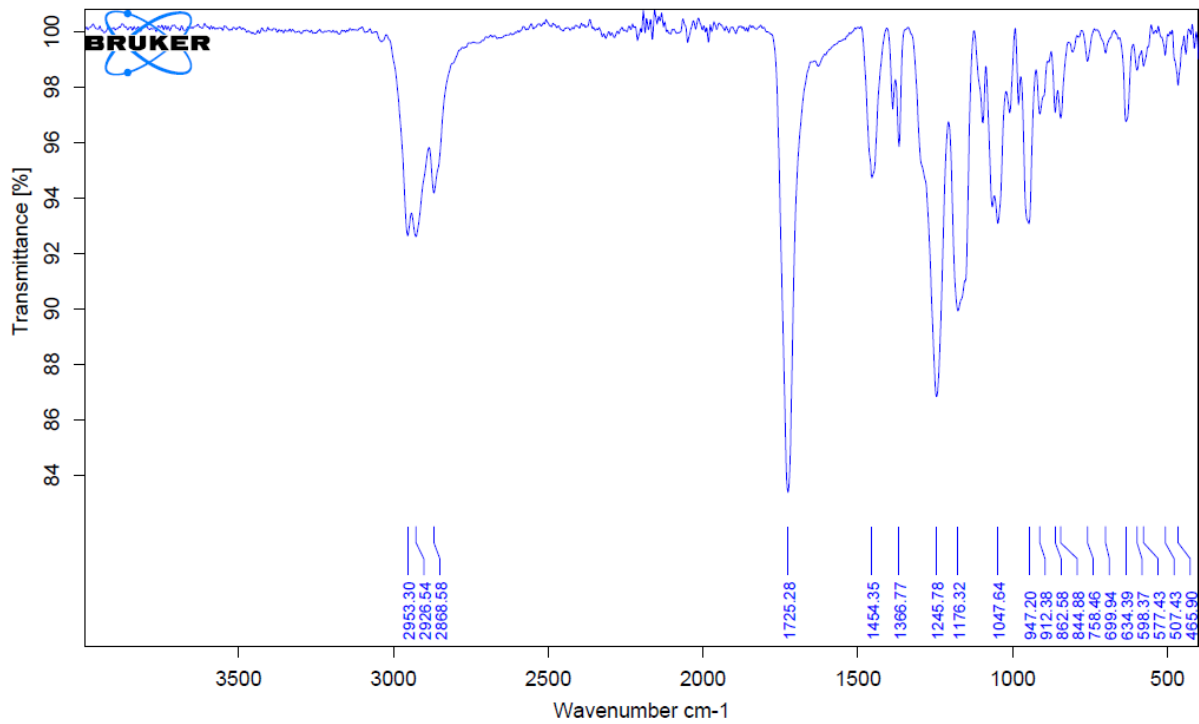


Abbildung 4.66: IR Spektrum von Poly(M4) durch die Umsetzung mit K1.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

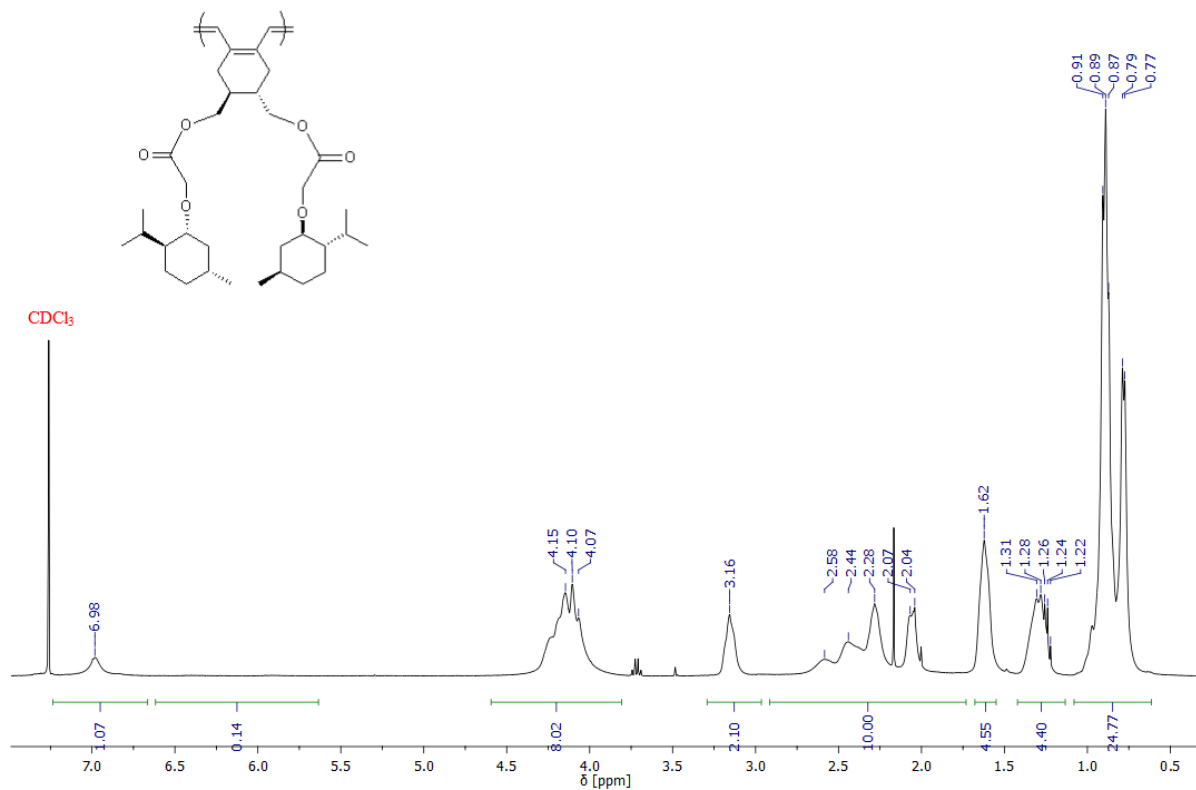


Abbildung 4.67: ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Poly(M5) durch die Umsetzung mit K1.

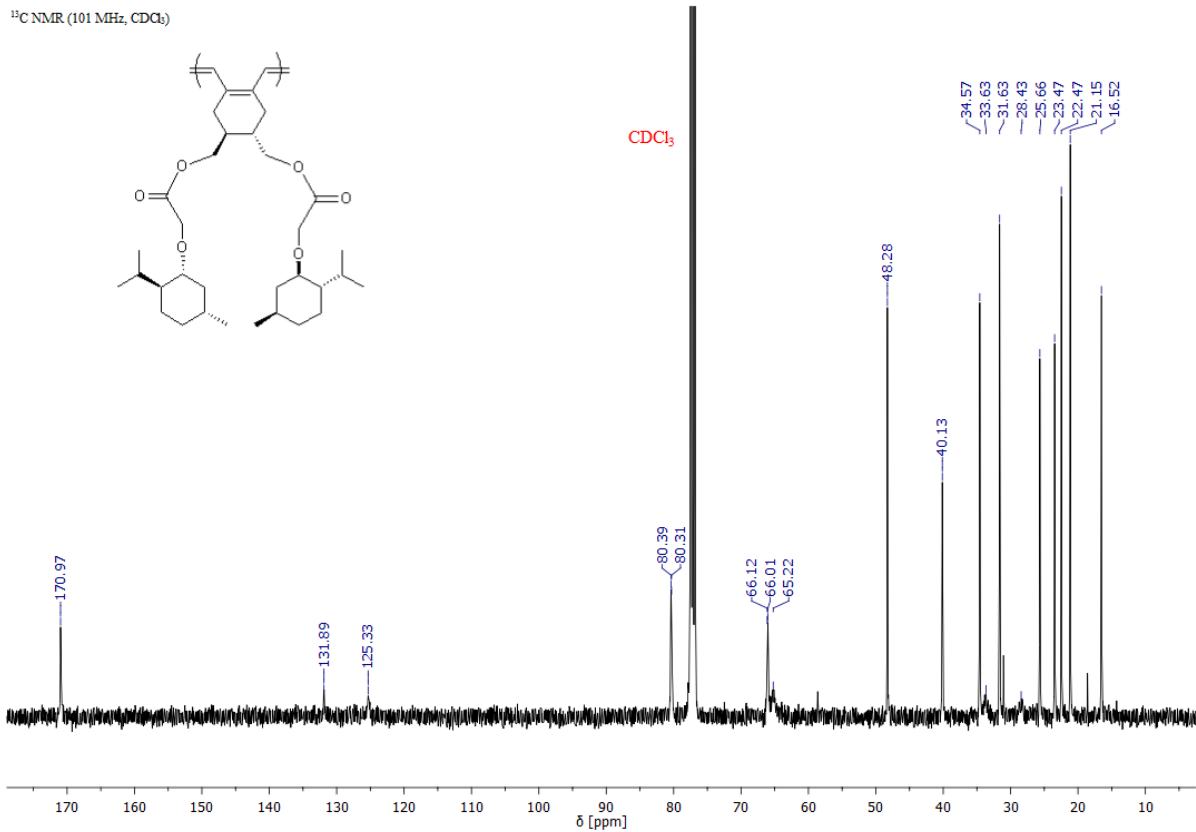


Abbildung 4.68: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M5) durch die Umsetzung mit K1.

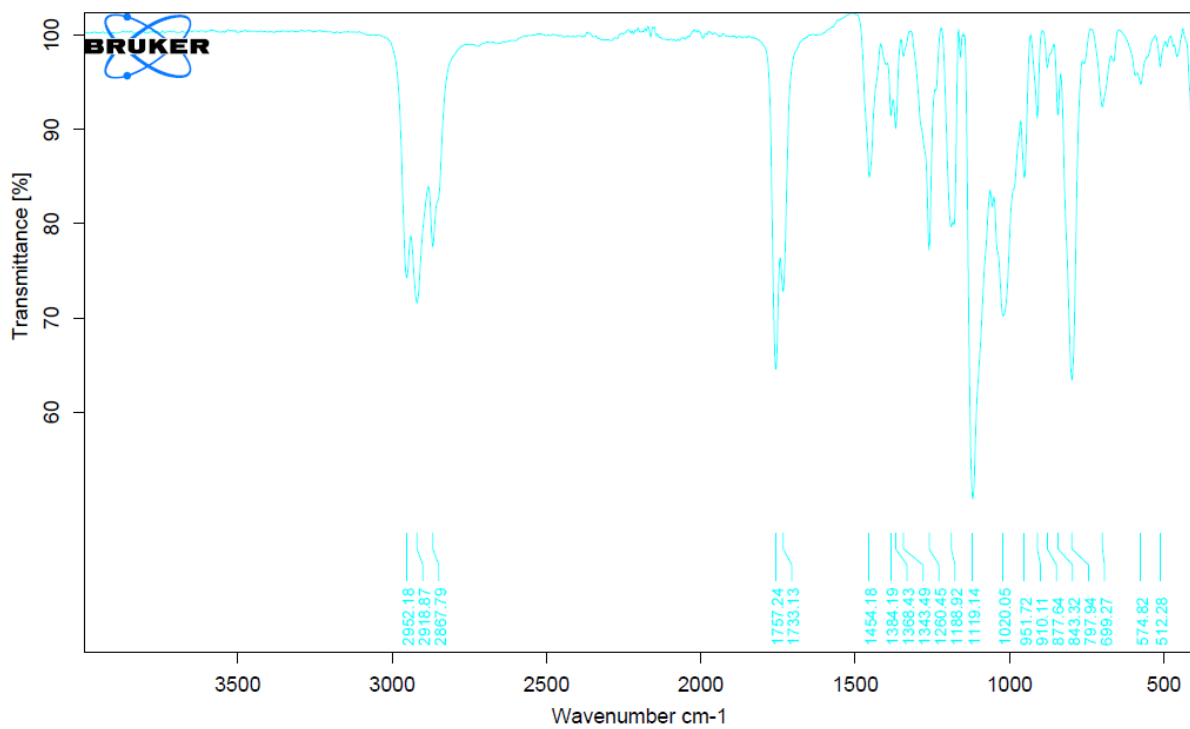


Abbildung 4.69: IR Spektrum von Poly(M5) durch die Umsetzung mit K1.

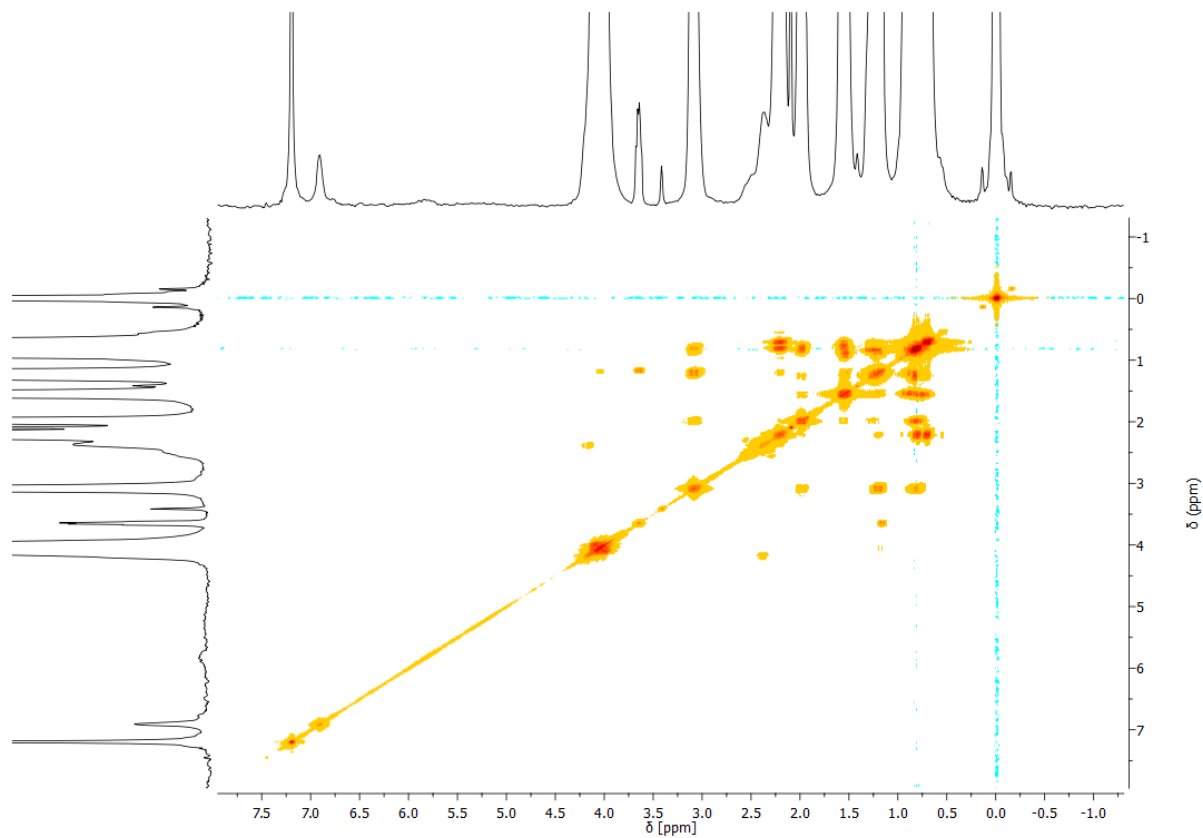


Abbildung 4.70: ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum (CDCl_3) von Poly(M5) durch die Umsetzung mit K1.

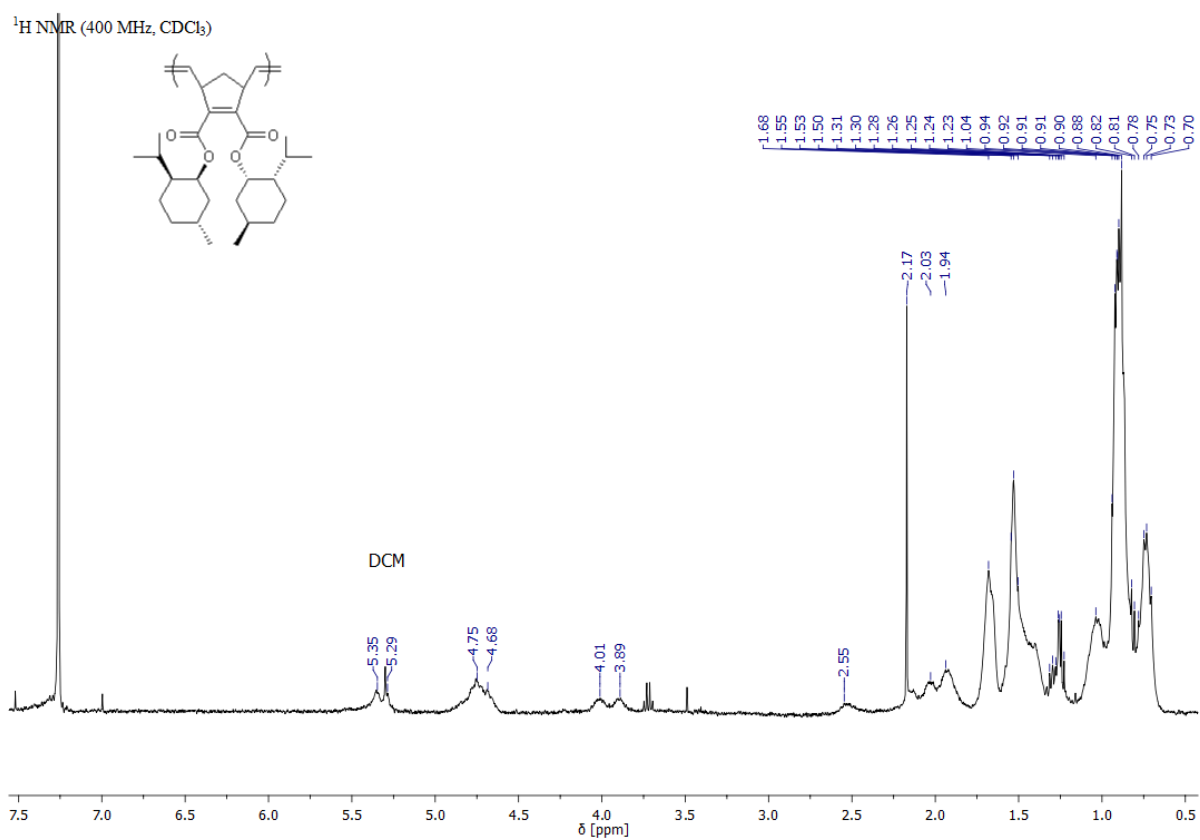


Abbildung 4.71: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M6) durch die Umsetzung mit K1.

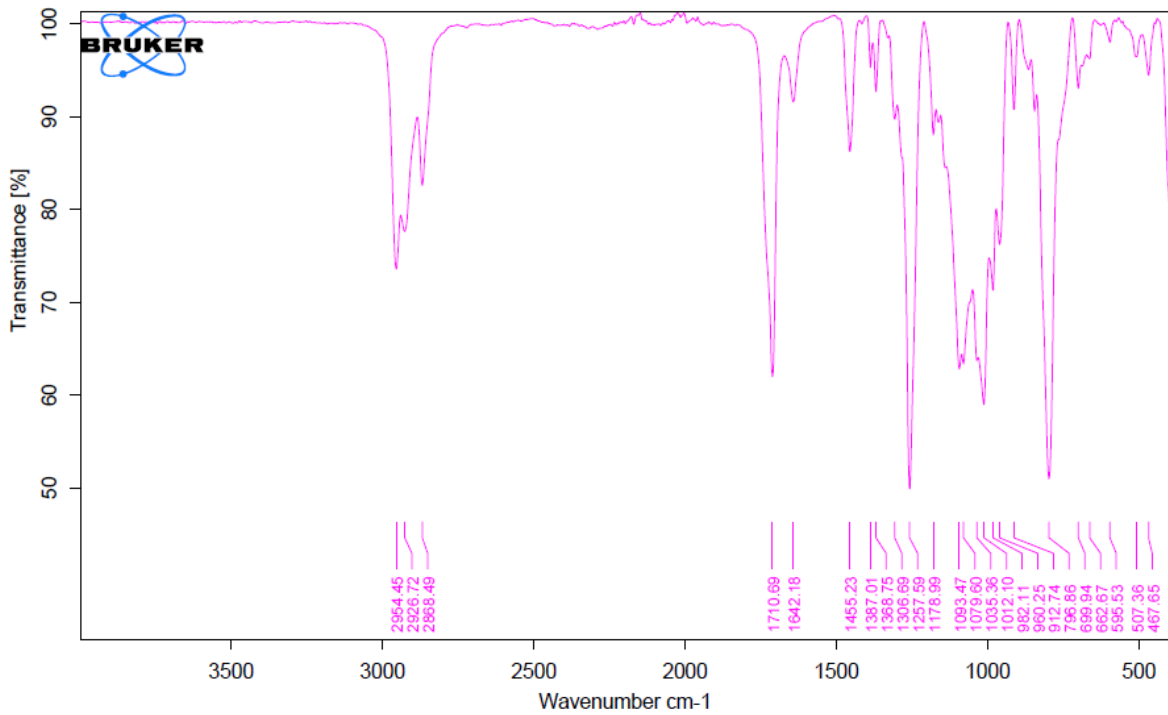
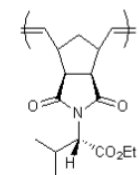


Abbildung 4.72: IR Spektrum von Poly(M6) durch die Umsetzung mit K1.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)



CDCl_3

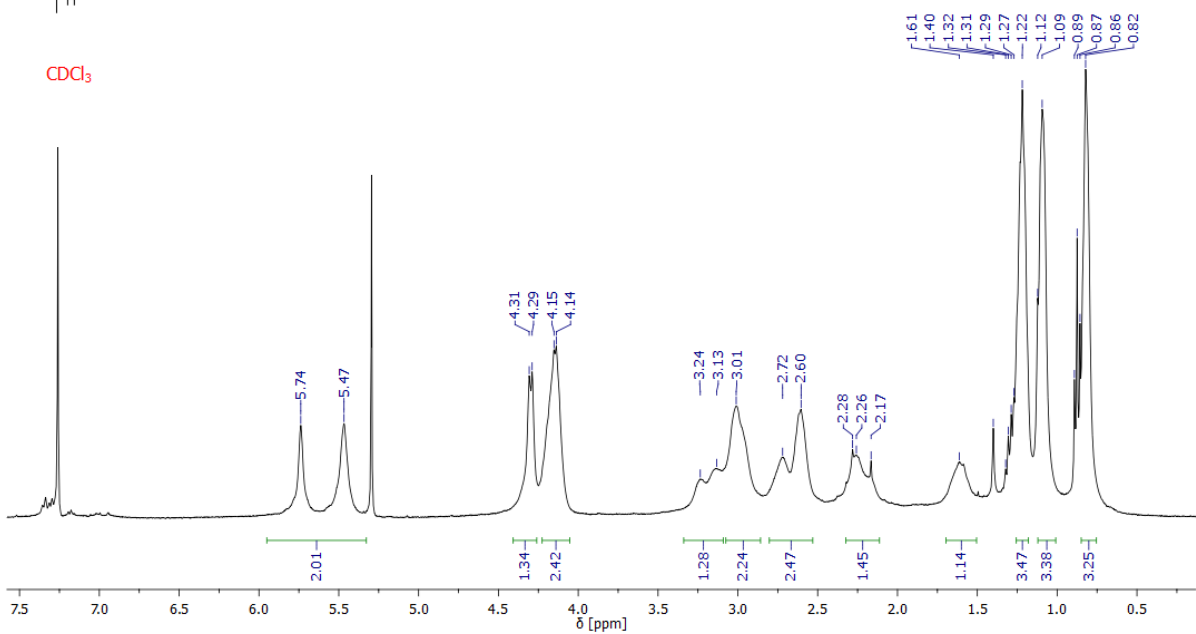


Abbildung 4.73: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K1.

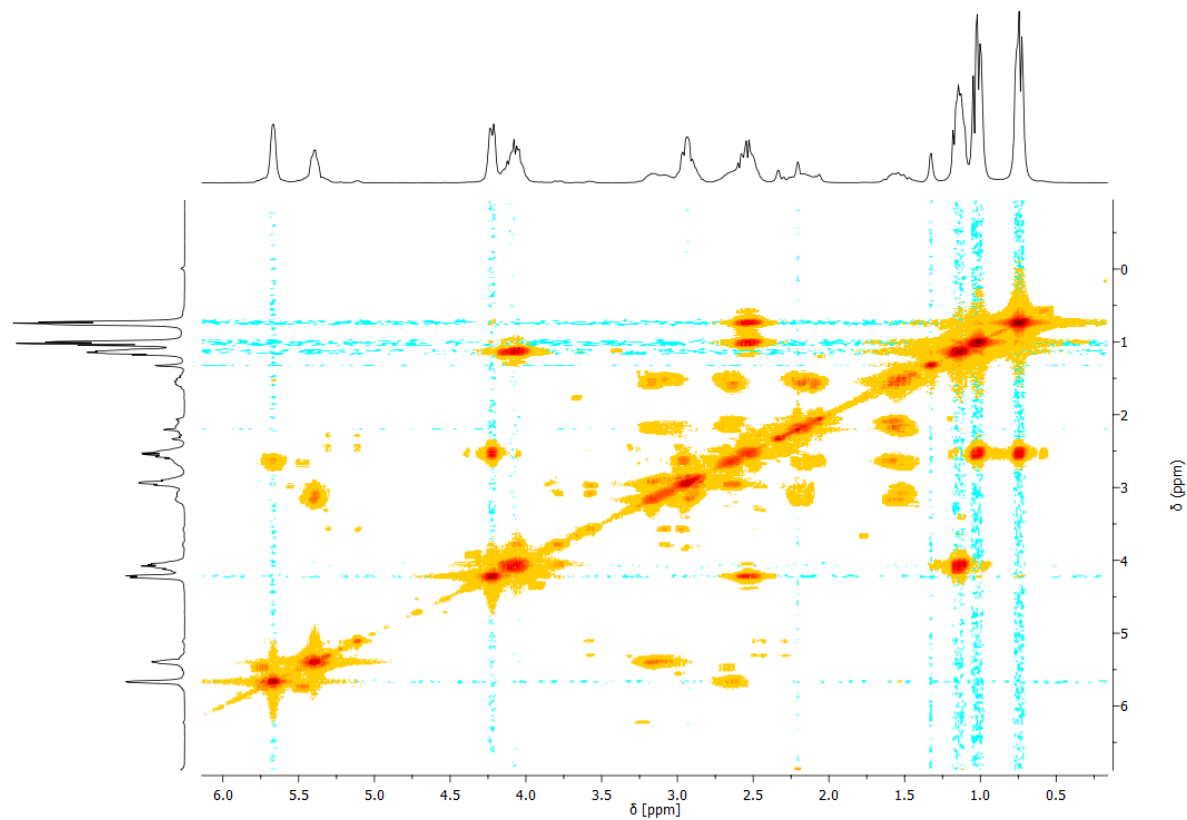


Abbildung 4.74: ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K1.

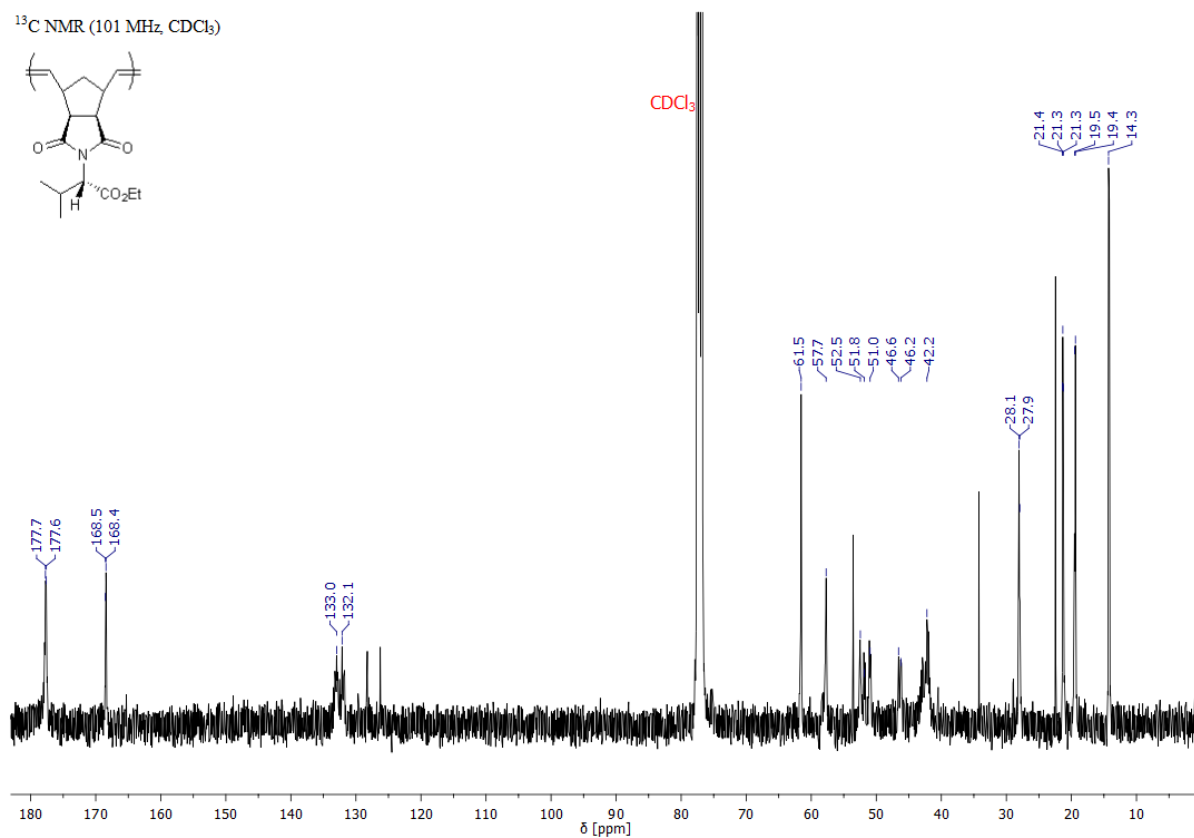


Abbildung 4.75: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K1.

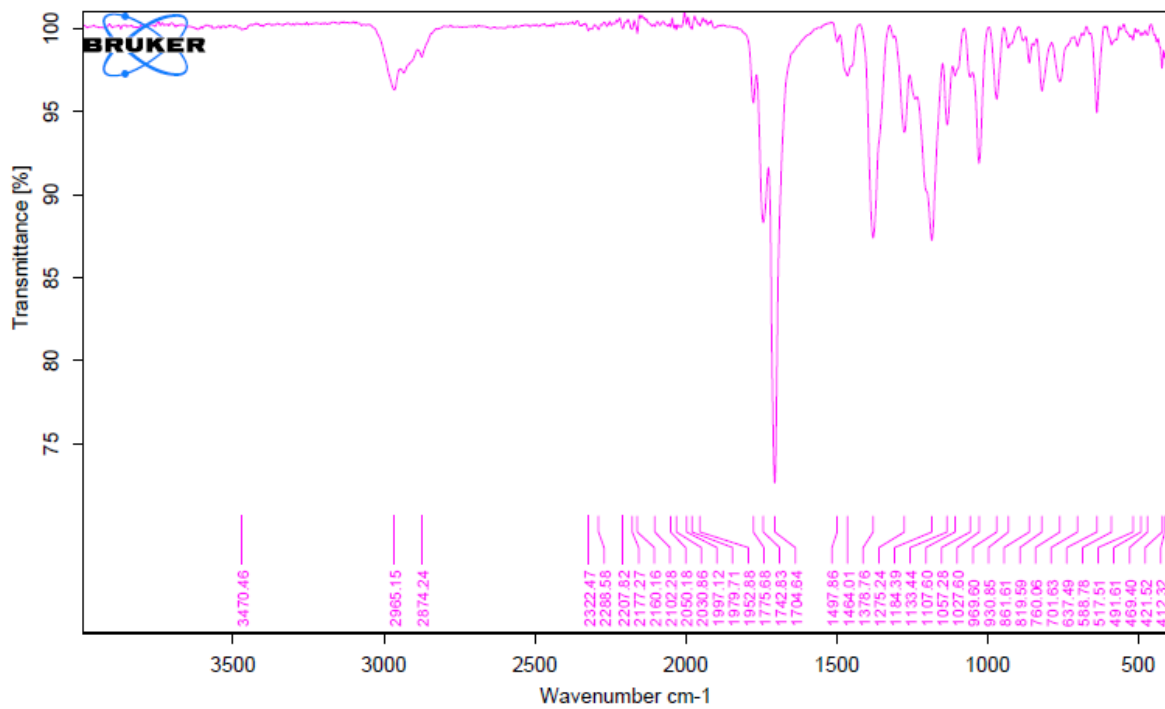


Abbildung 4.76: IR Spektrum von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K1.

