

# **Mechanismus der Olefinmetathese mit neutralen und kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexen**

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

vorgelegt von

**Katharina Herz**

aus Herrenberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

1. Mitberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

2. Mitberichter: Prof. Dr. Bernhard Hauer

Tag der mündlichen Prüfung 18.04.2018

Institut für Polymerchemie

Universität Stuttgart

**2018**

*„Wer fragt ist ein Narr für eine Minute, wer nicht fragt, ist ein Narr sein Leben lang.“*

- Konfuzius (551 – 479 v. Chr.)

## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2014 bis Dezember 2017 unter der Betreuung von Herrn Professor Dr. Michael R. Buchmeiser am Institut für Polymerchemie am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie der Universität Stuttgart angefertigt.

### **Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel:**

„Mechanismus der Olefinmetathese mit neutralen und kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexen“

selbstständig verfasst und ich 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**

“Mechanism of Olefin Metathesis with Neutral and Cationic Molybdenum Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes”

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

Name/Name: Katharina Herz

Unterschrift/Signed:

Datum/Date:

## Danksagung

Herzlichen Dank, lieber Herr Professor Dr. Buchmeiser. Es hatte für mich eine große Bedeutung, diese Doktorarbeit mit Ihnen als Doktorvater absolvieren zu dürfen. Durch Ihre Unterstützung und Anregungen ließen sich so manche Probleme lösen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Dongren Wang für seinen tatkräftigen Einsatz, nicht nur bei NMR-Messungen, sondern auch durch bereichernde Ratschläge zu jeder Zeit.

Ich möchte insbesondere dem ganzen Arbeitskreis danken, für all die Inspiration und Motivation, die ich erfahren durfte.

Ein großer Dank auch an Dominik Imbrich für die vielen aufbauenden und motivierenden Worte und das offene Ohr, wenn ich es gebraucht habe. Danke für die tolle Zeit, die wir bis jetzt hatten und noch haben werden! Außerdem danke ich Dir für das Korrekturlesen meiner kompletten Arbeit!

Für all die netten Stunden, die wir bis jetzt zusammen erlebt haben, danke ich außerdem Dianne, Laura, Sven, Corinna, Berni, Franzi, Jessi und Marc. Auf weitere leckere kulinarische Jahre!

Vielen Dank an ALLE, die ein Teil meines Büros waren! Ihr hattet immer gute Ratschläge und habt mir in vielen Diskussionen weitergeholfen! Vor allem Patrick mit seinen Computerfähigkeiten!

Danke an meine Laborkollegen und -kolleginnen, Tina, Laura, Jessi, Julia, Mathis, Kai H., Kai M., Max und Felix. Es war eine spaßige und tolle Zeit, mit viel guter Musik im Labor! Außerdem danke ich Felix für die Korrektur meiner Arbeit!

Und natürlich danke ich meinen Eltern und meiner Schwester, die mich immer unterstützt haben, während dem Studium und auch in so manch schwierigen Zeiten! Ohne euch hätte ich das alles niemals geschafft!

Und last but not least natürlich meinen herzlichen Dank an meinen Mann, der mir stets den Rücken gestärkt und mir die Motivation verliehen hat. Du hast mir sehr viel Kraft und Halt gegeben!



## Lebenslauf



### Zur Person

**Vorname** Katharina  
**Nachname** Herz  
**Adresse** Hohenheimer Straße 103  
70184 Stuttgart  
**Kontakt** K.Herz@gmx.net  
**Geburtsdatum** 17.01.1990  
**Geburtsort** Herrenberg  
**Nationalität** deutsch  
**Familienstand** verheiratet

### Ausbildung

**Institut für Polymerchemie – Lehrstuhl  
für Makromolekulare Stoffe und  
Faserchemie, Universität Stuttgart**

**12/2014 – 12/2017**

Promotion

Mechanismus der Olefinmetathese mit  
neutralen und kationischen Molybdän-  
Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen  
Carbenkomplexen

Betreuer Professor Dr. Michael R  
Buchmeiser

**Universität Stuttgart - Vaihingen**

Master of Science

**10/2012 – 10/2014**

Masterarbeit am Institut für  
Polymerchemie – Lehrstuhl für  
Makromolekulare Stoffe und  
Faserchemie

Zyklopolymerisation von Diinen mit  
chiralen Metallalkylidenen

**Universität Stuttgart – Vaihingen**

Bachelor of Science

**10/2009 – 10/2012**

Bachelorarbeit am Institut für  
Polymerchemie – Lehrstuhl für  
Makromolekulare Stoffe und  
Faserchemie

Herstellung und Funktionalisierung von  
hochmolekularem Polypentenamer

**Otto-Hahn-Gymnasium Nagold**

Allgemeine Hochschulreife

**09/2000 – 06/2009**

### **Wissenschaftliche Tätigkeiten**

**Wissenschaftliche Hilfskraft**

Praktikumsbetreuung

**Universität Stuttgart**

Organische Chemie - Praktikum

**03/2014 – 04/2014**

## Publikationen

### **Mechanism of Olefin Metathesis with Neutral and Cationic Molybdenum Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes**

K. Herz, M. Podewitz, L. Stöhr, D. Wang, S. Sen, W. Frey, K. Liedl, M. R. Buchmeiser, in Vorbereitung.

### **Molybdenum Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Structure-Activity Correlations and Mechanistic Insights**

M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.

### **On the Mechanism of the Cyclopolymerization of 1,6-Hepta- and 1,7-Octadiynes by Mo-Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Catalysts**

K. Herz, J. Unold, J. Hänle, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.

### **Functional Ring-Opening Metathesis Polymerization-Derived Poly(cyclopentene)s**

K. Herz, D. A. Imbrich, J. Unold, G. Xu, M. Speiser, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1522-1527.

## Posterpräsentationen

### **21. International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry, ISOM XXI, Graz, 12.07. – 16.07.2015**

Regio- and Stereoselective Cyclopolymerization of Diynes with Chiral Mo Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes

### **22. International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry, ISOM XXII, Zürich, 09.07. – 12.07.2017**

Activation Mechanism of Molybdenum-Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: A Comprehensive Approach

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE .....</b>	<b>VII</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>
<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>XXIII</b>
<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>1</b>
i. <b><i>N</i>-Heterozyklische Carbene .....</b>	<b>2</b>
ii. <b>Metallcarbenkomplexe .....</b>	<b>4</b>
iii. <b>Die Olefinmetathese .....</b>	<b>5</b>
iv. <b>Synthese definierter Schrock-Katalysatoren .....</b>	<b>7</b>
v. <b>Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren .....</b>	<b>12</b>
vi. <b>Typen der Metathesereaktion .....</b>	<b>16</b>
Zyklopolymerisation von $\alpha,\omega$ -Diinen .....	17
Ring öffnende Metathesepolymerisation (ROMP) .....	19
Ringschlussmetathese (RCM) .....	21
Kreuzmetathese (CM) und Ring öffnende Metathese (ROM) .....	23
i. <b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>24</b>

## Erstes Kapitel

<b>1. MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE MIT MOLYBDÄN-IMIDO- ALKYLIDEN-<i>N</i>-HETEROZYKLISCHEN CARBENKOMPLEXEN.....</b>	<b>29</b>
1.1 <b>Einleitung.....</b>	<b>29</b>
1.2 <b>Auswahl der Katalysatoren.....</b>	<b>29</b>

1.3	Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen .....	30
1.4	Aktivierung kationischer Katalysatoren .....	54
1.5	Testreaktionen mit neuen Katalysatoren .....	59
1.6	Zusammenfassung .....	60
1.7	Literaturverzeichnis .....	61

## Zweites Kapitel

2.	MOLYBDÄN-IMIDO-ALKYLIDEN-NHC-KOMPLEXE .....	63
2.1	Einleitung .....	63
2.2	Kinetik und Selektivität der Katalysatoren in der ROMP .....	63
2.3	Herstellung neuer Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe .....	69
2.4	Herstellung neuer kationischer Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe .....	75
2.5	Asymmetrische Imido-Liganden in Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen .....	83
2.6	Chirale asymmetrische Imido-Liganden in Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen .....	87
2.7	Telechele Polymere .....	95
2.8	Zusammenfassung .....	96
2.9	Literaturverzeichnis .....	97

## Drittes Kapitel

3.	ZYKLOPOLYMERISATION .....	98
3.1	Einleitung .....	99
3.2	Untersuchung der Regio- und Stereoselektivität verschiedener Katalysatoren mit M2, M3 und M4 .....	100

3.3	Mechanismus der Zyklopolymerisation <sup>[19,27]</sup> .....	110
3.4	Polymeranaloge Umsetzung von Poly-M1 .....	114
3.5	Kinetik und Selektivität der Katalysatoren in der Zyklopolymerisation von DEDPM .....	116
3.6	Zusammenfassung .....	121
3.7	Literaturverzeichnis .....	121

## Experimenteller Teil

4.	CHEMIKALIEN UND LÖSUNGSMITTEL .....	124
5.	CHARAKTERISIERUNG .....	124
5.1	Gelpermeationschromatographie .....	124
5.2	UV-Vis-Spektroskopie .....	124
5.3	GC-MS .....	125
5.4	Kernspinresonanzchromatographie .....	125
5.5	Infrarot-Spektroskopie .....	125
5.6	Elementaranalyse .....	125
5.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	126
5.8	Dünnschicht- und Säulenchromatographie .....	126
5.9	Literaturverzeichnis .....	126
6.	ERSTES KAPITEL .....	127
6.1	Allgemeines .....	127
6.2	Herstellung der Katalysatoren K1.7 - K1.10, K1.13, K1.2a und K1.6a .....	127
6.3	Bestimmung der Reaktionskinetik mit der NMR-Spektroskopie .....	134
6.4	Literaturverzeichnis .....	136

<b>7. ZWEITES KAPITEL</b> .....	<b>137</b>
7.1 Allgemeines.....	137
7.2 Kinetische Messungen.....	137
7.3 Bestimmung der Selektivität.....	138
7.4 Herstellung der Katalysatoren K2.15, K2.18, K2.24, K2.27 - K2.28, K2.31 - K2.34.....	140
7.5 Polymerisationen mit K2.33, K2.34.....	147
7.6 Herstellung von Mo( <i>N</i> -1( <i>S</i> )-Phenyl-3( <i>R</i> )-methylcyclohexyl)-(CHCMe <sub>2</sub> Ph)(IMes)(OTf) <sub>2</sub> (K2.35).....	149
7.7 Telechele Polymere bzw. Terminierung von Poly-PMN-(K2.3).....	151
7.8 Literaturverzeichnis.....	152
<b>8. DRITTES KAPITEL</b> .....	<b>153</b>
8.1 Allgemeines.....	153
8.2 Synthese der Polymere mit M2 - M4.....	153
8.3 Analyse der Polymere Poly-M2, Poly-M3 und Poly-M4.....	153
8.4 Synthese des Polymers Poly-M1-(K3.2).....	156
8.5 Analyse von Poly-DEDPM.....	157
8.6 Literaturverzeichnis.....	158

## Anhang

<b>9. ERSTES KAPITEL</b> .....	<b>160</b>
9.1 Koaleszenztemperaturen von K1.4, K1.5, K1.7.....	160
9.2 Reaktionsspektren der Reaktion von K1.1 mit 2-Methoxystyrol.....	162
9.3 Konzentrationsprofile und angepasste Kurvenverläufe.....	162

9.4	Reaktionsprofile, Auftragung Kinetik erster Ordnung, Bestimmung der Aktivierungsenergie .....	173
9.5	NMR-Spektren der Katalysatoren K1.7 - K1.10, K1.13, K1.2a, K1.6a, K1.14.....	190
9.6	Einkristallstrukturanalyse von K1.2a .....	204
9.7	Einkristallstrukturanalyse von K1.6a .....	219
9.8	Einkristallstrukturanalyse von K1.14 .....	235
<b>10.</b>	<b>ZWEITES KAPITEL.....</b>	<b>263</b>
10.1	Kinetik und Selektivität einzelner Katalysatoren in der ROMP mit PMN .....	263
10.2	Spektren zur Selektivitätsbestimmung in der ROMP.....	278
10.3	NMR-Spektren von K2.27 - K2.28.....	286
10.4	Einkristallstrukturanalyse von K2.28 .....	291
10.5	Einkristallstrukturanalyse von K2.30 .....	315
10.6	Ausschnitt des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums von K2.19 .....	327
10.7	NMR-Spektren von K2.18, K2.24, K2.31 - K2.34 .....	327
10.8	Einkristallstrukturanalyse von K2.33 .....	336
10.9	Spektren der Polymerisationen mit K2.33 und K2.34 .....	352
10.10	NMR-Spektren von K2.35 .....	357
10.11	Einkristallstrukturanalyse von K2.35.....	358
10.12	Terminierung von Poly-PMN-(K2.3) mit 1-Okten.....	391
<b>11.</b>	<b>DRITTES KAPITEL.....</b>	<b>396</b>
11.1	Spektren der Polymerisation von M2 mit K3.7 und K3.15.....	396
11.2	Spektren der Polymerisation von M3 mit K3.7 und K3.15.....	401
11.3	UV-Vis-Spektren der Polymerisation von M2 mit K2.7, K2.15 und von M3 mit K2.7, K2.15 .....	406



11.4	Spektren der Modellverbindung A.....	406
11.5	Analyse der Polymerisation von M4 mit K3.7, K3.11, K3.14 - K3.16.....	408
11.6	UV-Vis-Spektren der Polymerisation von M4 mit K3.7, K3.11, K3.14 - K3.16.....	421
11.7	Spektren der Polymerisation von M1 mit K3.2.....	421
11.8	Analyse der Selektivität von Poly-(DEDPM) .....	423

## Abkürzungen und Symbole

Å	Angström
Äq.	Äquivalent
ADMET	Azyklische Dienmetathese
<i>at</i>	<i>ataktisch</i>
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
br	Breites Signal (IR- bzw. NMR-Spektroskopie)
NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup> OTf <sup>-</sup>	Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
CM	Kreuzmetathese
cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter, Wellenzahl
COSY	Engl.: Correlated Spectroscopy; zweidimensionale Kernspinresonanzspektroskopie
Cy	Zyklohexyl
δ	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett
DEDAM	Diethyldiallylmalonat
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
EYM	Enin-Metathese
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
g	Gramm

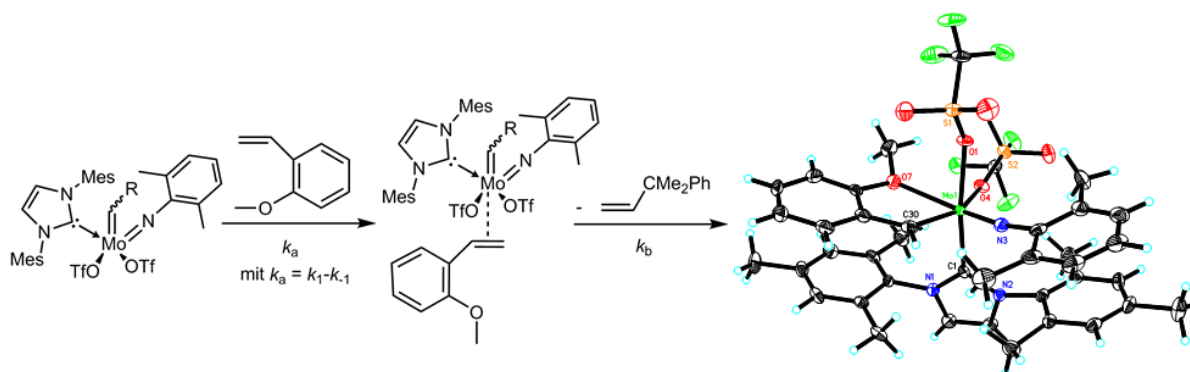
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
h	Stunden
HCl	Chlorwasserstoff
HOMO	Engl.: Highest Occupied Molecular Orbital; höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
Hz	Hertz
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidin
IMesH <sub>2</sub>	1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
<i>k<sub>anti/s</sub></i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der <i>anti/syn</i> -Interkonversion
Kat.	Katalysator
<i>k<sub>i</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante der Initiierung
<i>k<sub>p</sub></i>	Geschwindigkeitskonstante der Propagation
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
LUMO	Engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital; niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie), Masse
M	Molmasse, Molarität
MAP	Monoalkoxid-Pyrrolidid
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
<i>M<sub>n</sub></i>	Zahlenmittel des Molekulargewichts
mol	Mol

MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
$N_{\text{eff}}$	Effektive Konjugationslänge
NBE	Norborn-2-en
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
$\nu$	Frequenz
OTf	Trifluormethansulfonat
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
ppm	Parts Per Million
Pr	Propyl
q	Quartett
<i>R</i>	Lat.: Rectus, rechts, Konfiguration nach CIP-Regel
RCM	Ringschlussmetathese
RI	Engl.: Refractive Index
ROM	Ringöffnungsmetathese
ROMP	Ring öffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie), stark (IR-Spektroskopie)
<i>S</i>	Lat.: sinister, links, Konfiguration nach CIP-Regel
SEC	Größenausschlusschromatographie
SPS	Lösungsmittelreinigungsanlage
t	Triplet
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
TOF	Produktivität, engl.: turnover frequency

TON	Wechselzahl, engl.: turnover number
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbarer Bereich des Lichts
w	Engl.: weak, schwach (IR-Spektroskopie)
%	Prozent
$\Delta G^\ddagger$	Freie Gibbs'sche Aktivierungsenergie
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie

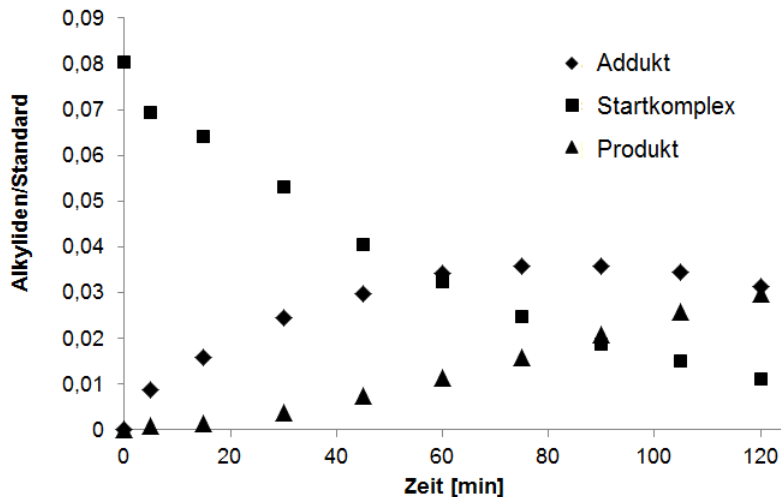
## Zusammenfassung

In den letzten drei Jahren wurden Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-Heterozyklische Carben- (NHC)- Katalysatoren von *Buchmeiser et al.* entwickelt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen getestet. Durch die Variation des Imido-, NHC- und Alkoxid-Liganden, oder bei kationischen Systemen, der Anionen, konnten verschiedene Kombinationen dargestellt und in der Olefinmetathese getestet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe dieser neutralen und kationischen Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und reaktionskinetischen Messungen untersucht, um ein vollständiges Verständnis über den vorliegenden Mechanismus in der Olefinmetathese zu erhalten. Zur Untersuchung einzelner Reaktivitäten wurden zunächst Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von ausgewählten Katalysatoren mit 2-Methoxystyrol bestimmt.