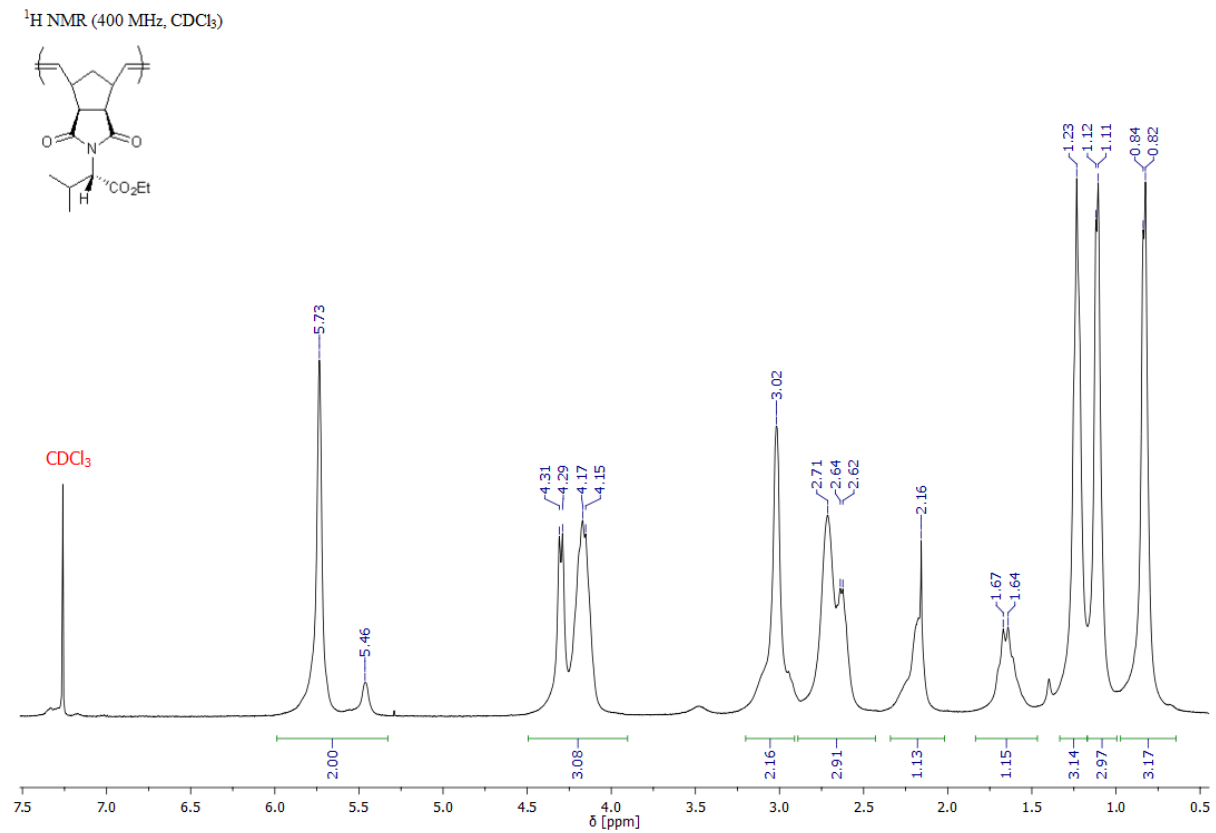


Abbildung 4.77: ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K4.

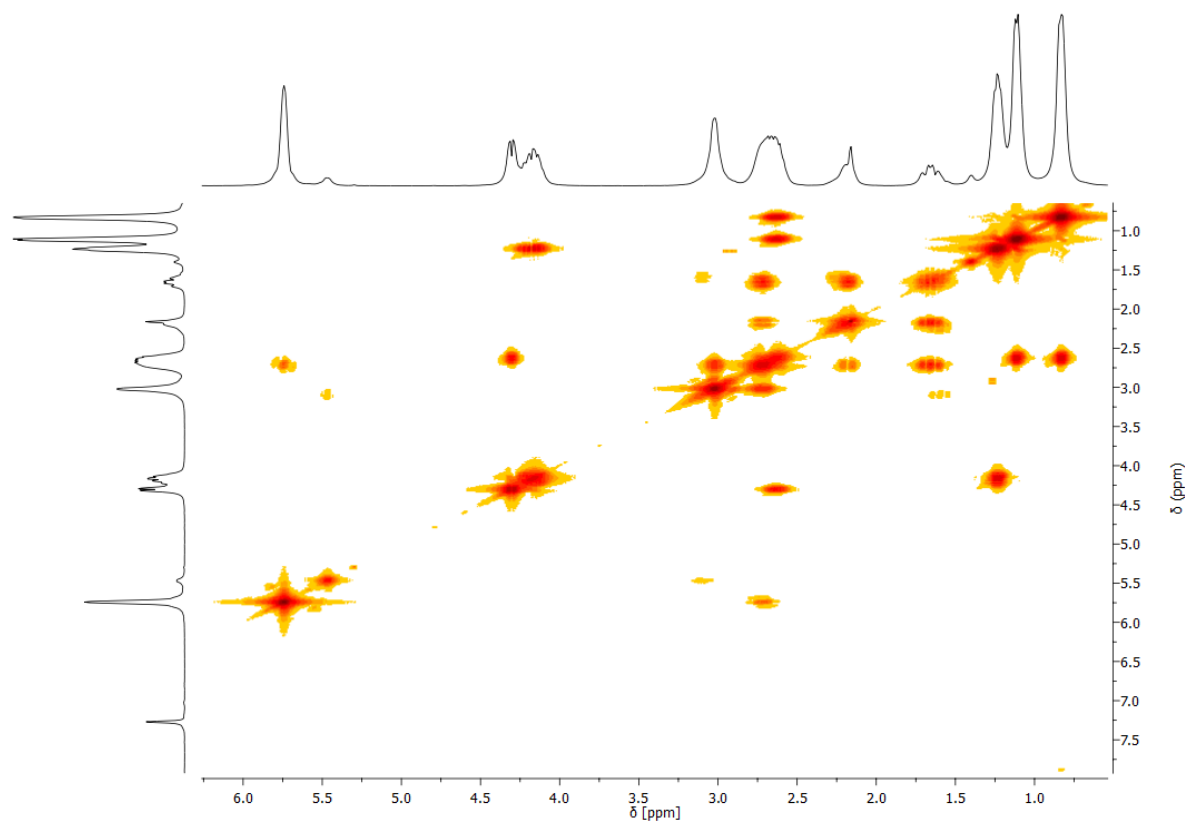


Abbildung 4.78: ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K4.

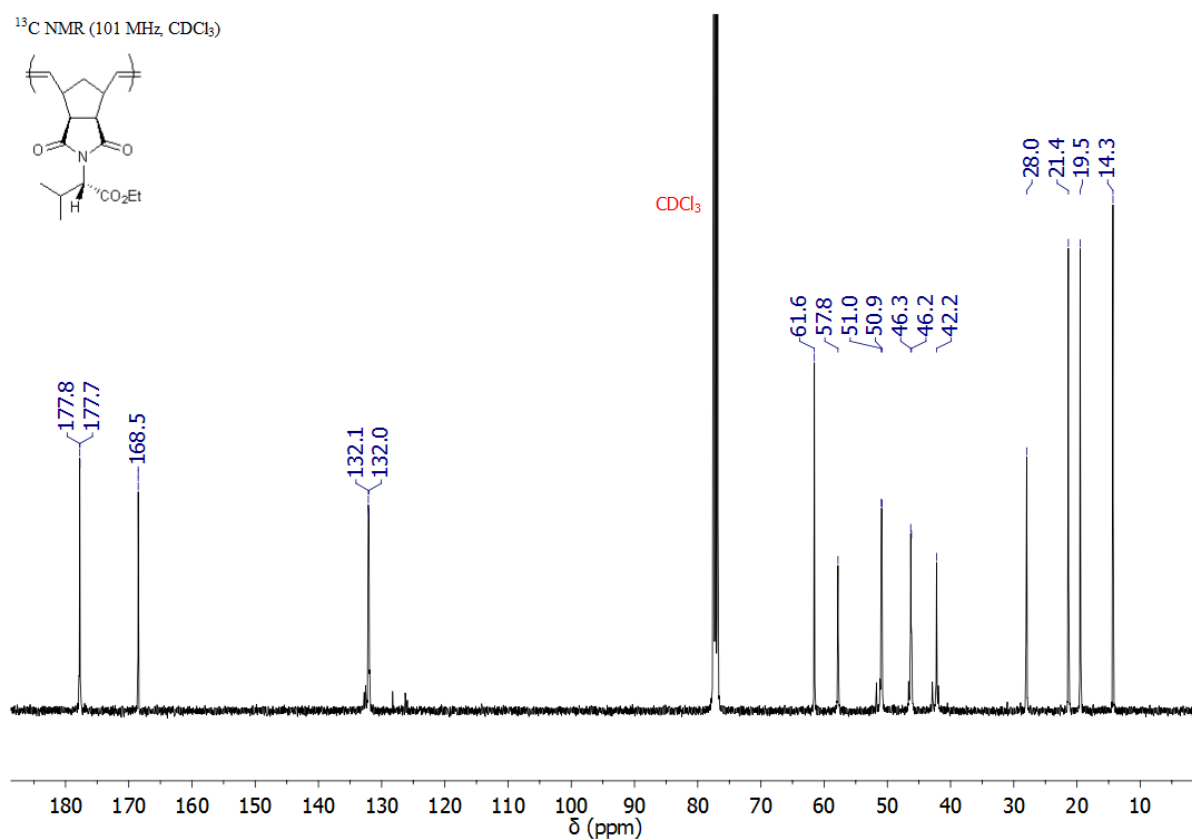


Abbildung 4.79: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K4.

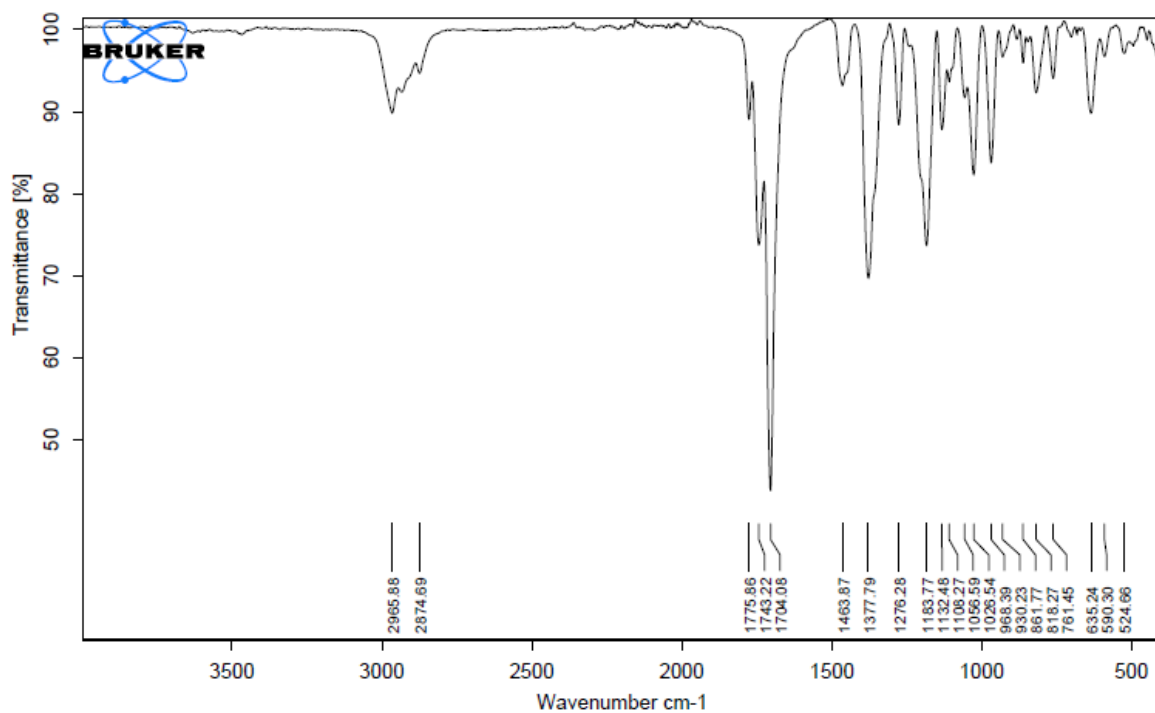


Abbildung 4.80: IR Spektrum von Poly(M8) durch die Umsetzung mit K4.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

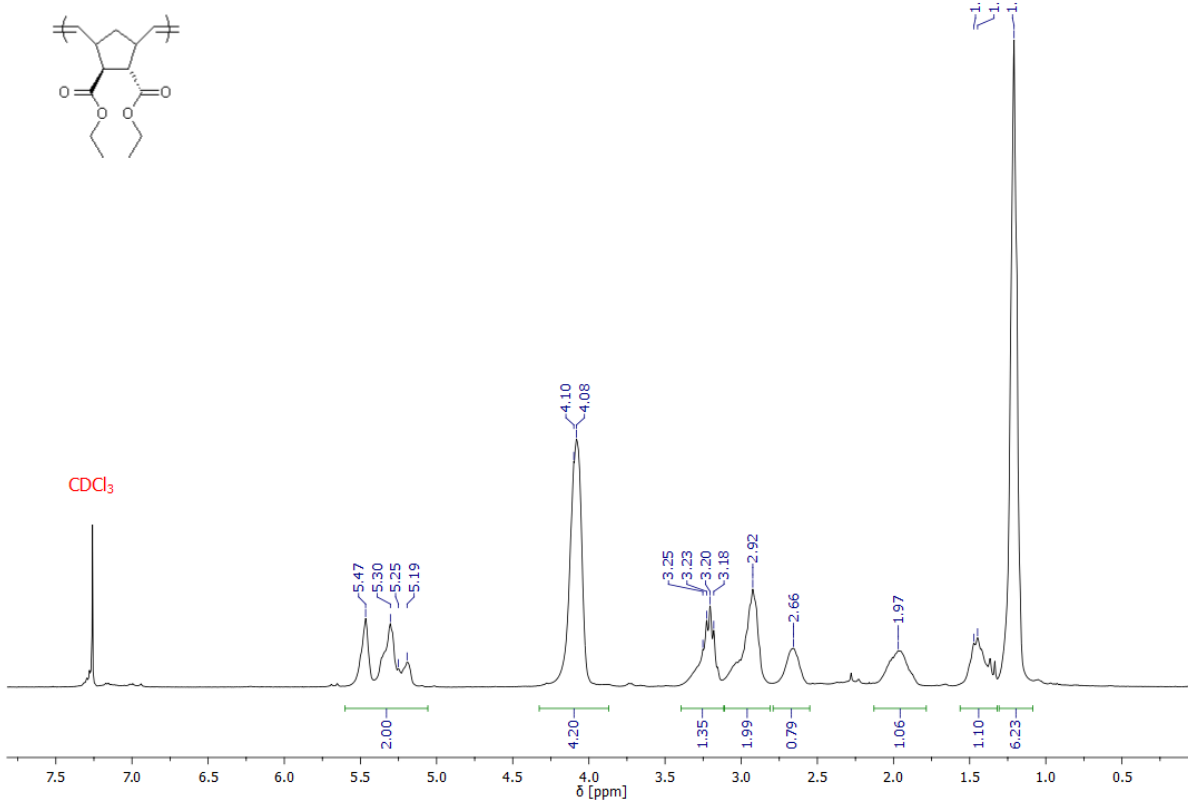


Abbildung 4.81: ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Poly(M10) durch die Umsetzung mit K1.

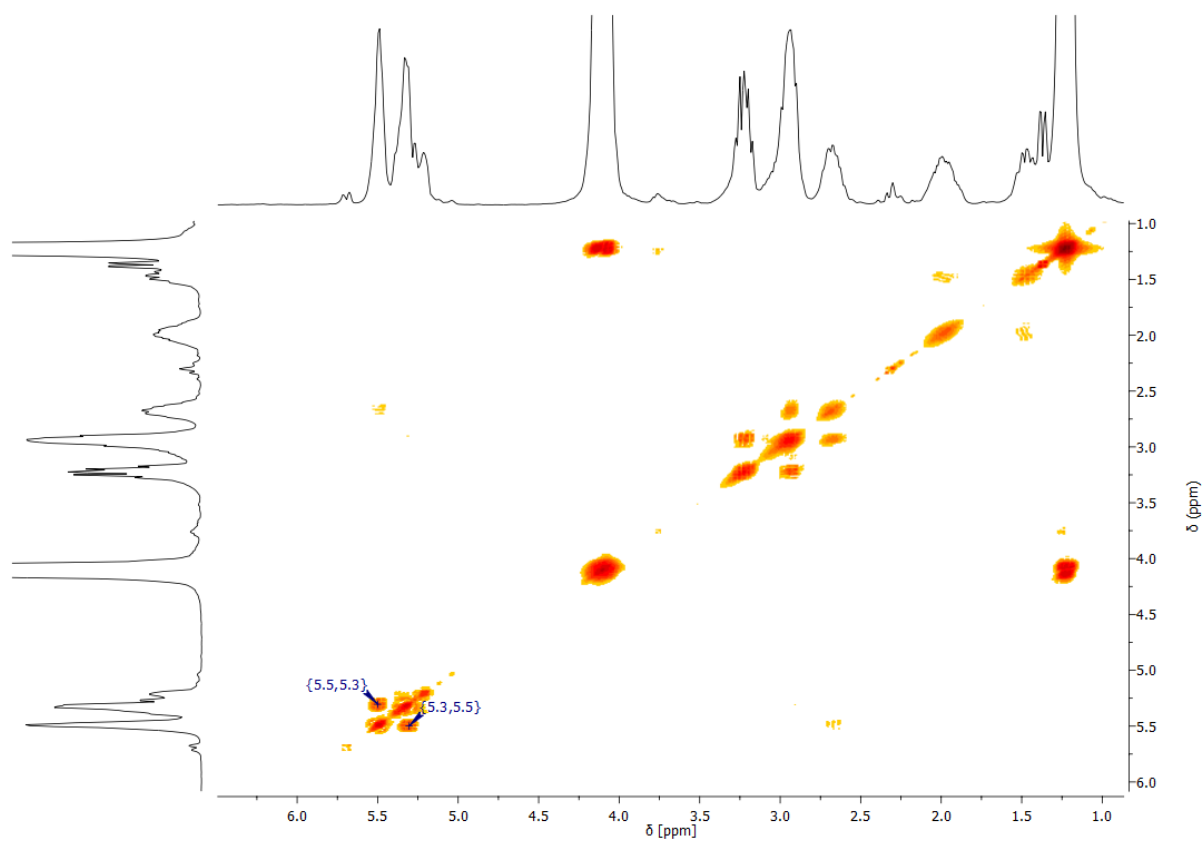


Abbildung 4.82: ^1H , ^1H -COSY NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M10) durch die Umsetzung mit K1.

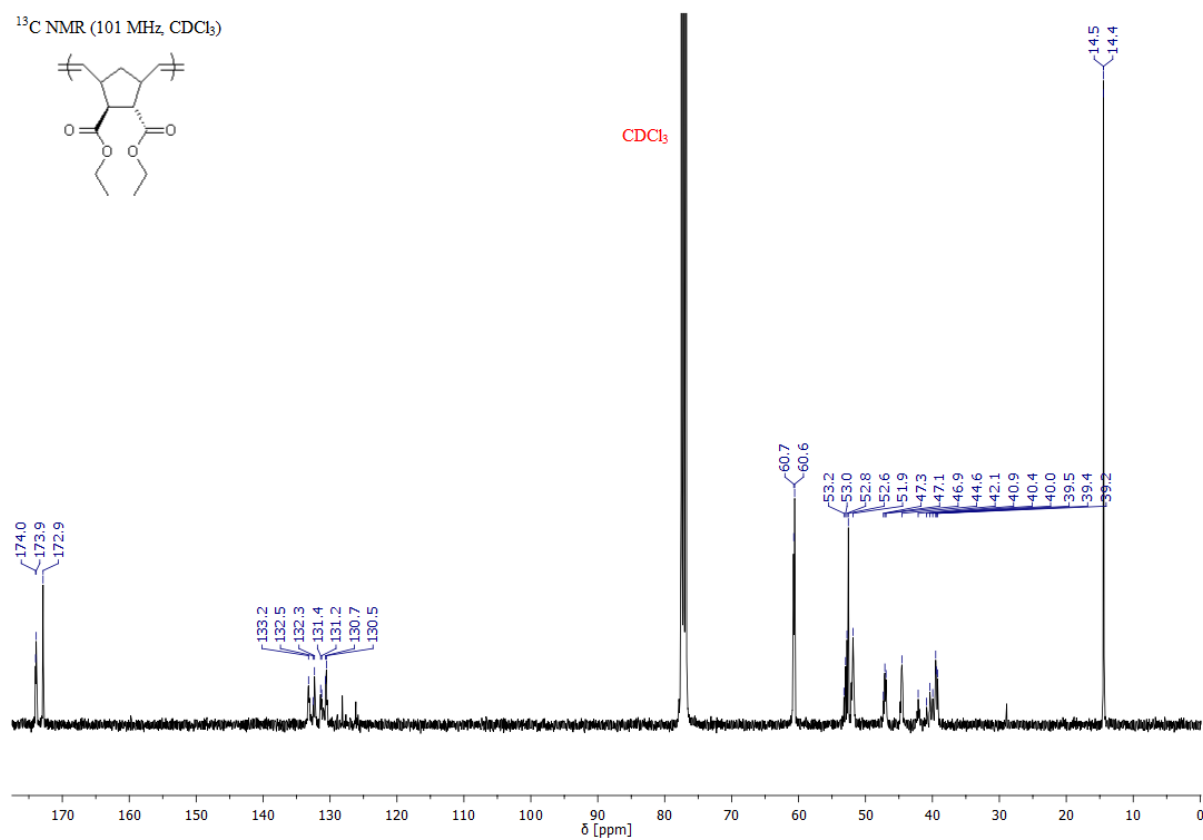


Abbildung 4.83: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M10) durch die Umsetzung mit K1.

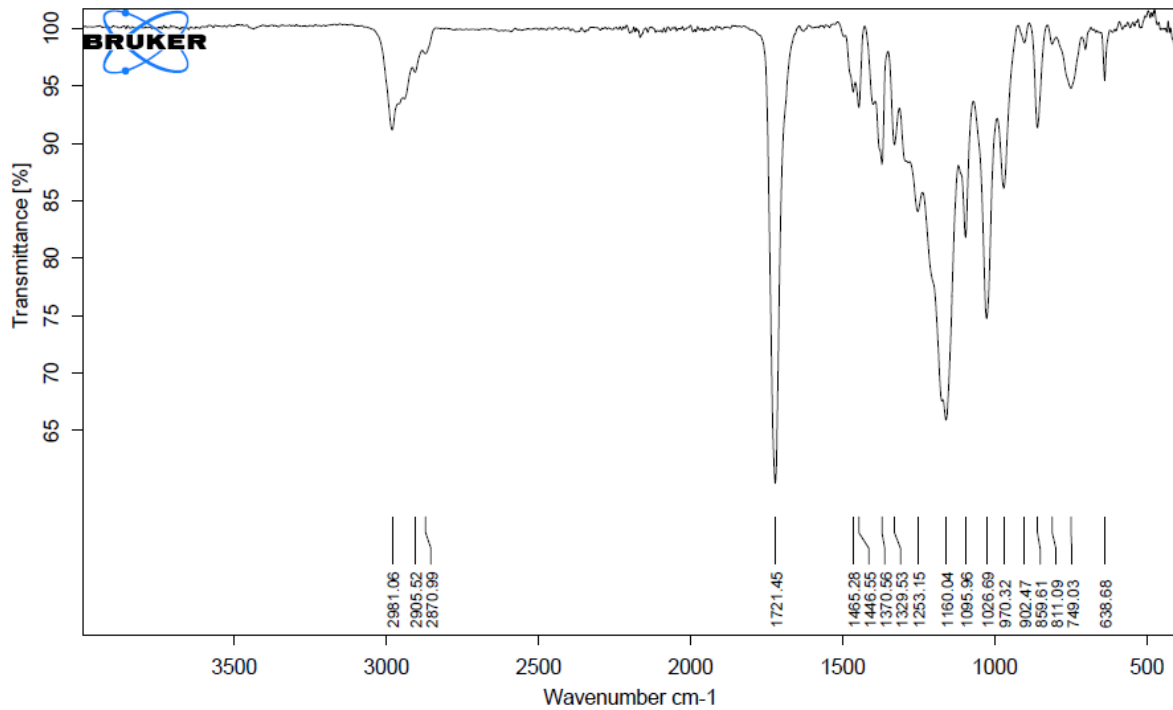


Abbildung 4.84: IR Spektrum von Poly(M10) durch die Umsetzung mit K1.

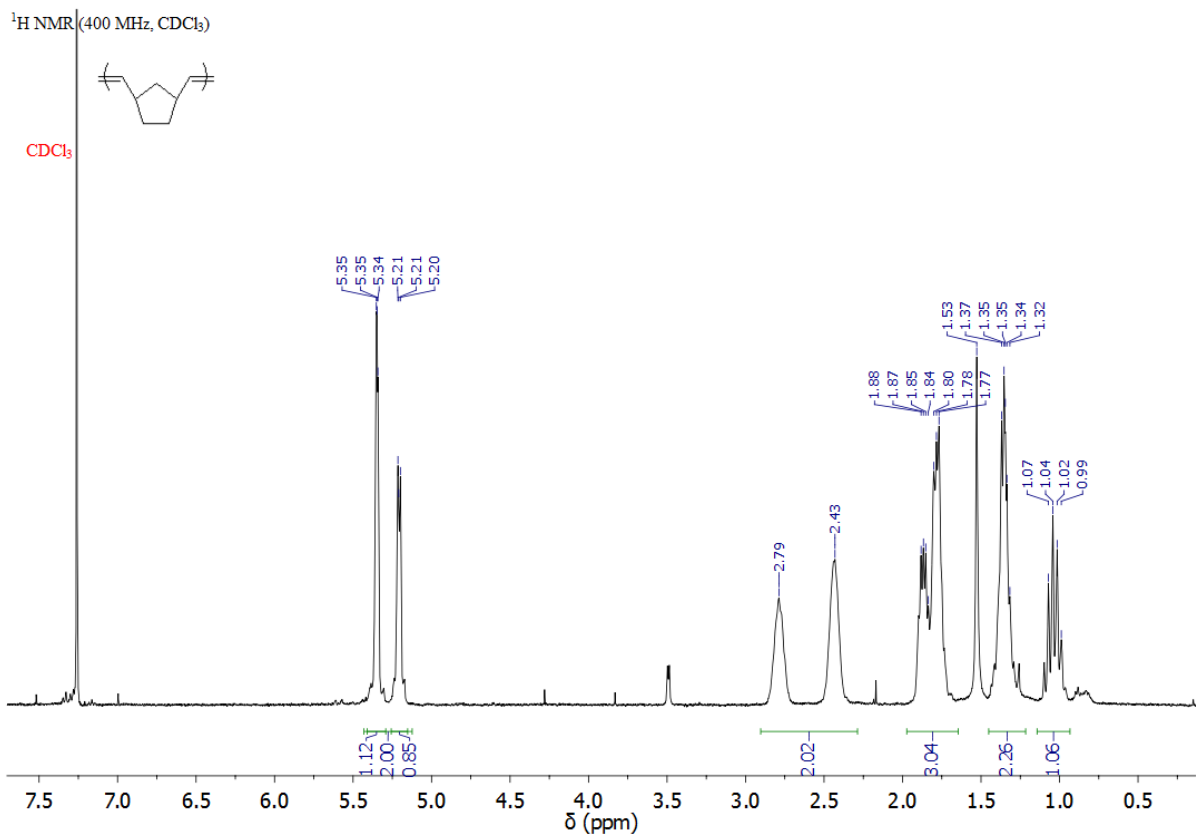


Abbildung 4.85: ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K1 in Chloroform.

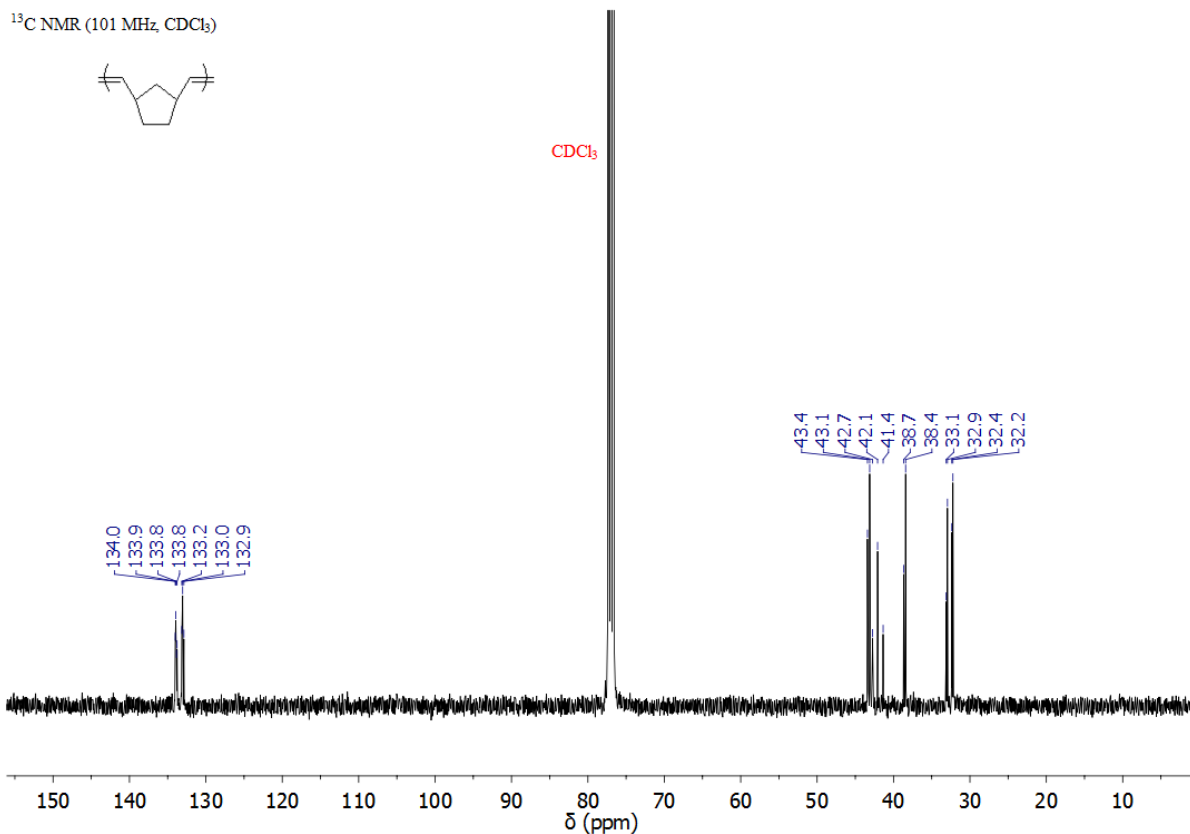


Abbildung 4.86: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K1 in Chloroform.

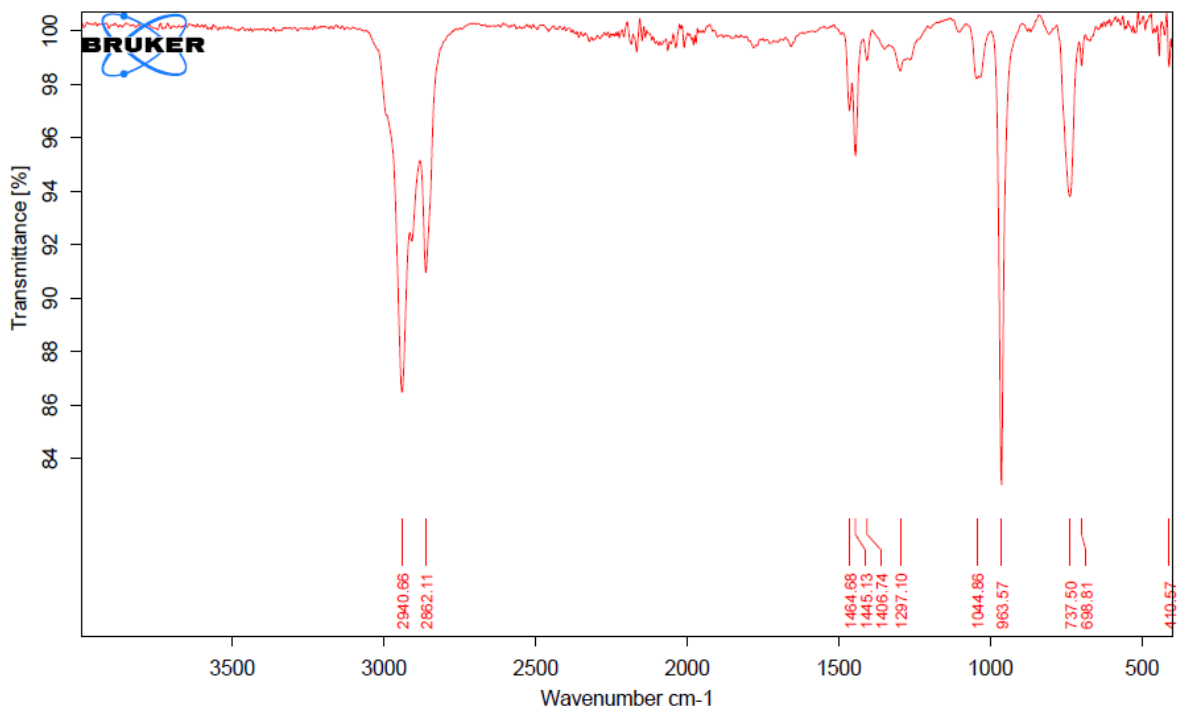


Abbildung 4.87: IR Spektrum von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K1 in Chloroform.