*Schematische Darstellung der Reaktion von Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen mit 2-Methoxystyrol, hier am Beispiel Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> dargestellt.*

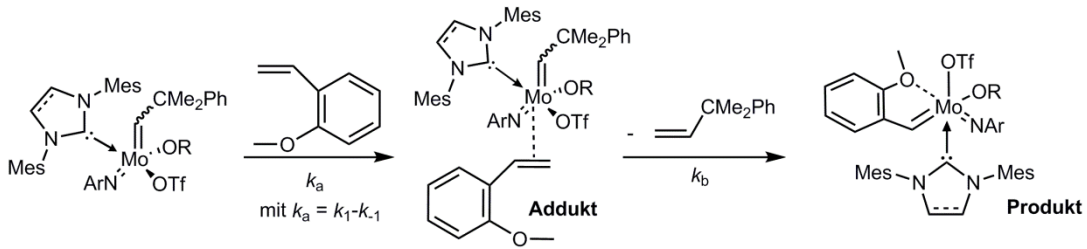
Diese Komplexe formten während der Reaktion Addukte, in denen 2-Methoxystyrol an den Komplex koordiniert, bevor diese eine Kreuzmetathese eingehen und zu einem oktaedrischen Endkomplex weiterreagieren. Dadurch konnte der assoziative Mechanismus dieser Katalysatoren verifiziert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Konzentrationsprofile der Edukte, Addukte und Produkte wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Anhand dieser konnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einzelner Reaktionen analysiert werden.



*Auftragung der Konzentrationsprofile des Startkomplexes (Quadrat), des Adduktes (Raute) und des Produktes (Dreieck) gegen die Zeit.*

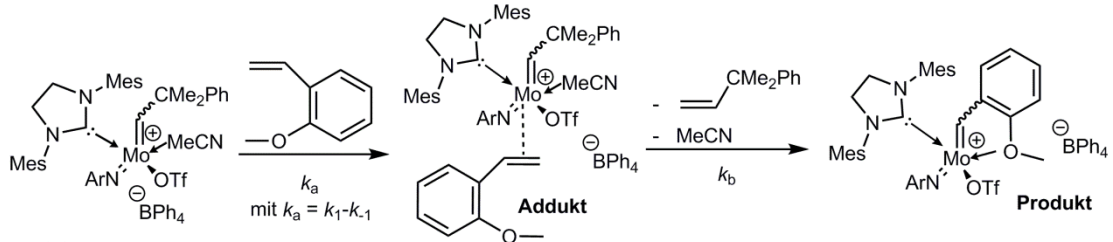
Zusätzlich konnten die freien Gibbs'sche Aktivierungsenergien berechnet werden. Anhand dieser Daten konnte gezeigt werden, dass die Reaktion der neutralen 16-Elektronen-Komplexe mit 2-Methoxystyrol bei Katalysatoren, die einen Triflat-Liganden und einen fluorierten Alkoxid-Liganden enthalten, schneller abläuft, als bei der Reaktion mit Bistriflat-Komplexen. Dieses Ergebnis konnte auch durch niedrigere Gibbs-Energien der Monopentafluoro-Monotriflat-Komplexe bestätigt werden, welche niedrigere Aktivierungsenergien aufweisen als die der Bistriflat-Komplexe. Die Reaktionsgeschwindigkeit der kationischen Molybdän-Katalysatoren wird durch die Dissoziation der koordinierenden Lösungsmittel kontrolliert. Diese dienen zur Stabilisierung der Komplexe. Bei kationischen Molybdän-Katalysatoren mit und ohne koordinierendes Lösungsmittel ist die Kreuzmetathese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da eine Koordination des Substrates sofort stattfindet ( $k_a \gg k_b$ ). Die Addukte der Monopentafluoro-Monotriflat-Komplexe präsentierten sich sehr kurzlebig. Jedoch konnte gezeigt werden, dass bei tiefen Temperaturen  $k_b > k_a$  und die Koordination des Substrats, den geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt.

### Bistriflat und Monoalkoxid-Monotriflat-Katalysatoren



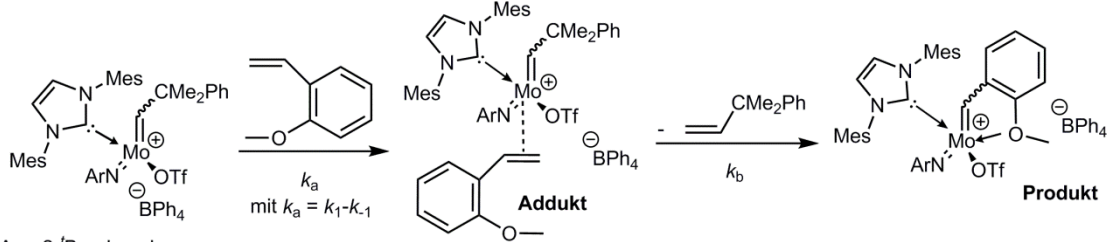
R = Tf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; Ar = 2,6-Dimethylphenyl, 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

### Kationischer Katalysator mit stabilisierendem Lösungsmittel



Ar = 2,6-Dimethylphenyl

### Kationischer Katalysator ohne stabilisierendes Lösungsmittel



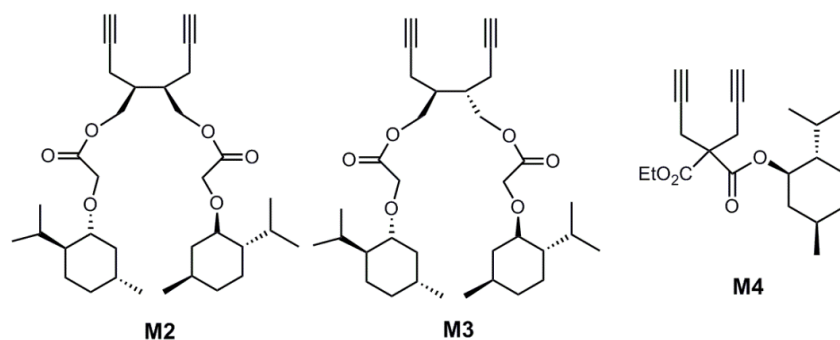
Ar = 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

*Schematische Darstellung des assoziativen Reaktionsmechanismus der Bistriflate, Monoalkoxid-Monotriflate (oben), des kationischen Katalysators mit stabilisierendem Lösungsmittel (Mitte) und des kationischen Katalysators ohne stabilisierendem Lösungsmittel (unten).*

Ein weiterer Teil dieser Arbeit war die Untersuchung der Kinetik verschiedener Molybdän-Imido-Alkylden-NHC-Komplexe mit 5,6-Bis[(pentyloxy)-methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**PMN**) in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP). Durch die Untersuchung der Reaktionskinetik dieser Molybdän-Imido-Alkylden-NHC-Komplexe konnten auch hier spezielle Verhaltensmuster beobachtet werden. Dabei wurde festgestellt, dass Bistriflat-Komplexe gegenüber Monopentafluoro-Monotriflat-Komplexen keinen signifikanten Unterschied bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeiten zeigen. Ergänzend wurden die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation,  $k_p$ , zur Geschwindigkeitskonstante der Initiierung,  $k_i$ , bestimmt, um  $k_i$  zu ermitteln. Diese zeigten, dass die Initiierung einen entscheidenden Schritt für die weitere Propagation des kationischen Metallzentrums darstellt. Der Austausch zu *tert*-Butoxid-Monotriflat-Komplexen deaktiviert das kationische Metallzentrum durch erhöhte Stabilisierung

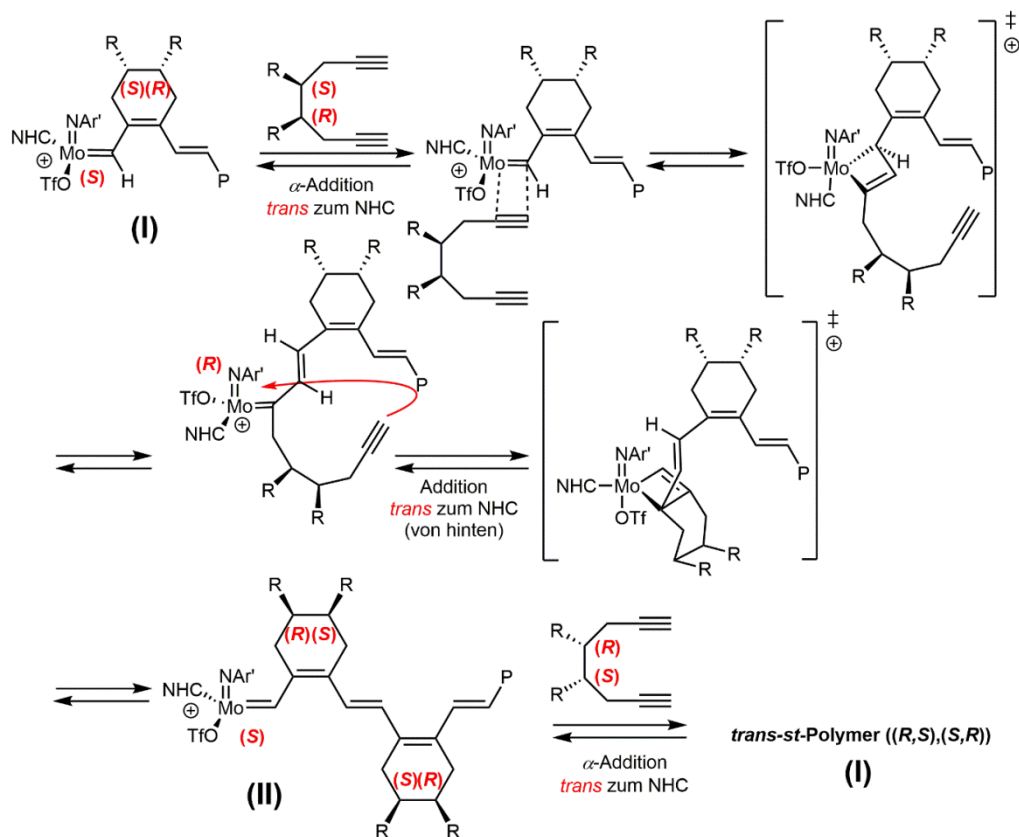


der Ladung. Die Initiierungsgeschwindigkeit wird bei kationischen Komplexen mit koordinierendem Lösungsmittel stärker herabgesetzt als bei Komplexen mit Triflat als Abgangsgruppe. Außerdem konnte ein Unterschied in der Reaktivität durch unterschiedliche *N*-heterozyklische Carbene festgestellt werden. 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden (IMesH<sub>2</sub>) begünstigt im Vergleich zu 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) die Dissoziation von Triflat-Liganden durch die stärkere Elektronendonoreigenschaft, was sich in den pK<sub>a</sub>-Werten (21.3 und 20.8) und in den Tolman elektronischen Parametern (2052.0 und 2050.8) widerspiegelt. Die stereo- und regioselektive Zyklopolymerisation von Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren mit unterschiedlichen chiralen Diinen wurde ebenfalls erfolgreich untersucht. Durch die Kontrolle der Monomeraddition kann die Mikrostruktur der Polymere gesteuert werden. Deshalb wurden Variationen der Liganden in den Molybdän-Katalysatoren vorgenommen und deren Auswirkung auf die Zyklopolymerisation untersucht. Es konnte ein Reaktionsmechanismus der Zyklopolymerisation von **M2** - **M4** vorgeschlagen werden, welcher hauptsächlich auf einer „chain-end control“ beruhte.



Ausgewählte chirale Diene zur Analyse der stereo- und regioselektiven Zyklopolymerisation der verwendeten Katalysatoren.

Aufgrund der Auswahl dieser chiralen Monomere konnte die Taktizität der Zyklopolymere mittels NMR- und IR-Spektroskopie bestimmt werden. Poly-**M2** bestand hauptsächlich aus vorwiegend *trans*-ständigen, sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten mit *syndiotaktischen* Strukturen. Poly-**M3** zeigte Mischungen aus *trans*- und *cis*-Strukturen mit größeren Anteilen an *isotaktischen*, sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten. Poly-**M4** bestand aus *trans*-ständigen, *syndiotaktischen* Strukturen mit fünfgliedrigen Wiederholungseinheiten.

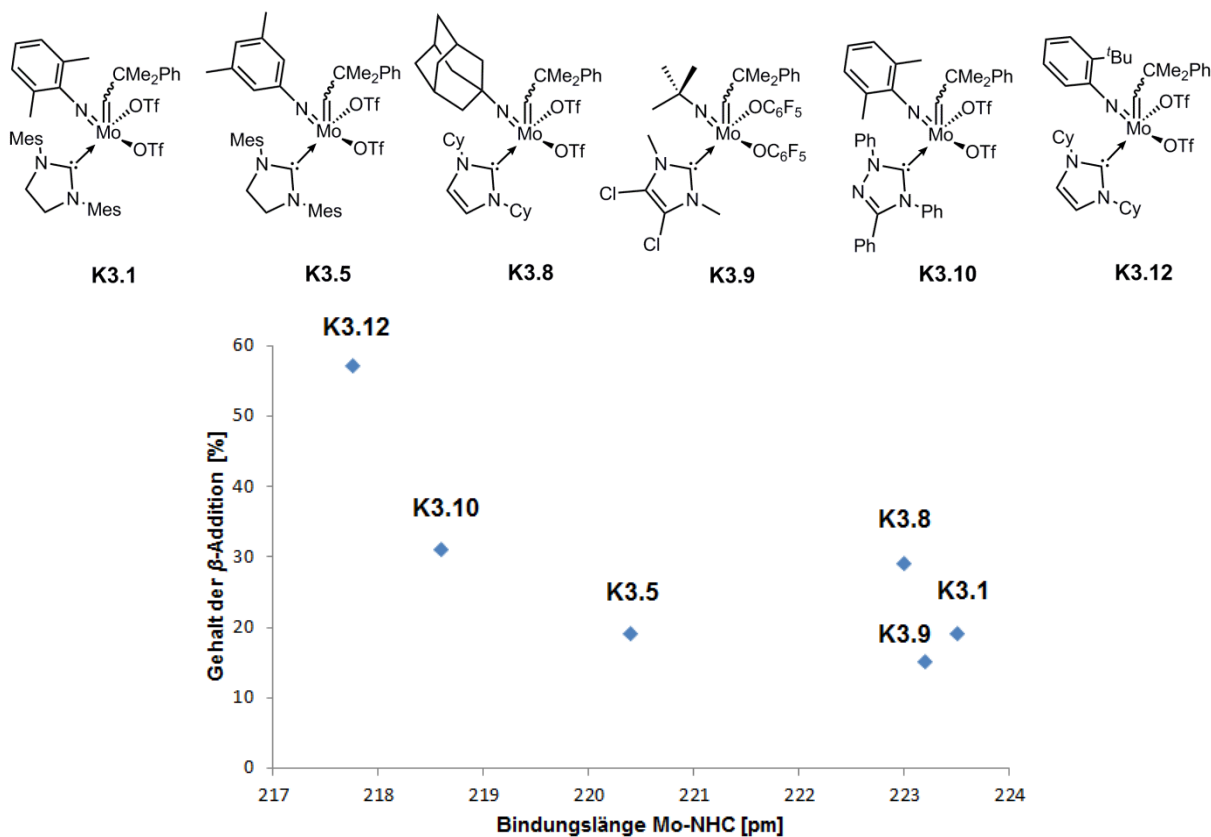


Bildung des *trans-st*-Poly-**M2** durch  $\alpha$ -Addition, (R = (-)-Menthyl-O-CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>2</sub>-).

Die Koordination von **M2** findet ausgehend vom kationischen *syn*-Isomer *trans* zum NHC statt. Dabei zeigen die zwei chiralen Substituenten (R) in die entgegengesetzte Richtung zu den R-Gruppen der wachsenden Kette. Über die  $\alpha$ -Addition bildet sich ein Übergangszustand aus. Die Ausbildung der *trans*-ständigen Doppelbindung wird durch die großen Substituenten am Metallazyklobuten verursacht. Nach der Zykloreversion verändert sich die Konfiguration am Molybdänzentrum von S nach R oder andersherum („turnstile rearrangement“). Die zweite Alkin-Gruppe am Monomer koordiniert intramolekular *trans*-ständig zum NHC, die Ausbildung des Metallazyklobutens, sowie die Zykloreversion erfolgt über die  $\alpha$ -Addition und das resultierende Polymer besitzt somit *trans-syndiotaktische* Wiederholungseinheiten. Dadurch, dass die sterisch anspruchsvollen Menthyl-Gruppen im Monomer immer in die entgegengesetzte Richtung der Menthyl-Gruppen der wachsenden Polymerkette zeigen, führen die fortlaufenden Insertionen weiterer Monomere zur propagierenden Spezies (I).

Des Weiteren wurde der Gehalt sechsgliedriger Wiederholungseinheiten durch  $\beta$ -Addition in Poly-**DEDPM** (Diethyldipropargylmalonat) durch unterschiedliche

Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren anhand der Untersuchung von Molybdän-NHC-Bindungslängen überprüft.

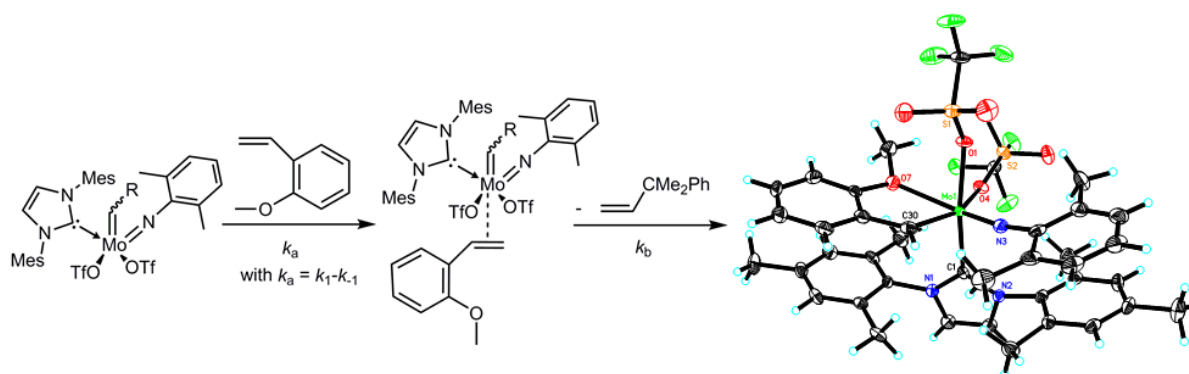


*Auftragung der Mo-NHC-Bindungslängen gegen den Anteil an  $\beta$ -Selektivität.*

Bei der Betrachtung aller Mo-NHC-Bindungslängen zeigte sich, dass mit kürzeren Bindungslängen erhöhte Werte der  $\beta$ -Addition auftreten. Durch den kurzen Bindungsabstand von Mo-NHC wird die  $\alpha$ -Addition durch sterische Einflüsse am Monomer blockiert.

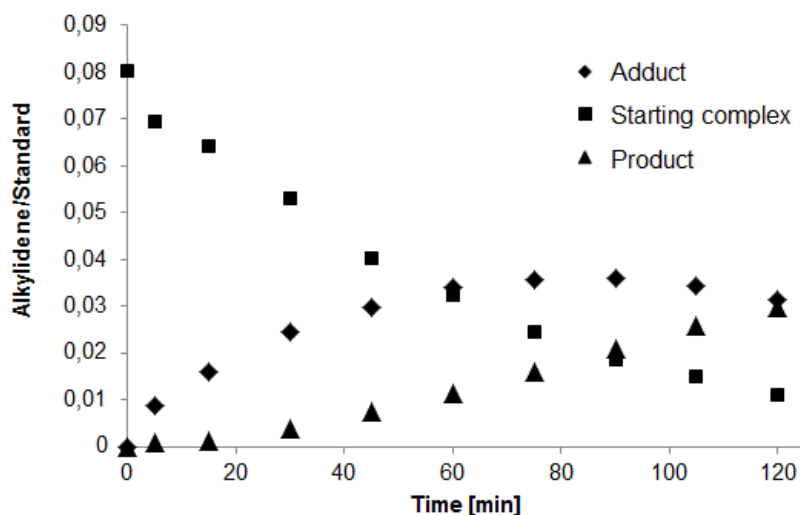
## Abstract

In the last three years, several molybdenum imido alkylidene *N*-heterocyclic carbene (NHC) catalysts were synthesized and analyzed by *Buchmeiser et al.*, particularly with respect to their catalytic activity and functional group tolerance. By varying the imido, NHC and alkoxide ligands, or in case of the cationic complexes, the anions, different combinations of complexes were obtained and examined in olefin metathesis. In the present thesis, a series of these neutral and cationic molybdenum imido alkylidene NHC complexes have been synthesized and subjected to NMR spectroscopic, X-ray crystallographic, and reaction kinetic measurements in order to gain a comprehensive understanding about the underlying mechanism in olefin metathesis. Reaction rates of selected catalysts with 2-methoxystyrene were determined to investigate the individual reactivities.



Schematic illustration of the reaction of molybdenum imido alkylidene NHC complexes with 2-methoxystyrene, here  $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  is shown.

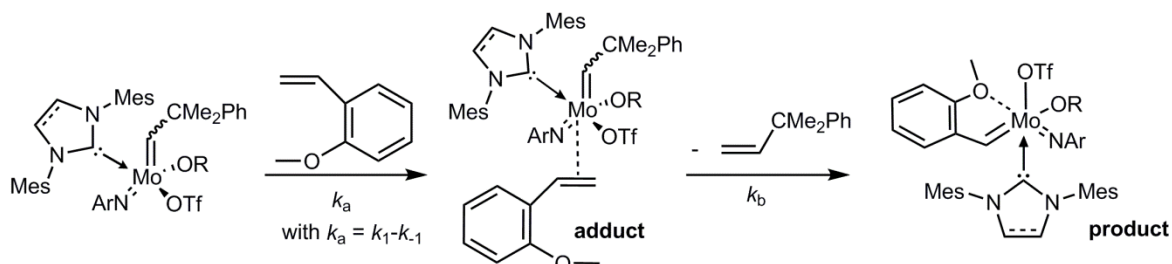
These complexes form adducts during the reaction, where 2-methoxystyrene is coordinating to the complex, before olefin cross metathesis occurs and the final octahedral complex is formed. This verifies the associative mechanism of these catalysts. The reaction rates and concentration profiles of the starting materials, adducts and products were determined via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The rate-determining step was then analyzed using these individual concentration profiles.



Concentration profiles of the starting complex, the adduct and the product plotted against the time.

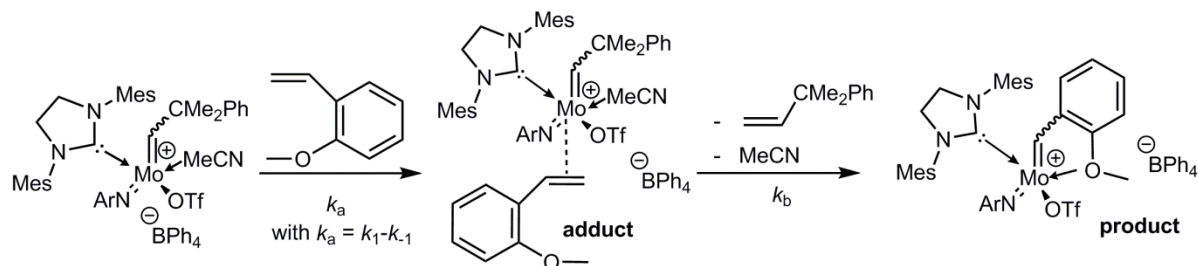
Additionally, Gibbs free energy values for the transition states were calculated. With these data it could be shown that the reaction of the neutral 16-electron complexes with 2-methoxystyrene is faster for catalysts bearing one triflate and one fluorinated alkoxide, than for catalysts bearing two triflate ligands. This finding is also reflected by the Gibbs free energy values for the transition states,  $\Delta G^\ddagger$ , which are lower for catalysts bearing only one triflate than for the corresponding bistriflate complexes. Reaction rates of cationic molybdenum catalysts are controlled by the dissociation of the coordinating solvent molecule, which stabilizes the complex. The coordination of the substrate is very fast for cationic catalysts with or without coordinating solvent, which suggests that cross metathesis is the rate-determining step ( $k_a \gg k_b$ ). Olefin adducts of the monopentafluoro-monotriflate complexes were short-lived. However, it could be shown that at low temperatures the coordination of the substrate is the rate-determining step and  $k_b > k_a$ .

### Bistriflate and monoalkoxide monotriflate catalysts



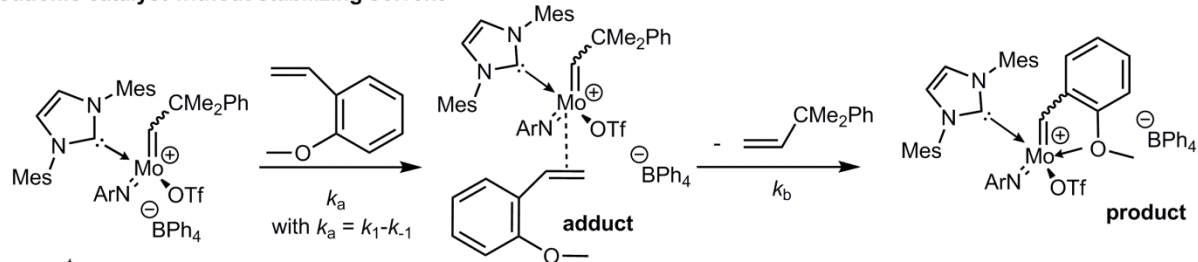
R = Tf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; Ar = 2,6-dimethylphenyl, 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

### Cationic catalyst with stabilizing solvent



Ar = 2,6-dimethylphenyl

### Cationic catalyst without stabilizing solvent



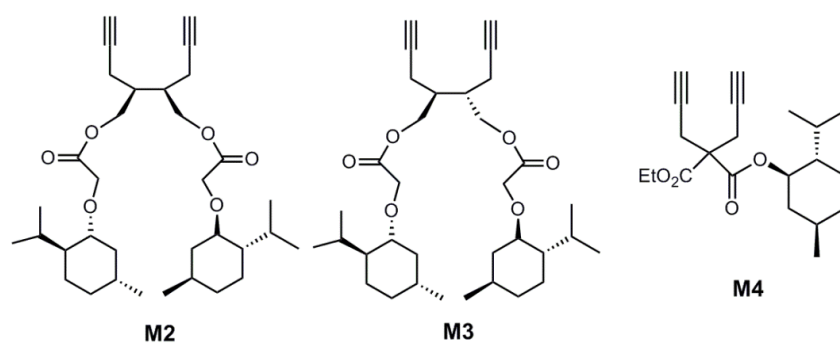
Ar = 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

*Schematic illustration of the associative reaction mechanism of the bistriflates and monoalkoxide monotriflates (top), of the cationic catalysts with stabilized solvent (middle) and the cationic catalyst without stabilized solvent (bottom).*

Another topic of interest was the kinetics of different molybdenum imido alkylidene NHC complexes with 5,6-bis[(pentyloxy)-methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**PMN**) in ring-opening metathesis polymerization (ROMP). Special reactivity patterns were observed by investigating the reaction kinetics of these molybdenum imido alkylidene NHC complexes. A comparison between the bistriflate complex and the corresponding monopentafluoro monotriflate complex did not reveal a difference in polymerization rates. Complementary, the ratios of the rate constant of polymerization,  $k_p$ , over the rate constant of initiation,  $k_i$ , were determined to retrieve  $k_i$ . These values showed that the initiation is the rate-determining step for the following propagation with the cationic metal center. Switching to *tert*-butoxide monotriflate complexes deactivates the cationic metal center because of an improved

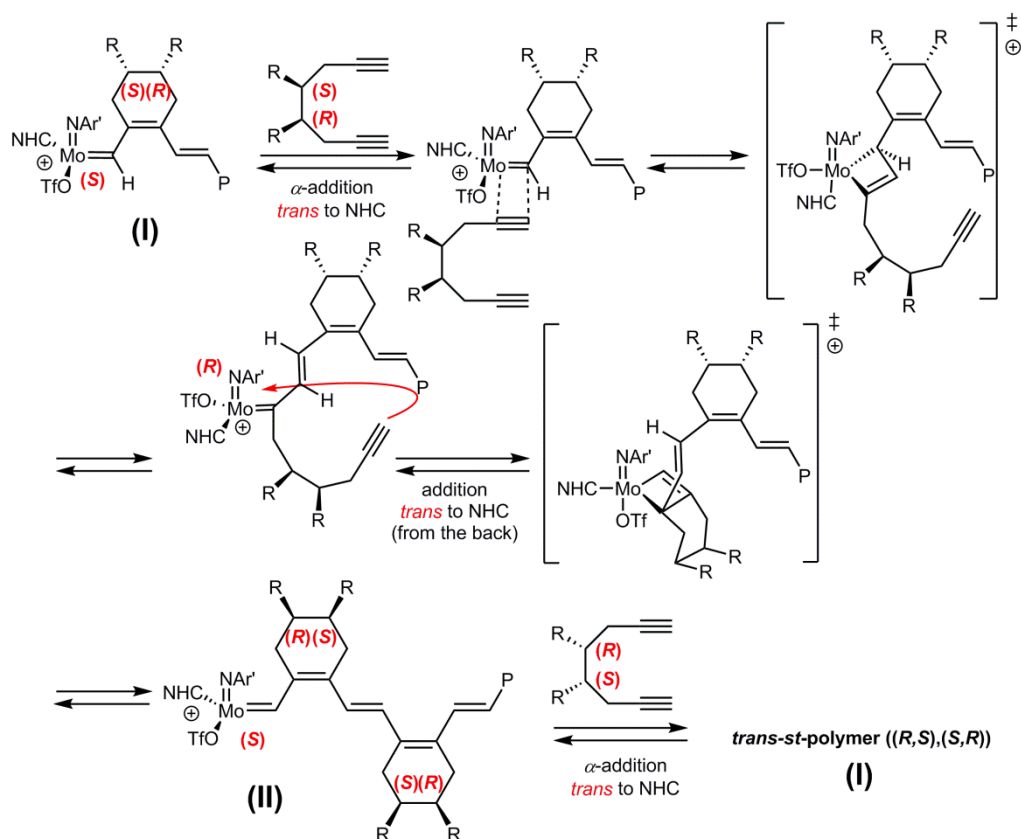
stabilization of the charge. The initiation rate is lower for cationic complexes with coordinating solvent than for complexes with triflate as the leaving group. Furthermore, a difference in the reactivity of different NHCs could be demonstrated. 1,3-dimesitylimidazolidin-2-ylidene (IMesH<sub>2</sub>) favors in comparison to 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (IMes) the dissociation of, e.g. triflate ligands because of its stronger electron donor propensity, as evidenced by the pK<sub>a</sub> values (21.3 und 20.8) and the Tolman electronic parameter (2052.0 und 2050.8).

The stereo- and regioselective cyclopolymerization of molybdenum imido alkyldiene NHC catalysts with different chiral diynes was successfully established. By controlling the mechanism of monomer addition, the microstructure of the polymers was successfully tailored. For these purposes different ligand variations in the molybdenum catalysts were carried out and their impact on cyclopolymerization was investigated. A reaction mechanism of the cyclopolymerization of **M2** - **M4** was proposed, which in principal depends on “chain-end control”.



*Chosen chiral diynes for stereo- and regioselective cyclopolymerization.*

Due to the selection of these chiral monomers, the tacticity of the resulting cyclopolymers could be determined via NMR and IR spectroscopy. Poly-**M2** predominantly consisted of six membered repeat units with *trans*, *syndiotactic* structures. Poly-**M3** showed mixtures of *trans* and *cis* structures with higher amounts of *isotactic*, six membered repeat units. Poly-**M4** exhibited *trans*, *syndiotactic* structures with five membered repeat units.

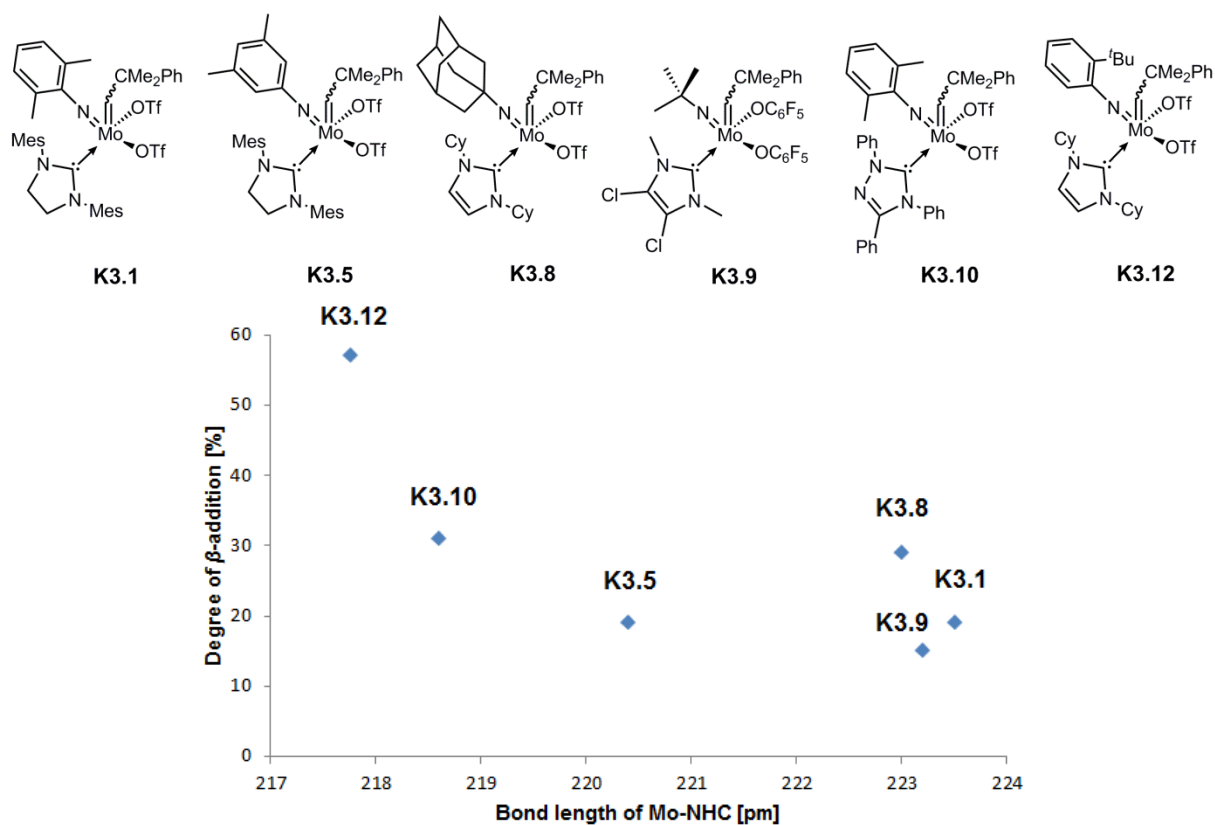


Formation of  $\alpha$ -insertion-derived *trans-st*-poly-**M2**, ( $R = (-)$ -Menthyl- $O-CH_2-COOCH_2-$ ).

Starting from a cationic *syn*-isomer, **M2** approaches *trans* to the NHC. The two chiral substituents (R) in the monomer point away from the R-groups at the growing polymer chain. An  $\alpha$ -addition-derived transition state forms. Formation of a *trans*-double bond must be a result of the large substituents at the metallacyclobutene. After the cycloreversion the configuration at the molybdenum center has changed from S to R (“turnstile rearrangement”). The second alkyne group of the monomer again approaches the metal intramolecularly *trans* to the NHC. The formation of the metallacyclobutene and the cycloreversion results in an  $\alpha$ -derived, *trans-st*-polymer. If the bulky menthyl groups in the monomer point away from those in the growing chain, the consecutive insertion of two monomers again leads to the propagating species (I).

Additionally, by analyzing the Mo-NHC bond lengths, the amount of six membered repeating units formed by  $\beta$ -addition in Poly-**DEDPM** (diethyl dipropargylmalonate) with different molybdenum imido alkylidene NHC catalysts was investigated.





Plot of the bond lengths of the Mo-NHC bond vs. the degree of  $\beta$ -selectivity (%).

Considering the determined Mo-NHC bond lengths, it could be shown that with decreasing bond length  $\beta$ -addition is favored. With a short Mo-NHC bond length the  $\alpha$ -addition is blocked due to the steric influence on the monomer.

## Zielsetzung

Die Olefinmetathese mit definierten Metallalkylidenen wurde lange Zeit von Schrock- und Grubbs-Katalysatoren dominiert. Vor allem wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften in der Regio-, Chemo- und Stereoselektivität zeigten sie praktische Anwendung vor allem in der Polymerchemie. *Buchmeiser et al.* synthetisierte Olefinmetathese-Katalysatoren basierend auf Molybdän und Wolfram mit *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs). Dabei wurden neutrale und kationische Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe entwickelt, die eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie Hydroxide, Aldehyde, Carbonsäuren und sekundären Aminen zeigten. Außerdem wiesen sie beachtliche Aktivitäten und Produktivitäten in der Ringschlussmetathese (RCM), der Kreuzmetathese (CM) und der Homometathese (HM) auf. Mit der Beobachtung der Koaleszenztemperaturen konnten erste Produktivitäts-Aktivitäts-Korrelationen erstellt werden. Ebenso wurde festgestellt, dass bei neutralen Komplexen, welche mindestens ein Triflat enthalten, zur Aktivierung des Komplexes ein Triflat-Ligand dissoziieren muss.

Das Ziel dieser Arbeit war durch eine detaillierte mechanistische Studie die Reaktivität neutraler und kationischer Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren zu analysieren. Dabei sollte insbesondere auf die Rolle der Abgangsgruppe eingegangen werden. Mit einer geeigneten Variation an Komplexen sollten ebenso die unterschiedlichen Einflüsse der Liganden untersucht werden.