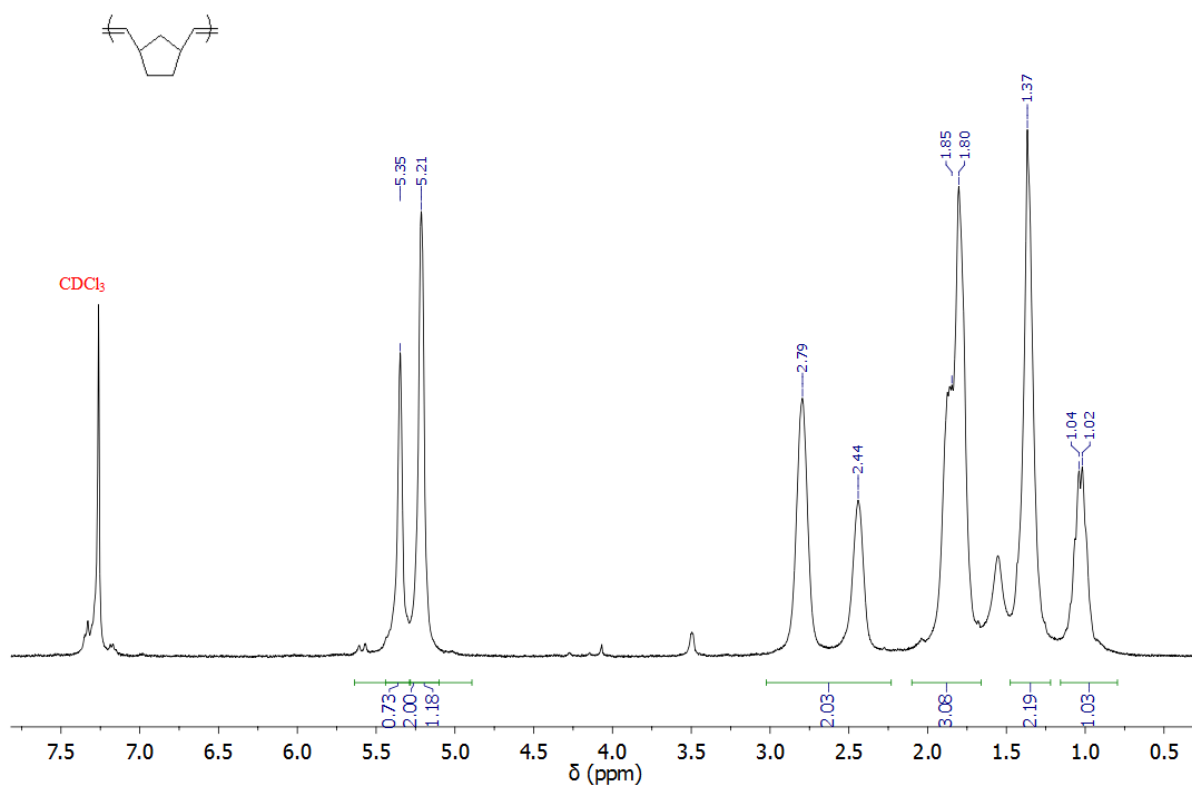
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

Abbildung 4.88: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K1 in MeCN.

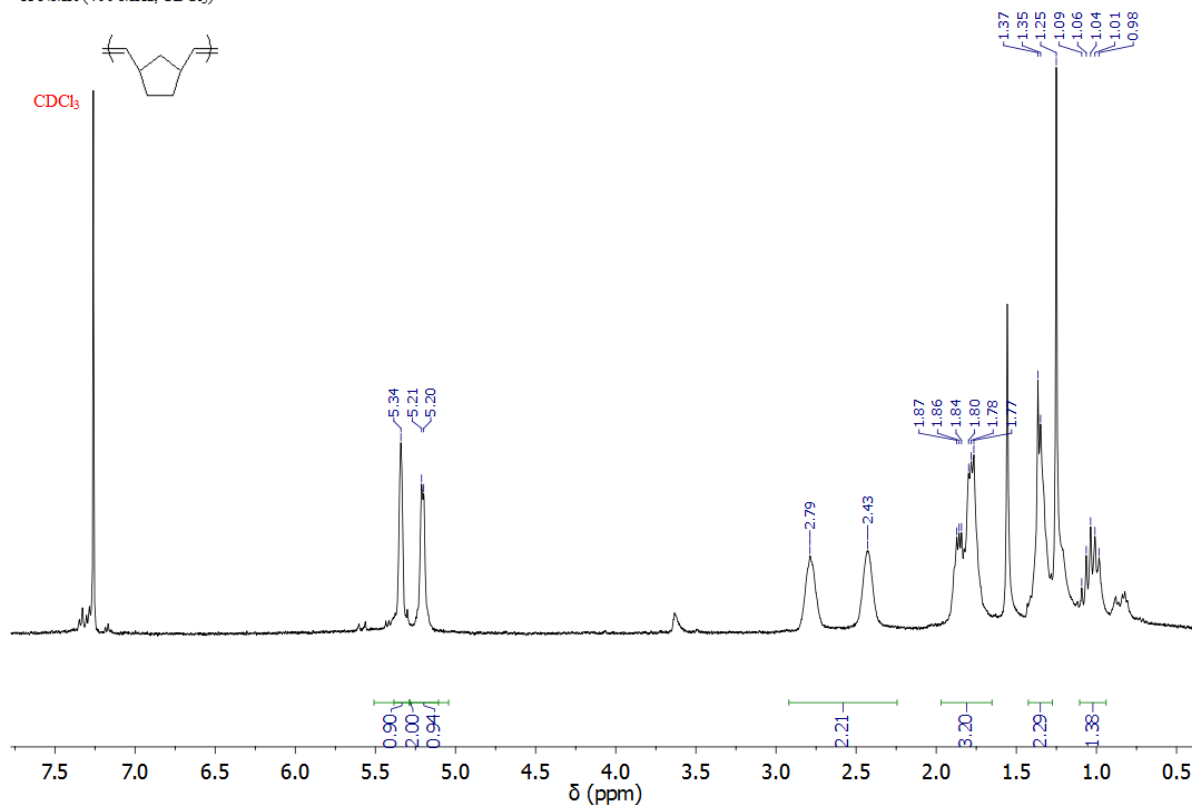
 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

Abbildung 4.89: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K2 in Chloroform.

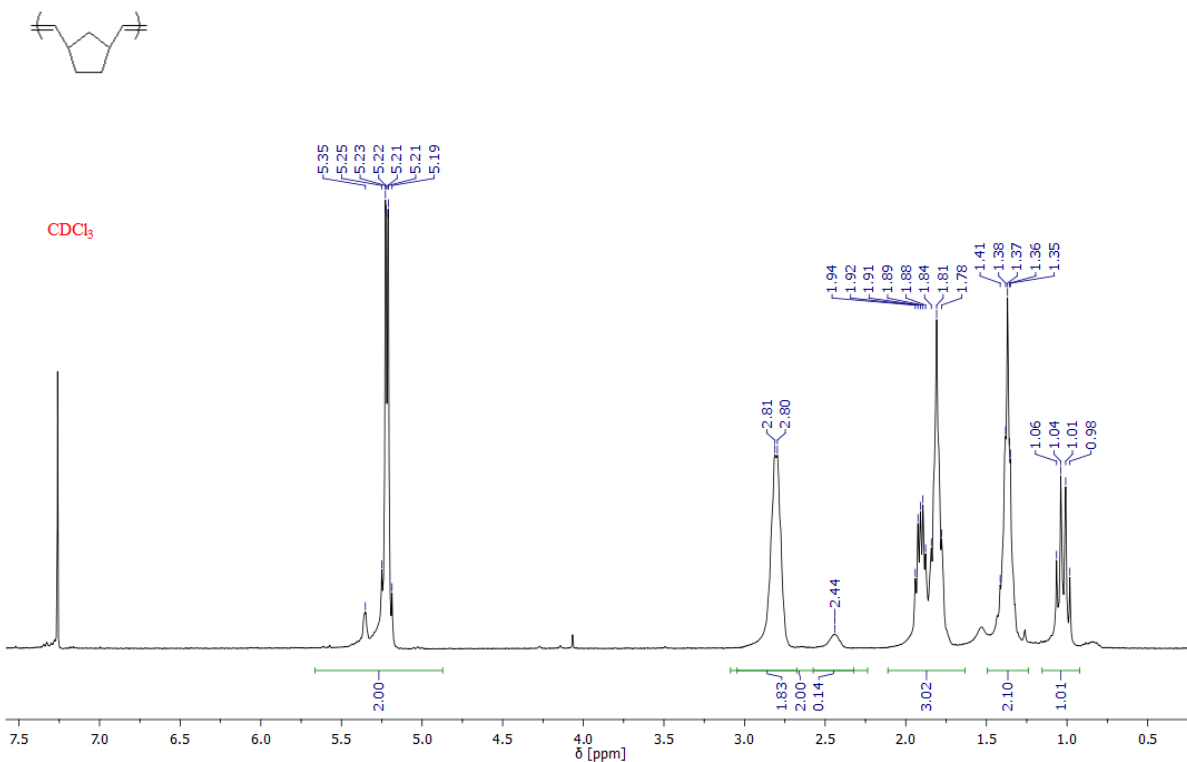
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

Abbildung 4.90: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K4 in Chloroform.

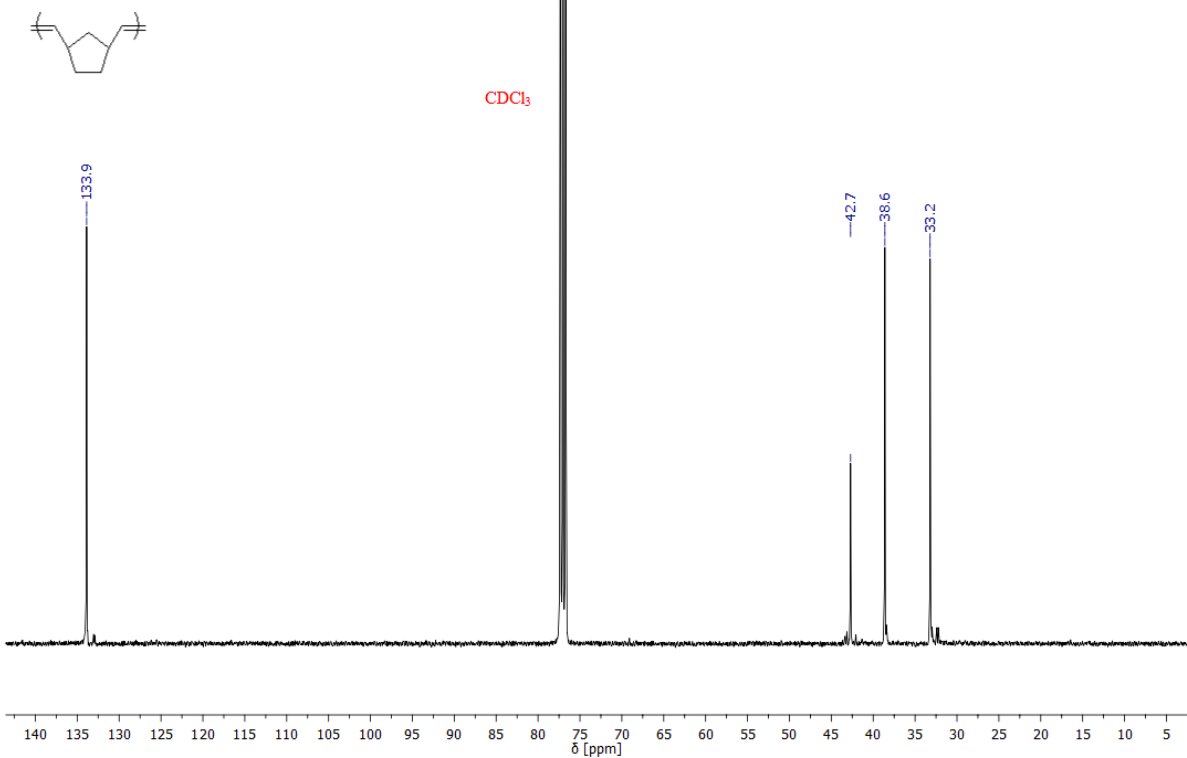
 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)

Abbildung 4.91: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K4 in Chloroform.

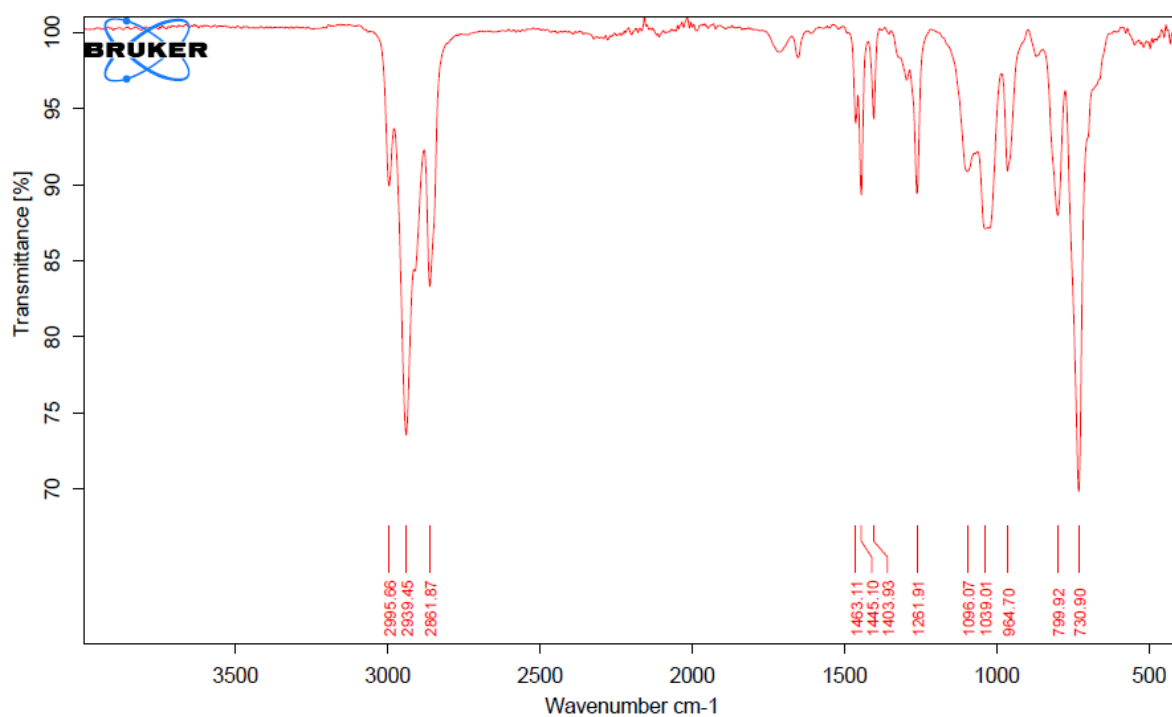


Abbildung 4.92: IR Spektrum von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K4 in Chloroform.

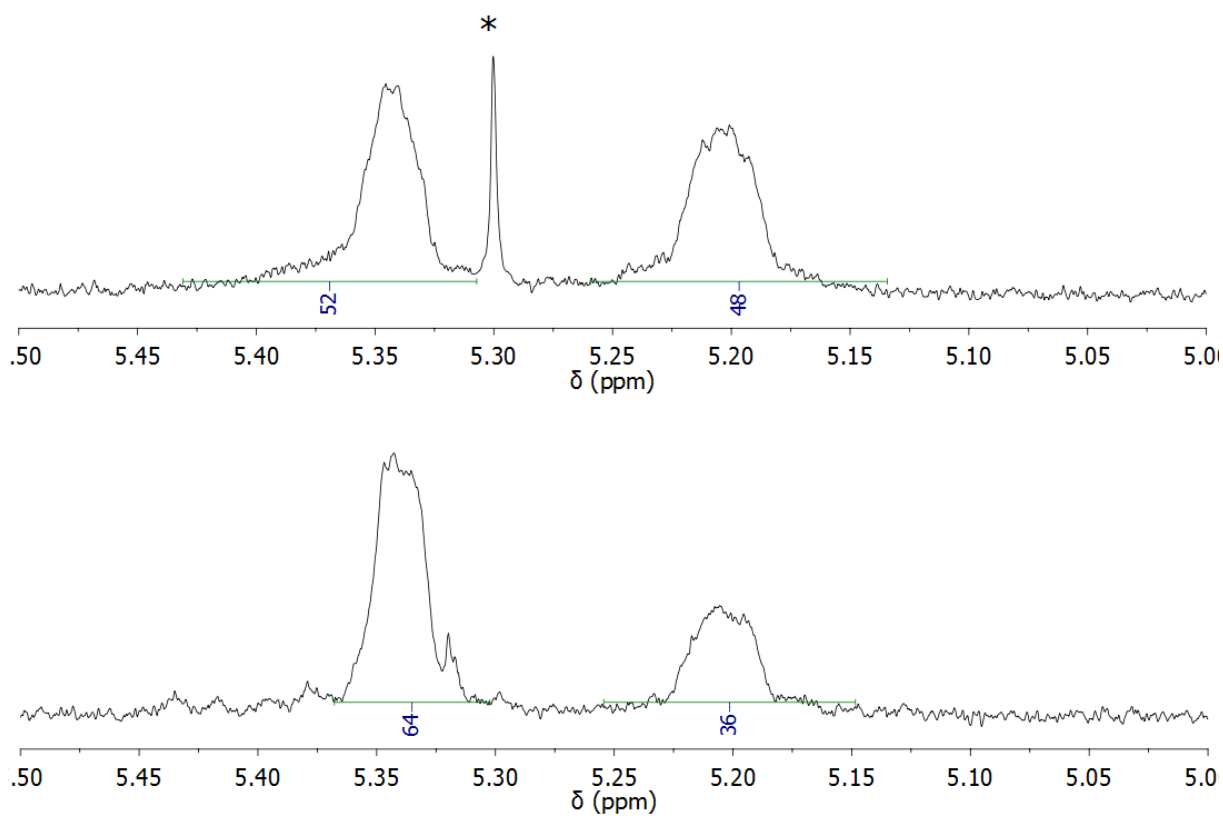
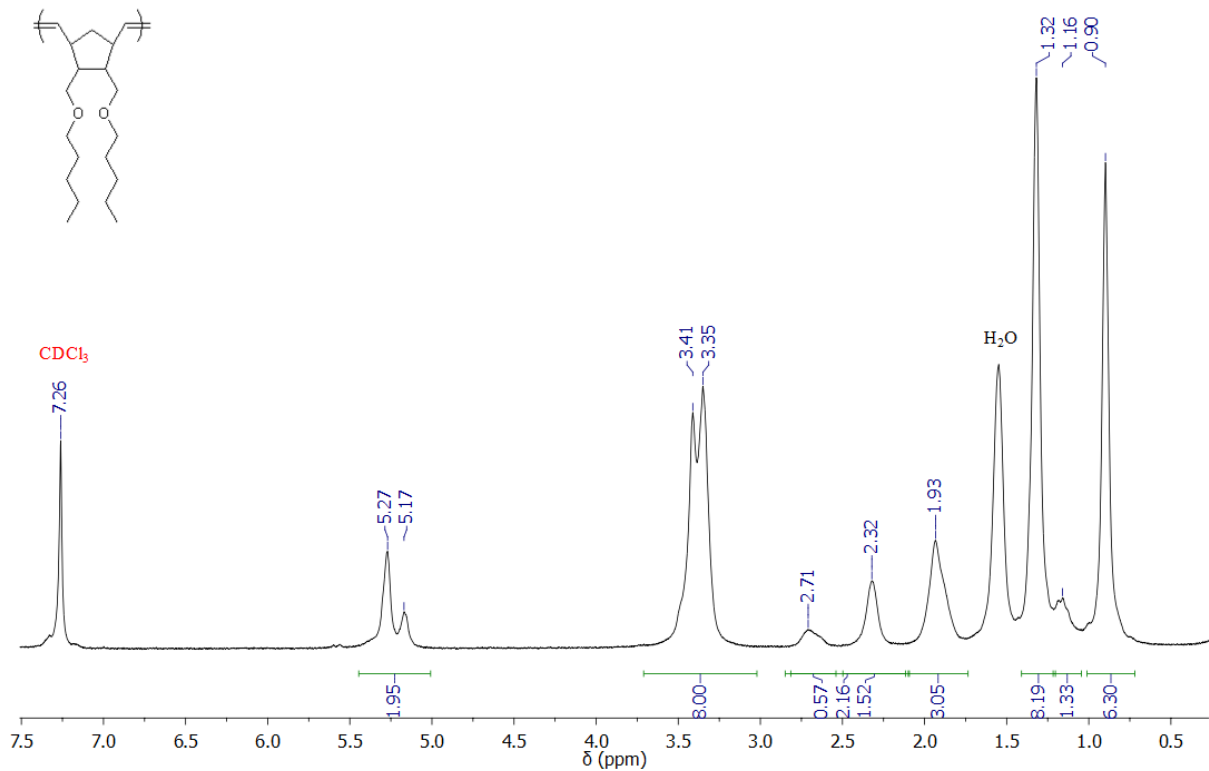
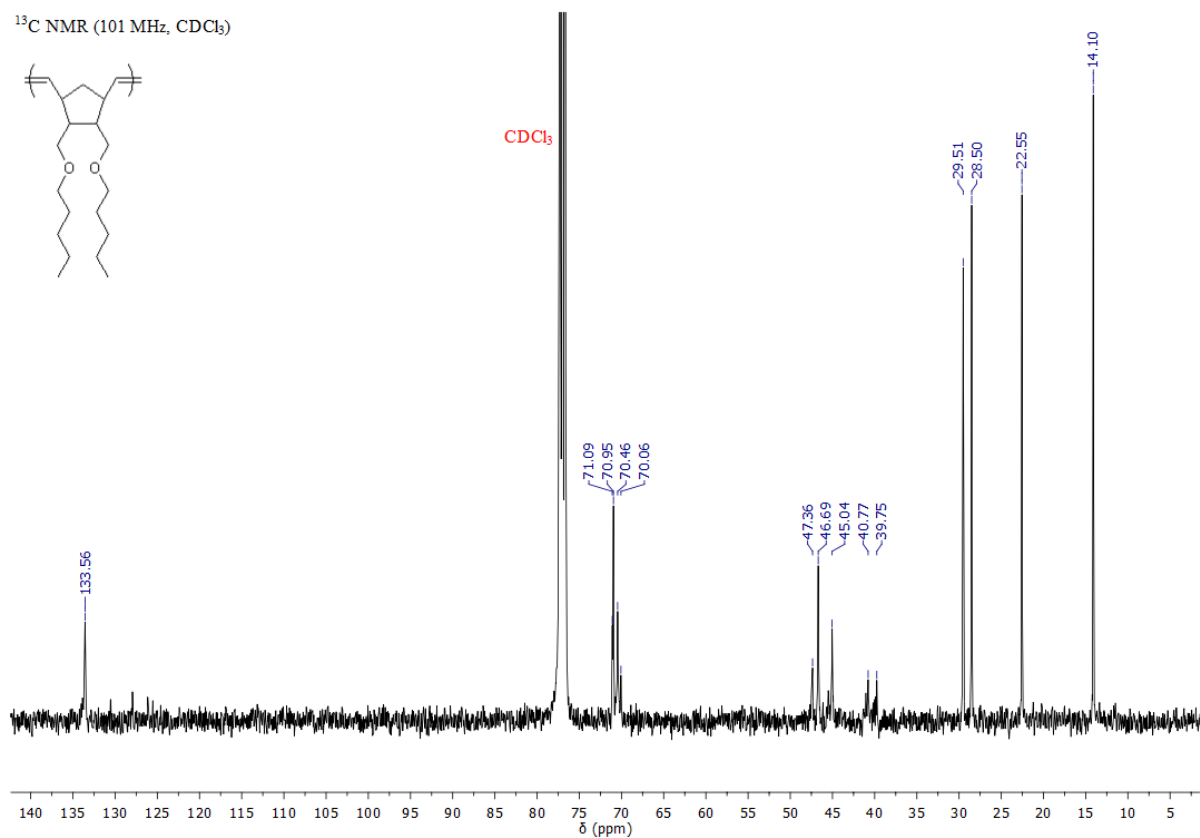


Abbildung 4.93: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (400 MHz, CDCl_3) der olefinischen Region von Poly(M13) durch die Umsetzung mit K2 (oben) und K4 (unten) in Acetonitril. *DCM.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.94: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K1. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.95: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K1.

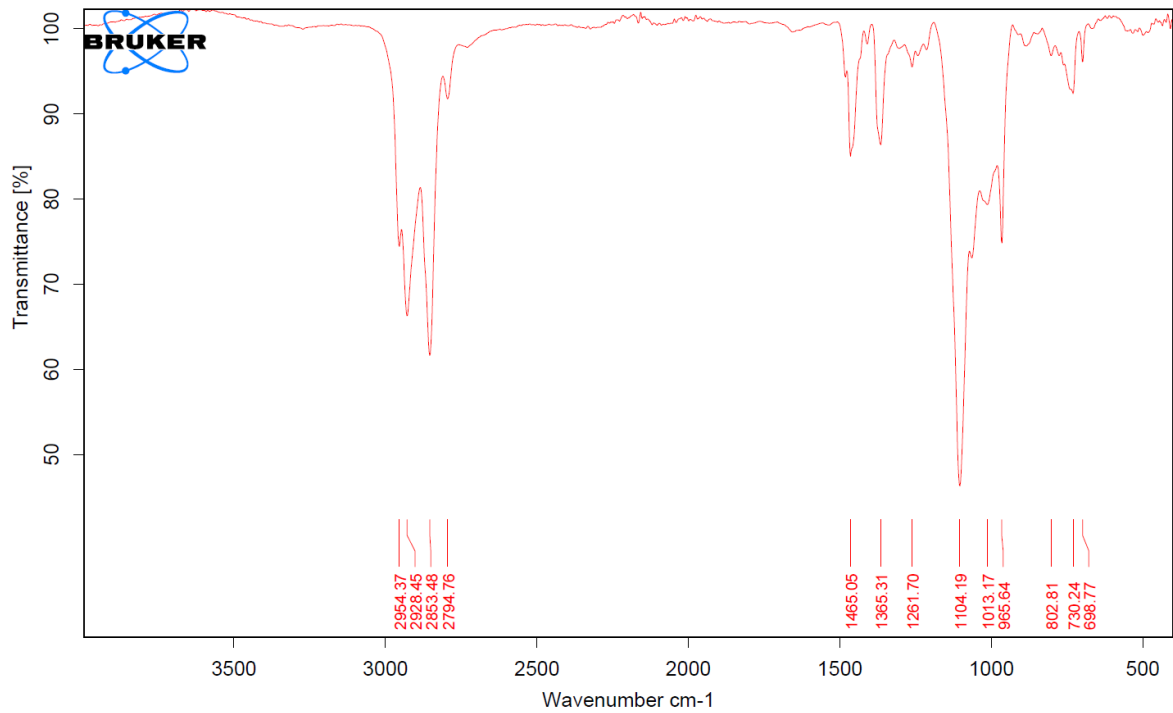
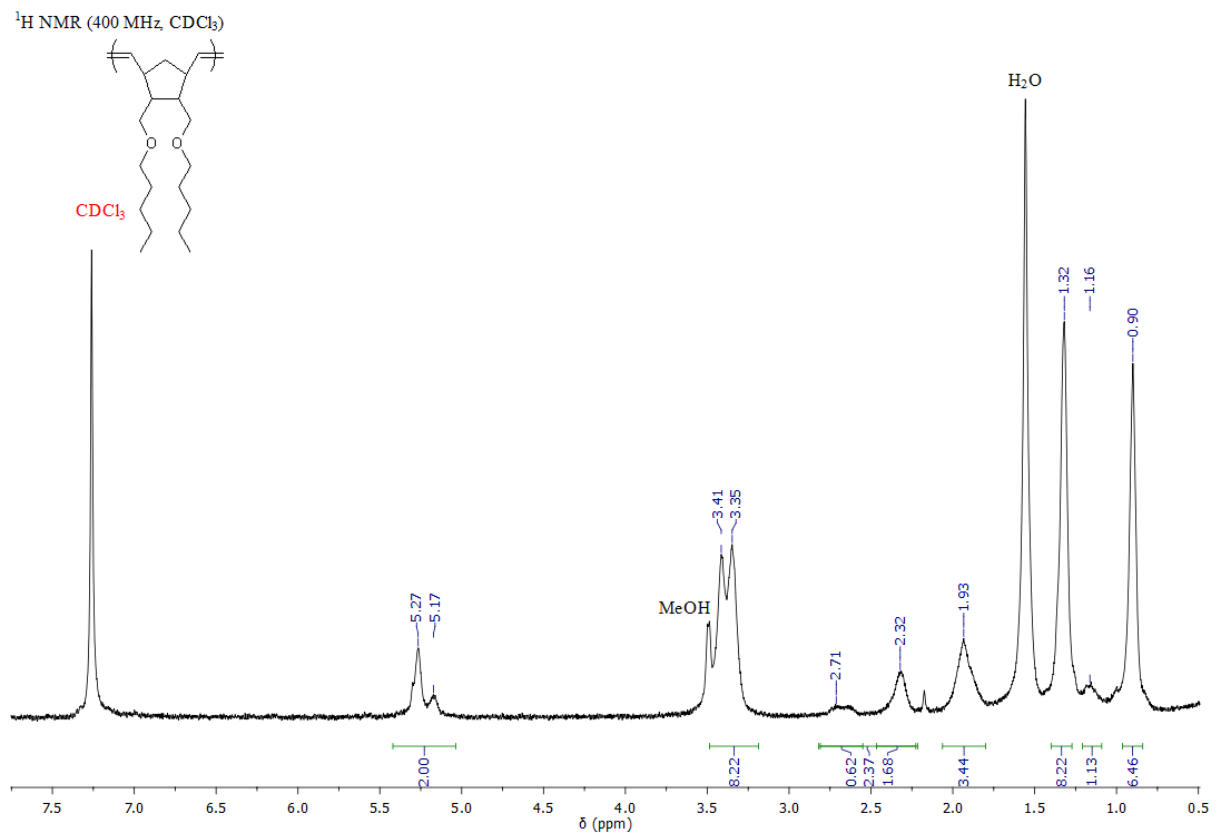
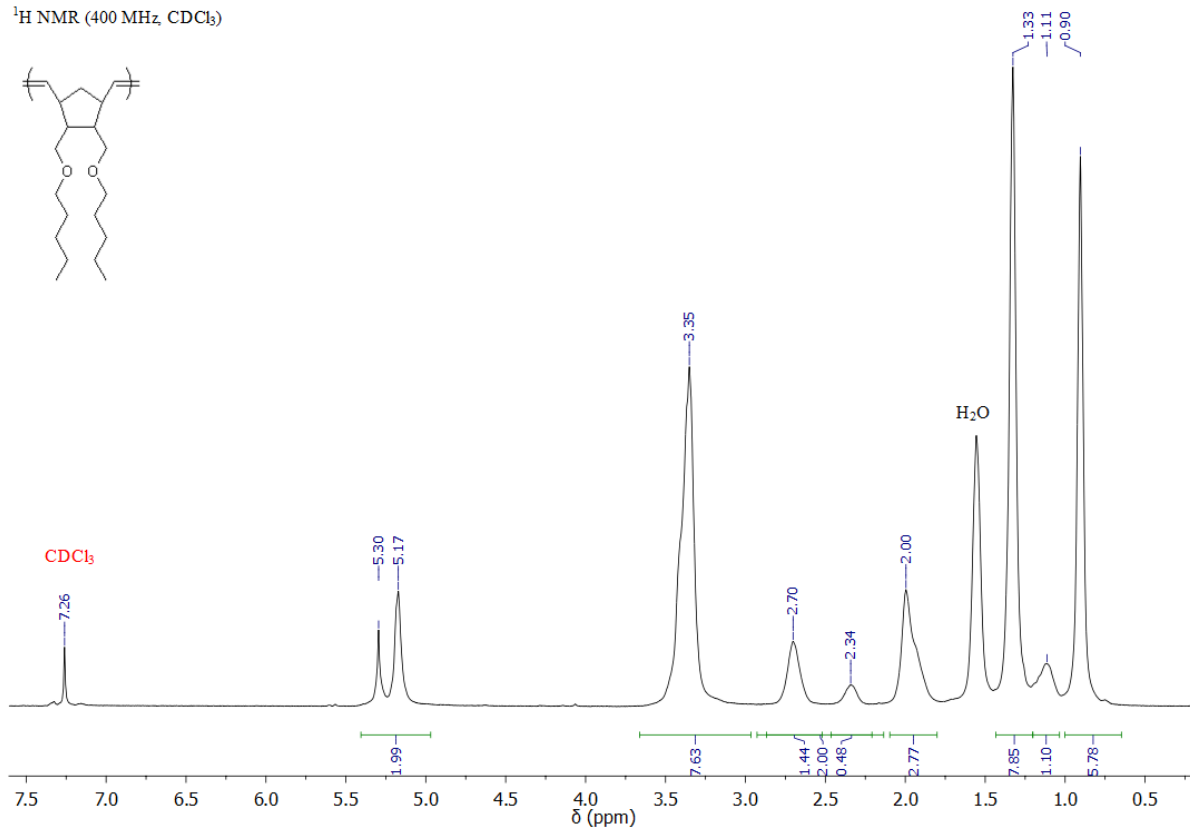
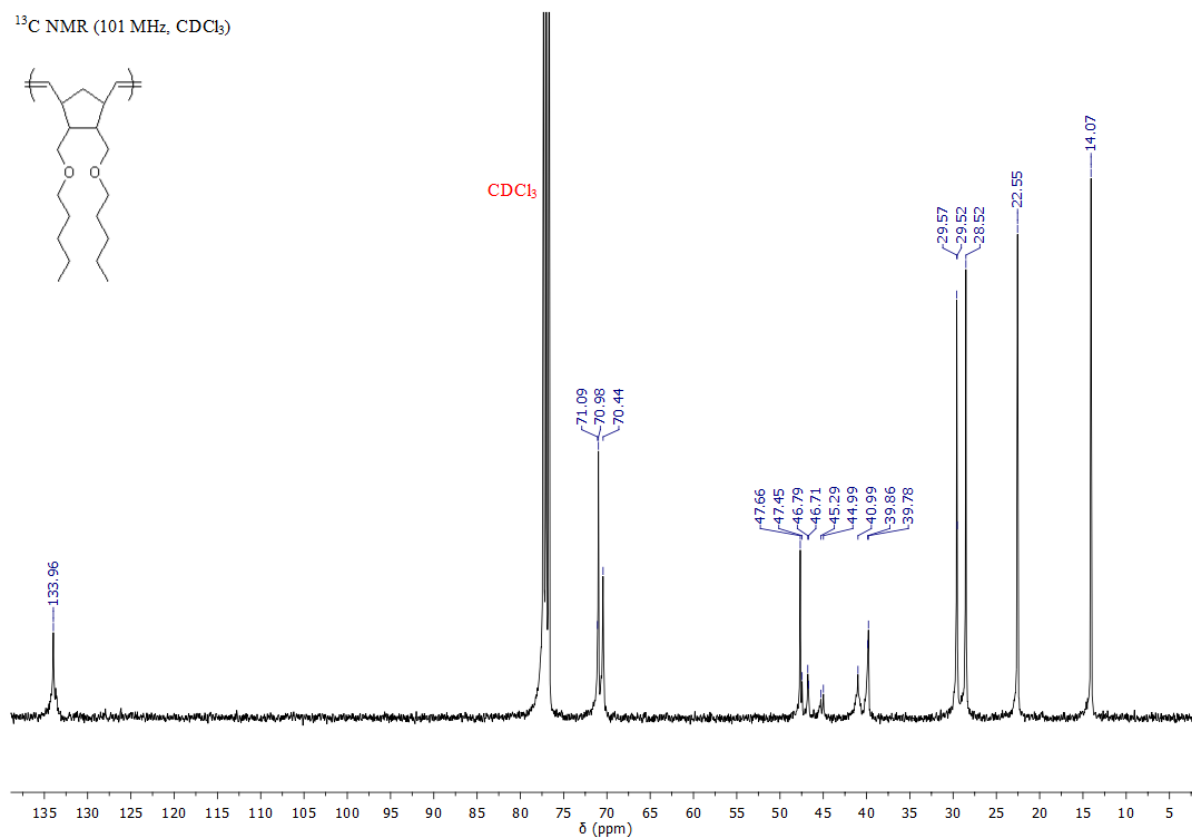


Abbildung 4.96: IR Spektrum von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K1.