Durch Reaktivitäts- und Selektivitätsbestimmungen in der Ring öffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) sollten Einflüsse von Imido-, Alkoxid und NHC-Liganden analysiert werden. Darüberhinaus sollten neue Mo-NHC-Katalysatoren für stereoselektive Polymerisationen synthetisiert und getestet werden.

Desweiteren sollte der vollständige Reaktionsmechanismus der  $\alpha,\omega$ -Diene geklärt und beschrieben werden. Dabei soll die Taktizität und *trans/cis*-Selektivität der untersuchten Mo-NHC-Katalysatoren in der Zyklopolymersation genau untersucht werden.

## Theoretische Grundlagen

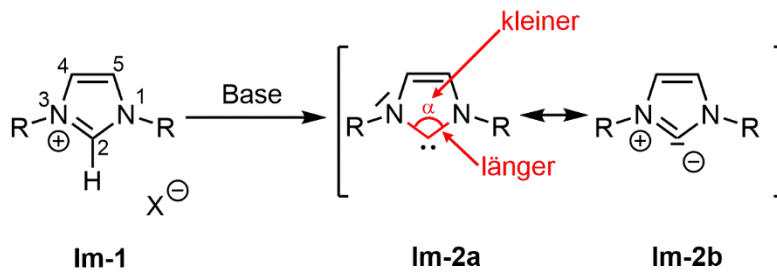
Die stereospezifische Polymerisation hat in den letzten Jahrzehnten zur Weiterentwicklung der Polymerwissenschaften und zur Entwicklung stereospezifischer Synthesen von Makromolekülen mit speziellen Eigenschaften beigetragen.<sup>[1-3]</sup> Außerdem wurden durch Untersuchungen der sterischen Ordnung von mehreren Polymeren neue Parameter für die Aufklärung von Polymerisationsmechanismen zugänglich. Umfangreiche Erfahrungen und Kenntnisse über die Ursache von Regioselektivität und Stereospezifität bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen sind wichtige Bestandteile für eine vernünftige Planung von Experimenten zur Kontrolle der Stereoregularität, des mittleren Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung.<sup>[4]</sup> Demzufolge ist es vor allem wichtig, genauere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu bekommen. Intermediate sind normalerweise bei vielen katalytischen Reaktionen sehr reaktiv und können deshalb auch nur selten isoliert werden. Bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus sind vor allem folgende Aussagen besonders wichtig und immer zu beachten:

- a) An welcher Art von Metallzentrum wird die Polymerkette gebildet,
- b) Wie sieht der Olefin-Katalysator-Komplex aus,
- c) Wie ist das Verhältnis der Aktivierungsenergien für die Komplexbildung und für die Insertionsreaktion.<sup>[4]</sup>

Für die Untersuchung dieser Punkte sind folgende theoretische Fakten von großer Bedeutung.

## i. N-Heterozyklische Carbene

Vor fast dreißig Jahren berichteten zwei Arbeitsgruppen über die Synthese stabiler Carbene.<sup>[5,6]</sup> *Bertrand* und *Arduengo* untersuchten dabei ihre Eigenschaften und Reaktivitäten. Allgemein sind Carbene reaktive Verbindungen die einen zweiwertigen Kohlenstoff aufweisen. Die ungewöhnliche Stabilität wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten ermöglicht. Das nichtbindende Elektronenpaar am Elektronensextett ist für die hohe Reaktivität verantwortlich und wird dadurch bei instabilen Carbenen meist *in situ* erzeugt. Es wird zwischen Singulett- und Triplett-Carben-Zuständen unterschieden, wobei im Grundzustand eines Singulett-Carbens die Elektronen im  $sp^2$ -Orbital gepaart vorliegen. Die elektronische Stabilisierung erfolgt mittels starken  $\pi$ -Donorsubstituenten, indem Elektronen in das unbesetzte p-Orbital am Carben-Kohlenstoff verschoben werden und somit die Elektrophilie gesenkt wird. Das Gegenteil bewirken stark elektronenziehende Substituenten, da diese die Elektrophilie am Carben zusätzlich verstärken. Bei N-heterozyklischen Carbenen (NHC) wird durch mesomere Wechselwirkungen des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom mit dem leeren p-Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Carbens der elektronische Zustand stabilisiert.<sup>[7]</sup> Diese mesomeren Wechselwirkungen beschreiben, warum diese NHCs als elektronenreiche nukleophile Spezies agieren. Bei dem Vergleich des Imidazolin-2-ylidens (**Im-2a**) mit dem entsprechenden Imidazoliumsalz (**Im-1**) ist zu erkennen, dass die C2-N-Bindung bei Carbenen länger und der N-C-N-Winkel kleiner ist, als beim Imidazoliumsalz (**Im-1**). Der  $\sigma$ -Bindungscharakter in **Im-2** (**a** oder **b**) ist erhöht und deutet damit auf **Im-2a** hin (Schema 1).<sup>[8]</sup>



**Schema 1.** Vergleich der Struktur des Azoliumsals (**Im-1**) mit der des NHCs (**Im-2a** bzw. **Im-2b**).<sup>[7]</sup>

Die am häufigsten verwendete Methode, um freie NHCs zu bilden, ist die Deprotonierung der Azoliumsals-Vorstufe. Da Azoliumsals gut verfügbar und stabil sind kann die Deprotonierung meist unter milden Bedingungen stattfinden.<sup>[9]</sup>

Der wichtigste experimentell bestimmbare Parameter zur Bestimmung der elektronischen Situation, ist der elektronische Parameter nach Tolman (TEP).<sup>[10]</sup> Im Jahre 1977 wurde dieser Parameter für Phosphine entwickelt, wobei dieser gezielt die Donor-Fähigkeit eines Liganden beurteilt. Durch die Messung der Streckschwingung der Carbonylliganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen im Infrarotlicht kann die Donoreigenschaft bestimmt werden. Je höher der Elektronen-Donor-Charakter des Liganden ist, desto elektronenreicher ist das Metallzentrum, welches die  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonylliganden verstärkt und die Bindungsordnung und somit auch die Streckschwingung senkt.<sup>[7,11,12]</sup> Jedoch gibt es einige limitierende Faktoren, wie die Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Typische Lösungsmittel sind Dichlormethan oder Hexan. Außerdem ist die Auflösung des IR-Spektrometers von großer Bedeutung. Eine weitere Rolle spielt der *trans*-Effekt anderer Liganden, die ebenfalls an das Metallzentrum koordinieren und die elektronische Dichte am Metall beeinflussen können.<sup>[11]</sup> Die starken  $\sigma$ -Donor- und vergleichsweise schwachen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der NHCs zeigen Ähnlichkeiten zur Koordinationsart von Phosphinen in der Übergangsmetall-Koordinationschemie. Wie die niedrigeren TEP-Werte zeigen, sind NHCs in der Regel elektronenschiebender als Phosphine, was zu einer thermodynamisch stärkeren Metall-Ligand-Bindung führt und in der höheren Bindungsdissoziationsenergie zu erkennen ist.<sup>[12,13]</sup>

Ein weiteres Modell stellten *Nolan* und *Cavallo* vor, welches die sterische Größe des NHCs wiedergibt. Der Anteil des „buried volume“ ( $\% V_{bur}$ ) wird definiert als Anteil einer um das Metall mit einem bestimmten Radius  $r$  gelegten Kugel, der durch den

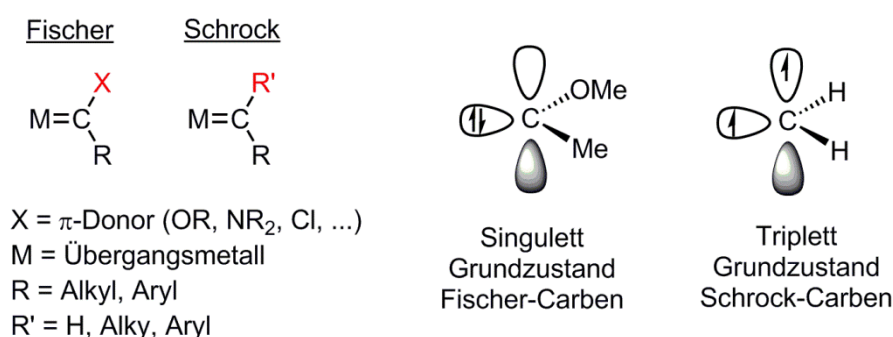
Liganden in Anspruch genommen wird. Der Bereich hat dabei einen definierten Radius mit dem Metallzentrum als Mittelpunkt.<sup>[14,15]</sup> Um %  $V_{\text{bur}}$  berechnen zu können, benötigt man kristallografische Daten.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Diskussion der Nukleophilie ist die Acidität/Basizität der entsprechenden Azoliumsalze, da die meisten aktiven Carbene *in situ* durch die Deprotonierung der Azoliumsalze generiert werden.<sup>[7]</sup> Die  $pK_a$ -Werte vieler Salze wurden berechnet oder/und in DMSO bzw.  $H_2O$  bestimmt. Dabei sind Imidazoliumsalze generell weniger acide ( $pK_a \sim 20 - 24$  in  $H_2O$ ) als Thiazolium- oder Triazoliumsalze ( $pK_a \sim 16 - 19$  in  $H_2O$ ).<sup>[16-18]</sup> Ein weiterer Aspekt ist die charakteristische chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum.<sup>[19]</sup> Gesättigte Imidazolidin-2-ylidene zeigen tieffeldverschobene  $^{13}C$ -NMR-Signale bei  $\delta = 235 - 260$  ppm, das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms für Imidazol-2-ylidene liegt dagegen bei  $\delta = 210 - 220$  ppm. Außerdem wurde ein Trend zwischen der chemischen Verschiebung im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum und dem N-C-N-Winkel ausgemacht. Je größer die chemische Verschiebung, desto größer der N-C-N-Winkel.<sup>[20]</sup>

## ii. Metallcarbenkomplexe

Metallcarbenkomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen wurden um 1964 zum ersten Mal von *Fischer* und *Maasböhl* hergestellt und als Fischer-Carbene bezeichnet.<sup>[21]</sup> Einige Jahre später (1973) wurden *Fischer* und *Wilkinson* für Forschungen auf diesem Gebiet der Nobelpreis für Chemie verliehen.<sup>[22,23]</sup> Die Fischer-Carbene werden vor allem als Metallcarbenkomplexe der Gruppe 6 - 8 verwendet.<sup>[21,24,25]</sup> Späte Übergangsmetalle mit niedriger Oxidationsstufe tragen normalerweise Liganden mit guten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften, meist Kohlenstoffmonoxid-Liganden. Der Carben-Kohlenstoff besitzt dann ein stark elektrophiles Zentrum, gleich eines Carbeniumions, welches normalerweise durch  $\pi$ -Donoreigenschaften des Heteroatoms stabilisiert wird. Die Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffs löst den Angriff von Heteroatom- oder Kohlenstoff-Nucleophilen aus.<sup>[26]</sup> Später wurden die ersten Schrock-Carbene hergestellt, welche eine negative Partialladung am Kohlenstoff besitzen. Es gibt wichtige Unterschiede zwischen den

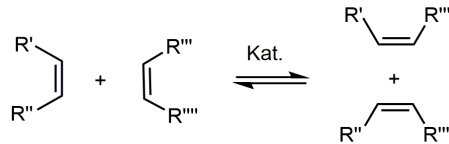
beiden Carben-Typen. Beim Fischer-Carben ist das freie Carben ein Singulett-Carben, wobei die  $\sigma$ -Hinbindung durch das vollbesetzte Carbenorbital und die  $\pi$ -Rückbindung durch das vollbesetzte Metallorbital erfolgen. Durch das Heteroatom erhält der carbeneide Kohlenstoff den elektrophilen Charakter. Schrock-Carbene besitzen kovalente  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen mit einem Elektronentriplett am Carben-Kohlenstoff. Durch frühe Übergangsmetallkomplexe in hohen Oxidationsstufen und keinem Heteroatom als Substituent sind die Carben-Kohlenstoffe elektronenreich. Durch Elektronen-Donorliganden (z.B. Alkyl-Substituenten) werden diese Metallkomplexe stabilisiert und die Metall-Kohlenstoff-Bindung verstärkt (Abbildung 1).<sup>[27]</sup>



**Abbildung 1.** Fischer- und Schrock-Carbene mit elektronischem Grundzustand für C(OMe)Me und CH<sub>2</sub>.<sup>[27]</sup>

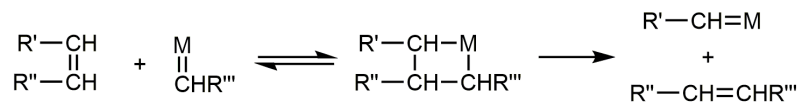
### iii. Die Olefinmetathese

Die Entdeckung effizienter, selektiver und günstiger Katalysatoren ist eines der vielen Ziele in der modernen Chemie. Besonders an chiralen Katalysatoren besteht eine hohe Nachfrage, da sie die Synthese kleiner, enantiomerenangereicherter Moleküle vereinfachen, die in der Medizin, Biologie und Materialwissenschaft gebraucht werden.<sup>[28]</sup> Olefinmetathesereaktionen zählen derzeit zu den effizientesten C-C-Kupplungsreaktionen, sowohl in der organischen Synthese<sup>[29,30]</sup>, als auch in der Polymerchemie.<sup>[31-33]</sup> Der Begriff Metathese beschreibt die Bindungsspaltung und Neubildung und somit die Umwandlung von Moleküleinteilen (Schema 2). Sie können zum Beispiel Alkene so umwandeln, dass C-C-Doppelbindungen generiert werden, die sonst nur schwer zu erhalten sind.<sup>[34-36]</sup>



**Schema 2.** Prinzip der Olefinmetathese.

Gerade in den letzten Jahrzehnten hatte die Metall-katalysierte Olefinmetathese einen signifikanten Einfluss in diesen Bereichen der Chemie. Auf diesem Gebiet wurden große Fortschritte von *Schrock*, *Grubbs* und *Chauvin* im Jahr 2005 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[37,38]</sup> *Chauvin* postulierte 1971<sup>[39]</sup> und bestätigte später experimentell den Mechanismus der Olefinmetathese, der über einen Übergangszustand (Metallazyklobutan) verläuft (Schema 3) bei dem das Olefin an einen Metallalkylidenkomplex koordiniert und [2+2]-Zykloadditionen und Zykloreversionen erfolgen. Durch die Gleichgewichtsreaktion wird dabei eine Mischung aus verschiedenen Olefinen erhalten.<sup>[40,41]</sup>



**Schema 3.** Mechanismus der Olefinmetathese.

Eine der wichtigsten Olefinmetathesereaktionen ist die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Durch die ROMP, die früh kommerzielle Anwendung<sup>[42,43]</sup> fand, konnten Monomere mit gespannten, ungesättigten Ringen polymerisiert werden. Die treibende Kraft ist dabei der Verlust der Ringspannung und der irreversible Charakter, da die thermodynamische Barriere für die Rückreaktion zu hoch ist.<sup>[44]</sup> Die treibende Kraft der Ringschlussmetathese (RCM) ist die Entropie. Durch das Entfernen eines Moleküls kann die Reaktion ebenfalls irreversibel und vollständig erfolgen. Der Kreuzmetathese (CM) wiederum fehlt die entropische Triebkraft oder der Verlust der Ringspannung, weshalb oftmals niedrige Ausbeuten des gewünschten Produktes erhalten werden.<sup>[42]</sup> Andere Olefinmetathesereaktionen sind die Ringöffnungsmetathese (ROM) und die azyklische Dien Metathesepolymerisation (ADMET-Polymerisation). Auch der Bereich der Alkinfunktionalität gehört zur Metathesechemie: Enin-Metathese (EYM), 1-Alkin-Polymerisation und Zyklopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diinen sind dabei zu nennen. Die frühesten Metathesekatalysatoren waren Multikomponentensysteme die *in situ* aus Übergangsmetallhalogeniden und Hauptgruppenmetallalkylkomplexen generiert

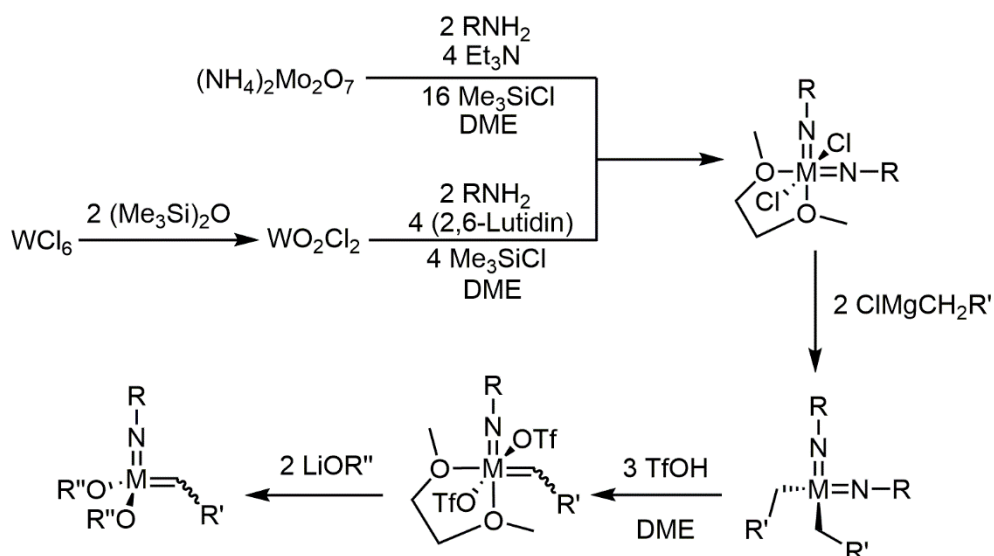


wurden, zum Beispiel  $WCl_6/EtAlCl_2$ ,  $WCl_6/BuSn_4$  und  $MoO_3/SiO_2$ .<sup>[45]</sup> Teilweise musste sogar eine dritte Substanz zum katalytischen System zur Aktivierung zugegeben werden, wie zum Beispiel beim Calderon Katalysator ( $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ ).<sup>[42,46,47]</sup> Die ersten Einkomponentensysteme der Metathesekatalysatoren basierten auf Komplexen mit Titan<sup>[48]</sup> ( $Cp_2Ti(Cl)(CH_2AlMe_2)$ ) die bei *Tebbe* keinerlei katalytische Aktivität zeigten, Tantal<sup>[49-52]</sup> ( $(Me_3CCH_2)_3Ta=CHCMe_3$ ), wobei *Schrock* thermisch stabile 10-Elektronen-Tantalalkylidenkomplexe herstellte und Wolfram (zum Beispiel  $[(PEt_3)_2Cl_2W(O)(CH^tBu)]$ <sup>[50,53-60]</sup>. Einige Zeit später kamen definierte Molybdän-basierte Katalysatoren dazu.<sup>[61-64]</sup>

#### iv. Synthese definierter Schrock-Katalysatoren

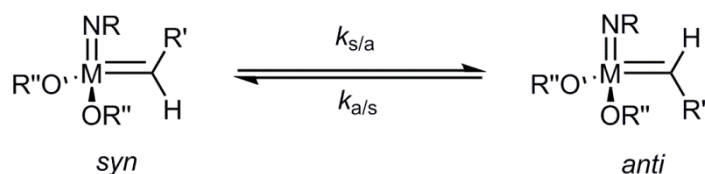
*Schrock et al.* und *Osborn et al.* wandten sich ab 1990 zur gleichen Zeit den Gruppe 6 (Mo, W) und Gruppe 7 (Re) Metallalkylidenkomplexen zu.<sup>[54,56,59]</sup> *Osborn et al.* synthetisierten Wolframoxoalkylidenkomplexe in Anwesenheit verschiedener Lewisäuren, diese waren aber instabil. Katalysatoren die auf Ruthenium basieren wurden Mitte der 90er von *Grubbs et al.* untersucht. Diese sind weniger empfindlich an Luft und gegenüber funktionellen Gruppen.<sup>[65]</sup> *Schrock et al.* stellten eine vierstufige Synthese eines strukturell veränderbaren Metallalkylidenkomplexes mit Molybdän oder Wolfram vor, welche sowohl in der organischen, als auch in der Polymerchemie Verwendung fanden.<sup>[53,61,66]</sup> Die allgemeine Form  $M(NR)(CHR')(OR'')_2$ , mit  $M = Mo, W$ ;  $R = Alkyl, Phenyl$ ;  $R' = tert\text{-Butyl}, CMe_2Ph, SiMe_3$ ;  $R'' = Alkyl, Phenyl, fluoriertes Alkyl, Diolat$ , konnte folgendermaßen hergestellt werden: über Molybdate konnten Bis(imido)dichlor-Molybdänkomplexe erhalten werden, die mit sterisch anspruchsvollen Neophyl- und Neopentyl-Grignardverbindungen zu Bisimidoalkyl-Komplexen alkyliert werden. Dann wird durch Protonierung und anschließender  $\alpha$ -H-Abstraktion das Alkyliden  $M(NR)(CHR')(OTf)_2DME$  ( $OTf = Trifluormethansulfonat$ ,  $DME = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$ ) generiert. Die abschließende Salzmetathese mit Lithiumalkoxiden führt zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Initiatoren (Schema 4). Die 14-Elektronensysteme zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Stabilität gegenüber bimolekularem Zerfall aus, da sterisch anspruchsvolle, kovalent gebundene Imidoliganden und variable Alkoxid- oder Carboxylat-Liganden zur Stabilisierung des Metallzentrums beitragen.<sup>[67]</sup> Dabei verhindern sterisch anspruchsvolle Imido-Liganden die

bimolekulare Zersetzung der Komplexe besser als der Oxo-Ligand (aus einfachen sterischen Gründen).