Abbildung 4.97: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K2.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.98: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K4. ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)Abbildung 4.99: ^{13}C -NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K4.

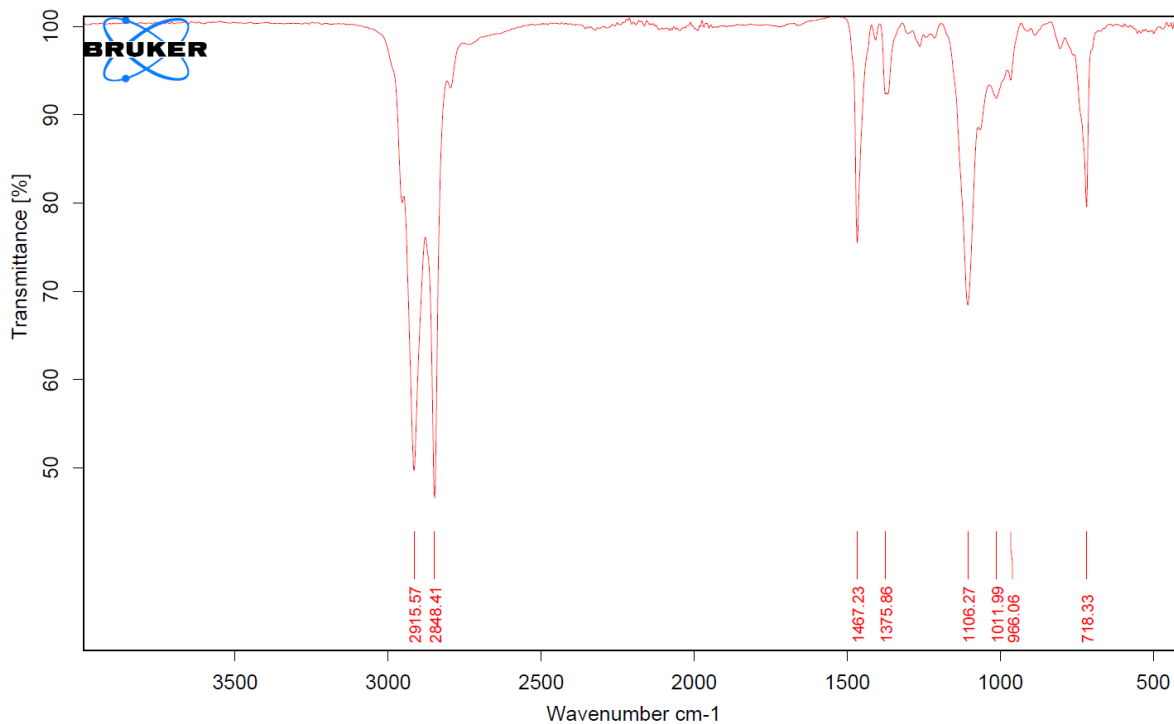


Abbildung 4.100: IR Spektrum von Poly(M14) durch die Umsetzung mit K4.

4.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

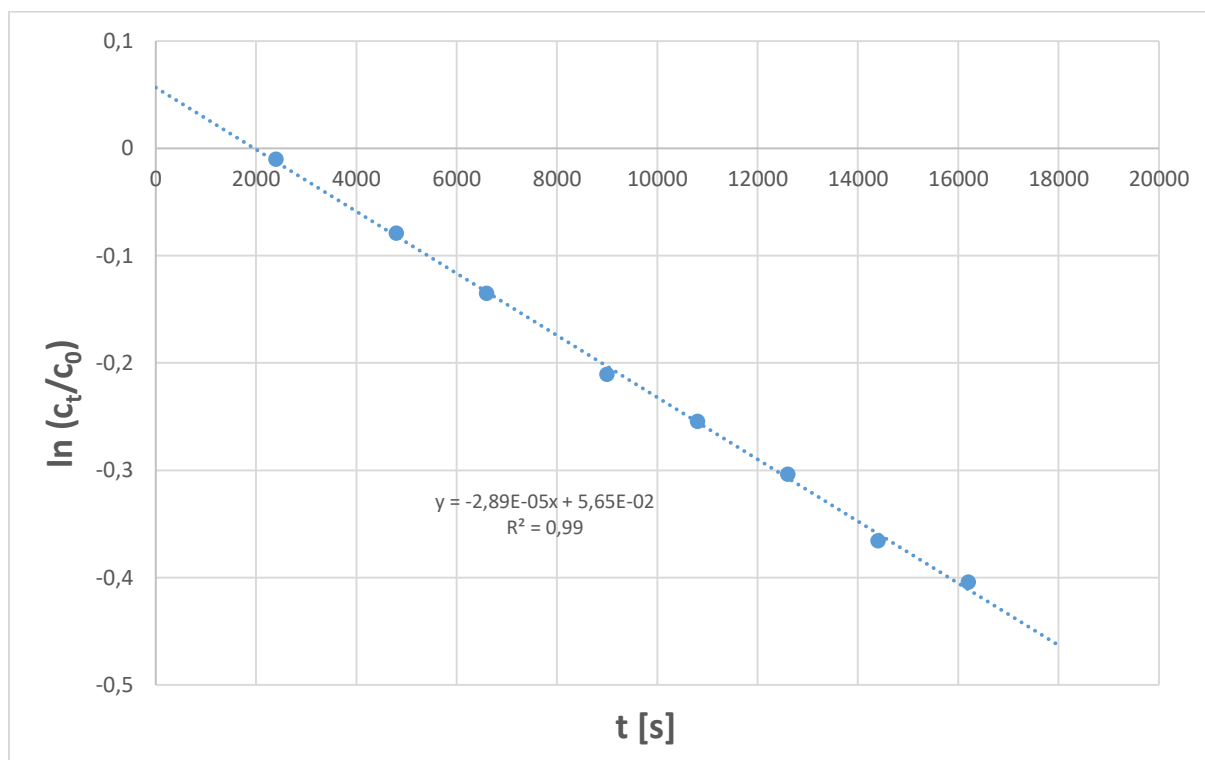


Abbildung 4.101: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von M13 mit K1 in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/50; Raumtemperatur).

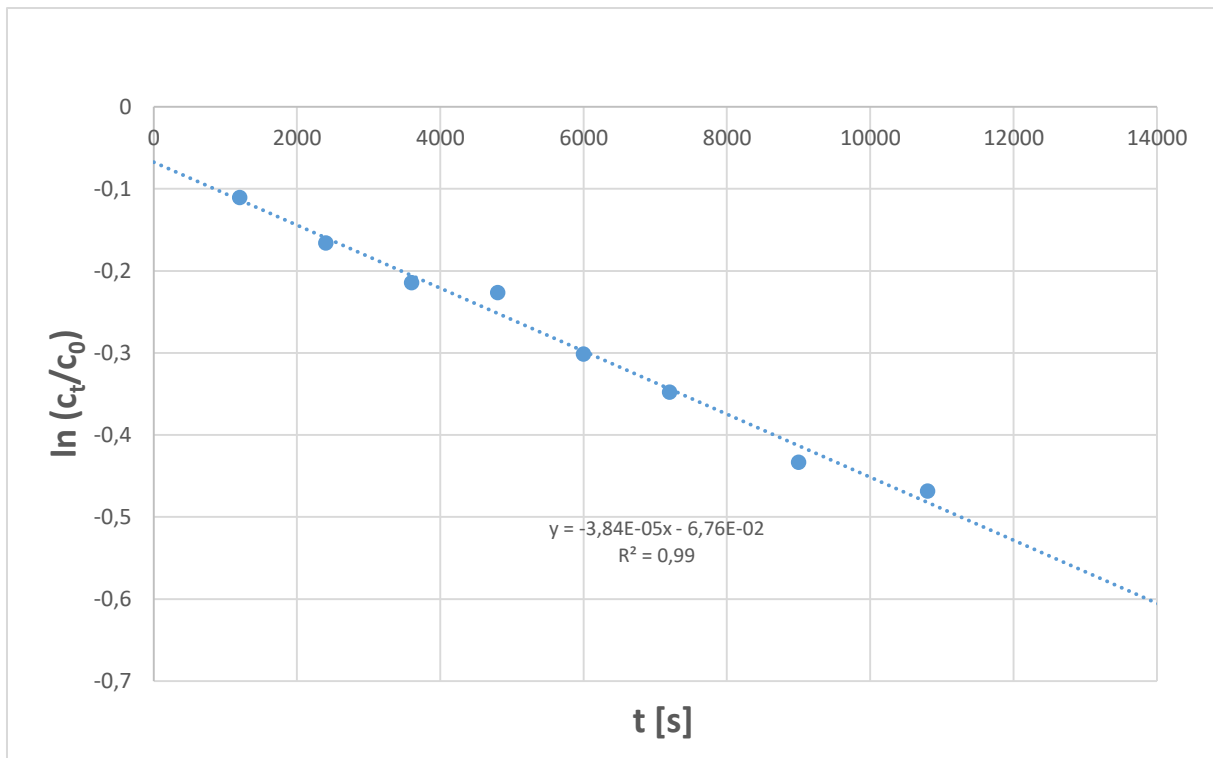


Abbildung 4.102: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M13** mit **K1** in Acetonitril. (Kat./Monomer; 1/25; 50 °C).

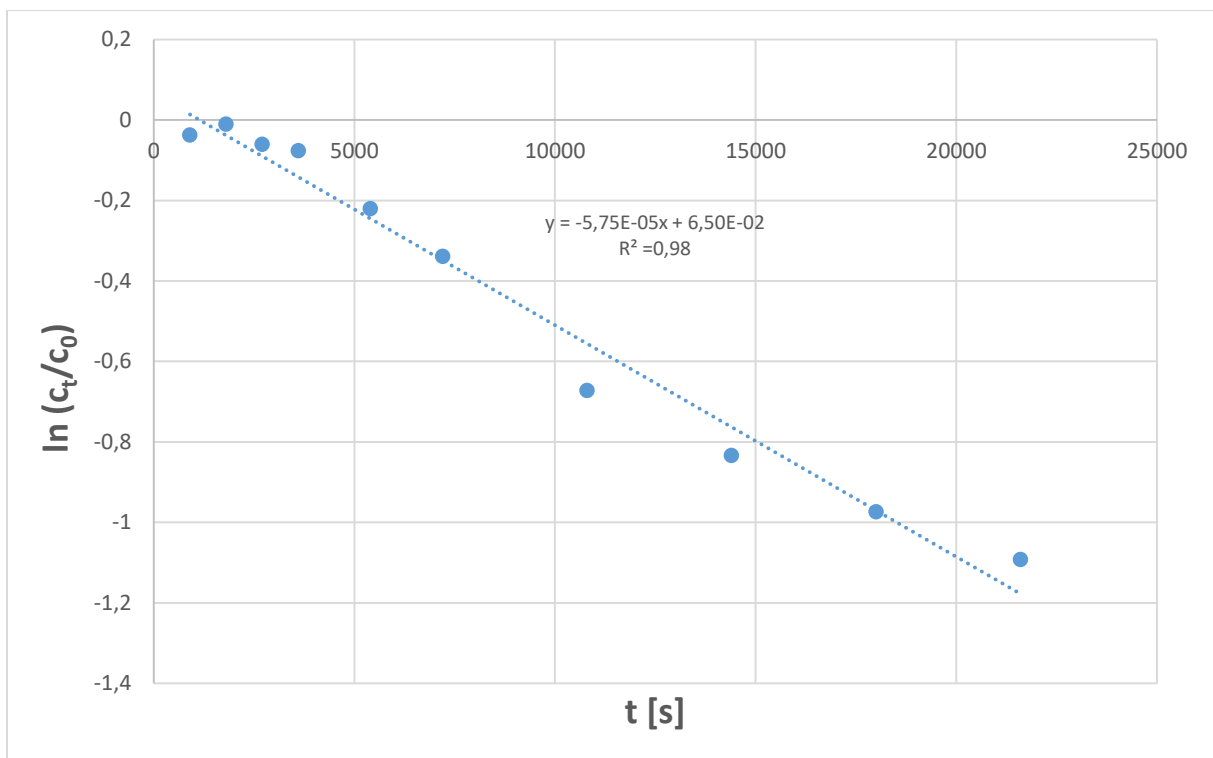


Abbildung 4.103: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M13** mit **K2** in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/25; 50 °C).

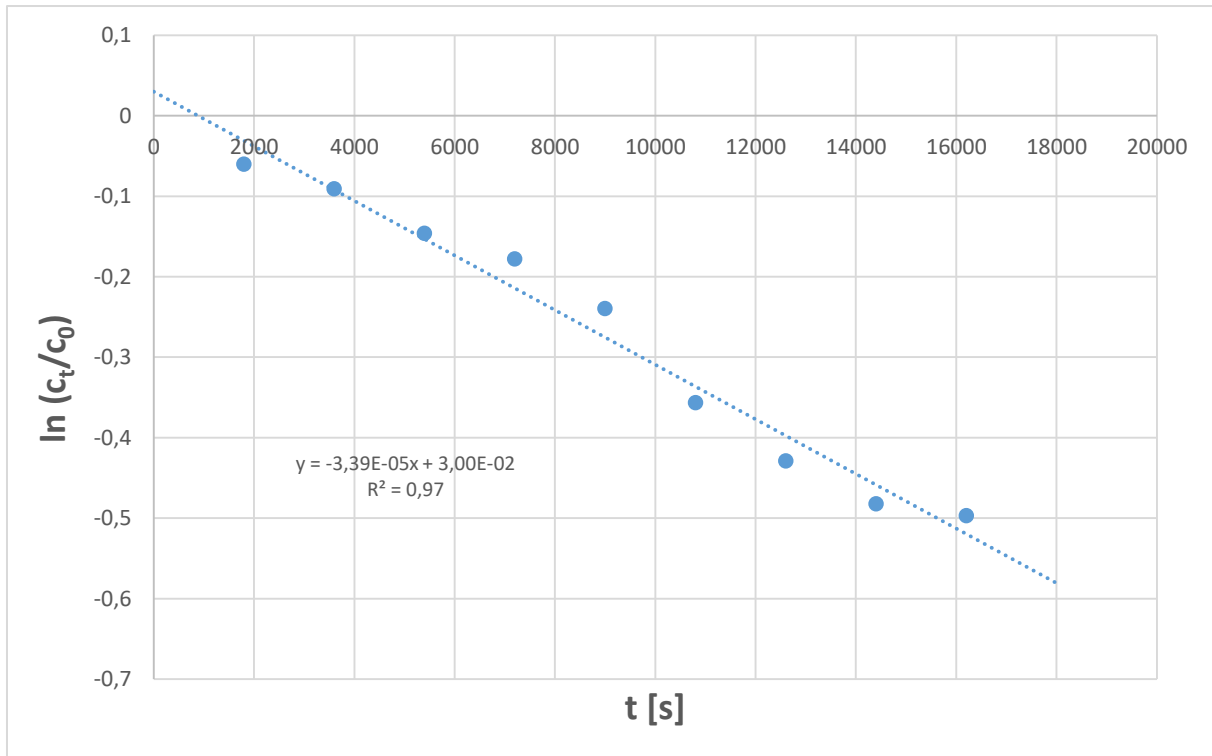


Abbildung 4.104: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M13** mit **K2** in Acetonitril. (Kat./Monomer; 1/25; 50 °C).

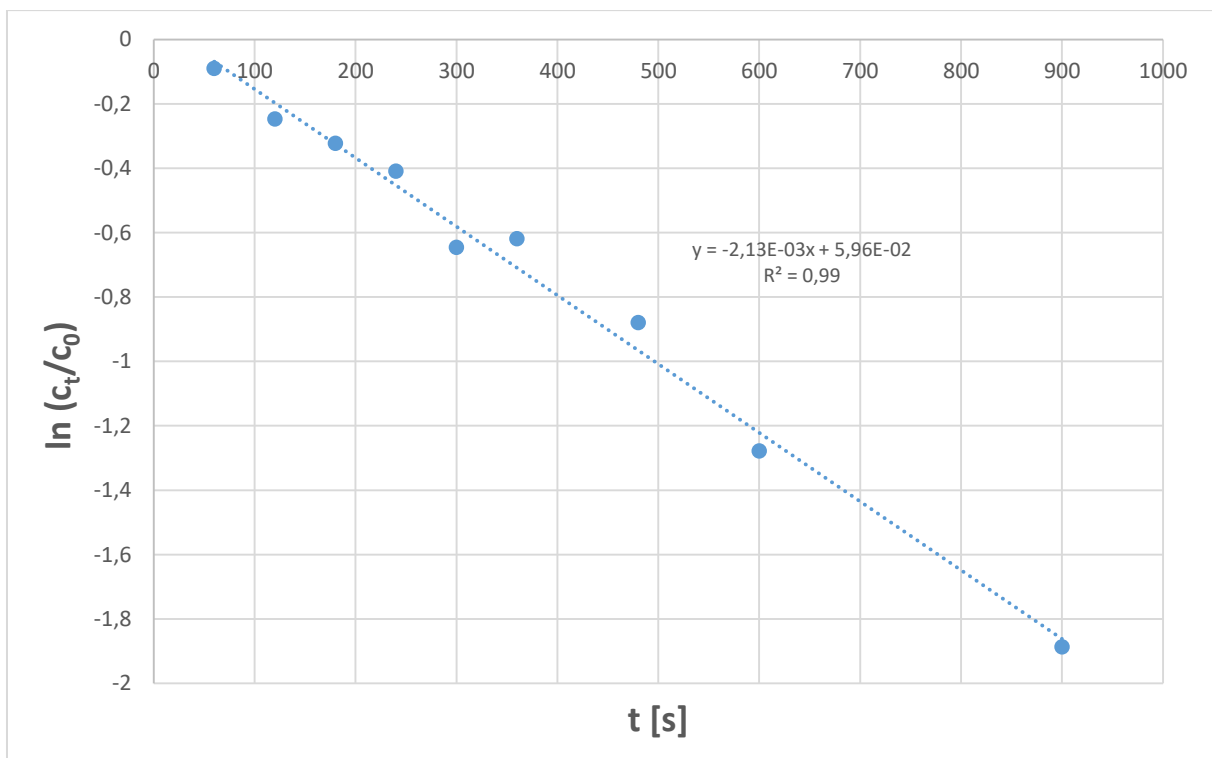


Abbildung 4.105: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M13** mit **K4** in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/50; Raumtemperatur).

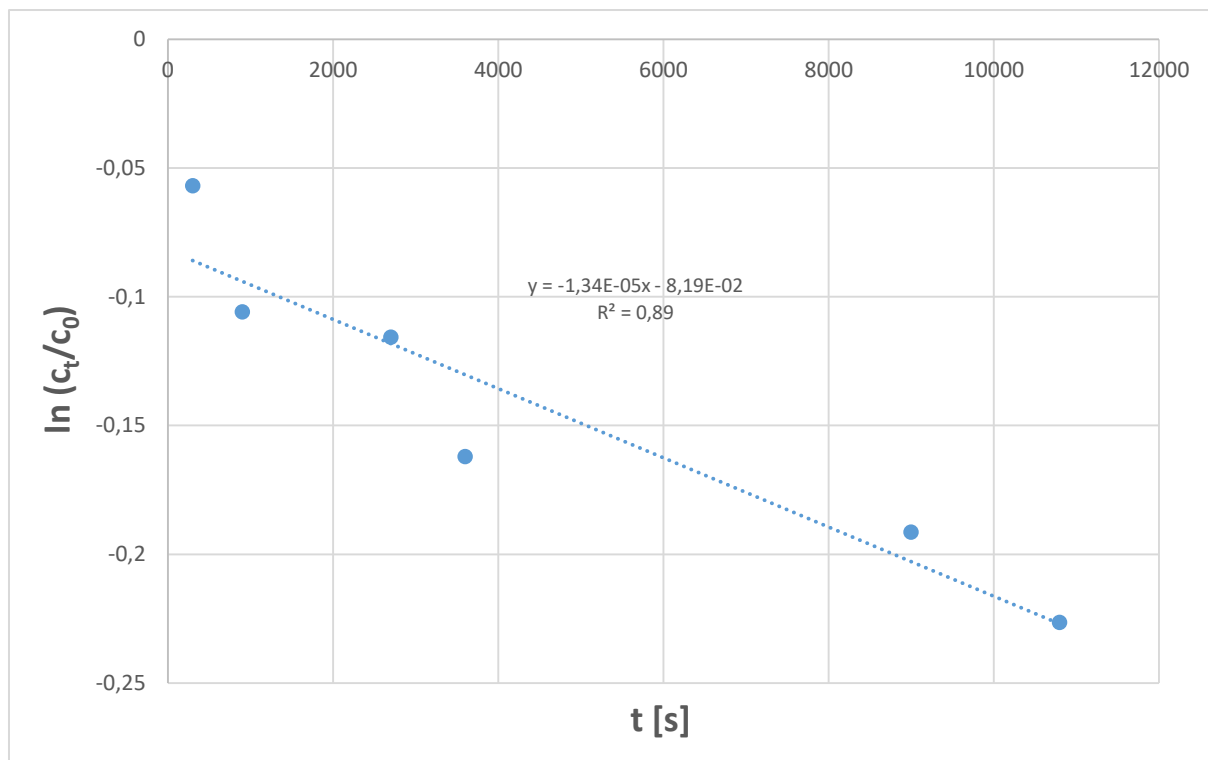


Abbildung 4.106: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M13** mit **K4** in Acetonitril. (Kat./Monomer; 1/25; Raumtemperatur).

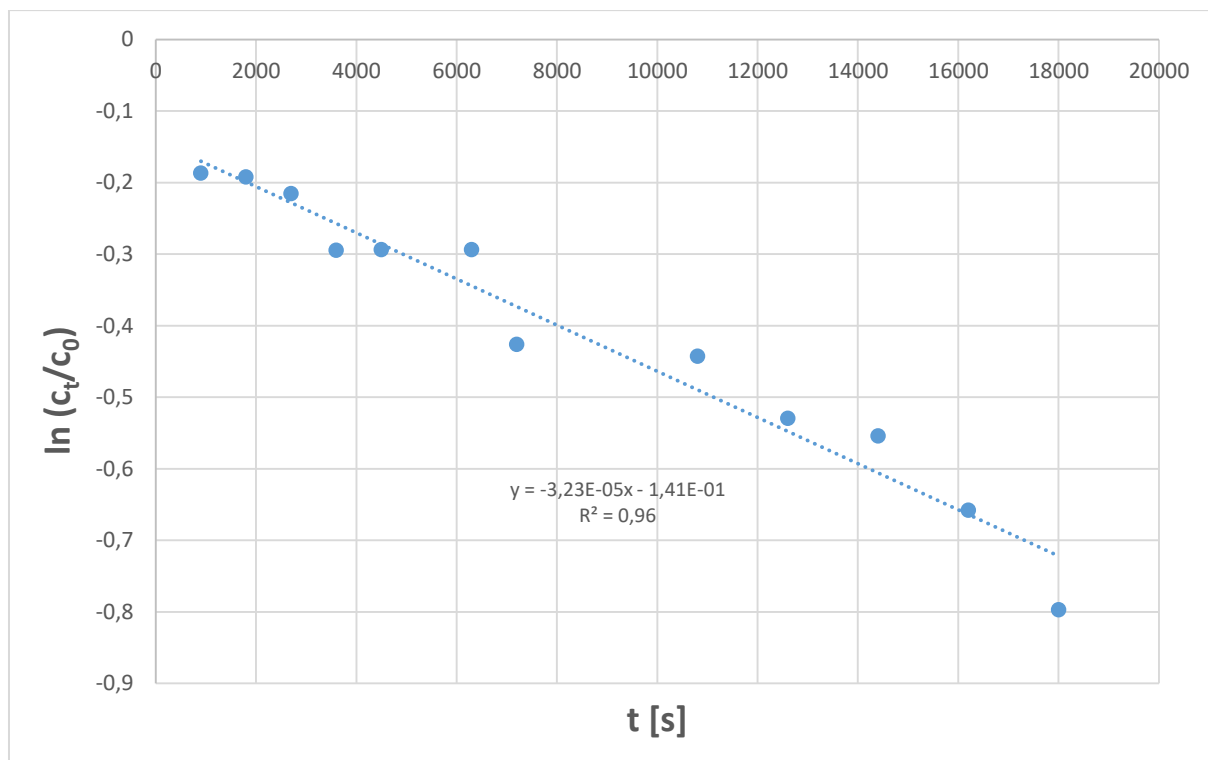


Abbildung 4.107: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M15** mit **K1** in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/25; 50 °C).

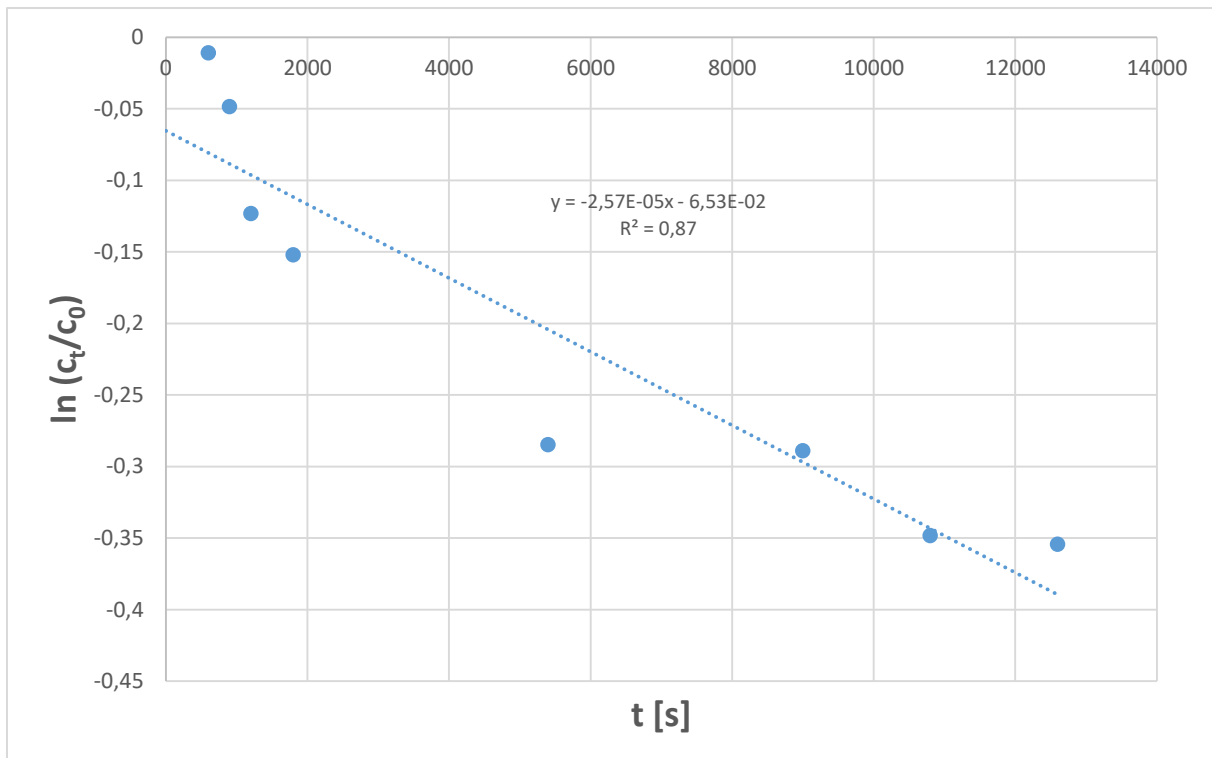


Abbildung 4.108: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M15** mit **K4** in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/25; Raumtemperatur).

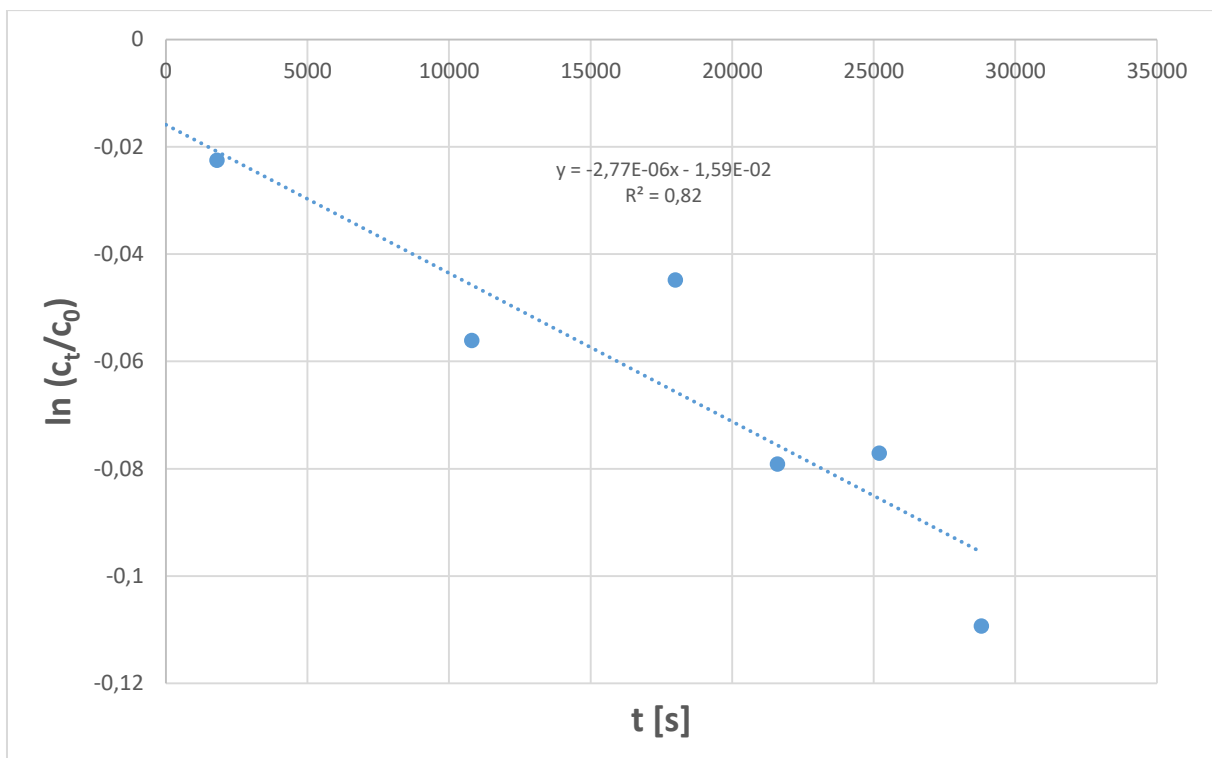


Abbildung 4.109: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von **M8** mit **K4** in Chloroform. (Kat./Monomer; 1/25; 50 °C).

4.5 Kristallstruktur Daten

Tabelle 7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K1**.