**Scheme 4.** Syntheseroute für Schrock-Initiatoren des Typs  $M(NR)(CHR')(OR'')_2$ .

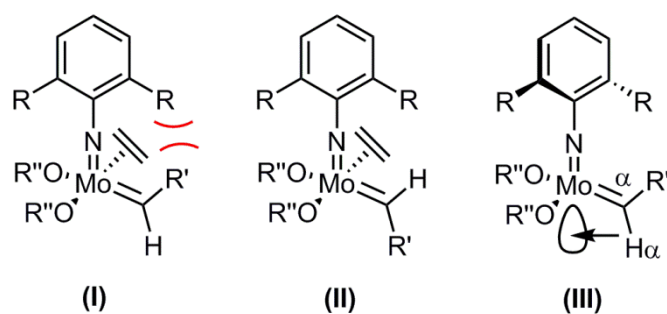
Diese Bisalkoxid-Komplexe stellten sich als sehr reaktive Katalysatoren in der Metathese interner Olefine (z.B. *cis*-2-pentene) heraus.<sup>[53]</sup> Ein Merkmal von Mo- oder W-Imido-Alkyliden-Komplexe ist die Bildung von *syn*- oder *anti*-Alkyliden-Isomeren. Dabei zeigt der Rest des Alkylidens in Richtung des Imido-Liganden (*syn*) oder weg vom Imido-Liganden (*anti*). Die Interkonversion zwischen diesen beiden Isomeren resultiert aus dem Metatheseprozess oder durch die Rotation der Molybdän-Kohlenstoff-Doppelbindung (Schema 5).



**Scheme 5.** *Syn-anti*-Interkonversion in Metall-Imido-Alkyliden-Komplexen.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{s/a}$  beschreibt die Reaktion des *syn*-Isomers zum *anti*-Isomer und  $k_{a/s}$  die Reaktion vom *anti*-Isomer zum *syn*-Isomer. Durch  $CH_\alpha$ -agostische Wechselwirkungen ist das thermodynamisch stabilere *syn*-Isomer bevorzugt. Der dreifach gebundene Imido-Ligand ist ein schwächerer Elektronendonator als das Alkylidin in einem  $Re(CR)(CHR)(X)(Y)$ -Analogon eines Molybdän- oder Wolfram-Alkyliden-Systems weswegen die agostische Wechselwirkung in *syn*-Spezies der Mo und W-Imido-Alkyliden-Systemen stärker als in *Re*-Alkylidin-Komplexen ist und die schwächeren Imido- $\pi$ -Bindungen dem

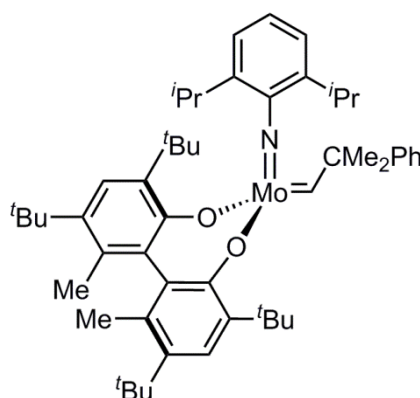
Alkyliden erlauben besser zu rotieren.<sup>[68]</sup> Metallalkyliden-Komplexe können mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie genauer untersucht werden. Die Verschiebung des Alkylidensignals für das  $\text{H}_\alpha$  findet man zwischen  $\delta = 8 - 14$  ppm, wobei das *anti*-Isomer meist 1 - 2 ppm tieffeldverschoben ist. Über die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{C-H}}$  lassen sich die Isomere identifizieren. Dabei beträgt  $^1J_{\text{C-H}}$  für das *syn*-Isomer ca. 125 Hz und für das *anti*-Isomer ca. 140 Hz.<sup>[36,69]</sup> Im Jahre 1992 wurde von Schrock *et al.* durch die Photolyse (360 nm) bei  $-78$  °C eines Mo-Komplexes ein *syn/anti*-Isomeren-Gemisch bei  $-78$  °C in Toluol- $\text{d}_8$  von 2:1 beobachtet.<sup>[36]</sup> Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass *anti*-Alkylidene in *syn*-Alkylidene thermisch oder photochemisch interkonvertiert werden können. Die dabei gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Umsetzung des *anti*-Isomers in das *syn*-Isomer ( $k_{\text{a/s}}$ ) konnten in den folgenden Jahren mit unterschiedlichen Katalysatoren bestimmt werden. Außerdem konnten die Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}}$  des *syn*- und *anti*-Isomers bei Raumtemperatur bestimmt werden. Mit dem daraus resultierenden  $k_{\text{s/a}}$ -Wert ( $K_{\text{eq}} = k_{\text{a/s}}/k_{\text{s/a}}$ ) konnten Einflüsse des Imido-Liganden, sowie der Alkoxid-Liganden festgestellt werden.<sup>[69,70]</sup> Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten zusätzliche Informationen über die Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge und die Bindungswinkel der *syn/anti*-Spezies erhalten werden. Meist besitzt das *anti*-Isomer kleinere  $\text{Mo}=\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungswinkel und längere Bindungslängen als das *syn*-Isomer.<sup>[36]</sup> Allgemein wird vermutet, dass ein Alkyliden/Olefin-Komplex ein Übergangszustand ist, der auf dem Weg zu einem Metallazyklobutan-Intermediat ist (Abbildung 2). Die geringere Reaktivität des *syn*-Isomers (I) ergibt sich dann durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Alkylidensubstituenten und der Arylimidogruppe im Vergleich zu denen im *anti*-Isomer (II).<sup>[36]</sup>



**Abbildung 2:** Sterische Wechselwirkung im quadratisch-pyramidalen (SP) *syn*-Isomer (I) das die geringere Reaktivität des *syn*-Alkylidens gegenüber Olefinen (hier Ethylen) bestimmt.<sup>[36]</sup>

*Anti*-Alkylidene besitzen eine höhere Reaktivität aufgrund ihrer höheren Lewis-Acidität am Metallzentrum wogegen *syn*-Isomere durch stereoelektronische Faktoren energetisch bevorzugt sind (agostische Wechselwirkungen zwischen  $H_{\alpha}$  und dem leeren Orbital des Metallzentrums). Die Hyperkonjugation im *syn*-Isomer ( $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{Mo-N}$ ) erhöht den  $\pi$ -Charakter der  $C_{\alpha}$ - $H_{\alpha}$ -Bindung, erniedrigt dabei  $^1J_{C-H}$  und erhöht dabei den Dreifachbindungscharakter der  $Mo=C_{\alpha}$ -Bindung (III) (Abbildung 2).<sup>[67,71-73]</sup>

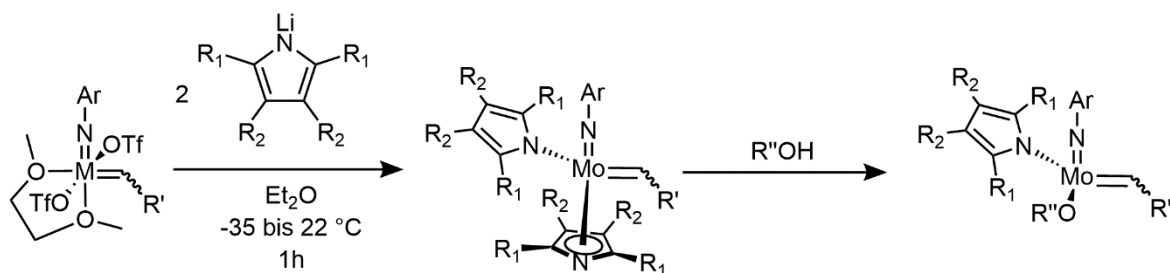
Mit der Synthese eines enantiomerenreinen chiralen Biphenolat-Mo-Komplexes 1993<sup>[74]</sup>, hatte *Schrock et al.* den ersten effizienten Katalysator für die enantioselektive Metathese hergestellt (Abbildung 3). Die  $C_2$ -symmetrische 6,6'-Dimethyl-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diol-Einheit (Biphen) schirmt eine Seite der Mo-C-Doppelbindung ab und erzielt damit in der asymmetrischen Ringschlussmetathese einen Enantiomerenüberschuss von über 90 %.<sup>[75]</sup>



**Mo(N-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Biphen)**

**Abbildung 3:** Erster enantioselektiver Mo-Katalysator. (Biphen = 6,6'-Dimethyl-3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diol).<sup>[74]</sup>

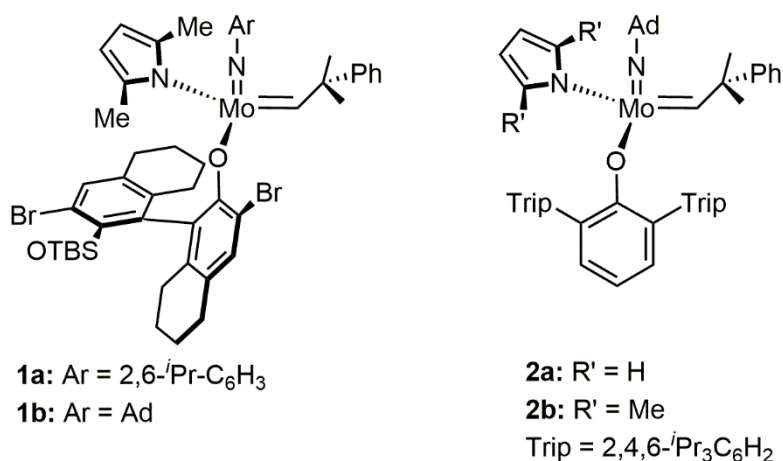
Eine weitere Variante selektiver Katalysatoren sind die MAP Katalysatoren (MAP = Monoalkoxidpyrrolid), die Pyrrolid-Liganden besitzen. Dabei ist  $C_4H_4N^-$  isoelektronisch mit  $C_5H_5^-$  und kann somit auch unterschiedlich an das Metall koordinieren, nämlich durch  $\eta^1$ - oder  $\eta^5$ -Koordination. Mo-Monoalkoxid-Pyrrolid-Imido-Alkylidenkomplexe, also MAP-Katalysatoren können aus Schrock-Bistriflat-Präkursoren über eine zweistufiger Synthese hergestellt werden (Schema 6).<sup>[76]</sup> Zunächst findet der Austausch der beiden Triflat-Liganden durch die Zugabe unterschiedlicher Lithiumpyrrolide statt.<sup>[77]</sup> Zu diesen Bispyrrolid-Imido-Alkylidenkomplexen wird ein Äquivalent eines bestimmten Alkohols gegeben, um dann den daraus resultierenden MAP-typischen Katalysator zu erhalten.<sup>[76]</sup>



Ar = Alkyl, Phenyl; R' = CMe<sub>3</sub>, CMe<sub>2</sub>Ph; R'' = *i*Pr, CMe<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me, SiPh<sub>3</sub>, 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Me, *i*Pr, Ph

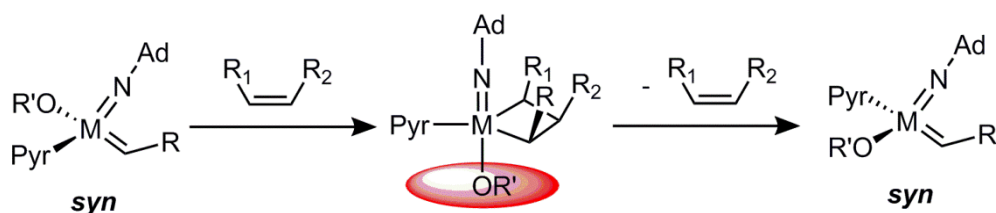
**Schema 6.** Zweistufige Synthese eines MAP-Katalysators über einen Bispyrrolidimidoalkylidenkomplex.

Während in dem Mo-Bispyrrolid-Imido-Alkylidenkomplex ein Pyrrolid  $\eta^1$ -koordiniert ist und das andere  $\eta^5$ -koordiniert, verbleibt der MAP-Katalysator als 14-Elektronenkomplex mit einem  $\eta^1$ -koordinierten Pyrrolid, vermutlich aus sterischen Gründen. Durch die Variation des Alkoxid-Liganden konnten effektive Katalysatoren für enantioselective und *Z*-selective Reaktionen für die Olefinmetathese hergestellt werden (Abbildung 4).<sup>[34,78-80]</sup>



**Abbildung 4.** Enantioselective und/oder *Z*-selective MAP-Katalysatoren.

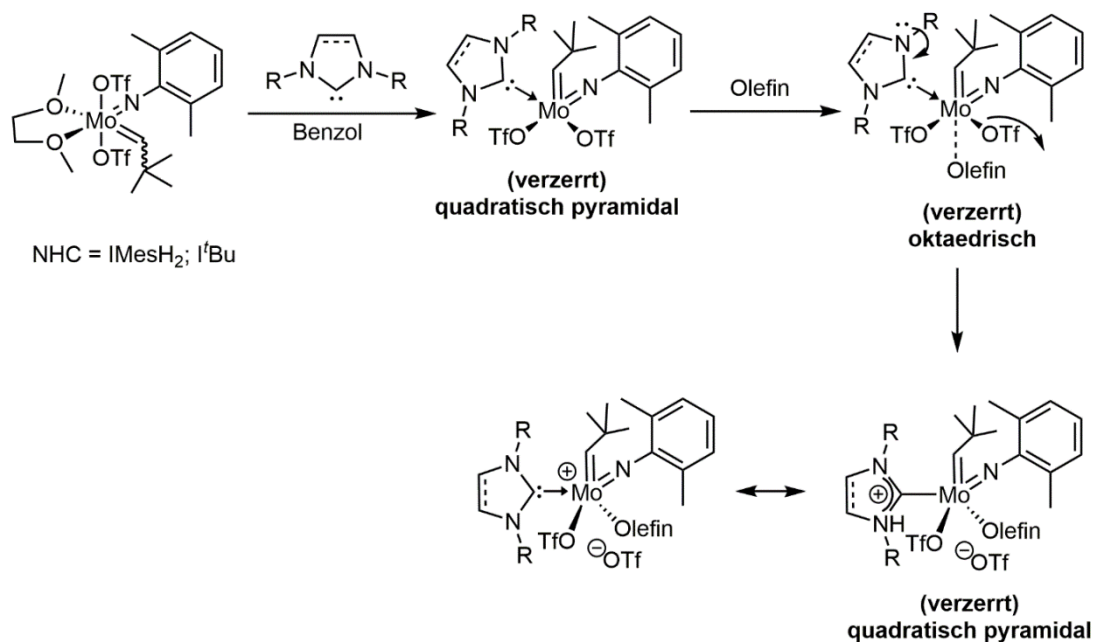
Durch die begünstigte *syn*-Konfiguration des Alkylidens und die definierte trigonalbipyramidale Struktur (TBP) des Metallazyklobutan-Intermediats ist es möglich Metallazyklobutan-Intermediate zu bilden, bei denen die Substituenten nach „oben“ zeigen, wenn die Imido-Gruppe „klein“ und die Alkoxid-Gruppe „groß“ ist (Schema 7). Das ist die zentrale Eigenschaft der Mo-MAP-Komplexe, die *Z*-selective und enantioselective Kreuz- oder Ring öffnende Metathesen bei stereogenen Mo-Komplexen begünstigt.<sup>[80]</sup>



**Schema 7.** Z-Selektivität und enantioselective Kreuzmetathese der stereogenen MAP-Katalysatoren mit kleinem Imido-Liganden (Adamantyl) und großem Alkoxid (OR').