Summenformel	$C_{38} H_{42} Cl_2 F_3 Mo N_3 O_4 S$	
Molekulargewicht	860.65	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 21/n	
Zelldimensionen	$a = 15.5920(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.0637(9)$ Å	$\beta = 99.684(4)^\circ$
	$c = 17.8542(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3859.3(4)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.481 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.050 mm ⁻¹	
F(000)	1768	
Kristallgröße	0.09 x 0.06 x 0.025 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.48 bis 65.54 °	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 13	
Gesammelte Reflexe	31243	
Unabhängige Reflexe	6537 [R(int) = 0.0767]	
Vollständigkeit bis $\theta = 65.54^\circ$	98.2 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und Min. Transmission	0.9671 und 0.7829	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6537 / 32 / 514	
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.040	
Endgültige R-Werte [$ I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0893	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.0963	
Größtes Maximum und Minimum	0.612 und -0.864 e Å ⁻³	

Tabelle 8. Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K1**. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5060(1)	8186(1)	2216(1)	19(1)
O(1)	5207(2)	9440(2)	1759(1)	31(1)
N(1)	4149(2)	8477(2)	529(2)	20(1)
C(1)	4493(2)	7815(3)	1053(2)	21(1)
N(2)	4403(2)	6967(2)	716(2)	26(1)
C(2)	3991(3)	7007(3)	-87(2)	35(1)
N(3)	5639(2)	7152(2)	2481(2)	23(1)
C(3)	3690(3)	8030(3)	-177(2)	27(1)
C(4)	4151(2)	9478(3)	612(2)	21(1)
C(5)	4698(2)	9922(3)	1215(2)	20(1)
C(6)	4698(3)	10910(3)	1265(2)	26(1)
C(7)	4159(3)	11459(3)	729(2)	30(1)
C(8)	3623(3)	11013(3)	137(2)	32(1)
C(9)	3619(3)	10036(3)	77(2)	27(1)
C(10)	4705(2)	6061(3)	1043(2)	25(1)
C(11)	4139(3)	5517(3)	1392(3)	35(1)
C(12)	4438(3)	4646(3)	1705(3)	39(1)
C(13)	5275(3)	4323(3)	1679(2)	33(1)
C(14)	5804(3)	4870(3)	1294(2)	28(1)
C(15)	5523(3)	5732(3)	956(2)	25(1)
C(16)	3221(3)	5841(3)	1419(3)	61(2)
C(17)	5595(3)	3405(3)	2070(3)	43(1)
C(18)	6095(3)	6263(3)	500(2)	34(1)
C(19)	6376(2)	6578(2)	2651(2)	21(1)
C(20)	6348(3)	5775(3)	3114(2)	24(1)
C(21)	7079(3)	5208(3)	3261(2)	27(1)
C(22)	7817(3)	5417(3)	2964(2)	32(1)
C(23)	7847(3)	6226(3)	2532(2)	30(1)
C(24)	7139(3)	6832(3)	2372(2)	26(1)
C(25)	5546(3)	5562(3)	3453(2)	36(1)
C(26)	7178(3)	7750(3)	1953(2)	35(1)
C(27)	4042(4)	7837(5)	2635(3)	21(1)
C(28)	3260(4)	8465(5)	2747(3)	20(1)
C(29)	3397(4)	9499(4)	2566(3)	27(1)
C(30)	3160(9)	8350(8)	3591(5)	29(2)
C(27A)	3918(9)	8279(11)	2437(8)	27(3)
C(28A)	3239(10)	7925(12)	2789(8)	33(4)
C(29A)	3568(9)	6925(10)	3179(8)	46(4)
C(30A)	3100(20)	8571(17)	3454(12)	45(8)
C(31)	2444(3)	7957(3)	2218(2)	37(1)
C(32)	1861(3)	7327(3)	2458(2)	43(1)

C(33)	1163(3)	6967(3)	1951(3)	44(1)
C(34)	1035(3)	7228(3)	1194(3)	42(1)
C(35)	1592(3)	7876(3)	955(2)	36(1)
C(36)	2282(3)	8238(3)	1464(2)	34(1)
S(1)	6129(1)	8673(1)	3951(1)	28(1)
O(2)	5816(2)	8957(2)	3153(1)	27(1)
O(3)	5522(2)	8118(2)	4280(2)	43(1)
O(4)	7016(2)	8375(2)	4082(2)	47(1)
C(37)	6140(3)	9837(3)	4405(2)	33(1)
F(1)	5367(2)	10242(2)	4266(2)	52(1)
F(2)	6376(2)	9756(2)	5149(1)	53(1)
F(3)	6699(2)	10417(2)	4145(2)	53(1)
C(1X)	4350(3)	6441(3)	4987(3)	51(1)
Cl(1X)	3703(1)	7122(1)	5500(1)	50(1)
Cl(2X)	3751(1)	5510(1)	4488(1)	86(1)

Tabelle 9. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **K1**.

Mo(1)-N(3)	1.735(3)
Mo(1)-C(27A)	1.892(15)
Mo(1)-C(27)	1.929(7)
Mo(1)-O(1)	1.972(3)
Mo(1)-O(2)	2.167(2)
Mo(1)-C(1)	2.179(4)
O(1)-C(5)	1.331(4)
N(1)-C(1)	1.364(4)
N(1)-C(4)	1.415(4)
N(1)-C(3)	1.481(4)
C(1)-N(2)	1.332(4)
N(2)-C(10)	1.447(5)
N(2)-C(2)	1.471(5)
C(2)-C(3)	1.514(5)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
N(3)-C(19)	1.396(5)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(9)	1.396(5)
C(4)-C(5)	1.403(5)
C(5)-C(6)	1.391(5)
C(6)-C(7)	1.395(5)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.383(5)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.379(5)
C(8)-H(8)	0.9500

C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(15)	1.390(5)
C(10)-C(11)	1.392(6)
C(11)-C(12)	1.393(6)
C(11)-C(16)	1.511(6)
C(12)-C(13)	1.390(6)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.392(6)
C(13)-C(17)	1.511(5)
C(14)-C(15)	1.393(5)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(18)	1.503(6)
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.404(5)
C(19)-C(24)	1.410(5)
C(20)-C(21)	1.380(5)
C(20)-C(25)	1.508(6)
C(21)-C(22)	1.378(6)
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.380(5)
C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.387(5)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(26)	1.498(5)
C(25)-H(25A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9800
C(26)-H(26C)	0.9800
C(27)-C(28)	1.547(9)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.512(8)
C(28)-C(30)	1.549(8)
C(28)-C(31)	1.617(7)
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
C(27A)-C(28A)	1.41(2)
C(27A)-H(27A)	0.9500

C(28A)-C(31)	1.467(15)
C(28A)-C(30A)	1.541(10)
C(28A)-C(29A)	1.61(2)
C(29A)-H(29D)	0.9800
C(29A)-H(29E)	0.9800
C(29A)-H(29F)	0.9800
C(30A)-H(30D)	0.9800
C(30A)-H(30E)	0.9800
C(30A)-H(30F)	0.9800
C(31)-C(36)	1.386(6)
C(31)-C(32)	1.388(6)
C(32)-C(33)	1.390(6)
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.383(6)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.375(6)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.384(6)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500
S(1)-O(4)	1.426(3)
S(1)-O(3)	1.428(3)
S(1)-O(2)	1.482(2)
S(1)-C(37)	1.825(4)
C(37)-F(1)	1.319(5)
C(37)-F(2)	1.323(5)
C(37)-F(3)	1.331(5)
C(1X)-Cl(1X)	1.757(5)
C(1X)-Cl(2X)	1.761(5)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
N(3)-Mo(1)-C(27A)	117.7(5)
N(3)-Mo(1)-C(27)	96.0(2)
C(27A)-Mo(1)-C(27)	21.9(4)
N(3)-Mo(1)-O(1)	140.52(14)
C(27A)-Mo(1)-O(1)	101.7(5)
C(27)-Mo(1)-O(1)	123.3(2)
N(3)-Mo(1)-O(2)	91.07(11)
C(27A)-Mo(1)-O(2)	102.3(4)
C(27)-Mo(1)-O(2)	101.8(2)
O(1)-Mo(1)-O(2)	77.66(10)
N(3)-Mo(1)-C(1)	99.71(13)
C(27A)-Mo(1)-C(1)	88.3(4)
C(27)-Mo(1)-C(1)	94.6(2)
O(1)-Mo(1)-C(1)	82.90(12)
O(2)-Mo(1)-C(1)	159.37(12)
C(5)-O(1)-Mo(1)	131.4(2)
C(1)-N(1)-C(4)	127.8(3)
C(1)-N(1)-C(3)	111.8(3)

C(4)-N(1)-C(3)	120.3(3)
N(2)-C(1)-N(1)	107.6(3)
N(2)-C(1)-Mo(1)	129.7(3)
N(1)-C(1)-Mo(1)	122.7(3)
C(1)-N(2)-C(10)	127.2(3)
C(1)-N(2)-C(2)	113.7(3)
C(10)-N(2)-C(2)	119.1(3)
N(2)-C(2)-C(3)	102.5(3)
N(2)-C(2)-H(2A)	111.3
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3
N(2)-C(2)-H(2B)	111.3
C(3)-C(2)-H(2B)	111.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2
C(19)-N(3)-Mo(1)	156.2(3)
N(1)-C(3)-C(2)	102.5(3)
N(1)-C(3)-H(3A)	111.3
C(2)-C(3)-H(3A)	111.3
N(1)-C(3)-H(3B)	111.3
C(2)-C(3)-H(3B)	111.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(9)-C(4)-C(5)	119.3(3)
C(9)-C(4)-N(1)	119.8(3)
C(5)-C(4)-N(1)	120.9(3)
O(1)-C(5)-C(6)	117.9(3)
O(1)-C(5)-C(4)	122.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.5
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(4)
C(8)-C(7)-H(7)	120.4
C(6)-C(7)-H(7)	120.4
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(4)
C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(8)-C(9)-C(4)	120.9(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.6
C(4)-C(9)-H(9)	119.6
C(15)-C(10)-C(11)	122.0(4)
C(15)-C(10)-N(2)	119.3(4)
C(11)-C(10)-N(2)	118.5(4)
C(10)-C(11)-C(12)	117.9(4)
C(10)-C(11)-C(16)	121.6(4)
C(12)-C(11)-C(16)	120.5(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.8(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.1
C(11)-C(12)-H(12)	119.1
C(12)-C(13)-C(14)	118.2(4)
C(12)-C(13)-C(17)	120.3(4)
C(14)-C(13)-C(17)	121.5(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.8(4)

C(13)-C(14)-H(14)	119.1
C(15)-C(14)-H(14)	119.1
C(10)-C(15)-C(14)	117.9(4)
C(10)-C(15)-C(18)	122.4(4)
C(14)-C(15)-C(18)	119.7(4)
C(11)-C(16)-H(16A)	109.5
C(11)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(11)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(13)-C(17)-H(17A)	109.5
C(13)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(13)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
N(3)-C(19)-C(20)	119.1(4)
N(3)-C(19)-C(24)	119.3(3)
C(20)-C(19)-C(24)	121.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	118.0(4)
C(21)-C(20)-C(25)	121.5(4)
C(19)-C(20)-C(25)	120.4(3)
C(22)-C(21)-C(20)	121.4(4)
C(22)-C(21)-H(21)	119.3
C(20)-C(21)-H(21)	119.3
C(21)-C(22)-C(23)	120.0(4)
C(21)-C(22)-H(22)	120.0
C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(22)-C(23)-C(24)	121.4(4)
C(22)-C(23)-H(23)	119.3
C(24)-C(23)-H(23)	119.3
C(23)-C(24)-C(19)	117.4(4)
C(23)-C(24)-C(26)	122.3(4)
C(19)-C(24)-C(26)	120.2(4)
C(20)-C(25)-H(25A)	109.5
C(20)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(20)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(24)-C(26)-H(26C)	109.5

H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(28)-C(27)-Mo(1)	128.5(5)
C(28)-C(27)-H(27)	115.7
Mo(1)-C(27)-H(27)	115.7
C(29)-C(28)-C(27)	112.3(5)
C(29)-C(28)-C(30)	110.4(6)
C(27)-C(28)-C(30)	106.0(6)
C(29)-C(28)-C(31)	115.2(5)
C(27)-C(28)-C(31)	103.4(5)
C(30)-C(28)-C(31)	108.9(6)
C(28A)-C(27A)-Mo(1)	150.7(13)
C(28A)-C(27A)-H(27A)	104.6
Mo(1)-C(27A)-H(27A)	104.6
C(27A)-C(28A)-C(31)	106.8(12)
C(27A)-C(28A)-C(30A)	110.7(17)
C(31)-C(28A)-C(30A)	107.6(15)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	107.0(13)
C(31)-C(28A)-C(29A)	119.7(11)
C(30A)-C(28A)-C(29A)	105.0(14)
C(28A)-C(29A)-H(29D)	109.5
C(28A)-C(29A)-H(29E)	109.5
H(29D)-C(29A)-H(29E)	109.5
C(28A)-C(29A)-H(29F)	109.5
H(29D)-C(29A)-H(29F)	109.5
H(29E)-C(29A)-H(29F)	109.5
C(28A)-C(30A)-H(30D)	109.5
C(28A)-C(30A)-H(30E)	109.5
H(30D)-C(30A)-H(30E)	109.5
C(28A)-C(30A)-H(30F)	109.5
H(30D)-C(30A)-H(30F)	109.5
H(30E)-C(30A)-H(30F)	109.5
C(36)-C(31)-C(32)	117.4(4)
C(36)-C(31)-C(28A)	132.7(7)
C(32)-C(31)-C(28A)	106.7(7)
C(36)-C(31)-C(28)	116.0(4)
C(32)-C(31)-C(28)	126.4(4)
C(28A)-C(31)-C(28)	28.2(6)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(4)
C(31)-C(32)-H(32)	119.5
C(33)-C(32)-H(32)	119.5
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(5)
C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(32)-C(33)-H(33)	119.7
C(35)-C(34)-C(33)	119.0(4)
C(35)-C(34)-H(34)	120.5
C(33)-C(34)-H(34)	120.5
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(4)
C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(36)-C(35)-H(35)	119.9
C(35)-C(36)-C(31)	121.9(4)

C(35)-C(36)-H(36)	119.1
C(31)-C(36)-H(36)	119.1
O(4)-S(1)-O(3)	117.6(2)
O(4)-S(1)-O(2)	113.00(18)
O(3)-S(1)-O(2)	114.12(16)
O(4)-S(1)-C(37)	104.75(19)
O(3)-S(1)-C(37)	105.4(2)
O(2)-S(1)-C(37)	99.34(17)
S(1)-O(2)-Mo(1)	131.00(16)
F(1)-C(37)-F(2)	108.4(4)
F(1)-C(37)-F(3)	107.6(4)
F(2)-C(37)-F(3)	108.4(3)
F(1)-C(37)-S(1)	111.3(3)
F(2)-C(37)-S(1)	110.4(3)
F(3)-C(37)-S(1)	110.7(3)
Cl(1X)-C(1X)-Cl(2X)	111.5(3)
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	108.0

Tabelle 10. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K1**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \Pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo(1)	18(1)	14(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
O(1)	34(2)	21(2)	30(2)	0(1)	-16(1)	-2(1)
N(1)	17(2)	18(2)	24(2)	-3(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	17(2)	15(2)	30(2)	0(2)	3(2)	4(2)
N(2)	25(2)	18(2)	32(2)	-7(1)	-4(2)	3(1)
C(2)	37(3)	25(2)	37(2)	-11(2)	-13(2)	6(2)
N(3)	31(2)	17(2)	19(2)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(3)	28(2)	24(2)	26(2)	-9(2)	-6(2)	4(2)
C(4)	20(2)	18(2)	24(2)	1(2)	3(2)	3(2)
C(5)	19(2)	20(2)	19(2)	3(2)	1(2)	2(2)
C(6)	29(2)	17(2)	30(2)	0(2)	4(2)	-3(2)
C(7)	35(2)	17(2)	37(2)	6(2)	6(2)	0(2)
C(8)	30(2)	26(2)	37(2)	10(2)	0(2)	4(2)
C(9)	25(2)	28(2)	25(2)	5(2)	-4(2)	-3(2)
C(10)	23(2)	15(2)	33(2)	-8(2)	-6(2)	2(2)
C(11)	30(2)	19(2)	57(3)	-15(2)	4(2)	-4(2)
C(12)	47(3)	17(2)	53(3)	-6(2)	9(2)	-6(2)
C(13)	48(3)	16(2)	30(2)	-7(2)	-5(2)	3(2)
C(14)	27(2)	22(2)	31(2)	-9(2)	-5(2)	4(2)

C(15)	26(2)	19(2)	27(2)	-8(2)	-4(2)	3(2)
C(16)	33(3)	33(3)	121(5)	-4(3)	23(3)	-5(2)
C(17)	60(3)	20(3)	44(3)	-1(2)	-9(2)	2(2)
C(18)	32(3)	36(3)	32(2)	-4(2)	1(2)	8(2)
C(19)	28(2)	10(2)	20(2)	-2(1)	-5(2)	4(2)
C(20)	29(2)	19(2)	22(2)	-3(2)	0(2)	1(2)
C(21)	36(3)	13(2)	28(2)	-3(2)	-5(2)	3(2)
C(22)	30(2)	27(2)	34(2)	-10(2)	-4(2)	7(2)
C(23)	29(2)	28(2)	32(2)	-9(2)	4(2)	-1(2)
C(24)	32(2)	21(2)	25(2)	-7(2)	2(2)	-2(2)
C(25)	45(3)	29(3)	37(2)	4(2)	11(2)	4(2)
C(26)	39(3)	30(2)	34(2)	4(2)	5(2)	-3(2)
C(27)	25(4)	12(3)	23(3)	0(3)	-3(3)	7(3)
C(28)	19(3)	18(3)	24(3)	0(3)	6(3)	1(3)
C(29)	30(3)	14(3)	38(3)	-6(3)	10(3)	5(3)
C(30)	32(4)	28(4)	29(4)	-9(4)	11(4)	5(4)
C(27A)	25(6)	25(6)	27(6)	-8(5)	-7(5)	3(5)
C(28A)	30(6)	40(6)	29(6)	-10(6)	5(5)	0(6)
C(29A)	43(6)	52(7)	45(6)	11(5)	8(5)	3(5)
C(30A)	42(9)	47(10)	49(10)	-4(7)	16(7)	-2(7)
C(31)	21(2)	62(3)	30(2)	-7(2)	7(2)	14(2)
C(32)	44(3)	55(3)	33(2)	10(2)	13(2)	22(2)
C(33)	52(3)	32(3)	50(3)	4(2)	19(3)	-4(2)
C(34)	43(3)	40(3)	42(3)	-8(2)	1(2)	-4(2)
C(35)	32(2)	40(3)	32(2)	4(2)	-3(2)	4(2)
C(36)	22(2)	42(3)	37(2)	3(2)	1(2)	6(2)
S(1)	31(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	-7(1)	1(1)
O(2)	31(2)	22(2)	23(1)	-1(1)	-10(1)	-4(1)
O(3)	55(2)	40(2)	33(2)	9(1)	-1(2)	-21(2)
O(4)	37(2)	50(2)	45(2)	-4(2)	-13(2)	22(2)
C(37)	37(3)	31(3)	31(2)	-5(2)	3(2)	-4(2)
F(1)	56(2)	46(2)	56(2)	-6(1)	15(1)	21(1)
F(2)	78(2)	49(2)	28(1)	-13(1)	0(1)	-4(2)
F(3)	68(2)	37(2)	57(2)	-14(1)	17(2)	-28(1)
C(1X)	44(3)	45(3)	70(4)	-7(3)	23(3)	-10(2)
Cl(1X)	49(1)	55(1)	51(1)	-5(1)	22(1)	1(1)
Cl(2X)	56(1)	73(1)	140(2)	-53(1)	48(1)	-27(1)

Tabelle 11. Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K1**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3494	6561	-193	42
H(2B)	4413	6858	-427	42

H(3A)	3862	8324	-632	32
H(3B)	3051	8078	-212	32
H(6)	5070	11214	1670	31
H(7)	4161	12133	771	36
H(8)	3255	11382	-230	38
H(9)	3249	9738	-333	32
H(12)	4059	4263	1942	47
H(14)	6372	4649	1261	34
H(16A)	3191	6536	1384	92
H(16B)	3052	5635	1898	92
H(16C)	2823	5562	992	92
H(17A)	5820	3531	2607	65
H(17B)	6060	3139	1827	65
H(17C)	5113	2951	2030	65
H(18A)	5983	6039	-27	51
H(18B)	6707	6150	717	51
H(18C)	5970	6945	514	51
H(21)	7073	4662	3573	32
H(22)	8306	5004	3057	38
H(23)	8364	6370	2339	36
H(25A)	5597	4926	3681	55
H(25B)	5032	5587	3054	55
H(25C)	5489	6034	3845	55
H(26A)	7193	8282	2309	52
H(26B)	6663	7806	1557	52
H(26C)	7703	7761	1720	52
H(27)	4019	7194	2794	25
H(29A)	3893	9751	2922	40
H(29B)	2873	9863	2615	40
H(29C)	3514	9554	2046	40
H(30A)	3663	8637	3916	44
H(30B)	3129	7673	3712	44
H(30C)	2627	8669	3678	44
H(27A)	3689	8842	2186	32
H(29D)	3586	6446	2783	70
H(29E)	3165	6717	3513	70
H(29F)	4151	7004	3478	70
H(30D)	3615	8559	3849	67
H(30E)	2594	8342	3667	67
H(30F)	2987	9224	3270	67
H(32)	1941	7139	2977	52
H(33)	769	6537	2126	52
H(34)	570	6964	844	51
H(35)	1502	8076	439	43
H(36)	2656	8691	1291	41
H(1X1)	4847	6171	5342	61
H(1X2)	4587	6856	4623	61

Tabelle 12. Torsionswinkel [°] für K1.

N(3)-Mo(1)-O(1)-C(5)	134.5(3)
C(27A)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-48.9(5)
C(27)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-53.0(4)
O(2)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-149.1(3)
C(1)-Mo(1)-O(1)-C(5)	37.8(3)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-175.3(3)
C(3)-N(1)-C(1)-N(2)	8.3(4)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	5.1(5)
C(3)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-171.4(3)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	17.1(4)
C(27A)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-100.7(6)
C(27)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-79.8(4)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	157.2(4)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(2)	137.6(3)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-163.4(3)
C(27A)-Mo(1)-C(1)-N(1)	78.8(5)
C(27)-Mo(1)-C(1)-N(1)	99.7(4)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-23.3(3)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-42.9(5)
N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	177.4(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-3.0(6)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	1.0(5)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(2)	-179.4(3)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	-9.2(5)
C(10)-N(2)-C(2)-C(3)	174.1(3)
C(27A)-Mo(1)-N(3)-C(19)	-162.0(7)
C(27)-Mo(1)-N(3)-C(19)	-159.5(6)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(19)	14.2(7)
O(2)-Mo(1)-N(3)-C(19)	-57.5(6)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(19)	104.8(6)
C(1)-N(1)-C(3)-C(2)	-13.5(4)
C(4)-N(1)-C(3)-C(2)	169.8(3)
N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	12.6(4)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-167.0(4)
C(3)-N(1)-C(4)-C(9)	9.2(5)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	14.6(6)
C(3)-N(1)-C(4)-C(5)	-169.2(3)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(6)	146.8(3)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(4)	-31.3(5)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	178.1(4)
N(1)-C(4)-C(5)-O(1)	-3.5(6)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.1(6)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	178.3(4)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.4(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.1(6)

C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.3(6)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-178.7(4)
C(1)-N(2)-C(10)-C(15)	-92.0(5)
C(2)-N(2)-C(10)-C(15)	84.3(5)
C(1)-N(2)-C(10)-C(11)	92.3(5)
C(2)-N(2)-C(10)-C(11)	-91.4(5)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	4.4(6)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-180.0(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-174.2(4)
N(2)-C(10)-C(11)-C(16)	1.4(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.5(6)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	179.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-3.4(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(17)	175.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.6(6)
C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	-177.7(3)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-6.1(5)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	178.3(3)
C(11)-C(10)-C(15)-C(18)	172.6(4)
N(2)-C(10)-C(15)-C(18)	-2.9(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	3.0(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(18)	-175.8(3)
Mo(1)-N(3)-C(19)-C(20)	156.9(5)
Mo(1)-N(3)-C(19)-C(24)	-21.3(8)
N(3)-C(19)-C(20)-C(21)	178.7(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-3.2(5)
N(3)-C(19)-C(20)-C(25)	-2.9(5)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	175.3(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.1(5)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-178.5(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	2.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.4(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.7(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(26)	175.4(4)
N(3)-C(19)-C(24)-C(23)	-177.8(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	4.0(5)
N(3)-C(19)-C(24)-C(26)	5.0(5)
C(20)-C(19)-C(24)-C(26)	-173.2(3)
N(3)-Mo(1)-C(27)-C(28)	169.2(5)
C(27A)-Mo(1)-C(27)-C(28)	-16.9(11)
O(1)-Mo(1)-C(27)-C(28)	-6.0(6)
O(2)-Mo(1)-C(27)-C(28)	76.9(5)
C(1)-Mo(1)-C(27)-C(28)	-90.5(5)
Mo(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-6.7(7)
Mo(1)-C(27)-C(28)-C(30)	-127.3(7)
Mo(1)-C(27)-C(28)-C(31)	118.2(5)
N(3)-Mo(1)-C(27A)-C(28A)	8(2)
C(27)-Mo(1)-C(27A)-C(28A)	1.3(14)
O(1)-Mo(1)-C(27A)-C(28A)	-169(2)
O(2)-Mo(1)-C(27A)-C(28A)	-90(2)

C(1)-Mo(1)-C(27A)-C(28A)	108(2)
Mo(1)-C(27A)-C(28A)-C(31)	-133.1(18)
Mo(1)-C(27A)-C(28A)-C(30A)	110(2)
Mo(1)-C(27A)-C(28A)-C(29A)	-4(3)
C(27A)-C(28A)-C(31)-C(36)	1.1(17)
C(30A)-C(28A)-C(31)-C(36)	119.9(14)
C(29A)-C(28A)-C(31)-C(36)	-120.5(12)
C(27A)-C(28A)-C(31)-C(32)	159.7(10)
C(30A)-C(28A)-C(31)-C(32)	-81.5(15)
C(29A)-C(28A)-C(31)-C(32)	38.1(13)
C(27A)-C(28A)-C(31)-C(28)	-61.4(15)
C(30A)-C(28A)-C(31)-C(28)	57.5(17)
C(29A)-C(28A)-C(31)-C(28)	177(2)
C(29)-C(28)-C(31)-C(36)	35.9(7)
C(27)-C(28)-C(31)-C(36)	-87.0(5)
C(30)-C(28)-C(31)-C(36)	160.5(6)
C(29)-C(28)-C(31)-C(32)	-139.1(5)
C(27)-C(28)-C(31)-C(32)	98.0(6)
C(30)-C(28)-C(31)-C(32)	-14.4(8)
C(29)-C(28)-C(31)-C(28A)	169.5(17)
C(27)-C(28)-C(31)-C(28A)	46.6(14)
C(30)-C(28)-C(31)-C(28A)	-65.9(15)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	2.4(7)
C(28A)-C(31)-C(32)-C(33)	-160.0(7)
C(28)-C(31)-C(32)-C(33)	177.3(5)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.2(7)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-2.3(7)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1.8(7)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.8(7)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-2.9(6)
C(28A)-C(31)-C(36)-C(35)	153.9(9)
C(28)-C(31)-C(36)-C(35)	-178.4(4)
O(4)-S(1)-O(2)-Mo(1)	99.0(2)
O(3)-S(1)-O(2)-Mo(1)	-38.9(3)
C(37)-S(1)-O(2)-Mo(1)	-150.5(2)
N(3)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-40.6(2)
C(27A)-Mo(1)-O(2)-S(1)	78.1(5)
C(27)-Mo(1)-O(2)-S(1)	55.8(3)
O(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	177.6(2)
C(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-162.4(3)
O(4)-S(1)-C(37)-F(1)	174.1(3)
O(3)-S(1)-C(37)-F(1)	-61.2(3)
O(2)-S(1)-C(37)-F(1)	57.1(3)
O(4)-S(1)-C(37)-F(2)	-65.5(4)
O(3)-S(1)-C(37)-F(2)	59.2(3)
O(2)-S(1)-C(37)-F(2)	177.6(3)
O(4)-S(1)-C(37)-F(3)	54.5(3)
O(3)-S(1)-C(37)-F(3)	179.2(3)
O(2)-S(1)-C(37)-F(3)	-62.4(3)

Tabelle 13. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K2**.

Summenformel	$C_{45} H_{56} Cl_2 F_3 Mo N_3 O_4 S$
Molekulargewicht	958.83
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimensionen	$a = 10.6807(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 83.812(5)^\circ$ $b = 11.4146(8) \text{ \AA}$ $\beta = 82.361(5)^\circ$ $c = 19.7561(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 70.026(4)^\circ$
Volumen	$2238.6(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.422 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.517 mm^{-1}
F(000)	996
Kristallgröße	0.28 x 0.15 x 0.04 mm
Gemessener θ -Bereich	1.90 bis 28.42°
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-26 \leq l \leq 26$
Gesammelte Reflexe	44084
Unabhängige Reflexe	11140 [R(int) = 0.0699]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.42^\circ$	98.9 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und Min. Transmission	0.9747 und 0.8529
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	11140 / 0 / 555
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.050
Endgültige R-Werte [$ I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0654
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0890, wR2 = 0.0712
Größtes Maximum und Minimum	0.479 und $-0.585 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabelle 14. Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K2**. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	8619(1)	7901(1)	3086(1)	9(1)
O(1)	9019(2)	8302(2)	3943(1)	16(1)
N(1)	11662(2)	7167(2)	3280(1)	10(1)
C(1)	10783(2)	6967(2)	2908(1)	9(1)
N(2)	11487(2)	6334(2)	2366(1)	9(1)
C(2)	13071(2)	6584(2)	2989(1)	14(1)
N(3)	8030(2)	6797(2)	2821(1)	10(1)
C(3)	12905(2)	6269(2)	2294(1)	13(1)
C(4)	11413(2)	7628(2)	3943(1)	11(1)
C(5)	10108(2)	8122(2)	4267(1)	11(1)
C(6)	9927(2)	8466(2)	4933(1)	15(1)
C(7)	11003(3)	8375(2)	5273(1)	16(1)
C(8)	12288(3)	7944(2)	4947(1)	17(1)
C(9)	12488(2)	7571(2)	4289(1)	14(1)
C(10)	11103(2)	5608(2)	1931(1)	10(1)
C(11)	11001(2)	4445(2)	2202(1)	12(1)
C(12)	10813(2)	3675(2)	1753(1)	17(1)
C(13)	10759(2)	4031(2)	1062(1)	18(1)
C(14)	10849(2)	5173(2)	809(1)	16(1)
C(15)	11017(2)	5994(2)	1238(1)	13(1)
C(16)	11180(2)	3993(2)	2946(1)	17(1)
C(17)	10436(3)	3087(2)	3223(1)	22(1)
C(18)	12665(3)	3388(3)	3050(2)	31(1)
C(19)	11141(2)	7230(2)	931(1)	17(1)
C(20)	9960(3)	7955(2)	519(1)	27(1)
C(21)	12468(3)	7036(3)	473(1)	30(1)
C(22)	7407(2)	5886(2)	2927(1)	11(1)
C(23)	7086(2)	5465(2)	2347(1)	13(1)
C(24)	6499(2)	4537(2)	2459(1)	17(1)
C(25)	6210(2)	4063(2)	3115(1)	19(1)
C(26)	6458(2)	4531(2)	3675(1)	18(1)
C(27)	7054(2)	5456(2)	3604(1)	14(1)
C(28)	7331(2)	6057(2)	1641(1)	17(1)
C(29)	6317(2)	7373(2)	1548(1)	21(1)
C(30)	7305(3)	5292(3)	1056(1)	25(1)
C(31)	7273(2)	6002(2)	4227(1)	15(1)
C(32)	6198(3)	6055(3)	4827(1)	25(1)
C(33)	8649(3)	5328(3)	4474(1)	28(1)
C(34)	8668(2)	9009(2)	2289(1)	12(1)
C(35)	8818(2)	10313(2)	2236(1)	15(1)
C(36)	8562(3)	10852(2)	2937(1)	27(1)
C(37)	7738(2)	11185(2)	1796(1)	27(1)

C(38)	10240(2)	10185(2)	1903(1)	14(1)
C(39)	10506(3)	10484(2)	1211(1)	18(1)
C(40)	11804(3)	10313(2)	916(1)	23(1)
C(41)	12859(3)	9849(2)	1306(2)	26(1)
C(42)	12621(3)	9581(2)	1996(2)	25(1)
C(43)	11322(3)	9750(2)	2294(1)	19(1)
S(1)	5331(1)	9405(1)	3270(1)	13(1)
O(2)	6649(2)	9038(1)	3536(1)	13(1)
O(3)	4883(2)	8374(2)	3219(1)	19(1)
O(4)	5156(2)	10329(2)	2707(1)	20(1)
C(44)	4271(2)	10214(2)	3995(1)	17(1)
F(1)	4390(1)	9455(1)	4560(1)	23(1)
F(2)	4586(1)	11200(1)	4108(1)	24(1)
F(3)	2990(1)	10612(1)	3866(1)	26(1)
C(1X)	4398(3)	2101(3)	1140(1)	28(1)
Cl(1X)	5266(2)	1227(2)	432(2)	53(1)
Cl(1Y)	4731(12)	1616(13)	330(9)	54(3)
Cl(2X)	4682(1)	3536(1)	1100(1)	41(1)

Tabelle 15. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **K2**.

Mo(1)-N(3)	1.7402(18)
Mo(1)-C(34)	1.918(2)
Mo(1)-O(1)	1.9357(16)
Mo(1)-O(2)	2.1875(15)
Mo(1)-C(1)	2.188(2)
O(1)-C(5)	1.346(3)
N(1)-C(1)	1.357(3)
N(1)-C(4)	1.423(3)
N(1)-C(2)	1.486(3)
C(1)-N(2)	1.347(3)
N(2)-C(10)	1.439(3)
N(2)-C(3)	1.480(3)
C(2)-C(3)	1.504(3)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
N(3)-C(22)	1.399(3)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(9)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.405(3)
C(5)-C(6)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.377(3)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.382(3)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.379(3)
C(8)-H(8)	0.9500

C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(15)	1.399(3)
C(10)-C(11)	1.410(3)
C(11)-C(12)	1.392(3)
C(11)-C(16)	1.518(3)
C(12)-C(13)	1.384(3)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.375(3)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.397(3)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(19)	1.516(3)
C(16)-C(17)	1.525(3)
C(16)-C(18)	1.531(3)
C(16)-H(16)	1.0000
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.534(3)
C(19)-C(21)	1.538(3)
C(19)-H(19)	1.0000
C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(23)	1.412(3)
C(22)-C(27)	1.422(3)
C(23)-C(24)	1.390(3)
C(23)-C(28)	1.515(3)
C(24)-C(25)	1.387(3)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.372(3)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.394(3)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(31)	1.516(3)
C(28)-C(29)	1.531(3)
C(28)-C(30)	1.530(3)
C(28)-H(28)	1.0000
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-C(33)	1.525(3)

C(31)-C(32)	1.528(3)
C(31)-H(31)	1.0000
C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-C(35)	1.541(3)
C(34)-H(34)	0.93(2)
C(35)-C(36)	1.531(3)
C(35)-C(38)	1.538(3)
C(35)-C(37)	1.540(3)
C(36)-H(36A)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800
C(37)-H(37A)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800
C(37)-H(37C)	0.9800
C(38)-C(39)	1.388(3)
C(38)-C(43)	1.394(3)
C(39)-C(40)	1.387(3)
C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.371(4)
C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.375(4)
C(41)-H(41)	0.9500
C(42)-C(43)	1.391(3)
C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-H(43)	0.9500
S(1)-O(3)	1.4303(17)
S(1)-O(4)	1.4328(17)
S(1)-O(2)	1.4759(16)
S(1)-C(44)	1.825(2)
C(44)-F(2)	1.328(3)
C(44)-F(1)	1.329(3)
C(44)-F(3)	1.337(3)
C(1X)-Cl(1Y)	1.703(16)
C(1X)-Cl(2X)	1.756(3)
C(1X)-Cl(1X)	1.771(3)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
N(3)-Mo(1)-C(34)	104.29(10)
N(3)-Mo(1)-O(1)	136.46(8)
C(34)-Mo(1)-O(1)	118.92(9)
N(3)-Mo(1)-O(2)	94.10(7)
C(34)-Mo(1)-O(2)	95.56(8)
O(1)-Mo(1)-O(2)	77.52(6)
N(3)-Mo(1)-C(1)	100.82(8)
C(34)-Mo(1)-C(1)	90.59(9)

O(1)-Mo(1)-C(1)	84.64(8)
O(2)-Mo(1)-C(1)	161.94(7)
C(5)-O(1)-Mo(1)	137.81(14)
C(1)-N(1)-C(4)	128.23(19)
C(1)-N(1)-C(2)	111.86(18)
C(4)-N(1)-C(2)	118.72(18)
N(2)-C(1)-N(1)	107.97(19)
N(2)-C(1)-Mo(1)	128.36(17)
N(1)-C(1)-Mo(1)	122.46(16)
C(1)-N(2)-C(10)	129.48(19)
C(1)-N(2)-C(3)	111.84(18)
C(10)-N(2)-C(3)	118.09(17)
N(1)-C(2)-C(3)	102.33(18)
N(1)-C(2)-H(2A)	111.3
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3
N(1)-C(2)-H(2B)	111.3
C(3)-C(2)-H(2B)	111.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2
C(22)-N(3)-Mo(1)	153.97(17)
N(2)-C(3)-C(2)	102.57(17)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.3
C(2)-C(3)-H(3A)	111.3
N(2)-C(3)-H(3B)	111.3
C(2)-C(3)-H(3B)	111.3
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(9)-C(4)-C(5)	118.7(2)
C(9)-C(4)-N(1)	119.4(2)
C(5)-C(4)-N(1)	121.8(2)
O(1)-C(5)-C(6)	118.6(2)
O(1)-C(5)-C(4)	122.0(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.0(2)
C(7)-C(6)-H(6)	119.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(6)-C(7)-C(8)	119.9(2)
C(6)-C(7)-H(7)	120.0
C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(9)-C(8)-C(7)	119.8(2)
C(9)-C(8)-H(8)	120.1
C(7)-C(8)-H(8)	120.1
C(8)-C(9)-C(4)	121.0(2)
C(8)-C(9)-H(9)	119.5
C(4)-C(9)-H(9)	119.5
C(15)-C(10)-C(11)	122.1(2)
C(15)-C(10)-N(2)	119.2(2)
C(11)-C(10)-N(2)	118.2(2)
C(12)-C(11)-C(10)	117.7(2)
C(12)-C(11)-C(16)	120.2(2)
C(10)-C(11)-C(16)	122.0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(2)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6

C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)
C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(13)-C(14)-C(15)	121.2(2)
C(13)-C(14)-H(14)	119.4
C(15)-C(14)-H(14)	119.4
C(14)-C(15)-C(10)	117.7(2)
C(14)-C(15)-C(19)	119.1(2)
C(10)-C(15)-C(19)	123.2(2)
C(11)-C(16)-C(17)	113.6(2)
C(11)-C(16)-C(18)	110.9(2)
C(17)-C(16)-C(18)	109.4(2)
C(11)-C(16)-H(16)	107.6
C(17)-C(16)-H(16)	107.6
C(18)-C(16)-H(16)	107.6
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(16)-C(18)-H(18A)	109.5
C(16)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(16)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(15)-C(19)-C(20)	111.0(2)
C(15)-C(19)-C(21)	111.2(2)
C(20)-C(19)-C(21)	109.8(2)
C(15)-C(19)-H(19)	108.2
C(20)-C(19)-H(19)	108.2
C(21)-C(19)-H(19)	108.2
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
N(3)-C(22)-C(23)	118.0(2)
N(3)-C(22)-C(27)	120.0(2)
C(23)-C(22)-C(27)	121.9(2)
C(24)-C(23)-C(22)	117.4(2)
C(24)-C(23)-C(28)	122.4(2)

C(22)-C(23)-C(28)	120.2(2)
C(25)-C(24)-C(23)	121.3(2)
C(25)-C(24)-H(24)	119.4
C(23)-C(24)-H(24)	119.4
C(26)-C(25)-C(24)	120.6(2)
C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(25)-C(26)-C(27)	121.4(2)
C(25)-C(26)-H(26)	119.3
C(27)-C(26)-H(26)	119.3
C(26)-C(27)-C(22)	117.2(2)
C(26)-C(27)-C(31)	120.9(2)
C(22)-C(27)-C(31)	121.9(2)
C(23)-C(28)-C(29)	110.92(19)
C(23)-C(28)-C(30)	114.0(2)
C(29)-C(28)-C(30)	109.0(2)
C(23)-C(28)-H(28)	107.6
C(29)-C(28)-H(28)	107.6
C(30)-C(28)-H(28)	107.6
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(28)-C(30)-H(30A)	109.5
C(28)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(28)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(27)-C(31)-C(33)	113.0(2)
C(27)-C(31)-C(32)	113.6(2)
C(33)-C(31)-C(32)	109.1(2)
C(27)-C(31)-H(31)	106.9
C(33)-C(31)-H(31)	106.9
C(32)-C(31)-H(31)	106.9
C(31)-C(32)-H(32A)	109.5
C(31)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(31)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(31)-C(33)-H(33A)	109.5
C(31)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(31)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(35)-C(34)-Mo(1)	128.78(19)
C(35)-C(34)-H(34)	111.6(14)

Mo(1)-C(34)-H(34)	119.1(14)
C(36)-C(35)-C(38)	111.1(2)
C(36)-C(35)-C(34)	111.6(2)
C(38)-C(35)-C(34)	107.71(18)
C(36)-C(35)-C(37)	107.3(2)
C(38)-C(35)-C(37)	111.9(2)
C(34)-C(35)-C(37)	107.2(2)
C(35)-C(36)-H(36A)	109.5
C(35)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(35)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(35)-C(37)-H(37A)	109.5
C(35)-C(37)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(35)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
C(39)-C(38)-C(43)	117.4(2)
C(39)-C(38)-C(35)	122.3(2)
C(43)-C(38)-C(35)	120.3(2)
C(40)-C(39)-C(38)	121.3(2)
C(40)-C(39)-H(39)	119.3
C(38)-C(39)-H(39)	119.3
C(41)-C(40)-C(39)	120.3(3)
C(41)-C(40)-H(40)	119.8
C(39)-C(40)-H(40)	119.8
C(40)-C(41)-C(42)	119.6(2)
C(40)-C(41)-H(41)	120.2
C(42)-C(41)-H(41)	120.2
C(41)-C(42)-C(43)	120.2(2)
C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(43)-C(42)-H(42)	119.9
C(42)-C(43)-C(38)	121.0(2)
C(42)-C(43)-H(43)	119.5
C(38)-C(43)-H(43)	119.5
O(3)-S(1)-O(4)	117.12(11)
O(3)-S(1)-O(2)	113.58(10)
O(4)-S(1)-O(2)	114.21(10)
O(3)-S(1)-C(44)	104.44(11)
O(4)-S(1)-C(44)	105.36(11)
O(2)-S(1)-C(44)	99.52(10)
S(1)-O(2)-Mo(1)	129.66(9)
F(2)-C(44)-F(1)	108.7(2)
F(2)-C(44)-F(3)	108.15(19)
F(1)-C(44)-F(3)	108.26(19)
F(2)-C(44)-S(1)	111.15(16)
F(1)-C(44)-S(1)	110.87(16)
F(3)-C(44)-S(1)	109.58(17)
Cl(1Y)-C(1X)-Cl(2X)	107.0(6)

Cl(1Y)-C(1X)-Cl(1X)	20.9(4)
Cl(2X)-C(1X)-Cl(1X)	111.33(17)
Cl(1Y)-C(1X)-H(1X1)	92.8
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.4
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.4
Cl(1Y)-C(1X)-H(1X2)	128.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.4
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.4
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	108.0

Tabelle 16. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K2**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \Pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo(1)	8(1)	9(1)	10(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
O(1)	11(1)	23(1)	13(1)	-8(1)	-3(1)	-2(1)
N(1)	8(1)	11(1)	11(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C(1)	12(1)	9(1)	7(1)	2(1)	1(1)	-5(1)
N(2)	9(1)	11(1)	8(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(2)	7(1)	18(1)	18(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
N(3)	9(1)	12(1)	11(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(3)	10(1)	16(1)	17(1)	-6(1)	1(1)	-6(1)
C(4)	14(1)	10(1)	9(1)	1(1)	-3(1)	-6(1)
C(5)	13(1)	10(1)	10(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
C(6)	15(1)	17(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	-6(1)
C(7)	26(2)	16(1)	10(1)	-1(1)	-4(1)	-10(1)
C(8)	21(1)	21(1)	14(1)	0(1)	-8(1)	-12(1)
C(9)	12(1)	19(1)	14(1)	-4(1)	-1(1)	-6(1)
C(10)	7(1)	11(1)	13(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	8(1)	13(1)	15(1)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(12)	14(1)	12(1)	26(2)	-4(1)	-1(1)	-7(1)
C(13)	16(1)	19(1)	20(2)	-10(1)	-3(1)	-6(1)
C(14)	16(1)	20(1)	11(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C(15)	13(1)	13(1)	14(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
C(16)	22(1)	10(1)	17(2)	1(1)	-2(1)	-4(1)
C(17)	24(2)	14(1)	23(2)	2(1)	3(1)	-5(1)
C(18)	32(2)	28(2)	36(2)	14(1)	-18(1)	-16(1)
C(19)	27(2)	17(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-12(1)
C(20)	48(2)	20(1)	15(2)	1(1)	-9(1)	-12(1)
C(21)	41(2)	33(2)	21(2)	-5(1)	9(1)	-24(2)
C(22)	6(1)	9(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(23)	6(1)	13(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
C(24)	11(1)	12(1)	29(2)	-9(1)	-5(1)	-2(1)
C(25)	16(1)	10(1)	33(2)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
C(26)	13(1)	14(1)	24(2)	3(1)	-1(1)	-4(1)

C(27)	11(1)	8(1)	20(2)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(28)	12(1)	22(1)	18(2)	-5(1)	-3(1)	-6(1)
C(29)	22(2)	22(1)	17(2)	0(1)	-5(1)	-4(1)
C(30)	27(2)	30(2)	21(2)	-12(1)	-3(1)	-9(1)
C(31)	17(1)	16(1)	13(1)	3(1)	-2(1)	-7(1)
C(32)	21(2)	33(2)	22(2)	-5(1)	1(1)	-8(1)
C(33)	18(2)	38(2)	27(2)	-12(1)	-2(1)	-5(1)
C(34)	8(1)	15(1)	12(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(35)	17(1)	11(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-6(1)
C(36)	31(2)	20(1)	33(2)	-9(1)	9(1)	-16(1)
C(37)	13(1)	20(1)	45(2)	10(1)	-2(1)	-4(1)
C(38)	14(1)	8(1)	21(2)	2(1)	-3(1)	-7(1)
C(39)	19(1)	16(1)	20(2)	2(1)	-6(1)	-6(1)
C(40)	24(2)	20(1)	23(2)	3(1)	5(1)	-8(1)
C(41)	17(2)	20(1)	41(2)	1(1)	5(1)	-10(1)
C(42)	21(2)	18(1)	38(2)	4(1)	-17(1)	-8(1)
C(43)	26(2)	15(1)	18(2)	4(1)	-6(1)	-10(1)
S(1)	9(1)	15(1)	13(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
O(2)	8(1)	16(1)	15(1)	-5(1)	-2(1)	-2(1)
O(3)	15(1)	21(1)	25(1)	-7(1)	-1(1)	-9(1)
O(4)	17(1)	26(1)	14(1)	4(1)	-2(1)	-5(1)
C(44)	13(1)	16(1)	20(2)	0(1)	-2(1)	-5(1)
F(1)	25(1)	28(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-9(1)
F(2)	26(1)	15(1)	28(1)	-8(1)	-1(1)	-4(1)
F(3)	10(1)	33(1)	29(1)	-5(1)	1(1)	1(1)
C(1X)	27(2)	34(2)	28(2)	-15(1)	5(1)	-15(1)
Cl(1X)	64(1)	53(1)	56(1)	-38(1)	38(1)	-44(1)
Cl(1Y)	72(9)	62(8)	37(5)	-30(6)	27(6)	-37(6)
Cl(2X)	40(1)	28(1)	59(1)	-17(1)	-2(1)	-14(1)

Tabelle 17. Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K2**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	13536	5825	3269	16
H(2B)	13574	7177	2953	16
H(3A)	13075	6884	1932	16
H(3B)	13514	5422	2187	16
H(6)	9046	8769	5158	18
H(7)	10864	8608	5732	20
H(8)	13031	7904	5176	20
H(9)	13373	7271	4068	17
H(12)	10719	2895	1922	20
H(13)	10659	3482	760	21

H(14)	10797	5408	335	19
H(16)	10812	4741	3224	20
H(17A)	9500	3446	3124	32
H(17B)	10471	2937	3719	32
H(17C)	10859	2295	3005	32
H(18A)	13043	2624	2803	46
H(18B)	12760	3182	3539	46
H(18C)	13143	3972	2873	46
H(19)	11128	7741	1314	21
H(20A)	10026	7526	106	41
H(20B)	9984	8801	389	41
H(20C)	9117	8002	799	41
H(21A)	13219	6604	743	44
H(21B)	12527	7849	287	44
H(21C)	12502	6531	95	44
H(24)	6292	4220	2078	21
H(25)	5836	3409	3177	23
H(26)	6219	4218	4120	21
H(28)	8241	6138	1601	20
H(29A)	5414	7322	1576	31
H(29B)	6530	7757	1099	31
H(29C)	6360	7881	1908	31
H(30A)	7923	4438	1122	38
H(30B)	7578	5676	619	38
H(30C)	6395	5273	1051	38
H(31)	7227	6882	4087	18
H(32A)	5310	6454	4667	38
H(32B)	6309	6540	5181	38
H(32C)	6285	5205	5018	38
H(33A)	8734	4457	4617	42
H(33B)	8750	5743	4863	42
H(33C)	9346	5352	4102	42
H(34)	8470(20)	8820(20)	1879(12)	11(7)
H(36A)	9216	10302	3236	40
H(36B)	7655	10914	3141	40
H(36C)	8651	11684	2884	40
H(37A)	6849	11291	2039	41
H(37B)	7812	10819	1359	41
H(37C)	7866	12000	1708	41
H(39)	9785	10811	935	22
H(40)	11962	10520	440	28
H(41)	13749	9712	1100	31
H(42)	13347	9279	2270	30
H(43)	11169	9565	2772	23
H(1X1)	3427	2256	1147	34
H(1X2)	4698	1613	1569	34

Tabelle 18. Torsionswinkel [°] für **K2**.

N(3)-Mo(1)-O(1)-C(5)	101.6(2)
C(34)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-86.2(2)
O(2)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-175.7(2)
C(1)-Mo(1)-O(1)-C(5)	1.5(2)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-169.78(19)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-2.5(2)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	21.8(3)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-170.93(15)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	42.7(2)
C(34)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-62.0(2)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	179.0(2)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-172.14(17)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-151.45(17)
C(34)-Mo(1)-C(1)-N(1)	103.87(19)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-15.12(17)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-6.3(4)
N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	160.9(2)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-31.6(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-9.9(2)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	157.57(16)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	13.2(2)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	-178.23(18)
C(34)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-156.4(4)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	16.6(4)
O(2)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-59.6(4)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	110.2(4)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	17.7(2)
C(10)-N(2)-C(3)-C(2)	-154.32(19)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-17.2(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	169.2(2)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	2.7(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-9.7(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-176.1(2)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-173.11(16)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(4)	8.5(4)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	174.4(2)
N(1)-C(4)-C(5)-O(1)	-6.7(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-4.0(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	174.9(2)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-175.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	2.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.9(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.3(4)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	2.6(3)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-176.3(2)
C(1)-N(2)-C(10)-C(15)	116.3(3)

C(3)-N(2)-C(10)-C(15)	-73.3(3)
C(1)-N(2)-C(10)-C(11)	-72.0(3)
C(3)-N(2)-C(10)-C(11)	98.4(2)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0.1(3)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-171.28(19)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	176.2(2)
N(2)-C(10)-C(11)-C(16)	4.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-174.6(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(19)	178.7(2)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-1.2(3)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	170.2(2)
C(11)-C(10)-C(15)-C(19)	-179.1(2)
N(2)-C(10)-C(15)-C(19)	-7.8(3)
C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	-30.8(3)
C(10)-C(11)-C(16)-C(17)	153.2(2)
C(12)-C(11)-C(16)-C(18)	92.9(3)
C(10)-C(11)-C(16)-C(18)	-83.1(3)
C(14)-C(15)-C(19)-C(20)	53.8(3)
C(10)-C(15)-C(19)-C(20)	-128.3(2)
C(14)-C(15)-C(19)-C(21)	-68.8(3)
C(10)-C(15)-C(19)-C(21)	109.2(3)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(23)	169.7(3)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(27)	-7.2(5)
N(3)-C(22)-C(23)-C(24)	178.4(2)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-4.8(3)
N(3)-C(22)-C(23)-C(28)	-4.1(3)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	172.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1.5(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-176.0(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	2.1(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-2.6(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-0.6(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(31)	177.6(2)
N(3)-C(22)-C(27)-C(26)	-178.9(2)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	4.4(3)
N(3)-C(22)-C(27)-C(31)	3.0(3)
C(23)-C(22)-C(27)-C(31)	-173.8(2)
C(24)-C(23)-C(28)-C(29)	105.0(3)
C(22)-C(23)-C(28)-C(29)	-72.4(3)
C(24)-C(23)-C(28)-C(30)	-18.4(3)
C(22)-C(23)-C(28)-C(30)	164.1(2)
C(26)-C(27)-C(31)-C(33)	92.5(3)
C(22)-C(27)-C(31)-C(33)	-89.4(3)
C(26)-C(27)-C(31)-C(32)	-32.4(3)
C(22)-C(27)-C(31)-C(32)	145.7(2)
N(3)-Mo(1)-C(34)-C(35)	165.96(19)
O(1)-Mo(1)-C(34)-C(35)	-8.5(2)

O(2)-Mo(1)-C(34)-C(35)	70.3(2)
C(1)-Mo(1)-C(34)-C(35)	-92.7(2)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(36)	-15.2(3)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(38)	106.9(2)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(37)	-132.5(2)
C(36)-C(35)-C(38)-C(39)	-139.0(2)
C(34)-C(35)-C(38)-C(39)	98.5(3)
C(37)-C(35)-C(38)-C(39)	-19.1(3)
C(36)-C(35)-C(38)-C(43)	41.5(3)
C(34)-C(35)-C(38)-C(43)	-81.0(3)
C(37)-C(35)-C(38)-C(43)	161.4(2)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	2.2(4)
C(35)-C(38)-C(39)-C(40)	-177.3(2)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-0.4(4)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-1.6(4)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	1.6(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(38)	0.3(4)
C(39)-C(38)-C(43)-C(42)	-2.2(4)
C(35)-C(38)-C(43)-C(42)	177.4(2)
O(3)-S(1)-O(2)-Mo(1)	65.14(15)
O(4)-S(1)-O(2)-Mo(1)	-72.73(14)
C(44)-S(1)-O(2)-Mo(1)	175.57(12)
N(3)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-42.46(13)
C(34)-Mo(1)-O(2)-S(1)	62.36(14)
O(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-179.21(13)
C(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	171.75(19)
O(3)-S(1)-C(44)-F(2)	179.45(16)
O(4)-S(1)-C(44)-F(2)	-56.57(19)
O(2)-S(1)-C(44)-F(2)	61.93(18)
O(3)-S(1)-C(44)-F(1)	58.37(19)
O(4)-S(1)-C(44)-F(1)	-177.65(16)
O(2)-S(1)-C(44)-F(1)	-59.14(18)
O(3)-S(1)-C(44)-F(3)	-61.08(18)
O(4)-S(1)-C(44)-F(3)	62.90(18)
O(2)-S(1)-C(44)-F(3)	-178.59(16)

Tabelle 19. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K3**.

Summenformel	$C_{50} H_{56} Cl_2 F_5 Mo N_3 O_2$
Molekulargewicht	992.82
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/n
Zelldimensionen	$a = 10.9049(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.7185(9) \text{ \AA}$ $\beta = 93.926(3)^\circ$ $c = 24.1942(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4927.0(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.338 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.434 mm^{-1}
F(000)	2056
Kristallgröße	0.31 x 0.28 x 0.10 mm
Gemessener θ -Bereich	1.69 bis 25.00 °.
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$
Gesammelte Reflexe	24160
Unabhängige Reflexe	7748 [R(int) = 0.0544]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00$	89.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und Min. Transmission	0.7454 and 0.5873
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7748 / 6 / 582
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.049
Endgültige R-Werte [$ I > 2 \sigma(I)$]	R1 = 0.0886, wR2 = 0.2007
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1090, wR2 = 0.2096
Extinktionskoeffizient	0.00054(17)
Größtes Maximum und Minimum	0.806 and $-2.335 e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 20. Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K3**. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	4361(1)	4855(1)	2046(1)	18(1)
F(1)	1372(5)	4122(3)	1355(2)	41(1)
O(1)	4708(5)	4478(3)	1299(2)	25(1)
N(1)	6912(6)	5172(4)	1594(3)	26(2)
C(1)	6020(7)	5498(4)	1859(3)	21(2)
F(2)	820(5)	3196(3)	514(2)	44(1)
O(2)	3384(5)	3890(3)	2092(2)	23(1)
N(2)	6376(6)	6153(4)	1995(3)	23(2)
C(2)	8024(7)	5614(5)	1582(4)	29(2)
N(3)	4703(6)	4849(4)	2760(3)	20(1)
F(3)	2247(6)	2025(3)	376(2)	45(2)
C(3)	7584(7)	6329(5)	1782(4)	32(2)
F(4)	4225(5)	1779(3)	1107(2)	45(1)
C(4)	6907(7)	4497(5)	1328(3)	24(2)
F(5)	4806(5)	2707(3)	1941(2)	36(1)
C(5)	5768(8)	4177(5)	1156(3)	24(2)
C(6)	5751(8)	3558(5)	834(3)	27(2)
C(7)	6857(9)	3260(5)	695(3)	31(2)
C(8)	7963(9)	3566(5)	871(4)	35(2)
C(9)	7999(8)	4182(5)	1187(3)	29(2)
C(10)	5656(7)	6735(5)	2183(3)	23(2)
C(11)	5722(7)	6917(5)	2746(3)	23(2)
C(12)	5145(7)	7531(5)	2903(3)	24(2)
C(13)	4540(7)	7970(5)	2509(3)	24(2)
C(14)	4467(7)	7804(5)	1957(4)	26(2)
C(15)	5053(7)	7180(4)	1776(3)	20(2)
C(16)	6416(8)	6433(5)	3176(3)	27(2)
C(17)	5770(10)	6389(5)	3718(4)	38(2)
C(18)	7738(9)	6688(6)	3290(4)	41(2)
C(19)	5034(8)	7018(5)	1161(3)	26(2)
C(20)	5769(9)	7589(5)	862(4)	38(2)
C(21)	3726(8)	6968(5)	889(4)	35(2)
C(22)	3102(8)	3444(5)	1679(3)	27(2)
C(23)	2095(8)	3544(5)	1299(3)	28(2)
C(24)	1822(8)	3069(5)	867(3)	29(2)
C(25)	2514(9)	2481(5)	799(3)	31(2)
C(26)	3514(8)	2353(5)	1175(4)	30(2)
C(27)	3783(7)	2837(5)	1599(3)	25(2)
C(28)	5220(7)	4614(5)	3277(3)	21(2)
C(29)	4517(8)	4655(4)	3746(3)	25(2)
C(30)	5078(9)	4435(5)	4255(4)	37(2)
C(31)	6248(9)	4192(5)	4313(4)	37(2)

C(32)	6933(8)	4156(5)	3860(4)	35(2)
C(33)	6434(8)	4348(4)	3325(3)	27(2)
C(34)	3186(8)	4866(5)	3683(3)	28(2)
C(35)	2390(8)	4220(5)	3577(4)	35(2)
C(36)	2757(9)	5303(5)	4175(4)	38(2)
C(37)	7188(8)	4231(6)	2833(4)	40(3)
C(38)	7176(9)	3439(6)	2674(4)	42(3)
C(39)	8480(10)	4501(7)	2903(5)	57(3)
C(40)	3081(7)	5530(4)	1900(3)	20(2)
C(41)	2076(7)	5934(5)	2165(3)	24(2)
C(42)	1169(8)	5400(5)	2383(3)	26(2)
C(43)	2635(7)	6392(4)	2652(3)	24(2)
C(44)	1346(7)	6418(5)	1734(3)	22(2)
C(45)	1117(8)	7137(5)	1821(4)	28(2)
C(46)	438(8)	7540(5)	1420(4)	32(2)
C(47)	2(8)	7219(5)	929(4)	36(2)
C(48)	212(8)	6513(5)	835(4)	29(2)
C(49)	869(7)	6113(5)	1237(3)	24(2)
C(1X)	6861(8)	5030(5)	-118(4)	34(2)
Cl(1X)	8466(2)	5117(2)	-120(1)	49(1)
Cl(2X)	6218(3)	5734(2)	255(1)	47(1)

Tabelle 21. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **K3**.

Mo(1)-N(3)	1.743(6)
Mo(1)-C(40)	1.898(7)
Mo(1)-O(1)	2.001(5)
Mo(1)-O(2)	2.104(6)
Mo(1)-C(1)	2.245(8)
F(1)-C(23)	1.350(10)
O(1)-C(5)	1.352(10)
N(1)-C(1)	1.347(10)
N(1)-C(4)	1.417(11)
N(1)-C(2)	1.470(10)
C(1)-N(2)	1.322(11)
F(2)-C(24)	1.360(10)
O(2)-C(22)	1.323(10)
N(2)-C(10)	1.435(11)
N(2)-C(3)	1.484(10)
C(2)-C(3)	1.511(12)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
N(3)-C(28)	1.406(10)
F(3)-C(25)	1.349(10)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
F(4)-C(26)	1.341(10)

C(4)-C(9)	1.393(12)
C(4)-C(5)	1.415(12)
F(5)-C(27)	1.364(9)
C(5)-C(6)	1.396(12)
C(6)-C(7)	1.391(12)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.376(14)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.383(13)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.400(11)
C(10)-C(15)	1.416(12)
C(11)-C(12)	1.377(12)
C(11)-C(16)	1.538(12)
C(12)-C(13)	1.390(12)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.369(12)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.415(11)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(19)	1.519(11)
C(16)-C(18)	1.526(12)
C(16)-C(17)	1.533(12)
C(16)-H(16)	1.0000
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(21)	1.532(12)
C(19)-C(20)	1.544(12)
C(19)-H(19)	1.0000
C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-C(27)	1.378(12)
C(22)-C(23)	1.395(12)
C(23)-C(24)	1.390(12)
C(24)-C(25)	1.351(13)
C(25)-C(26)	1.393(13)
C(26)-C(27)	1.385(12)
C(28)-C(33)	1.412(12)
C(28)-C(29)	1.414(11)
C(29)-C(30)	1.400(12)
C(29)-C(34)	1.502(12)
C(30)-C(31)	1.353(14)

C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(32)	1.369(13)
C(31)-H(31)	0.9500
C(32)-C(33)	1.416(12)
C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(37)	1.509(13)
C(34)-C(35)	1.501(13)
C(34)-C(36)	1.542(12)
C(34)-H(34)	1.0000
C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800
C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-H(36A)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800
C(37)-C(39)	1.495(14)
C(37)-C(38)	1.531(15)
C(37)-H(37)	1.0000
C(38)-H(38A)	0.9800
C(38)-H(38B)	0.9800
C(38)-H(38C)	0.9800
C(39)-H(39A)	0.9800
C(39)-H(39B)	0.9800
C(39)-H(39C)	0.9800
C(40)-C(41)	1.510(11)
C(40)-H(40)	1.00(8)
C(41)-C(42)	1.525(11)
C(41)-C(43)	1.548(11)
C(41)-C(44)	1.559(11)
C(42)-H(42A)	0.9800
C(42)-H(42B)	0.9800
C(42)-H(42C)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800
C(44)-C(45)	1.387(12)
C(44)-C(49)	1.399(11)
C(45)-C(46)	1.401(12)
C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-C(47)	1.386(13)
C(46)-H(46)	0.9500
C(47)-C(48)	1.364(13)
C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-C(49)	1.387(12)
C(48)-H(48)	0.9500
C(49)-H(49)	0.9500
C(1X)-Cl(1X)	1.758(9)
C(1X)-Cl(2X)	1.768(9)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
N(3)-Mo(1)-C(40)	107.1(3)

N(3)-Mo(1)-O(1)	148.5(3)
C(40)-Mo(1)-O(1)	104.4(3)
N(3)-Mo(1)-O(2)	90.9(3)
C(40)-Mo(1)-O(2)	102.3(3)
O(1)-Mo(1)-O(2)	82.7(2)
N(3)-Mo(1)-C(1)	94.8(3)
C(40)-Mo(1)-C(1)	101.4(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)	78.6(3)
O(2)-Mo(1)-C(1)	152.7(3)
C(5)-O(1)-Mo(1)	126.6(5)
C(1)-N(1)-C(4)	129.7(7)
C(1)-N(1)-C(2)	112.2(7)
C(4)-N(1)-C(2)	118.1(7)
N(2)-C(1)-N(1)	109.3(7)
N(2)-C(1)-Mo(1)	132.4(6)
N(1)-C(1)-Mo(1)	118.2(6)
C(22)-O(2)-Mo(1)	126.4(5)
C(1)-N(2)-C(10)	128.8(7)
C(1)-N(2)-C(3)	111.8(7)
C(10)-N(2)-C(3)	117.4(7)
N(1)-C(2)-C(3)	102.2(6)
N(1)-C(2)-H(2A)	111.3
C(3)-C(2)-H(2A)	111.3
N(1)-C(2)-H(2B)	111.3
C(3)-C(2)-H(2B)	111.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2
C(28)-N(3)-Mo(1)	158.3(6)
N(2)-C(3)-C(2)	103.0(7)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.2
C(2)-C(3)-H(3A)	111.2
N(2)-C(3)-H(3B)	111.2
C(2)-C(3)-H(3B)	111.2
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.1
C(9)-C(4)-C(5)	119.8(8)
C(9)-C(4)-N(1)	120.8(8)
C(5)-C(4)-N(1)	119.2(7)
O(1)-C(5)-C(6)	120.6(8)
O(1)-C(5)-C(4)	119.8(8)
C(6)-C(5)-C(4)	119.6(8)
C(7)-C(6)-C(5)	119.3(8)
C(7)-C(6)-H(6)	120.3
C(5)-C(6)-H(6)	120.3
C(8)-C(7)-C(6)	120.9(8)
C(8)-C(7)-H(7)	119.6
C(6)-C(7)-H(7)	119.6
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(8)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(8)-C(9)-C(4)	119.7(9)
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(4)-C(9)-H(9)	120.1

C(11)-C(10)-C(15)	121.5(8)
C(11)-C(10)-N(2)	120.0(7)
C(15)-C(10)-N(2)	117.7(7)
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(8)
C(12)-C(11)-C(16)	121.2(7)
C(10)-C(11)-C(16)	120.3(8)
C(11)-C(12)-C(13)	120.7(7)
C(11)-C(12)-H(12)	119.7
C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(14)-C(13)-C(12)	121.8(8)
C(14)-C(13)-H(13)	119.1
C(12)-C(13)-H(13)	119.1
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(8)
C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(15)-C(14)-H(14)	120.3
C(14)-C(15)-C(10)	118.0(7)
C(14)-C(15)-C(19)	119.4(7)
C(10)-C(15)-C(19)	122.6(7)
C(18)-C(16)-C(17)	110.2(7)
C(18)-C(16)-C(11)	110.7(7)
C(17)-C(16)-C(11)	112.2(7)
C(18)-C(16)-H(16)	107.9
C(17)-C(16)-H(16)	107.9
C(11)-C(16)-H(16)	107.9
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(16)-C(18)-H(18A)	109.5
C(16)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(16)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(15)-C(19)-C(21)	112.5(7)
C(15)-C(19)-C(20)	110.4(7)
C(21)-C(19)-C(20)	109.8(7)
C(15)-C(19)-H(19)	108.0
C(21)-C(19)-H(19)	108.0
C(20)-C(19)-H(19)	108.0
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5