## v. Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren

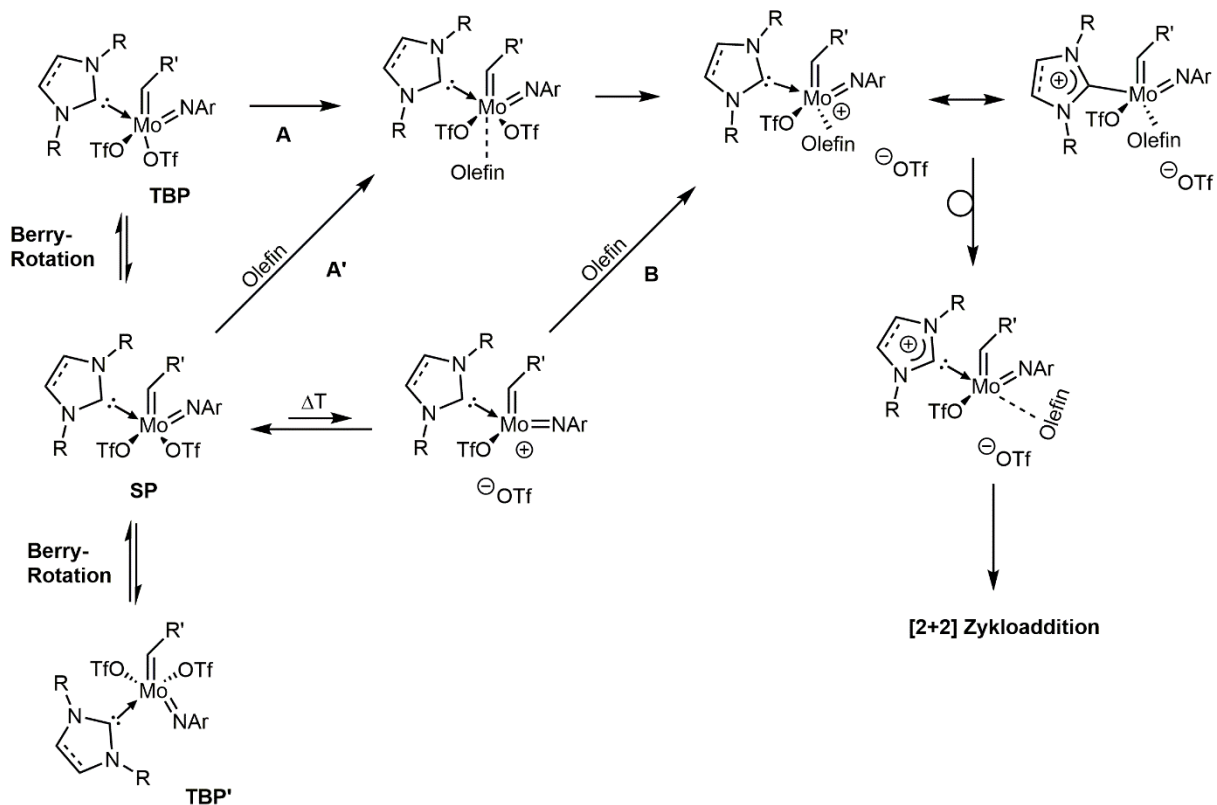
Verschiedene Wolfram- und Molybdän-Imido-Alkyliden-Komplexe, neutrale oder kationische, zeigten bislang niedrige Umsatzzahlen in der Ringschlussmetathese (RCM). Aber auch funktionelle Gruppen, wie sekundäre Amine, Hydroxide oder Carbonsäuren konnten nicht verwendet werden. Dies limitierte die Nutzung in der chemischen Industrie sehr. Im Jahr 2014 entwickelten *Buchmeiser et al.* die ersten Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexe.<sup>[81]</sup> Durch zuvor bereits veröffentlichte Studien von *Nomura* und *Zhang* war bereits bekannt, dass eine  $\alpha$ -H-Eliminierung in Vanadium(V)-Komplexen durch NHCs verursacht wurde.<sup>[82]</sup> Die Synthese des Vanadium-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexes (V(CHSiMe<sub>3</sub>)(NR)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(NHC), mit R = 1-Adamantyl, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und NHC = 1,3-Diisopropylphenylimidazol-2-yliden (IMes)) konnte durch eine  $\alpha$ -H-Abstraktion eines Alkyl-Liganden im Trialkyl-Vanadium-Komplex im Beisein von IMes hergestellt werden. *Buchmeiser et al.* zeigten, dass bei der Reaktion der Schrock-Präkursoren, also den Bistriflat-Komplexen, mit NHC-Liganden, wie 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden (IMesH<sub>2</sub>) oder 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (I<sup>t</sup>Bu) stabile Komplexe, mit hohem Oxidationszustand am Metall, mit kationischem Charakter entstehen. Wobei die positive Ladung zwischen dem NHC und dem Metallzentrum (Mo bzw. W) delokalisiert vorliegt (Schema 8). Diese 16-Elektronen-Bistriflat-Komplexe zeigten sich in der Metathese sehr aktiv und zeigten eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.



**Schema 8.** Synthese von Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen und Bildung der kationischen Spezies in Gegenwart von Olefinen.<sup>[81]</sup>

In den Komplexen ist deutlich ein *trans*-Effekt des NHCs auf den gegenüberliegenden Triflat-Liganden zu sehen. Durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten größere Bindungslängen des Molybdäns zum Triflat-Liganden, welcher *trans*-ständig zum NHC steht, im Vergleich zur Bindungslänge des Triflat-Liganden *trans* zum Imido-Liganden gemessen werden. Der *trans*-Effekt erreicht jedoch seine volle Wirkung bei einem Winkel von 180° des NHCs zu dem *trans*-ständigen Triflat-Liganden. Nach der Koordination eines Olefins erfährt dieser Triflat-Ligand den größten *trans*-Effekt (Schema 8). Die fehlende  $\alpha$ -H-Deprotonierung am Alkylidenliganden spricht für die nukleophilen Eigenschaften, anstatt für die basischen Eigenschaften der NHC-Liganden.<sup>[83,84]</sup> Das Signal des Alkyliden-Wasserstoffs ist durch die größere Partialladung stärker tieffeldverschoben.

Der Synthese der ersten Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe folgten Synthesen mehrerer Komplexe mit unterschiedlichen Variationen des Imido-, NHC- und Alkyliden-Liganden<sup>[85,86]</sup>. Es konnte ebenfalls ein Triflat-Austausch zu Monoalkoxid-Monotriflat-Komplexen, sowie die Synthese kationischer Komplexe durchgeführt werden (Abbildung 5).<sup>[85,86]</sup> Weitere Untersuchungen in Bezug auf die Triflat-Dissoziation führten zu dem Vorschlag eines Mechanismus zu den Bistriflat-NHC-Komplexen in der Olefinmetathese (Schema 9).



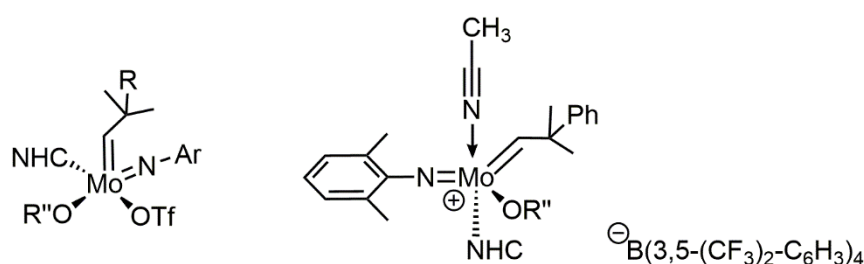
**Schema 9.** Mögliche Reaktionspfade für Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe zur Ausbildung reaktiver kationischer Spezies.<sup>[86]</sup>

In vorausgegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Bindungsverhalten der Triflatliganden bei der Reaktivität der Katalysatoren eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[81]</sup> Je größer der *trans*-Effekt des NHCs auf das Triflat wirkt, desto leichter wird der Komplex kationisch. Der *trans*-Effekt kann sich auf zwei unterschiedliche Arten auf den Triflatliganden auswirken: Wenn ein Olefin an einen quadratisch bipyramidalen Komplex koordiniert und sich ein oktaedrischer 18-Elektronen-Komplex ausbildet, befindet sich das Triflat in der gleichen Ebene und *trans* zum NHC. Wenn man von einer Berry-typischen Pseudorotation dieser fünffachkoordinierenden Spezies ausgeht, bei der sich zwischen quadratisch-pyramidalen und zwei (verzerrten) trigonal-bipyramidalen Konfigurationen ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, kann bei diesen Komplexen über das quadratisch-pyramidale Intermediat eine Koaleszenztemperatur der beiden Triflate gemessen werden.<sup>[86]</sup> Diese werden bei einer bestimmten Temperatur magnetisch äquivalent und ergeben im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ein Signal. Bei dieser Temperatur wird der Komplex sehr leicht kationisch. Somit kann die Initiierung grundsätzlich auf eine dissoziative oder assoziative Weise stattfinden. Bei der dissoziativen Initiierung



entsteht zunächst ein freies ungebundenes Triflat (14-Elektronen-Komplex) bevor das Olefin koordiniert (B). Bei der assoziativen Initiierung wird das Olefin zunächst gebunden, um ein koordinativ gesättigtes Intermediat (18-Elektronen-Komplex) zu erzeugen (A bzw. A'). Erst dann wird ein Triflat abgegeben (Schema 9).<sup>[86]</sup>

Analog zu den Molybdän-Komplexen (Abbildung 5) wurden Wolfram-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe über eine alternative Route zu den Bistriflat-Komplexen synthetisiert.<sup>[87]</sup> Dazu wurden freie NHCs mit Schrock-typischen Katalysatoren, wie Bispyrrolid-, Bissilyloxid- oder Bisalkoxid-Komplexe umgesetzt. Dabei zeigten die kationischen Systeme hohe Produktivitäten und Aktivitäten in der Olefinmetathese ( $\text{TON} > 40000$ ,  $\text{TOF} > 31 \text{ s}^{-1}$ ) und funktionelle Gruppentoleranz in der Zyklopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diinen. Außerdem konnten erfolgreich Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplexe synthetisiert werden.<sup>[88]</sup> Diese zeigten in der Olefinmetathese von Alkenen mit funktionellen Gruppen Wechselzahlen über 10000.



Ar = 2,6-Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Ad;

NHC = IMesH<sub>2</sub>; IMes; I<sup>t</sup>Bu; ICy

R = Ph

R'' = Tf; CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2,6-Ph<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>

**Abbildung 5.** Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe mit Variation der Liganden.

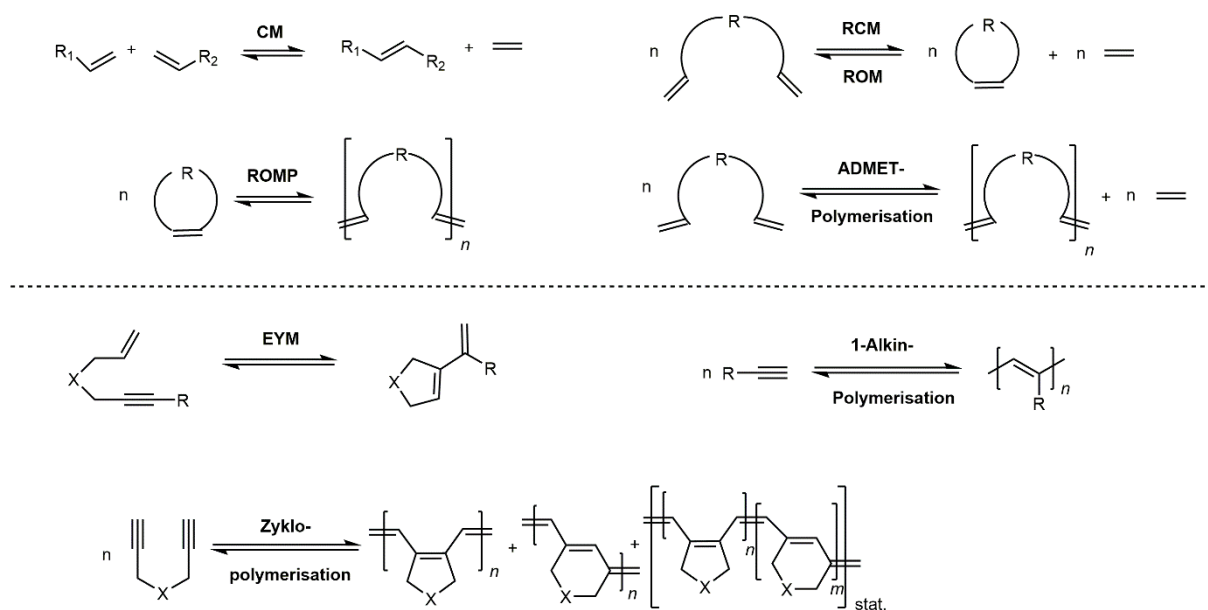
Eine Besonderheit stellten die Carbenkomplexe mit bidentalen NHC-Liganden dar. Die O-chelatisierten NHCs zeigten durch unterschiedliche Aktivitäten in der ROMP unterschiedliche Selektivitäten, welche durch Studien der *syn/anti*-Interkonversion dieser Katalysatoren mechanistisch untersucht werden konnten.<sup>[89]</sup> Weitere Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe die N-chelatisierte NHCs enthalten, konnten synthetisiert und ebenfalls kationisch erhalten werden. Jedoch deaktivierte der 2-Pyridyl-funktionalisierte Donorligand am NHC den Komplex in der Olefinmetathese. Es konnte ebenfalls ein C-chelatisierter NHC-Komplex hergestellt werden, dieser zeigte jedoch auch keine Aktivität in der Olefinmetathese.<sup>[90]</sup>

Erfolge konnten durch die Verwendung ionischer Mo- und W-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe in der ersten zweiphasigen Reaktion mit dieser Art von Gruppe 6-Katalysatoren in Pyrrol/*n*-Heptan als Flüssigphase erzielt werden. Durch die Ladung im Liganden, wie Pyridiniumpropansulfonat oder Betain-typische Aryloxide, konnten hohe Produktivitäten im zweiphasigen System erbracht werden.<sup>[91]</sup>

Die Immobilisierung ausgewählter Katalysatoren auf Silika über den NHC war erfolgreich und zeigte Reaktivitäten im Bereich der Bistriflat-NHC-Komplexe.<sup>[85]</sup> Im Gegenzug zeigte die Immobilisierung neutraler und kationischer Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplexe auf SiO<sub>700</sub> eine erhöhte Produktivität in der Alkenmetathese, zum Beispiel in der Selbstmetathese von Propen mit einer Umsatzzahl über einer Million. Durch die elektronische Dissymmetrie am Metallzentrum wird nicht nur die Aktivität des Komplexes erhöht, sondern auch die Stabilität des Komplexes.<sup>[92]</sup>

## vi. Typen der Metathesereaktion

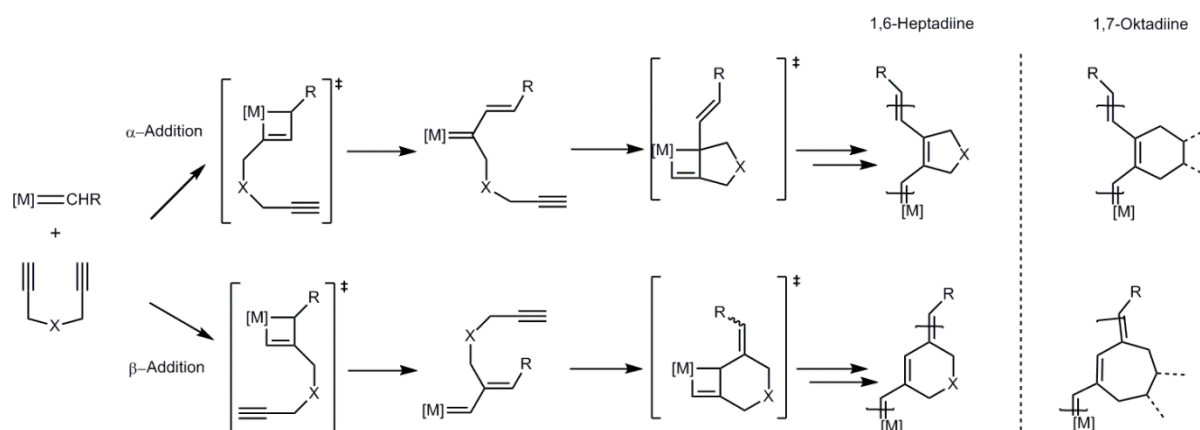
In der Olefinmetathese gibt es verschiedene Arten von Reaktionen, wie die Ringschlussmetathese (RCM), die Ringöffnungsmetathese (ROM), die Kreuzmetathese (CM), die azyklische Dien Metathesepolymerisation (ADMET) und die Ring öffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Weitere Bereiche sind die 1-Alkin-Polymerisation, die Enin-Metathese (EYM) und die Zyklopolymerisation mit der Metathese von Alkinen (Schema 10).



**Schema 10.** Verschiedene Arten der Metathesereaktion.

## Zyklopolymerisation von $\alpha,\omega$ -Diinen

Die Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadiinen und 1,7-Oktadiinen wurde weitgehend zur Synthese löslicher, konjugierter Polymere mit starrem Polymerrückgrat verwendet.<sup>[93-116]</sup> Durch ihre optischen und elektronischen Eigenschaften haben sie Potential für technische Anwendungen, wie zum Beispiel für leitende oder halbleitende Polymere, organische Leuchtdioden oder Kunststoffszellzellen.<sup>[117]</sup> Die Synthese der Polyene gelang unter Verwendung von Ziegler-<sup>[118]</sup> oder binären/ternären Mo- oder W<sup>[119]</sup>-Katalysatoren sowie durch anionische Polymerisation.<sup>[120]</sup> Ebenso waren sie nützlich für die Synthese von definierten Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung (PDI  $\approx$  1.0). Es entstanden Polymere mit variierenden Repetiereinheiten (1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinylene- und 1,3-(Cyclohex-1-enylen)methyliden)e). Es existieren bei der Zyklopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diinen mit definierten Schrock-artigen Molybdän-Carbenen zwei unterschiedliche Wege (Schema 11).<sup>[95,96]</sup> Ein Monomer kann dabei eine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Addition eingehen.

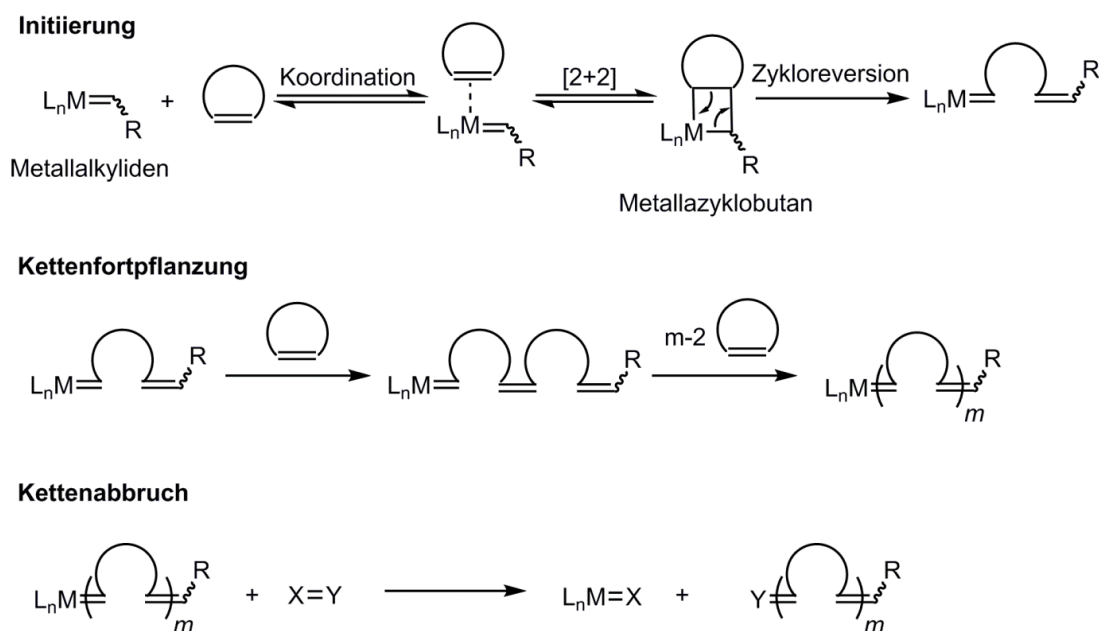


**Schema 11.** Reaktionen der Zyklopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diinen mit Metallalkylidenen.<sup>[95,116,121]</sup>

Die Regioselektivität kann durch Substitutionen am Monomer und durch verschiedene Reaktionsbedingungen beeinflusst werden; aber auch durch sterische und elektronische Effekte der Liganden des Schrock-Katalysators  $M=CHR$  wird die Ringgröße und damit der Reaktionsweg beeinflusst. Ausführliche Untersuchungen wurden am Monomer Diethyldipropargylmalonat (DEDPM) durchgeführt.<sup>[94,100,107,117,119,122]</sup> Durch den Austausch kleiner Alkoxidliganden gegen sterisch anspruchsvolle Liganden, wie Triphenylacetat wird das Monomer gezwungen den Weg der  $\beta$ -Addition einzugehen. Durch die Verwendung des Molybdänkomplexes  $[Mo(N-2-^tBu-C_6H_4)(CH-^tBu)(OCC(Ph)_3)_2]$  verhindern sterische Wechselwirkungen des Triphenylacetats mit den Diethylestergruppen des Monomers die  $\alpha$ -Addition.<sup>[94,122]</sup> Basierend auf dem Konzept der kleinen Alkoxide<sup>[123,124]</sup> nach Schrock *et al.* für eine selektive  $\alpha$ -Addition synthetisierten Buchmeiser *et al.* neue Schrock-Katalysatoren mit fluorierten und nichtfluorierten Alkoxiden. Es wurde die Theorie aufgestellt, dass die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung der *syn*- und *anti*-Rotamere, Reaktivitätsunterschiede ausmacht. Katalysatoren mit nichtfluorierten Alkoxidliganden besitzen eine schnelle *syn-anti*-Interkonversion.<sup>[69,70]</sup> In Gegenwart einer Base wird das *anti*-Isomer begünstigt an welches die Base koordiniert.<sup>[125,126]</sup> Durch die Zugabe einer koordinierenden Base zu z.B. Molybdän-Komplexen mit kleinen Alkoxiden, findet die Zyklopolymerisation durch  $\alpha$ -Addition statt. Die Interkonversion der Rotamere ist schneller als die Insertionsgeschwindigkeit und das reaktivere *anti*-Metallalkyliden kann reagieren.<sup>[127,128]</sup> Die Struktur des Polymers kann durch die chemischen Verschiebungen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bestimmt werden, da insgesamt mehrere Signale bei der  $\beta$ -Addition, als bei der  $\alpha$ -Addition zu erwarten sind.

## Ring öffnende Metathesepolymerisation (ROMP)

Mit der Ring öffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) lassen sich verschiedene Varianten an Polymeren aus zyklischen Olefinen herstellen.<sup>[31]</sup> Zyklische Olefine, die vor allem eine gewisse Ringspannung besitzen, wie Norborn-2-ene bzw. dessen Derivate, werden vorzugsweise verwendet.<sup>[129]</sup> Da die ROMP reversibel ist (zwischen Monomer und Polymer besteht ein Gleichgewicht), kann das Gleichgewicht über die Thermodynamik der Reaktion kontrolliert werden. Zyklische Olefine, wie Cyclobuten, Cyclopenten, *cis*-Cycloocten und Norbornen zeigen hierbei eine hohe Ringspannung (> 5 kcal/mol).<sup>[130]</sup> Während der Reaktion besteht eine hohe enthalpische Antriebskraft zu polymerisieren. Cyclohexen ist hier eine Ausnahme, da das zyklische Olefin eine sehr niedrige enthalpische Triebkraft besitzt. Der Mechanismus beinhaltet die Koordination des zyklischen Monomers an einen Übergangsmetallalkylidenkomplex (Initiierung), die anschließende [2+2]-Zykloaddition zu einem viergliedrigen Metallazyklobutan-Intermediat, Zykloreversion, Kettenfortpflanzung und den Kettenabbruch (Schema 12).<sup>[129]</sup>

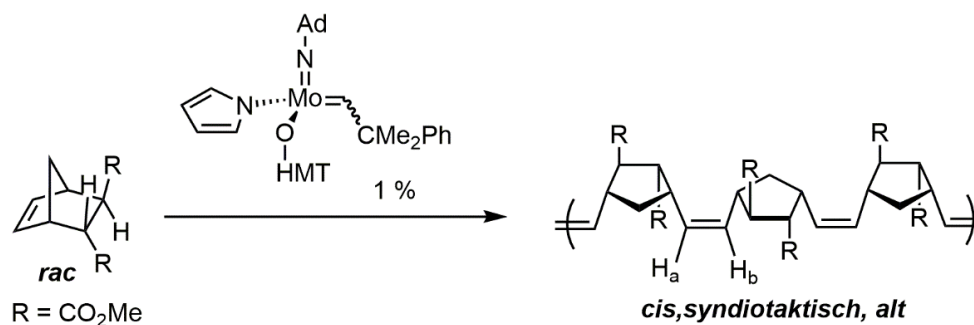


**Schema 12.** Allgemeiner Mechanismus einer typischen Ring öffnenden Metathesepolymerisation.

(X,Y = funktionelle Gruppen)

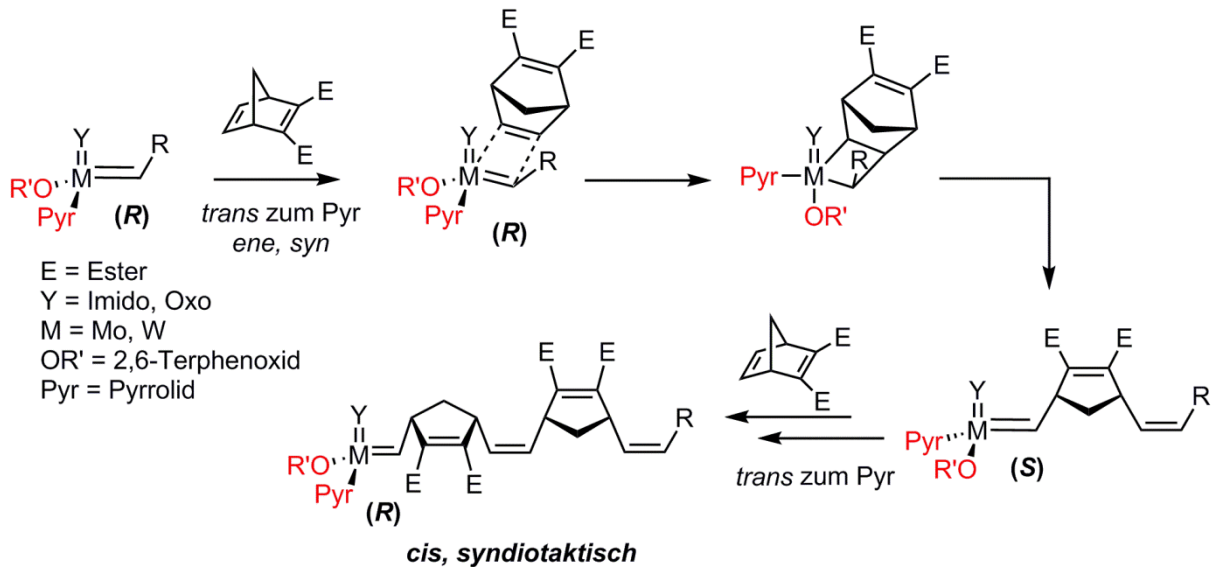
Eine wichtige Entdeckung machte *Schrock et al.* bei der Verwendung von MAP-Katalysatoren für die ROMP mit substituierten Norbornadienen. Diese lieferten Polymere mit hoher *cis*-Konfiguration. Dabei formen MAP-Katalysatoren mit einem

großen Aryloxid-Liganden, wie OHIPT = O-2,6-(2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> oder OHMT = O-2,6-(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ein Metallazyklobutan-Intermediat mit Substituenten *trans* zu den größeren Gruppen.<sup>[131]</sup> Mo(*N*-Adamantyl)-(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(Pyrrolid)(OHIPT) bildet *cis*, *syndiotaktische* Polymere aus dem Monomer 2,3-Dicarbomethoxynorbornadien.<sup>[78,132]</sup> Mit mehreren racemischen Monomeren wurden alternierende, *cis*, *syndiotaktische* Strukturen mit Molybdän-Imido-Alkyliden-MAP-Katalysatoren erzielt (Schema 13).



**Schema 13.** *Cis*, *syndiotaktische* Polymerstruktur mit alternierend eingebauten Enantiomeren.<sup>[78,132]</sup>

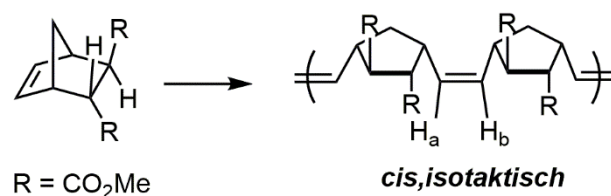
Im vorgeschlagenen Mechanismus dieser ROMP nähert sich das Monomer dem *syn*-Alkyliden *trans* zum Pyrrolid-Liganden in einem Enantiomer des MAP-Katalysators und formt ein vierfach koordiniertes trigonal-bipyramidales Metallazyklobutan. Die Substituenten zeigen dabei in die entgegengesetzte Richtung des sperrigen Terphenoxids (OR''). Der Pyrrolid-Ligand dreht sich im Folgenden nach hinten während sich der OR''-Ligand nach vorne dreht. Diese Drehung wird wahrscheinlich durch mehrere Berry-typische Umlagerungen verursacht, bevor der Metallazyklobutanring sich öffnet.<sup>[133]</sup> Die Konfiguration am Metall ändert sich somit schließlich von (*R*) nach (*S*). Dann nähert sich das nächste Monomer frontal zum Alkyliden, um erneut die (*R*)-Konfiguration des Metalls zu bilden und eine *cis*, *syndiotaktische* Konfiguration im Polymer zu erzeugen (Schema 14).<sup>[131]</sup>



**Schema 14.** Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von *cis, syndiotaktischem*

Poly(dicarboalkoxynorbornadien) mit Molybdän- und Wolfram-basierten MAP-Katalysatoren.<sup>[131]</sup>

Molybdän-Imido-Alkyliden-Komplexe, die enantiomerenreine Biphenolat-Liganden besitzen, erzeugen dagegen *cis, isotaktisches* Poly(dicarbomethoxynorbornadien) durch eine enantiomorphe Steuerung durch den Biphenolat-Liganden (Schema 15).<sup>[74,134,135]</sup>

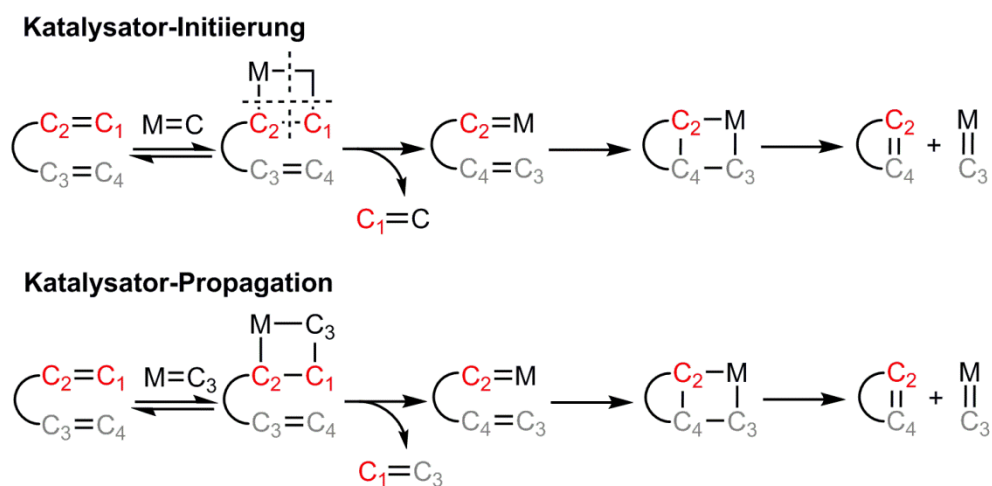


**Schema 15.** *Cis, isotaktische* Diade aus enantiomerenreinem 2,3-Dicarbomethoxynorbornadien.

## Ringschlussmetathese (RCM)

Im Allgemeinen hängt die Bildung des zyklischen Produktes in der Ringschlussmetathese stark von der Größe des Ringes und der Konformation der Doppelbindungen ab.<sup>[136]</sup> Terminale Diene zyklisieren unter der Abspaltung von Ethylen. Dabei ist die Bildung von Ethylen die treibende Kraft der Reaktion und kann durch Entfernung aus dem Reaktionsgemisch das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes schieben. Ein Molybdän-Zentrum in einer hohen Oxidationsstufe ist eine Lewis-Säure, die mit einem Lewis-basischem Olefin interagiert.<sup>[137]</sup> Der katalytische

Kreislauf besteht dabei aus einer Initiierung, wobei der Komplex aktiviert wird und der Propagierung, in der der aktivierte Komplex mehrere Zyklen durchläuft. Zunächst wird dabei durch eine Kreuzmetathese zwischen einem aktivierten Carben oder dem Metallalkylen und einem der beiden Olefin-Gruppen des Substrates das Metallazyklobutan generiert. Das Metallazyklobutan zerfällt entweder zurück zum Ausgangssubstrat und dem entsprechenden Metallalkylen oder die anderen Bindungen werden gebrochen und das Substrat wird mit dem Metall generiert. Durch eine erneute Koordination des Substrates, Bildung des Metallazyklobutans und dessen Zykloreversion bildet sich ein zyklisches Produkt und der aktivierte Katalysator  $M=C$  aus, welcher erneut Ringschluss aber auch Ringöffnung verursachen kann (Schema 16).<sup>[28]</sup>



**Schema 16.** Allgemeiner Mechanismus der Ringschlussmetathese (RCM).<sup>[28]</sup>

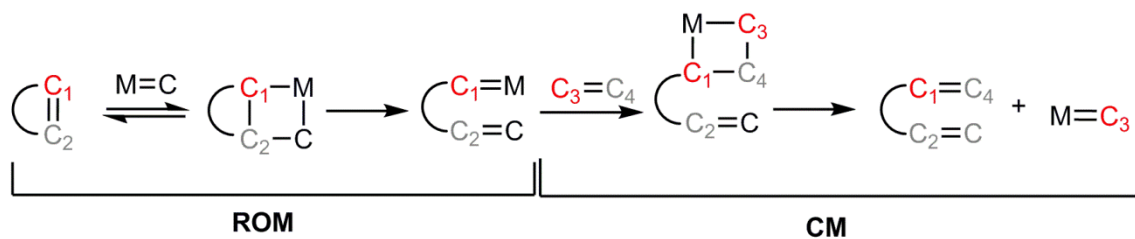
Mit der Ringschlussmetathese sowie der Kreuzmetathese wurde ein neues Feld in der Synthese medizinischer Heilmittel mit Übergangsmetallkomplexen eröffnet.<sup>[138,139]</sup>

Mit diesen Katalysatoren lassen sich außerdem komplexe Moleküle im Kilogramm-Maßstab quantitativ herstellen (zum Beispiel ein Präkursor eines Anti-Hepatitis-C-Mittels).<sup>[140,141]</sup> Außerdem können durch die Ringschlussmetathese Naturprodukte<sup>[142]</sup>, verschieden große Heterozyklen<sup>[143,144]</sup> hergestellt und enantioselektive Synthesen<sup>[79,145]</sup> durchgeführt werden.



## Kreuzmetathese (CM) und Ring öffnende Metathese (ROM)

In der Ring öffnenden Metathese wird der Bruch einer zyklischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch einen Katalysator ( $M=C$ ) initiiert. Dies ergibt ein neues Alkylden welches eine Kreuzmetathese mit einem anderen Olefin eingeht und damit das Endprodukt generiert (Schema 17).<sup>[28]</sup> Diese zwei Olefine erzeugen ein internes Olefin, das aus *E/Z*-Isomeren besteht und von dem Katalysator und den sterischen Effekten während der Reaktion abhängt.<sup>[146,147]</sup>



**Schema 17.** Allgemeiner Mechanismus der katalytischen Ring öffnenden Metathese (ROM) und der Kreuzmetathese (CM).

## i. Literaturverzeichnis

- [1] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 906-914.
- [2] G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 213-219.
- [3] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [4] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869-887; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *19*, 857-875.
- [5] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [6] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [7] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [8] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1799-1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767-1769.
- [9] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
- [10] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [11] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- [12] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [13] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815-1828.
- [14] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- [15] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
- [16] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790-7793.
- [17] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *0*, 1267-1268.
- [18] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366-4374.
- [19] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385-3407.
- [20] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 1378-1380.
- [21] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645-645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [22] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651-663.
- [23] G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 664-667.
- [24] O. S. Mills, A. D. Redhouse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1142-1143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1082-1082.
- [25] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 587-608.
- [26] K. H. Dötz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227-3274.
- [27] C. D. Montgomery, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1653-1660.
- [28] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243-251.
- [29] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- [30] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [31] R. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907-915.
- [32] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39-45.
- [33] L. J. Gooßen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3865-3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3791-3792.
- [34] S. J. Malcolmsen, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [35] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317-1382.
- [36] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [37] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [38] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3765.
- [39] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161-176.
- [40] R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
- [41] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [42] in *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, i-xxviii.
- [43] W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8396-8396.
- [44] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312-322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312-322.

- [45] K. J. Ivin, J. C. Mol, in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization (2)*, Academic Press, London, **1997**, 1-11.
- [46] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 3327-3329.
- [47] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127-132.
- [48] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611-3613.
- [49] K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4964-4977.
- [50] S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1440-1447.
- [51] C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3210-3222.
- [52] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6577-6578.
- [53] 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.
- [54] J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 899-901.
- [55] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2771-2773.
- [56] J. Kress, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 1-12.
- [57] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1816-1817.
- [58] T. J. Katz, T. M. Sivavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 737-738.
- [59] J. Kress, M. Wesolek, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 514-516.
- [60] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4247-4250.
- [61] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886.
- [62] 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.
- [63] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899-6907.
- [64] S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, J. P. J. Bonitatebus, J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1500-1504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1452-1456.
- [65] R. H. Grubbs, in *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, 1-4.
- [66] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Org. Chem.* **1993**, 459, 158-198.
- [67] H. H. Fox, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *Organometallics* **1994**, 13, 2804-2815.
- [68] R. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3367-3380.
- [69] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11831-11845.
- [70] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7588-7590.
- [71] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, in *Transition State Modeling for Catalysis, Vol. 721*, Am. Chem. Soc., **1999**, 187-197.
- [72] J. Ushio, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5892-5901.
- [73] M. Sodupe, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, *Organometallics* **1989**, 8, 1837-1841.
- [74] D. H. McConville, J. R. Wolf, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4413-4414.
- [75] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4041-4042.
- [76] S. C. Marinescu, R. Singh, A. S. Hock, K. M. Wampler, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, 27, 6570-6578.
- [77] A. S. Hock, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16373-16375.
- [78] M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7962.
- [79] E. S. Sattely, S. J. Meek, S. J. Malcolmson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 943-953.
- [80] I. Ibrahim, M. Yu, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3844-3845.
- [81] M. R. Buchmeiser, S. Sen, J. Unold, W. Frey, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9538-9542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9384-9388.
- [82] W. Zhang, K. Nomura, *Organometallics* **2008**, 27, 6400-6402.
- [83] Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2006**, 25, 4301-4306.
- [84] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, 1, 1332-1338.
- [85] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13778-13787.
- [86] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2710-2723.