C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
O(2)-C(22)-C(27)	121.7(8)
O(2)-C(22)-C(23)	123.0(8)
C(27)-C(22)-C(23)	115.2(8)
F(1)-C(23)-C(24)	119.5(8)
F(1)-C(23)-C(22)	118.7(8)
C(24)-C(23)-C(22)	121.9(8)
C(25)-C(24)-F(2)	119.8(8)
C(25)-C(24)-C(23)	121.3(8)
F(2)-C(24)-C(23)	118.8(8)
F(3)-C(25)-C(24)	121.0(8)
F(3)-C(25)-C(26)	120.3(8)
C(24)-C(25)-C(26)	118.7(8)
F(4)-C(26)-C(27)	121.3(8)
F(4)-C(26)-C(25)	119.4(8)
C(27)-C(26)-C(25)	119.2(8)
F(5)-C(27)-C(22)	119.2(7)
F(5)-C(27)-C(26)	117.1(8)
C(22)-C(27)-C(26)	123.6(8)
N(3)-C(28)-C(33)	120.1(7)
N(3)-C(28)-C(29)	119.3(7)
C(33)-C(28)-C(29)	120.7(7)
C(30)-C(29)-C(28)	117.5(8)
C(30)-C(29)-C(34)	121.8(8)
C(28)-C(29)-C(34)	120.5(7)
C(31)-C(30)-C(29)	122.9(9)
C(31)-C(30)-H(30)	118.6
C(29)-C(30)-H(30)	118.6
C(30)-C(31)-C(32)	119.7(8)
C(30)-C(31)-H(31)	120.1
C(32)-C(31)-H(31)	120.1
C(31)-C(32)-C(33)	121.5(9)
C(31)-C(32)-H(32)	119.3
C(33)-C(32)-H(32)	119.3
C(28)-C(33)-C(32)	117.7(8)
C(28)-C(33)-C(37)	123.0(7)
C(32)-C(33)-C(37)	119.3(8)
C(35)-C(34)-C(29)	110.4(7)
C(35)-C(34)-C(36)	111.0(7)
C(29)-C(34)-C(36)	113.8(7)
C(35)-C(34)-H(34)	107.1
C(29)-C(34)-H(34)	107.1
C(36)-C(34)-H(34)	107.1
C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5

C(34)-C(36)-H(36A)	109.5
C(34)-C(36)-H(36B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(34)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(39)-C(37)-C(33)	114.9(9)
C(39)-C(37)-C(38)	110.4(8)
C(33)-C(37)-C(38)	110.0(8)
C(39)-C(37)-H(37)	107.1
C(33)-C(37)-H(37)	107.1
C(38)-C(37)-H(37)	107.1
C(37)-C(38)-H(38A)	109.5
C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
C(37)-C(39)-H(39A)	109.5
C(37)-C(39)-H(39B)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(37)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(41)-C(40)-Mo(1)	143.2(6)
C(41)-C(40)-H(40)	116(5)
Mo(1)-C(40)-H(40)	97(5)
C(40)-C(41)-C(42)	109.0(7)
C(40)-C(41)-C(43)	109.9(6)
C(42)-C(41)-C(43)	109.3(6)
C(40)-C(41)-C(44)	111.1(6)
C(42)-C(41)-C(44)	107.3(6)
C(43)-C(41)-C(44)	110.2(7)
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(41)-C(43)-H(43A)	109.5
C(41)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(41)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(45)-C(44)-C(49)	117.8(8)
C(45)-C(44)-C(41)	123.4(7)
C(49)-C(44)-C(41)	118.8(8)
C(44)-C(45)-C(46)	120.7(8)
C(44)-C(45)-H(45)	119.7
C(46)-C(45)-H(45)	119.7

C(47)-C(46)-C(45)	119.6(9)
C(47)-C(46)-H(46)	120.2
C(45)-C(46)-H(46)	120.2
C(48)-C(47)-C(46)	120.8(9)
C(48)-C(47)-H(47)	119.6
C(46)-C(47)-H(47)	119.6
C(47)-C(48)-C(49)	119.4(8)
C(47)-C(48)-H(48)	120.3
C(49)-C(48)-H(48)	120.3
C(48)-C(49)-C(44)	121.8(8)
C(48)-C(49)-H(49)	119.1
C(44)-C(49)-H(49)	119.1
Cl(1X)-C(1X)-Cl(2X)	111.2(5)
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.4
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.4
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.4
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.4
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	108.0

Tabelle 22. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K3**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \Pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo(1)	14(1)	17(1)	23(1)	0(1)	1(1)	0(1)
F(1)	34(3)	47(4)	40(3)	-1(2)	-5(2)	12(3)
O(1)	18(3)	34(4)	22(3)	-2(2)	5(2)	-1(3)
N(1)	21(3)	30(4)	27(4)	-1(3)	3(3)	-4(3)
C(1)	24(4)	20(5)	17(4)	3(3)	-2(3)	2(4)
F(2)	31(3)	61(4)	38(3)	-4(3)	-9(2)	-8(3)
O(2)	27(3)	18(3)	23(3)	-3(2)	2(2)	-4(2)
N(2)	15(3)	27(5)	28(4)	-1(3)	5(3)	-1(3)
C(2)	10(4)	39(6)	38(5)	-3(4)	5(3)	-2(4)
N(3)	18(3)	6(4)	36(4)	-3(3)	4(3)	-1(3)
F(3)	65(4)	33(4)	37(3)	-13(2)	0(3)	-12(3)
C(3)	18(4)	37(6)	42(5)	-6(4)	9(4)	-5(4)
F(4)	57(4)	30(4)	49(3)	-8(2)	10(3)	6(3)
C(4)	25(4)	24(5)	23(4)	6(3)	5(3)	1(4)
F(5)	31(3)	37(4)	39(3)	2(2)	-1(2)	-1(2)
C(5)	28(5)	28(5)	15(4)	7(3)	3(3)	2(4)
C(6)	37(5)	24(5)	20(4)	-2(3)	1(3)	-5(4)
C(7)	46(6)	19(5)	28(5)	-1(3)	10(4)	12(4)
C(8)	34(5)	38(6)	34(5)	8(4)	13(4)	21(4)
C(9)	30(5)	24(6)	32(5)	3(4)	4(4)	12(4)

C(10)	9(4)	21(5)	39(5)	-7(3)	2(3)	-8(3)
C(11)	23(4)	22(5)	24(4)	-1(3)	4(3)	-8(4)
C(12)	21(4)	26(5)	25(4)	-3(3)	2(3)	-10(4)
C(13)	21(4)	18(5)	34(5)	-3(3)	6(3)	-3(4)
C(14)	9(4)	23(5)	46(6)	3(4)	4(3)	8(3)
C(15)	20(4)	15(5)	26(4)	1(3)	4(3)	-3(3)
C(16)	31(5)	17(5)	32(5)	-7(3)	-3(3)	0(4)
C(17)	53(6)	33(6)	28(5)	3(4)	-2(4)	-4(5)
C(18)	33(5)	40(7)	48(6)	3(5)	-14(4)	-3(5)
C(19)	24(5)	23(5)	29(5)	1(3)	2(3)	-1(4)
C(20)	38(6)	41(7)	36(5)	-1(4)	11(4)	-5(5)
C(21)	37(5)	40(6)	27(5)	0(4)	-2(4)	-5(4)
C(22)	33(5)	24(5)	26(5)	1(3)	9(3)	-7(4)
C(23)	31(5)	25(6)	29(5)	-1(4)	1(3)	4(4)
C(24)	27(5)	29(6)	31(5)	3(4)	-3(3)	-6(4)
C(25)	40(5)	25(6)	29(5)	-6(4)	1(4)	-6(4)
C(26)	35(5)	15(5)	42(5)	-2(4)	6(4)	-1(4)
C(27)	23(4)	20(5)	33(5)	-1(3)	1(3)	-1(4)
C(28)	16(4)	27(5)	20(4)	-1(3)	-1(3)	-7(3)
C(29)	35(5)	15(5)	24(4)	-1(3)	2(3)	-1(4)
C(30)	46(6)	38(6)	27(5)	7(4)	-1(4)	-7(5)
C(31)	52(6)	30(6)	29(5)	5(4)	-14(4)	3(5)
C(32)	18(4)	38(6)	46(6)	14(4)	-5(4)	6(4)
C(33)	34(5)	11(5)	35(5)	7(3)	-3(4)	-2(4)
C(34)	31(5)	24(5)	28(4)	2(4)	7(3)	2(4)
C(35)	31(5)	25(6)	48(6)	-1(4)	4(4)	-1(4)
C(36)	48(6)	21(6)	47(6)	-6(4)	19(4)	-1(4)
C(37)	16(4)	54(7)	50(6)	28(5)	6(4)	20(4)
C(38)	24(5)	56(8)	46(6)	-13(5)	7(4)	3(5)
C(39)	54(5)	48(5)	71(5)	-3(4)	23(4)	-10(4)
C(40)	9(4)	21(5)	28(4)	4(3)	-2(3)	5(3)
C(41)	15(4)	28(5)	28(4)	-2(3)	2(3)	-1(4)
C(42)	28(5)	29(5)	22(4)	3(3)	-1(3)	-4(4)
C(43)	25(4)	16(5)	30(5)	-5(3)	-2(3)	-4(4)
C(44)	6(4)	30(6)	28(4)	-3(3)	4(3)	3(3)
C(45)	24(5)	26(6)	35(5)	-3(4)	4(3)	0(4)
C(46)	31(5)	18(5)	47(6)	4(4)	3(4)	4(4)
C(47)	26(5)	35(7)	46(6)	12(4)	-2(4)	-4(4)
C(48)	22(5)	31(6)	35(5)	-1(4)	-2(3)	-4(4)
C(49)	10(4)	24(5)	37(5)	2(4)	-4(3)	1(3)
C(1X)	45(6)	23(6)	34(5)	-7(4)	3(4)	-1(4)
Cl(1X)	42(1)	58(2)	47(1)	-10(1)	15(1)	-8(1)
Cl(2X)	57(2)	52(2)	33(1)	-2(1)	1(1)	25(1)

Tabelle 23. Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K3**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	8305	5649	1202	35
H(2B)	8699	5422	1833	35
H(3A)	8157	6524	2079	39
H(3B)	7492	6678	1474	39
H(6)	4992	3343	711	33
H(7)	6849	2838	476	37
H(8)	8709	3353	774	42
H(9)	8766	4390	1308	34
H(12)	5161	7656	3284	29
H(13)	4166	8398	2627	29
H(14)	4027	8105	1697	31
H(16)	6441	5941	3016	32
H(17A)	6092	5980	3935	58
H(17B)	4884	6329	3634	58
H(17C)	5923	6829	3931	58
H(18A)	8153	6692	2944	62
H(18B)	8172	6364	3555	62
H(18C)	7738	7171	3446	62
H(19)	5444	6546	1115	31
H(20A)	5390	8058	906	57
H(20B)	5764	7471	467	57
H(20C)	6618	7599	1023	57
H(21A)	3294	6570	1053	52
H(21B)	3761	6888	490	52
H(21C)	3287	7415	951	52
H(30)	4617	4457	4574	44
H(31)	6593	4048	4667	45
H(32)	7761	3998	3906	41
H(34)	3078	5177	3347	33
H(35A)	2613	3984	3236	52
H(35B)	1525	4367	3535	52
H(35C)	2510	3888	3889	52
H(36A)	2679	4987	4493	57
H(36B)	1960	5523	4070	57
H(36C)	3362	5678	4274	57
H(37)	6773	4498	2514	48
H(38A)	7650	3166	2960	63
H(38B)	7543	3380	2318	63
H(38C)	6326	3266	2641	63
H(39A)	8473	5013	2988	85
H(39B)	8890	4422	2561	85
H(39C)	8924	4244	3208	85
H(40)	2950(70)	5440(40)	1490(30)	24
H(42A)	755	5142	2071	39
H(42B)	557	5656	2586	39
H(42C)	1611	5060	2631	39
H(43A)	3251	6110	2871	36

H(43B)	1983	6538	2888	36
H(43C)	3026	6817	2507	36
H(45)	1425	7357	2155	34
H(46)	276	8031	1484	38
H(47)	-448	7495	654	43
H(48)	-89	6296	497	35
H(49)	998	5619	1173	29
H(1X1)	6659	4567	52	41
H(1X2)	6497	5031	-504	41

Tabelle 24. Torsionswinkel [°] für **K3**.

N(3)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-23.1(9)
C(40)-Mo(1)-O(1)-C(5)	156.3(6)
O(2)-Mo(1)-O(1)-C(5)	-102.8(6)
C(1)-Mo(1)-O(1)-C(5)	57.2(6)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-173.7(7)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	5.0(9)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	11.0(10)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-170.3(5)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-62.8(8)
C(40)-Mo(1)-C(1)-N(2)	45.7(8)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	148.3(8)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-164.2(6)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	111.2(6)
C(40)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-140.3(6)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-37.7(6)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(1)	9.8(9)
N(3)-Mo(1)-O(2)-C(22)	-160.7(7)
C(40)-Mo(1)-O(2)-C(22)	91.6(7)
O(1)-Mo(1)-O(2)-C(22)	-11.6(7)
C(1)-Mo(1)-O(2)-C(22)	-58.4(9)
N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	166.8(7)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-18.8(12)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	3.8(9)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	178.2(6)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-11.0(9)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	167.8(7)
C(40)-Mo(1)-N(3)-C(28)	168.1(14)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(28)	-12.5(18)
O(2)-Mo(1)-N(3)-C(28)	64.9(15)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(28)	-88.3(15)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-10.4(9)
C(10)-N(2)-C(3)-C(2)	-175.5(7)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	12.0(8)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-165.2(8)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	16.1(11)

C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	21.2(12)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-157.4(7)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(6)	136.1(6)
Mo(1)-O(1)-C(5)-C(4)	-44.7(10)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	179.2(7)
N(1)-C(4)-C(5)-O(1)	-7.2(11)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.6(11)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	172.0(7)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.7(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.1(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.1(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(13)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-0.2(13)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	1.2(12)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-172.3(7)
C(1)-N(2)-C(10)-C(11)	102.9(9)
C(3)-N(2)-C(10)-C(11)	-94.9(9)
C(1)-N(2)-C(10)-C(15)	-87.3(10)
C(3)-N(2)-C(10)-C(15)	74.9(9)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	2.4(12)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	171.8(7)
C(15)-C(10)-C(11)-C(16)	-178.2(7)
N(2)-C(10)-C(11)-C(16)	-8.8(11)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.8(12)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	178.9(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.6(12)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.9(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	2.5(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(19)	-176.5(7)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-2.8(11)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-172.4(7)
C(11)-C(10)-C(15)-C(19)	176.2(7)
N(2)-C(10)-C(15)-C(19)	6.6(11)
C(12)-C(11)-C(16)-C(18)	-86.4(10)
C(10)-C(11)-C(16)-C(18)	94.2(9)
C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	37.1(11)
C(10)-C(11)-C(16)-C(17)	-142.2(8)
C(14)-C(15)-C(19)-C(21)	-57.5(10)
C(10)-C(15)-C(19)-C(21)	123.5(9)
C(14)-C(15)-C(19)-C(20)	65.6(10)
C(10)-C(15)-C(19)-C(20)	-113.4(9)
Mo(1)-O(2)-C(22)-C(27)	99.2(9)
Mo(1)-O(2)-C(22)-C(23)	-81.8(9)
O(2)-C(22)-C(23)-F(1)	-0.1(13)
C(27)-C(22)-C(23)-F(1)	179.0(7)
O(2)-C(22)-C(23)-C(24)	179.7(8)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.2(13)
F(1)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.3(8)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.8(14)
F(1)-C(23)-C(24)-F(2)	-0.8(13)
C(22)-C(23)-C(24)-F(2)	179.4(8)

F(2)-C(24)-C(25)-F(3)	1.8(13)
C(23)-C(24)-C(25)-F(3)	-179.6(8)
F(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-178.1(8)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(14)
F(3)-C(25)-C(26)-F(4)	1.4(13)
C(24)-C(25)-C(26)-F(4)	-178.6(8)
F(3)-C(25)-C(26)-C(27)	178.8(8)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.3(13)
O(2)-C(22)-C(27)-F(5)	-2.9(12)
C(23)-C(22)-C(27)-F(5)	178.0(7)
O(2)-C(22)-C(27)-C(26)	179.4(8)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	0.3(13)
F(4)-C(26)-C(27)-F(5)	0.4(12)
C(25)-C(26)-C(27)-F(5)	-176.8(8)
F(4)-C(26)-C(27)-C(22)	178.2(8)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.9(14)
Mo(1)-N(3)-C(28)-C(33)	39.9(19)
Mo(1)-N(3)-C(28)-C(29)	-140.7(13)
N(3)-C(28)-C(29)-C(30)	-178.2(8)
C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	1.2(12)
N(3)-C(28)-C(29)-C(34)	7.0(12)
C(33)-C(28)-C(29)-C(34)	-173.6(8)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.2(14)
C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	175.0(9)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.1(16)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.8(15)
N(3)-C(28)-C(33)-C(32)	176.6(8)
C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	-2.8(12)
N(3)-C(28)-C(33)-C(37)	-6.1(13)
C(29)-C(28)-C(33)-C(37)	174.5(8)
C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	3.1(14)
C(31)-C(32)-C(33)-C(37)	-174.2(9)
C(30)-C(29)-C(34)-C(35)	-85.9(10)
C(28)-C(29)-C(34)-C(35)	88.7(10)
C(30)-C(29)-C(34)-C(36)	39.7(12)
C(28)-C(29)-C(34)-C(36)	-145.8(8)
C(28)-C(33)-C(37)-C(39)	134.3(9)
C(32)-C(33)-C(37)-C(39)	-48.4(13)
C(28)-C(33)-C(37)-C(38)	-100.5(9)
C(32)-C(33)-C(37)-C(38)	76.8(11)
N(3)-Mo(1)-C(40)-C(41)	-19.5(11)
O(1)-Mo(1)-C(40)-C(41)	160.9(10)
O(2)-Mo(1)-C(40)-C(41)	75.4(10)
C(1)-Mo(1)-C(40)-C(41)	-118.1(10)
Mo(1)-C(40)-C(41)-C(42)	-61.0(12)
Mo(1)-C(40)-C(41)-C(43)	58.7(12)
Mo(1)-C(40)-C(41)-C(44)	-179.0(8)
C(40)-C(41)-C(44)-C(45)	-129.5(8)
C(42)-C(41)-C(44)-C(45)	111.5(8)
C(43)-C(41)-C(44)-C(45)	-7.5(10)
C(40)-C(41)-C(44)-C(49)	51.9(10)

C(42)-C(41)-C(44)-C(49)	-67.1(9)
C(43)-C(41)-C(44)-C(49)	174.0(7)
C(49)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.4(12)
C(41)-C(44)-C(45)-C(46)	-179.0(8)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-0.8(13)
C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	1.0(14)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	0.1(13)
C(47)-C(48)-C(49)-C(44)	-1.3(13)
C(45)-C(44)-C(49)-C(48)	1.5(12)
C(41)-C(44)-C(49)-C(48)	-179.9(7)

Tabelle 25. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **K4**.

Summenformel	C ₇₇ H ₆₉ F ₂₄ Mo N ₄ O
Molekulargewicht	1629.11
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimensionen	a = 12.2357(10) Å, α = 110.963(3) ° b = 16.4799(16) Å, β = 90.040(3) ° c = 20.3946(19) Å, γ = 91.438(4) °
Volumen	3838.8(6) Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.409 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.275 mm ⁻¹
F(000)	1660
Kristallgröße	0.44 x 0.18 x 0.12 mm
Gemessener θ-Bereich	1.37 to 25.00°
Indexgrenzen	-14<=h<=14, -16<=k<=19, -24<=l<=24
Gesammelte Reflexe	36162
Unabhängige Reflexe	12856 [R(int) = 0.0417]
Vollständigkeit bis θ = 25.00	95.1 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und Min. Transmission	0.7454 and 0.7005

Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	12856 / 104 / 1040
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.042
Endgültige R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1108
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1193
Größtes Maximum und Minimum	0.734 and -0.555 e Å ⁻³

Tabelle 26. Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **K4**. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	239(1)	7899(1)	2036(1)	18(1)
O(1)	127(2)	7337(2)	1010(1)	28(1)
N(1)	-270(2)	6187(2)	2429(2)	20(1)
C(1)	67(3)	6531(2)	1962(2)	19(1)
N(2)	493(2)	5892(2)	1407(2)	22(1)
C(2)	-106(3)	5240(2)	2196(2)	29(1)
N(3)	1205(2)	8242(2)	2714(2)	20(1)
C(3)	552(3)	5062(2)	1529(2)	27(1)
N(4)	690(3)	9040(2)	1766(2)	26(1)
C(4)	916(3)	5949(2)	781(2)	22(1)
C(5)	705(3)	6667(3)	588(2)	25(1)
C(6)	1117(3)	6699(3)	-37(2)	33(1)
C(7)	1740(4)	6030(3)	-466(2)	41(1)
C(8)	1936(4)	5324(3)	-281(2)	42(1)
C(9)	1527(3)	5275(3)	333(2)	32(1)
C(10)	-987(3)	6562(2)	3015(2)	20(1)
C(11)	-532(3)	6930(2)	3694(2)	23(1)
C(12)	-1264(3)	7227(3)	4249(2)	26(1)
C(13)	-2381(3)	7153(2)	4135(2)	25(1)
C(14)	-2800(3)	6759(2)	3464(2)	25(1)
C(15)	-2117(3)	6449(2)	2885(2)	21(1)
C(16)	686(3)	6980(3)	3835(2)	30(1)
C(17)	1062(4)	7849(3)	4381(2)	39(1)
C(18)	1006(4)	6236(3)	4082(3)	46(1)
C(19)	-2617(3)	5956(2)	2167(2)	25(1)
C(20)	-3376(3)	6509(3)	1911(2)	35(1)
C(21)	-3228(4)	5138(3)	2167(2)	33(1)
C(22)	2221(3)	8437(2)	3075(2)	20(1)

C(23)	2418(3)	9284(2)	3568(2)	25(1)
C(24)	3392(3)	9438(3)	3951(2)	30(1)
C(25)	4144(3)	8802(3)	3856(2)	34(1)
C(26)	3961(3)	7995(3)	3346(2)	32(1)
C(27)	3006(3)	7796(3)	2940(2)	26(1)
C(28)	1639(3)	10020(3)	3666(2)	29(1)
C(29)	1283(4)	10433(3)	4431(2)	44(1)
C(30)	2162(4)	10715(3)	3418(3)	42(1)
C(31)	2864(3)	6921(2)	2344(2)	33(1)
C(32)	3336(4)	6993(3)	1671(2)	46(1)
C(33)	3340(4)	6158(3)	2496(3)	49(1)
C(34)	-1117(3)	8356(2)	2408(2)	22(1)
C(35)	-1747(3)	9015(2)	2985(2)	23(1)
C(36)	-1223(3)	9159(3)	3701(2)	31(1)
C(37)	-2934(3)	8702(3)	3006(2)	28(1)
C(38)	-1733(3)	9834(2)	2789(2)	24(1)
C(39)	-1232(4)	10601(3)	3196(3)	42(1)
C(40)	-1247(5)	11327(3)	2997(3)	60(2)
C(41)	-1741(4)	11284(3)	2383(3)	52(1)
C(42)	-2253(4)	10528(3)	1967(3)	42(1)
C(43)	-2251(4)	9812(3)	2169(2)	36(1)
C(44)	956(4)	9644(3)	1665(2)	35(1)
C(45)	1301(5)	10433(3)	1541(3)	68(2)
B(1)	4583(3)	2836(3)	2475(2)	22(1)
C(46)	3255(3)	2923(2)	2555(2)	20(1)
C(47)	2805(3)	3083(2)	3217(2)	22(1)
C(48)	1696(3)	3173(2)	3347(2)	23(1)
C(49)	962(3)	3095(2)	2798(2)	23(1)
C(50)	1379(3)	2905(2)	2136(2)	22(1)
C(51)	2499(3)	2818(2)	2014(2)	23(1)
C(52)	1266(3)	3391(3)	4070(2)	31(1)
F(52A)	528(2)	2791(2)	4113(1)	50(1)
F(52B)	2039(2)	3444(2)	4541(1)	45(1)
F(52C)	739(2)	4137(2)	4291(1)	54(1)
C(53)	601(3)	2799(2)	1537(2)	27(1)
F(53A)	1039(2)	3095(2)	1058(1)	42(1)
F(53B)	324(2)	1968(2)	1181(1)	46(1)
F(53C)	-330(2)	3217(2)	1737(1)	44(1)
C(54)	5018(3)	2774(2)	1701(2)	22(1)
C(55)	4659(3)	3349(2)	1383(2)	24(1)
C(56)	5016(3)	3322(3)	730(2)	28(1)
C(57)	5780(3)	2717(3)	366(2)	30(1)
C(58)	6178(3)	2164(2)	676(2)	24(1)
C(59)	5798(3)	2192(2)	1326(2)	23(1)
C(60)	4583(4)	3939(3)	419(2)	44(1)
F(60A)	3590(6)	4187(7)	611(5)	89(3)
F(60B)	4605(8)	3649(5)	-268(3)	70(2)
F(60C)	5223(10)	4659(5)	607(6)	100(4)
F(60D)	5119(16)	3994(12)	-108(9)	87(5)
F(60E)	4461(16)	4734(6)	858(5)	63(4)
F(60F)	3571(11)	3697(11)	161(11)	89(5)

C(61)	7025(4)	1522(3)	329(2)	35(1)
F(61A)	7345(2)	1540(2)	-293(1)	45(1)
F(61B)	7939(2)	1643(2)	718(1)	54(1)
F(61C)	6695(2)	704(2)	212(2)	57(1)
C(62)	4845(3)	1970(2)	2657(2)	19(1)
C(63)	5216(3)	2001(2)	3316(2)	21(1)
C(64)	5354(3)	1259(2)	3476(2)	23(1)
C(65)	5122(3)	444(2)	2981(2)	23(1)
C(66)	4752(3)	392(2)	2326(2)	22(1)
C(67)	4608(3)	1138(2)	2172(2)	21(1)
C(68)	5697(4)	1356(3)	4203(2)	32(1)
F(68A)	6451(2)	1973(2)	4475(1)	54(1)
F(68B)	4852(2)	1573(2)	4654(1)	50(1)
F(68C)	6065(3)	624(2)	4251(1)	57(1)
C(69)	4481(4)	-470(3)	1787(2)	32(1)
F(69A)	3414(2)	-665(2)	1746(2)	65(1)
F(69B)	4763(3)	-532(2)	1144(2)	76(1)
F(69C)	4953(3)	-1130(2)	1894(2)	73(1)
C(70)	5209(3)	3695(2)	3054(2)	19(1)
C(71)	6334(3)	3669(2)	3158(2)	21(1)
C(72)	6912(3)	4340(2)	3657(2)	22(1)
C(73)	6390(3)	5078(2)	4081(2)	23(1)
C(74)	5285(3)	5126(2)	3974(2)	20(1)
C(75)	4708(3)	4458(2)	3470(2)	21(1)
C(76)	8117(3)	4263(2)	3747(2)	31(1)
F(76A)	8441(8)	3454(4)	3557(7)	49(3)
F(76B)	8423(9)	4604(12)	4421(4)	74(4)
F(76C)	8720(7)	4619(10)	3401(9)	72(4)
F(76D)	8368(9)	3604(9)	3908(10)	77(4)
F(76E)	8629(7)	4130(11)	3132(4)	76(4)
F(76F)	8601(6)	4948(5)	4171(8)	65(4)
C(77)	4698(3)	5922(3)	4418(2)	28(1)
F(77A)	4597(3)	6495(2)	4103(2)	60(1)
F(77B)	3700(2)	5746(2)	4585(2)	57(1)
F(77C)	5207(2)	6344(2)	5026(1)	61(1)

Tabelle 27. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **K4**.

Mo(1)-N(3)	1.743(3)
Mo(1)-C(34)	1.885(4)
Mo(1)-O(1)	1.964(2)
Mo(1)-N(4)	2.199(3)
Mo(1)-C(1)	2.210(4)
O(1)-C(5)	1.349(5)
N(1)-C(1)	1.332(5)
N(1)-C(10)	1.443(5)

N(1)-C(2)	1.478(5)
C(1)-N(2)	1.355(5)
N(2)-C(4)	1.412(5)
N(2)-C(3)	1.479(5)
C(2)-C(3)	1.521(5)
N(3)-C(22)	1.414(5)
N(4)-C(44)	1.126(5)
C(4)-C(9)	1.393(5)
C(4)-C(5)	1.404(6)
C(5)-C(6)	1.389(5)
C(6)-C(7)	1.385(6)
C(7)-C(8)	1.371(7)
C(8)-C(9)	1.377(6)
C(10)-C(15)	1.402(5)
C(10)-C(11)	1.406(5)
C(11)-C(12)	1.396(5)
C(11)-C(16)	1.512(5)
C(12)-C(13)	1.381(5)
C(13)-C(14)	1.381(5)
C(14)-C(15)	1.394(5)
C(15)-C(19)	1.517(5)
C(16)-C(17)	1.525(6)
C(16)-C(18)	1.542(6)
C(19)-C(21)	1.524(5)
C(19)-C(20)	1.532(5)
C(22)-C(27)	1.400(5)
C(22)-C(23)	1.412(5)
C(23)-C(24)	1.392(5)
C(23)-C(28)	1.518(6)
C(24)-C(25)	1.374(6)
C(25)-C(26)	1.377(6)
C(26)-C(27)	1.394(5)
C(27)-C(31)	1.523(6)
C(28)-C(29)	1.531(6)
C(28)-C(30)	1.534(6)
C(31)-C(33)	1.528(6)
C(31)-C(32)	1.530(6)
C(34)-C(35)	1.513(5)
C(35)-C(36)	1.530(5)
C(35)-C(37)	1.534(5)
C(35)-C(38)	1.537(5)
C(38)-C(39)	1.370(6)
C(38)-C(43)	1.402(6)
C(39)-C(40)	1.394(6)
C(40)-C(41)	1.366(7)
C(41)-C(42)	1.367(7)
C(42)-C(43)	1.382(6)
C(44)-C(45)	1.463(6)
B(1)-C(54)	1.634(6)
B(1)-C(62)	1.636(6)
B(1)-C(46)	1.639(6)

B(1)-C(70)	1.653(5)
C(46)-C(47)	1.397(5)
C(46)-C(51)	1.399(5)
C(47)-C(48)	1.384(5)
C(48)-C(49)	1.401(5)
C(48)-C(52)	1.488(6)
C(49)-C(50)	1.374(5)
C(50)-C(51)	1.395(5)
C(50)-C(53)	1.506(5)
C(52)-F(52B)	1.326(4)
C(52)-F(52C)	1.331(5)
C(52)-F(52A)	1.349(5)
C(53)-F(53C)	1.332(5)
C(53)-F(53B)	1.335(4)
C(53)-F(53A)	1.344(5)
C(54)-C(59)	1.392(5)
C(54)-C(55)	1.404(5)
C(55)-C(56)	1.388(5)
C(56)-C(57)	1.391(6)
C(56)-C(60)	1.486(6)
C(57)-C(58)	1.377(6)
C(58)-C(59)	1.392(5)
C(58)-C(61)	1.488(6)
C(60)-F(60D)	1.288(11)
C(60)-F(60A)	1.306(6)
C(60)-F(60E)	1.308(9)
C(60)-F(60B)	1.309(7)
C(60)-F(60F)	1.339(10)
C(60)-F(60C)	1.340(7)
C(61)-F(61C)	1.334(5)
C(61)-F(61A)	1.339(5)
C(61)-F(61B)	1.340(5)
C(62)-C(67)	1.398(5)
C(62)-C(63)	1.401(5)
C(63)-C(64)	1.389(5)
C(64)-C(65)	1.383(5)
C(64)-C(68)	1.492(5)
C(65)-C(66)	1.383(5)
C(66)-C(67)	1.389(5)
C(66)-C(69)	1.481(5)
C(68)-F(68A)	1.319(5)
C(68)-F(68C)	1.334(5)
C(68)-F(68B)	1.352(5)
C(69)-F(69B)	1.326(5)
C(69)-F(69C)	1.327(5)
C(69)-F(69A)	1.332(5)
C(70)-C(71)	1.397(5)
C(70)-C(75)	1.398(5)
C(71)-C(72)	1.382(5)
C(72)-C(73)	1.387(5)
C(72)-C(76)	1.500(5)

C(73)-C(74)	1.378(5)
C(74)-C(75)	1.384(5)
C(74)-C(77)	1.502(5)
C(76)-F(76F)	1.281(7)
C(76)-F(76D)	1.286(9)
C(76)-F(76C)	1.287(8)
C(76)-F(76A)	1.320(7)
C(76)-F(76B)	1.334(7)
C(76)-F(76E)	1.350(8)
C(77)-F(77B)	1.320(5)
C(77)-F(77A)	1.327(5)
C(77)-F(77C)	1.330(5)
N(3)-Mo(1)-C(34)	107.91(15)
N(3)-Mo(1)-O(1)	141.15(13)
C(34)-Mo(1)-O(1)	110.27(14)
N(3)-Mo(1)-N(4)	88.94(13)
C(34)-Mo(1)-N(4)	92.93(14)
O(1)-Mo(1)-N(4)	82.28(11)
N(3)-Mo(1)-C(1)	97.70(13)
C(34)-Mo(1)-C(1)	102.50(14)
O(1)-Mo(1)-C(1)	80.96(12)
N(4)-Mo(1)-C(1)	160.32(12)
C(5)-O(1)-Mo(1)	128.0(2)
C(1)-N(1)-C(10)	127.7(3)
C(1)-N(1)-C(2)	113.1(3)
C(10)-N(1)-C(2)	117.2(3)
N(1)-C(1)-N(2)	108.4(3)
N(1)-C(1)-Mo(1)	131.1(3)
N(2)-C(1)-Mo(1)	119.8(2)
C(1)-N(2)-C(4)	128.3(3)
C(1)-N(2)-C(3)	112.2(3)
C(4)-N(2)-C(3)	119.4(3)
N(1)-C(2)-C(3)	102.6(3)
C(22)-N(3)-Mo(1)	161.2(3)
N(2)-C(3)-C(2)	102.6(3)
C(44)-N(4)-Mo(1)	175.8(3)
C(9)-C(4)-C(5)	119.0(4)
C(9)-C(4)-N(2)	120.1(4)
C(5)-C(4)-N(2)	120.9(3)
O(1)-C(5)-C(6)	119.5(4)
O(1)-C(5)-C(4)	120.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.7(4)
C(7)-C(6)-C(5)	120.3(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(4)
C(8)-C(9)-C(4)	120.4(4)
C(15)-C(10)-C(11)	123.0(3)
C(15)-C(10)-N(1)	117.6(3)
C(11)-C(10)-N(1)	118.9(3)
C(12)-C(11)-C(10)	116.8(3)

C(12)-C(11)-C(16)	120.4(3)
C(10)-C(11)-C(16)	122.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.5(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.4(4)
C(14)-C(15)-C(10)	117.1(3)
C(14)-C(15)-C(19)	119.1(3)
C(10)-C(15)-C(19)	123.6(3)
C(11)-C(16)-C(17)	112.6(3)
C(11)-C(16)-C(18)	109.6(3)
C(17)-C(16)-C(18)	109.5(3)
C(15)-C(19)-C(21)	110.5(3)
C(15)-C(19)-C(20)	113.2(3)
C(21)-C(19)-C(20)	110.0(3)
C(27)-C(22)-C(23)	121.4(3)
C(27)-C(22)-N(3)	119.9(3)
C(23)-C(22)-N(3)	118.7(3)
C(24)-C(23)-C(22)	117.3(4)
C(24)-C(23)-C(28)	120.1(4)
C(22)-C(23)-C(28)	122.6(3)
C(25)-C(24)-C(23)	122.1(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.5(4)
C(25)-C(26)-C(27)	121.5(4)
C(26)-C(27)-C(22)	118.0(4)
C(26)-C(27)-C(31)	120.2(4)
C(22)-C(27)-C(31)	121.7(3)
C(23)-C(28)-C(29)	111.6(4)
C(23)-C(28)-C(30)	110.6(3)
C(29)-C(28)-C(30)	110.0(3)
C(27)-C(31)-C(33)	114.5(4)
C(27)-C(31)-C(32)	109.1(3)
C(33)-C(31)-C(32)	111.4(4)
C(35)-C(34)-Mo(1)	148.8(3)
C(34)-C(35)-C(36)	110.2(3)
C(34)-C(35)-C(37)	111.2(3)
C(36)-C(35)-C(37)	107.5(3)
C(34)-C(35)-C(38)	104.8(3)
C(36)-C(35)-C(38)	113.7(3)
C(37)-C(35)-C(38)	109.4(3)
C(39)-C(38)-C(43)	117.2(4)
C(39)-C(38)-C(35)	122.9(4)
C(43)-C(38)-C(35)	119.9(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120.7(4)
C(41)-C(40)-C(39)	120.8(4)
C(40)-C(41)-C(42)	119.8(4)
C(41)-C(42)-C(43)	119.3(4)
C(42)-C(43)-C(38)	122.0(4)
N(4)-C(44)-C(45)	179.4(5)
C(54)-B(1)-C(62)	112.9(3)
C(54)-B(1)-C(46)	113.2(3)
C(62)-B(1)-C(46)	104.3(3)

C(54)-B(1)-C(70)	106.6(3)
C(62)-B(1)-C(70)	109.6(3)
C(46)-B(1)-C(70)	110.2(3)
C(47)-C(46)-C(51)	115.3(3)
C(47)-C(46)-B(1)	118.2(3)
C(51)-C(46)-B(1)	126.4(3)
C(48)-C(47)-C(46)	123.2(3)
C(47)-C(48)-C(49)	120.2(4)
C(47)-C(48)-C(52)	120.9(3)
C(49)-C(48)-C(52)	118.8(3)
C(50)-C(49)-C(48)	117.9(4)
C(49)-C(50)-C(51)	121.3(3)
C(49)-C(50)-C(53)	118.7(3)
C(51)-C(50)-C(53)	120.0(3)
C(50)-C(51)-C(46)	122.0(4)
F(52B)-C(52)-F(52C)	107.6(3)
F(52B)-C(52)-F(52A)	106.0(3)
F(52C)-C(52)-F(52A)	104.9(3)
F(52B)-C(52)-C(48)	113.1(3)
F(52C)-C(52)-C(48)	112.6(3)
F(52A)-C(52)-C(48)	112.1(3)
F(53C)-C(53)-F(53B)	106.6(3)
F(53C)-C(53)-F(53A)	106.2(3)
F(53B)-C(53)-F(53A)	105.2(3)
F(53C)-C(53)-C(50)	113.6(3)
F(53B)-C(53)-C(50)	112.5(3)
F(53A)-C(53)-C(50)	112.2(3)
C(59)-C(54)-C(55)	115.1(3)
C(59)-C(54)-B(1)	123.6(3)
C(55)-C(54)-B(1)	121.2(3)
C(56)-C(55)-C(54)	122.9(4)
C(55)-C(56)-C(57)	120.1(4)
C(55)-C(56)-C(60)	119.9(4)
C(57)-C(56)-C(60)	119.9(4)
C(58)-C(57)-C(56)	118.3(4)
C(57)-C(58)-C(59)	120.8(4)
C(57)-C(58)-C(61)	121.4(4)
C(59)-C(58)-C(61)	117.9(3)
C(58)-C(59)-C(54)	122.7(3)
F(60D)-C(60)-F(60A)	128.2(8)
F(60D)-C(60)-F(60E)	106.9(9)
F(60A)-C(60)-F(60E)	62.3(7)
F(60D)-C(60)-F(60B)	36.8(8)
F(60A)-C(60)-F(60B)	107.7(5)
F(60E)-C(60)-F(60B)	129.1(6)
F(60D)-C(60)-F(60F)	103.7(10)
F(60A)-C(60)-F(60F)	43.5(7)
F(60E)-C(60)-F(60F)	103.0(9)
F(60B)-C(60)-F(60F)	70.4(8)
F(60D)-C(60)-F(60C)	68.5(9)
F(60A)-C(60)-F(60C)	107.0(7)

F(60E)-C(60)-F(60C)	46.9(6)
F(60B)-C(60)-F(60C)	103.6(6)
F(60F)-C(60)-F(60C)	137.4(7)
F(60D)-C(60)-C(56)	115.4(7)
F(60A)-C(60)-C(56)	114.3(4)
F(60E)-C(60)-C(56)	115.5(6)
F(60B)-C(60)-C(56)	113.7(5)
F(60F)-C(60)-C(56)	111.0(6)
F(60C)-C(60)-C(56)	109.8(4)
F(61C)-C(61)-F(61A)	106.0(3)
F(61C)-C(61)-F(61B)	105.2(4)
F(61A)-C(61)-F(61B)	105.6(3)
F(61C)-C(61)-C(58)	112.8(3)
F(61A)-C(61)-C(58)	114.0(4)
F(61B)-C(61)-C(58)	112.4(3)
C(67)-C(62)-C(63)	115.3(3)
C(67)-C(62)-B(1)	120.9(3)
C(63)-C(62)-B(1)	123.5(3)
C(64)-C(63)-C(62)	122.7(3)
C(65)-C(64)-C(63)	120.6(3)
C(65)-C(64)-C(68)	120.4(3)
C(63)-C(64)-C(68)	118.9(3)
C(66)-C(65)-C(64)	118.2(3)
C(65)-C(66)-C(67)	120.9(3)
C(65)-C(66)-C(69)	119.5(3)
C(67)-C(66)-C(69)	119.6(3)
C(66)-C(67)-C(62)	122.4(3)
F(68A)-C(68)-F(68C)	107.8(3)
F(68A)-C(68)-F(68B)	105.2(3)
F(68C)-C(68)-F(68B)	104.7(3)
F(68A)-C(68)-C(64)	113.5(3)
F(68C)-C(68)-C(64)	113.2(3)
F(68B)-C(68)-C(64)	111.8(3)
F(69B)-C(69)-F(69C)	105.4(4)
F(69B)-C(69)-F(69A)	105.2(4)
F(69C)-C(69)-F(69A)	105.1(4)
F(69B)-C(69)-C(66)	113.3(3)
F(69C)-C(69)-C(66)	114.3(3)
F(69A)-C(69)-C(66)	112.7(4)
C(71)-C(70)-C(75)	115.6(3)
C(71)-C(70)-B(1)	118.6(3)
C(75)-C(70)-B(1)	125.7(3)
C(72)-C(71)-C(70)	122.4(3)
C(71)-C(72)-C(73)	120.9(3)
C(71)-C(72)-C(76)	119.6(3)
C(73)-C(72)-C(76)	119.5(3)
C(74)-C(73)-C(72)	117.5(3)
C(73)-C(74)-C(75)	121.6(3)
C(73)-C(74)-C(77)	118.9(3)
C(75)-C(74)-C(77)	119.5(3)
C(74)-C(75)-C(70)	121.9(3)

F(76F)-C(76)-F(76D)	109.5(7)
F(76F)-C(76)-F(76C)	70.1(6)
F(76D)-C(76)-F(76C)	125.8(7)
F(76F)-C(76)-F(76A)	127.5(6)
F(76D)-C(76)-F(76A)	30.1(6)
F(76C)-C(76)-F(76A)	105.4(7)
F(76F)-C(76)-F(76B)	40.7(5)
F(76D)-C(76)-F(76B)	75.4(7)
F(76C)-C(76)-F(76B)	107.8(7)
F(76A)-C(76)-F(76B)	102.9(6)
F(76F)-C(76)-F(76E)	103.5(6)
F(76D)-C(76)-F(76E)	104.1(7)
F(76C)-C(76)-F(76E)	35.3(5)
F(76A)-C(76)-F(76E)	76.3(6)
F(76B)-C(76)-F(76E)	134.3(6)
F(76F)-C(76)-C(72)	115.0(5)
F(76D)-C(76)-C(72)	113.7(6)
F(76C)-C(76)-C(72)	114.3(5)
F(76A)-C(76)-C(72)	113.9(5)
F(76B)-C(76)-C(72)	111.6(5)
F(76E)-C(76)-C(72)	109.9(5)
F(77B)-C(77)-F(77A)	106.4(4)
F(77B)-C(77)-F(77C)	105.5(3)
F(77A)-C(77)-F(77C)	106.1(3)
F(77B)-C(77)-C(74)	113.0(3)
F(77A)-C(77)-C(74)	112.4(3)
F(77C)-C(77)-C(74)	112.8(3)

Tabelle 28. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K4**. Der anisotrope Auslenkungsparameter hat die Form: $-2 \Pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo(1)	19(1)	16(1)	20(1)	7(1)	2(1)	2(1)
O(1)	39(2)	25(2)	19(1)	6(1)	3(1)	6(1)
N(1)	22(2)	14(2)	26(2)	9(1)	5(1)	5(1)
C(1)	15(2)	19(2)	20(2)	6(2)	-2(2)	0(2)
N(2)	23(2)	16(2)	26(2)	8(1)	3(1)	1(1)
C(2)	35(2)	16(2)	38(2)	12(2)	6(2)	4(2)
N(3)	20(2)	17(2)	24(2)	9(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	29(2)	14(2)	36(2)	6(2)	1(2)	2(2)
N(4)	29(2)	20(2)	31(2)	11(2)	3(1)	1(2)
C(4)	19(2)	24(2)	18(2)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(5)	20(2)	28(2)	22(2)	3(2)	-1(2)	-3(2)

C(6)	29(2)	46(3)	23(2)	12(2)	-3(2)	-5(2)
C(7)	31(2)	65(3)	21(2)	8(2)	6(2)	0(2)
C(8)	32(3)	53(3)	28(3)	-3(2)	8(2)	12(2)
C(9)	28(2)	31(2)	32(2)	4(2)	4(2)	6(2)
C(10)	24(2)	14(2)	26(2)	11(2)	6(2)	1(2)
C(11)	24(2)	24(2)	27(2)	13(2)	1(2)	1(2)
C(12)	33(2)	27(2)	22(2)	12(2)	2(2)	-2(2)
C(13)	28(2)	26(2)	26(2)	13(2)	11(2)	3(2)
C(14)	24(2)	26(2)	30(2)	16(2)	2(2)	-3(2)
C(15)	23(2)	18(2)	27(2)	13(2)	3(2)	0(2)
C(16)	29(2)	38(2)	27(2)	17(2)	-2(2)	-5(2)
C(17)	36(3)	47(3)	37(3)	19(2)	-7(2)	-9(2)
C(18)	36(3)	52(3)	60(3)	32(3)	-5(2)	5(2)
C(19)	24(2)	23(2)	27(2)	8(2)	0(2)	-2(2)
C(20)	35(2)	37(3)	33(2)	13(2)	-8(2)	0(2)
C(21)	38(3)	28(2)	32(2)	8(2)	3(2)	-5(2)
C(22)	18(2)	22(2)	25(2)	13(2)	0(2)	-4(2)
C(23)	27(2)	25(2)	24(2)	11(2)	2(2)	-5(2)
C(24)	32(2)	35(2)	23(2)	12(2)	-5(2)	-12(2)
C(25)	26(2)	48(3)	34(2)	21(2)	-10(2)	-10(2)
C(26)	20(2)	36(3)	45(3)	22(2)	-4(2)	1(2)
C(27)	23(2)	26(2)	34(2)	16(2)	0(2)	-2(2)
C(28)	29(2)	27(2)	26(2)	5(2)	2(2)	-1(2)
C(29)	45(3)	42(3)	30(3)	-4(2)	2(2)	-2(2)
C(30)	39(3)	31(3)	58(3)	17(2)	4(2)	2(2)
C(31)	20(2)	20(2)	55(3)	9(2)	-2(2)	-1(2)
C(32)	47(3)	37(3)	43(3)	1(2)	-3(2)	-3(2)
C(33)	36(3)	28(3)	80(4)	17(3)	-1(2)	6(2)
C(34)	22(2)	15(2)	28(2)	8(2)	-1(2)	-4(2)
C(35)	20(2)	20(2)	27(2)	7(2)	3(2)	5(2)
C(36)	35(2)	30(2)	30(2)	13(2)	5(2)	6(2)
C(37)	25(2)	22(2)	38(2)	12(2)	6(2)	5(2)
C(38)	21(2)	18(2)	36(2)	12(2)	8(2)	8(2)
C(39)	47(3)	29(2)	52(3)	16(2)	-18(2)	-2(2)
C(40)	66(4)	21(3)	93(4)	24(3)	-25(3)	-16(2)
C(41)	46(3)	39(3)	86(4)	42(3)	0(3)	4(2)
C(42)	53(3)	36(3)	46(3)	24(2)	4(2)	13(2)
C(43)	43(3)	30(2)	34(3)	10(2)	1(2)	4(2)
C(44)	36(3)	29(3)	47(3)	21(2)	-2(2)	2(2)
C(45)	79(4)	48(3)	100(5)	57(3)	-5(3)	-8(3)
B(1)	21(2)	23(2)	23(2)	10(2)	-2(2)	3(2)
C(46)	21(2)	14(2)	26(2)	9(2)	-3(2)	-2(2)
C(47)	21(2)	23(2)	27(2)	14(2)	-5(2)	-1(2)
C(48)	20(2)	22(2)	27(2)	10(2)	-2(2)	-3(2)
C(49)	19(2)	21(2)	31(2)	12(2)	-4(2)	-3(2)
C(50)	24(2)	15(2)	27(2)	9(2)	-7(2)	-2(2)
C(51)	27(2)	19(2)	22(2)	7(2)	-2(2)	0(2)
C(52)	24(2)	40(3)	31(2)	14(2)	-3(2)	-4(2)
F(52A)	41(2)	75(2)	38(2)	24(1)	3(1)	-22(1)
F(52B)	26(1)	85(2)	28(1)	25(1)	-3(1)	-3(1)
F(52C)	62(2)	56(2)	38(2)	10(1)	12(1)	24(2)

C(53)	29(2)	20(2)	35(2)	13(2)	-9(2)	1(2)
F(53A)	44(2)	51(2)	42(2)	30(1)	-15(1)	-5(1)
F(53B)	59(2)	22(1)	52(2)	9(1)	-32(1)	-10(1)
F(53C)	34(1)	53(2)	41(2)	10(1)	-12(1)	14(1)
C(54)	20(2)	21(2)	24(2)	9(2)	-5(2)	-8(2)
C(55)	23(2)	25(2)	27(2)	13(2)	-3(2)	-2(2)
C(56)	30(2)	32(2)	31(2)	20(2)	-5(2)	-3(2)
C(57)	31(2)	36(2)	26(2)	17(2)	-3(2)	-9(2)
C(58)	26(2)	27(2)	20(2)	9(2)	0(2)	-3(2)
C(59)	25(2)	21(2)	26(2)	11(2)	-5(2)	-4(2)
C(60)	43(3)	59(4)	44(3)	35(3)	-2(2)	5(3)
F(60A)	87(5)	125(7)	98(6)	87(5)	33(4)	69(5)
F(60B)	110(5)	76(4)	38(3)	37(3)	-15(3)	22(4)
F(60C)	126(7)	63(4)	139(7)	72(4)	-68(5)	-32(4)
F(60D)	112(9)	96(9)	87(9)	73(7)	34(7)	34(7)
F(60E)	108(9)	32(5)	58(6)	24(4)	-7(6)	27(6)
F(60F)	84(8)	87(8)	116(10)	59(7)	-45(7)	1(6)
C(61)	38(3)	41(3)	25(2)	12(2)	5(2)	1(2)
F(61A)	54(2)	53(2)	27(1)	12(1)	13(1)	6(1)
F(61B)	35(2)	81(2)	41(2)	14(2)	3(1)	22(2)
F(61C)	66(2)	32(2)	73(2)	18(1)	24(2)	7(1)
C(62)	16(2)	23(2)	21(2)	11(2)	1(1)	0(2)
C(63)	22(2)	20(2)	21(2)	8(2)	-1(2)	1(2)
C(64)	24(2)	25(2)	24(2)	12(2)	1(2)	2(2)
C(65)	25(2)	18(2)	31(2)	14(2)	4(2)	3(2)
C(66)	18(2)	21(2)	26(2)	9(2)	-1(2)	-1(2)
C(67)	20(2)	27(2)	19(2)	13(2)	-2(2)	-3(2)
C(68)	44(3)	23(2)	29(2)	11(2)	-6(2)	4(2)
F(68A)	63(2)	61(2)	43(2)	26(1)	-30(1)	-22(2)
F(68B)	67(2)	60(2)	25(1)	17(1)	4(1)	8(2)
F(68C)	106(2)	35(2)	34(2)	14(1)	-17(2)	27(2)
C(69)	37(3)	26(2)	33(3)	10(2)	-2(2)	-6(2)
F(69A)	36(2)	52(2)	76(2)	-12(2)	-9(1)	-13(1)
F(69B)	132(3)	43(2)	38(2)	-3(1)	22(2)	-29(2)
F(69C)	98(3)	21(1)	89(2)	6(2)	-49(2)	2(2)
C(70)	23(2)	18(2)	19(2)	10(2)	0(2)	-2(2)
C(71)	24(2)	15(2)	25(2)	8(2)	3(2)	1(2)
C(72)	18(2)	23(2)	26(2)	12(2)	1(2)	1(2)
C(73)	25(2)	18(2)	27(2)	11(2)	-3(2)	-2(2)
C(74)	24(2)	17(2)	22(2)	11(2)	3(2)	5(2)
C(75)	13(2)	27(2)	27(2)	15(2)	1(2)	2(2)
C(76)	24(2)	26(2)	40(3)	8(2)	1(2)	2(2)
F(76A)	17(3)	23(3)	86(6)	-5(4)	-13(4)	8(2)
F(76B)	36(4)	118(8)	44(4)	-4(5)	-17(3)	27(5)
F(76C)	32(4)	87(7)	130(9)	81(6)	3(5)	-14(4)
F(76D)	45(4)	83(7)	128(8)	71(6)	-18(6)	3(4)
F(76E)	22(4)	132(8)	61(5)	17(5)	12(3)	22(5)
F(76F)	25(3)	34(4)	98(7)	-22(4)	-15(4)	-7(3)
C(77)	24(2)	27(2)	32(2)	9(2)	2(2)	4(2)
F(77A)	96(2)	36(2)	60(2)	28(2)	29(2)	37(2)
F(77B)	39(2)	44(2)	75(2)	6(2)	29(1)	6(1)

F(77C) 60(2) 51(2) 44(2) -19(1) -14(1) 24(2)

Tabelle 29. Wasserstoff Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **K4**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	-813	4911	2098	35
H(2B)	306	5088	2552	35
H(3A)	1318	4926	1599	33
H(3B)	221	4575	1133	33
H(6)	970	7182	-170	39
H(7)	2033	6059	-888	49
H(8)	2357	4863	-580	51
H(9)	1662	4780	452	39
H(12)	-987	7487	4715	31
H(13)	-2862	7373	4520	31
H(14)	-3570	6699	3394	30
H(16)	1073	6904	3386	36
H(17A)	800	8324	4246	59
H(17B)	1863	7879	4408	59
H(17C)	766	7901	4840	59
H(18A)	613	6287	4513	69
H(18B)	1795	6271	4174	69
H(18C)	814	5676	3715	69
H(19)	-2006	5770	1825	30
H(20A)	-3933	6761	2266	52
H(20B)	-3732	6143	1470	52
H(20C)	-2948	6976	1833	52
H(21A)	-2732	4782	2320	50
H(21B)	-3498	4805	1691	50
H(21C)	-3846	5302	2489	50
H(24)	3540	10000	4290	36
H(25)	4787	8918	4141	41
H(26)	4497	7565	3269	38
H(28)	972	9775	3371	34
H(29A)	973	9982	4590	66
H(29B)	730	10867	4468	66
H(29C)	1917	10715	4725	66
H(30A)	2779	11000	3728	63
H(30B)	1619	11147	3432	63
H(30C)	2422	10440	2936	63
H(31)	2061	6799	2263	40
H(32A)	2959	7446	1560	69

H(32B)	3232	6435	1283	69
H(32C)	4118	7143	1740	69
H(33A)	4138	6227	2533	73
H(33B)	3140	5613	2114	73
H(33C)	3047	6144	2939	73
H(34)	-1654	8014	2082	27
H(36A)	-1302	8625	3806	46
H(36B)	-1585	9633	4064	46
H(36C)	-444	9309	3690	46
H(37A)	-3287	8590	2549	42
H(37B)	-3330	9151	3371	42
H(37C)	-2943	8166	3110	42
H(39)	-871	10640	3619	51
H(40)	-909	11858	3291	71
H(41)	-1728	11778	2247	62
H(42)	-2607	10495	1543	51
H(43)	-2611	9289	1879	44
H(45A)	656	10761	1514	102
H(45B)	1701	10275	1099	102
H(45C)	1776	10792	1928	102
H(47)	3283	3133	3598	27
H(49)	201	3170	2881	27
H(51)	2757	2683	1548	27
H(55)	4148	3775	1626	29
H(57)	6020	2685	-85	35
H(59)	6083	1797	1523	28
H(63)	5379	2552	3667	25
H(65)	5215	-66	3088	28
H(67)	4338	1080	1720	25
H(71)	6716	3171	2877	25
H(73)	6780	5535	4432	27
H(75)	3950	4521	3405	25

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. R. Buchmeiser, S. Sen, J. Unold, W. Frey, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9538-9544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9384-9388.
- [2] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831-11845.
- [3] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327-3329.
- [4] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis, Vol. 3*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [5] H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 55-61.
- [6] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Macromol. Chem. Phys.* **1971**, *141*, 161-176.
- [7] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450.
- [8] M. A. Walters, *Prog. Heterocycl. Chem.* **2003**, *15*, 1-36.
- [9] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734-1736.
- [10] S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606-9614.
- [11] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036-2056.
- [12] T. W. Baughman, K. B. Wagener, M. R. Buchmeiser, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 1-42.
- [13] M. D. Schulz, K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1936-1945.
- [14] H. Mutlu, L. M. de Espinosa, M. A. R. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1404-1445.
- [15] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004-8006.
- [16] M. Buchmeiser, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6642-6649.
- [17] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1885-1888.
- [18] P.-O. Morin, T. Bura, M. Leclerc, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 11-20.
- [19] M. S. Ryoo, W. C. Lee, S. K. Choi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3029-3031.
- [20] S. Naumann, J. Unold, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8380-8387.
- [21] J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4219-4233.
- [22] I. S. Lee, E.-H. Kang, H. Park, T.-L. Choi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 761-765.

- [23] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763-2765.
- [24] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827-2843.
- [25] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295-3296.
- [26] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226-4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044-4047.
- [27] U. Anders, M. Wagner, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2668-2673.
- [28] K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.
- [29] G. Dall'Asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 707-716.
- [30] N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1967**, *5*, 2209-2217.
- [31] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377-2386.
- [32] R. Walker, R. M. Conrad, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, *42*, 599-605.
- [33] R. R. Schrock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7484-7495.
- [34] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1-29.
- [35] M. M. Flook, L. C. H. Gerber, G. T. Debelouchina, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7515-7522.
- [36] B. Autenrieth, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2493-2503.
- [37] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211-3226.
- [38] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613.
- [39] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876-6878.
- [40] J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7358-7361.
- [41] D. A. Straus, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1982**, *1*, 1658-1661.
- [42] T. Ikariya, S. C. H. Ho, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1985**, *4*, 199-200.
- [43] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733-742.
- [44] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4880-4890.
- [45] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.

- [46] R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359-3370.
- [47] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [48] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [49] Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975-4977.
- [50] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [51] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [52] H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287-2289.
- [53] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- [54] J. C. Axtell, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2015**, *34*, 2110-2113.
- [55] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [56] R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3883-3895.
- [57] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- [58] R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141-8153.
- [59] V. Mougel, C. B. Santiago, P. A. Zhizhko, E. N. Bess, J. Varga, G. Frater, M. S. Sigman, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6699-6704.
- [60] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1989**, 1062-1063.
- [61] A. Bell, W. Clegg, P. W. Dyer, M. R. J. Elsegood, V. C. Gibson, E. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 2547-2548.
- [62] D. H. McConville, J. R. Wolf, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4413-4414.
- [63] R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414-3423.
- [64] A. S. Hock, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373-16375.

- [65] R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832-1843.
- [66] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8043-8049.
- [67] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2457-2466.
- [68] R. Singh, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12654-12655.
- [69] S. C. Marinescu, R. Singh, A. S. Hock, K. M. Wampler, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 6570-6578.
- [70] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207-8216.
- [71] X. Solans-Monfort, C. Coperet, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7750-7757.
- [72] S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [73] E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 943-953.
- [74] S. J. Meek, S. J. Malcolmson, B. Li, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16407-16409.
- [75] I. Ibrahim, M. Yu, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3844-3845.
- [76] M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7962-7963.
- [77] A. J. Jiang, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630-16631.
- [78] S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10840-10841.
- [79] M. M. Flook, V. W. L. Ng, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1784-1786.
- [80] M. M. Flook, J. Börner, S. M. Kilyanek, L. C. H. Gerber, R. R. Schrock, *Organometallics* **2012**, *31*, 6231-6243.
- [81] L. C. H. Gerber, R. R. Schrock, P. Müller, M. K. Takase, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18142-18144.
- [82] L. C. H. Gerber, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 2373-2378.

- [83] L. C. H. Gerber, R. R. Schrock, *Organometallics* **2013**, *32*, 5573-5580.
- [84] L. C. H. Gerber, *Investigations of Sterically Demanding Ligands in Molybdenum and Tungsten Monopyrrolide Monoalkoxide Catalysts for Olefin Metathesis*, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology **2013**.
- [85] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14015-14025.
- [86] X. Solans-Monfort, C. Copéret, O. Eisenstein, *Organometallics* **2015**, *34*, 1668-1680.
- [87] W. P. Forrest, J. G. Weis, J. M. John, J. C. Axtell, J. H. Simpson, T. M. Swager, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10910-10913.
- [88] W. P. Forrest, J. C. Axtell, R. R. Schrock, *Organometallics* **2014**, *33*, 2313-2325.
- [89] H. Jeong, D. J. Kozera, R. R. Schrock, S. J. Smith, J. Zhang, N. Ren, M. A. Hillmyer, *Organometallics* **2013**, *32*, 4843-4850.
- [90] T. T. Nguyen, M. J. Koh, X. Shen, F. Romiti, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Science* **2016**, *352*, 569-575.
- [91] M. J. Koh, T. T. Nguyen, J. K. Lam, S. Torker, J. Hyvl, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2017**, *542*, 80-85.
- [92] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787.
- [93] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.
- [94] R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6188-6191.
- [95] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588-7590.
- [96] S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259.
- [97] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565-1604.
- [98] R. M. Kroll, N. Schuler, S. Lubbad, M. R. Buchmeiser, *Chem. Commun.* **2003**, 2742-2743.
- [99] D. Wang, R. Kröll, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1567-1579.
- [100] K. C. Hultsch, J. A. Jernelius, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 609-613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 589-593.

- [101] S. J. Dolman, K. C. Hultsch, F. Pezet, X. Teng, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10945-10953.
- [102] N. Rendón, R. Berthoud, F. Blanc, D. Gajan, T. Maishal, J.-M. Basset, C. Copéret, A. Lesage, L. Emsley, S. C. Marinescu, R. Singh, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5083-5089.
- [103] F. Blanc, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, C. Copéret, A. S. Hock, Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1044-1045.
- [104] M. P. Conley, V. Mougél, D. V. Peryshkov, W. P. Forrest, D. Gajan, A. Lesage, L. Emsley, C. Copéret, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19068-19070.
- [105] M. P. Conley, W. P. Forrest, V. Mougél, C. Copéret, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14445-14448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14221-14224.
- [106] M. Pucino, V. Mougél, R. Schowner, A. Fedorov, M. R. Buchmeiser, C. Copéret, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4372-4374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4300.
- [107] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032-1033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 950.
- [108] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [109] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200-4202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- [110] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [111] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [112] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [113] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333-3384.
- [114] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [115] J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773-1780.
- [116] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *48*, 1-69.

- [117] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [118] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [119] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.
- [120] A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1021-1022.
- [121] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [122] W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, C1-C4.
- [123] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874-883.
- [124] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [125] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- [126] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [127] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [128] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800-4809.
- [129] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [130] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824-2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
- [131] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169.
- [132] S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523-1533.
- [133] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370-3388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314-3332.
- [134] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- [135] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [136] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
- [137] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [138] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [139] A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2781-2800.

- [140] J. Tornatzky, A. Kannenberg, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8215-8225.
- [141] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 841-859.
- [142] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, R. P. Tooze, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2000**, 1247-1248.
- [143] N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* **2003**, 22, 4750-4758.
- [144] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201-202.
- [145] H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu, M.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6822-6829.
- [146] A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 546-560.
- [147] S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1732-1744.
- [148] O. Kuhl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592-607.
- [149] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959-3971.
- [150] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954-4955.
- [151] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12502-12508.
- [152] P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2004**, 1612-1613.
- [153] A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, 23, 3105-3107.
- [154] A. W. Waltman, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 4238-4239.
- [155] S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, J. McMaster, P. L. Arnold, *Organometallics* **2006**, 25, 1861-1867.
- [156] H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2204-2205.
- [157] C. Romain, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2244-2247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2198-2201.
- [158] P. C. B. Page, B. R. Buckley, S. D. R. Christie, M. Edgar, A. M. Poulton, M. R. J. Elsegood, V. McKee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6210-6216.
- [159] W. B. Cross, C. G. Daly, R. L. Ackerman, I. R. George, K. Singh, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 495-505.

- [160] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [161] S. Sen, *High Oxidation State N-Heterocyclic Carbene Molybdenum Alkylidene Complexes: Functional-Group Tolerant Olefin Metathesis Catalysts*, Ph. D. Thesis, Universität Stuttgart **2016**.
- [162] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
- [163] A. Sinha, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2006**, *25*, 4621-4626.
- [164] D. A. Imbrich, W. Frey, S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6099-6102.
- [165] G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387.
- [166] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Stuttgart, **2005**.
- [167] T. A. Davidson, K. B. Wagener, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 786-788.
- [168] E. S. Jang, J. M. John, R. R. Schrock, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 631-636.
- [169] M. van der Ende, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1242-1252.
- [170] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [171] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907.
- [172] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195.
- [173] R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5933-5940.
- [174] G. C. Bazan, R. R. Schrock, H. N. Cho, V. C. Gibson, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4495-4502.
- [175] S. C. Marinescu, R. R. Schrock, B. Li, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 58-59.
- [176] R. Singh, C. Czekelius, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2007**, *26*, 2528-2539.

- [177] C. R. Smith, A. M. Zhang, D. Mans, T. V. Rajanbabu, *Org. Synth.* **2008**, *85*, 248-266.
- [178] M. R. Buchmeiser, D. Wang, Y. Zhang, S. Naumov, K. Wurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3988-4000.
- [179] N. Windmon, V. Dragojlovic, *Green Chem. Lett. Rev.* **2008**, *1*, 155-163.
- [180] Z.-C. Lin, C. Chen, *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, *57*, 726-737.
- [181] A. Carrillo, R. S. Kane, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3352-3359.
- [182] L. Xiong, X. Wang, H. Qi, F. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1493-1501.