- [87] D. A. Imbrich, I. Elser, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2996-3002.
- [88] R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6188-6191.
- [89] C. Lienert, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5701-5710.
- [90] I. Elser, W. Frey, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Organometallics* **2016**, *35*, 4106-4111.
- [91] I. Elser, R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6398-6405.
- [92] 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*, 4300-4302.
- [93] R. R. Schrock, Z. J. Tonzetich, A. G. Lichtscheidl, P. Müller, F. J. Schattenmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 3986-3995.
- [94] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295-3296.
- [95] 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.
- [96] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763-2765.
- [97] J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4219-4233.
- [98] M. Sudheendran, M. Horecha, A. Kiriy, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1590-1599.
- [99] B. Autenrieth, E. B. Anderson, D. Wang, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 33-40.
- [100] S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, H. K. Kim, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645-1682.
- [101] Y. S. Gal, S. H. Jin, S. K. Choi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 115-121.
- [102] H. Park, H.-K. Lee, E.-H. Kang, T.-L. Choi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 274-279.
- [103] E.-H. Kang, T.-L. Choi, *ACS Macro Letters* **2013**, *2*, 780-784.
- [104] J.-A. Song, S. Park, T.-S. Kim, T.-L. Choi, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 795-798.
- [105] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226-4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044-4047.
- [106] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029-9038.
- [107] U. Anders, M. Wagner, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2668-2673.
- [108] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 89-92.
- [109] J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2029-2035.
- [110] T. S. Halbach, J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 784-790.
- [111] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3484-3493.
- [112] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2452-2459.
- [113] Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, P. S. Vlasov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, P. Santhosh Kumar, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1919-1928.
- [114] P. S. Kumar, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 387-395.
- [115] M. R. Buchmeiser, C. Schmidt, D. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1999-2008.
- [116] S. Naumann, J. Unold, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8380-8387.
- [117] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226-4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044-4047.
- [118] J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1697-1701.
- [119] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- [120] C. Sivakumar, T. Vasudevan, A. Gopalan, T.-C. Wen, *Polymer* **2002**, *43*, 1781-1787.
- [121] K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.
- [122] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8990-8991.
- [123] R. R. Schrock, S. Luo, N. C. Zanetti, H. H. Fox, *Organometallics* **1994**, *13*, 3396-3398.
- [124] R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3883-3895.
- [125] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004-8006.
- [126] R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832-1843.
- [127] M. R. Buchmeiser, in *Adv. Polym. Sci.*, Springer Berlin / Heidelberg, **2005**, 89-119.
- [128] R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5933-5940.
- [129] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1-29.
- [130] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 279-324.
- [131] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2457.
- [132] M. M. Flook, V. W. L. Ng, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1784.

- [133] C. Moberg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10473-10475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10290-10292.
- [134] K. M. Totland, T. J. Boyd, G. G. Lavoie, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6114-6125.
- [135] R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414-3423.
- [136] M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2036-2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2124-2144.
- [137] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
- [138] A. Nickel, T. Maruyama, H. Tang, P. D. Murphy, B. Greene, N. Yusuff, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300-16301.
- [139] S. S. Kinderman, R. de Gelder, J. H. van Maarseveen, H. E. Schoemaker, H. Hiemstra, F. P. J. T. Rutjes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4100-4101.
- [140] T. Nicola, M. Brenner, K. Donsbach, P. Kreye, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 513-515.
- [141] N. K. Yee, V. Farina, I. N. Houpis, N. Haddad, R. P. Frutos, F. Gallou, X.-j. Wang, X. Wei, R. D. Simpson, X. Feng, V. Fuchs, Y. Xu, J. Tan, L. Zhang, J. Xu, L. L. Smith-Keenan, J. Vitous, M. D. Ridges, E. M. Spinelli, M. Johnson, K. Donsbach, T. Nicola, M. Brenner, E. Winter, P. Kreye, W. Samstag, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7133-7145.
- [142] S. Hölder, S. Blechert, *Synlett* **1996**, *1996*, 505-506.
- [143] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324-7325.
- [144] S. E. Denmark, S.-M. Yang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9695-9708.
- [145] M. Murakami, S. Kadowaki, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3953-3956.
- [146] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360-11370.
- [147] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944-1968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923.

# Erstes Kapitel

---

Teile dieses Kapitels wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

**Activation Mechanism of Molybdenum-Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: A Comprehensive Approach**

22. International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry, ISOM XXII, Zürich, 09.07. – 12.07.2017

# 1. Mechanismus der Olefinmetathese mit Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexen

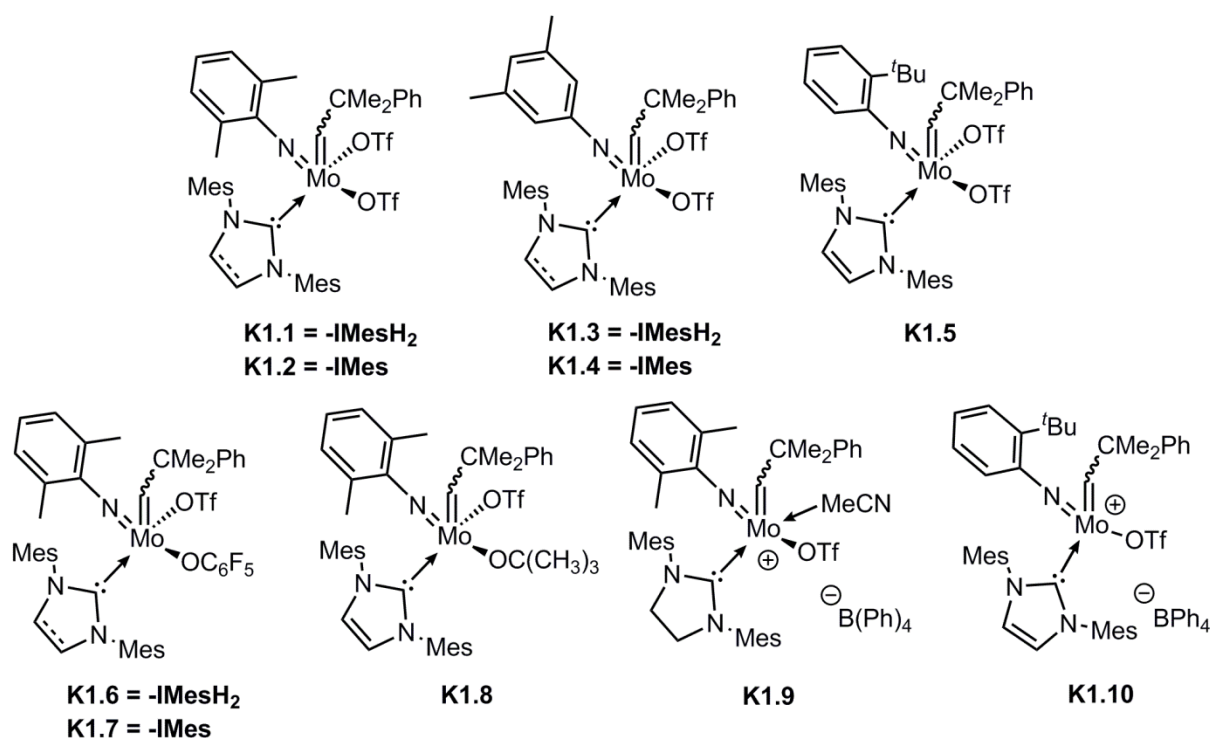
## 1.1 Einleitung

Die neuartigen Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexe,<sup>[1-8]</sup> die in den letzten drei Jahren von der Gruppe *Buchmeiser et al.* entwickelt und getestet wurden, zeigten sowohl Aktivität, als auch Toleranz gegenüber Monomeren mit funktionellen Gruppen in der Zyklopolymerisation und der Ring öffnenden Metathesepolymerisation.<sup>[1,6-10]</sup> Vor allem kationische Molybdän-Imido-, Wolfram-Imido- und Wolfram-Oxo-Alkyliden-NHC-Komplexe zeigten Aktivitäten und Produktivitäten in der Ringschlussmetathese (RCM), der Kreuzmetathese (CM) und der Homometathese (HM), in denen sogar katalytische Produktivitäten von über 1 200 000 erreicht wurden.<sup>[5,8,11]</sup> Mit der Synthese verschiedener Katalysatoren wurden Variationen im Imido-, Alkyliden-, NHC- oder im Alkoxid-Liganden hervorgerufen, die Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität hatten.<sup>[8]</sup> Neutrale Komplexe, die mindestens einen Triflat-Liganden enthalten, müssen durch die Freisetzung des Triflat-Liganden aktiviert werden. Die Bildung dieser kationischen Spezies wird durch den  $\sigma$ -Donoreffekt des NHC-Liganden im Präkatalysator beeinflusst. Somit ist die Entstehung eines 14-Elektronen-Komplexes durch die Dissoziation eines Triflat-Liganden ein wesentlicher Bestandteil für die Reaktivität dieser Katalysatoren. Im Folgenden wird nun eine detaillierte mechanistische Studie des Reaktionsmechanismus der Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren beschrieben.

## 1.2 Auswahl der Katalysatoren

Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurden die Komplexe **K1.1** - **K1.10** ausgewählt (Abbildung 6). Von *N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Imido zu *N*-3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Imido und *N*-2-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Imido sind Variationen in der Größe und Sterik der Imido-Liganden vorhanden. Weitere Variationen sind im NHC-Liganden (IMesH<sub>2</sub> vs. IMes) durch Änderungen im pK<sub>a</sub>-Wert und im Alkoxid-Liganden, mit Triflat

(Trifluormethansulfonat), Pentafluorphenoxid und *tert*-Butoxid mit elektronischen Effekten, verfügbar. Außerdem wurde die Variation des Anions und die Koordination eines Lösungsmittels untersucht.



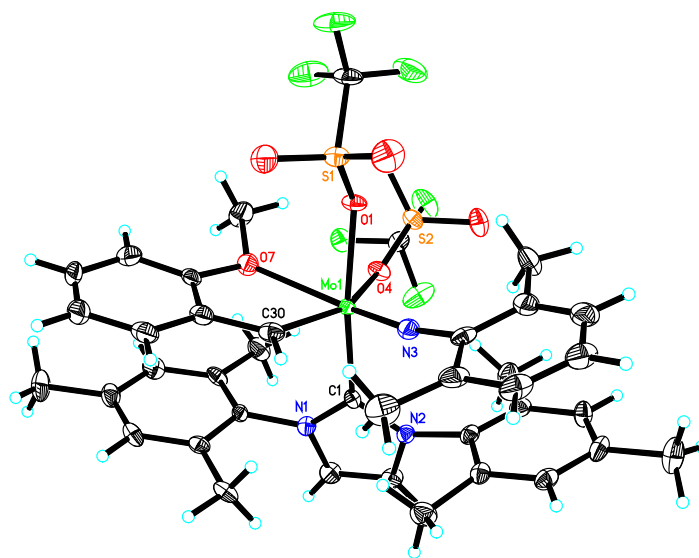
**Abbildung 6.** Komplexe **K1.1 – K1.10**, die für die mechanistischen Untersuchungen verwendet wurden.

### 1.3 Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen

Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde mit den Komplexen **K1.1 - K1.10** und einem Überschuss (10 Äquivalente) an 2-Methoxystyrol durchgeführt. Diese Komplexe führen eine irreversible Kreuzmetathese durch. Dabei entstehen Komplexe, die durch die Koordination des Sauerstoffs stabilisiert sind (Schema 18). Komplex **K1.2a** (Abbildung 7) wird durch die Reaktion von **K1.2** mit 2-Methoxystyrol in quantitativer Ausbeute gebildet. **K1.2a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe,  $Pna2_1$ ,  $a = 1910.70(14)$  pm,  $b = 1214.69(8)$  pm,  $c = 1739.38(11)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ . Alle relevanten Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 7 zusammengefasst. Im festen kristallinen Zustand nimmt **K1.2a** eine verzerrt oktaedrische ( $O_h$ ) Konfiguration ein, bei der das Alkyliden in der



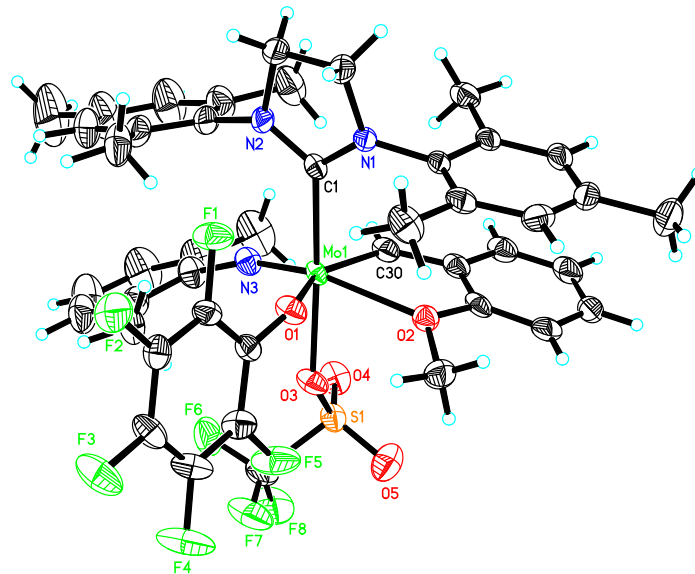
*anti*-Konfiguration vorliegt, was ebenso im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Kopplungskonstante der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten ( $^1J_{\text{C-H}} = 150 \text{ Hz}$ )<sup>[12]</sup> zu erkennen ist.



**Abbildung 7.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.2a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ): Mo(1)-N(3) 171.4(2), Mo(1)-C(34) 196.4(3), Mo(1)-O(4) 221.0(2), Mo(1)-O(1) 213.73(18), Mo(1)-C(1) 222.1(3), Mo(1)-O(7) 243.7(2), N(3)-Mo(1)-C(30) 93.70(14), N(3)-Mo(1)-O(1) 94.17(9), N(3)-Mo(1)-O(7) 161.49(11), C(30)-Mo(1)-O(1) 100.58(10), N(3)-Mo(1)-O(4) 117.01(12), C(30)-Mo(1)-O(4) 149.29(11), O(4)-Mo(1)-O(1) 78.74(7), N(3)-Mo(1)-C(1) 94.62(11), C(30)-Mo(1)-C(1) 97.53(12), O(4)-Mo(1)-C(1) 80.55(9), O(1)-Mo(1)-C(1) 159.28(9).

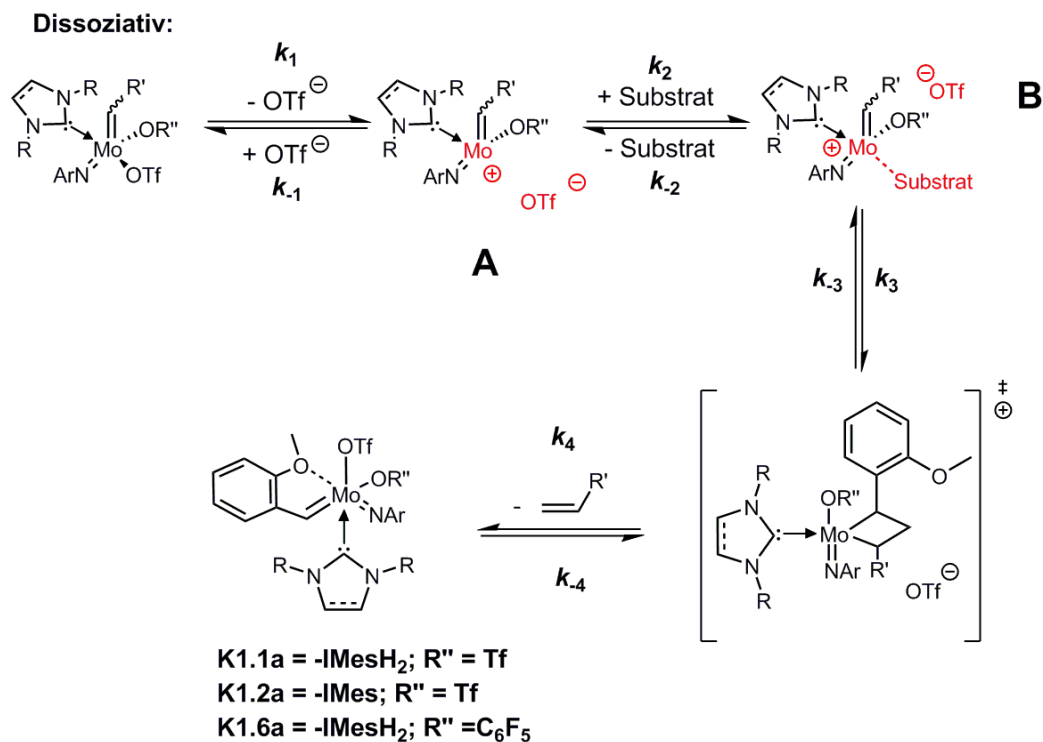
Die Methoxy-Gruppe koordiniert *trans* zum Imido-Liganden ( $161.49^\circ$ ) mit einem vergleichsweise langen Molybdän-Sauerstoff-Abstand (Mo(1)-O(7) = 243.7(2) pm). Die Bindungslängen zwischen dem Molybdän-Zentrum und den Triflaten in den Komplexen **K1.1** und **K1.2** besitzen im Vergleich ähnliche Werte.<sup>[5]</sup> Der entsprechende Komplex **K1.6a** wurde durch die Reaktion von **K1.6** mit 2-Methoxystyrol mit einer Ausbeute von 87 % isoliert (Schema 18). **K1.6a** (Abbildung 8) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe,  $P\bar{1}$  mit  $a = 1261.34(7) \text{ pm}$ ,  $b = 1346.66(7) \text{ pm}$ ,  $c = 1688.383(10) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 85.916^\circ$ ,  $\beta = 73.747^\circ$ ,  $\gamma = 75.819^\circ$ ,  $Z = 2$ . Relevante Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 8 zusammengefasst. Im kristallinen Zustand nimmt **K1.6a** eine verzerrte oktaedrische  $O_h$  Konfiguration ein. Die Methoxy-Gruppe koordiniert erneut *trans* zum Imido-Liganden. Die Bindungslänge der Methoxy-Gruppe zum Molybdän-Zentrum ist vergleichbar zu derselben in **K1.2a** (Mo(1)-O(2) 238.44(16) und Mo(1)-O(7) 243.7(2)). Dies gilt auch für die Mo-NHC-Bindung beider Komplexe (Mo(1)-C(1) 221.9(2) und Mo(1)-C(1) 222.1(3)). Die Länge der Molybdän-Triflat-Bindung in **K1.6a** (201.0(2) pm) ist kürzer

als die Bindungslänge der Molybdän-Triflat-Bindung in Komplex **K1.6** (216.1(4) pm).<sup>[8]</sup>



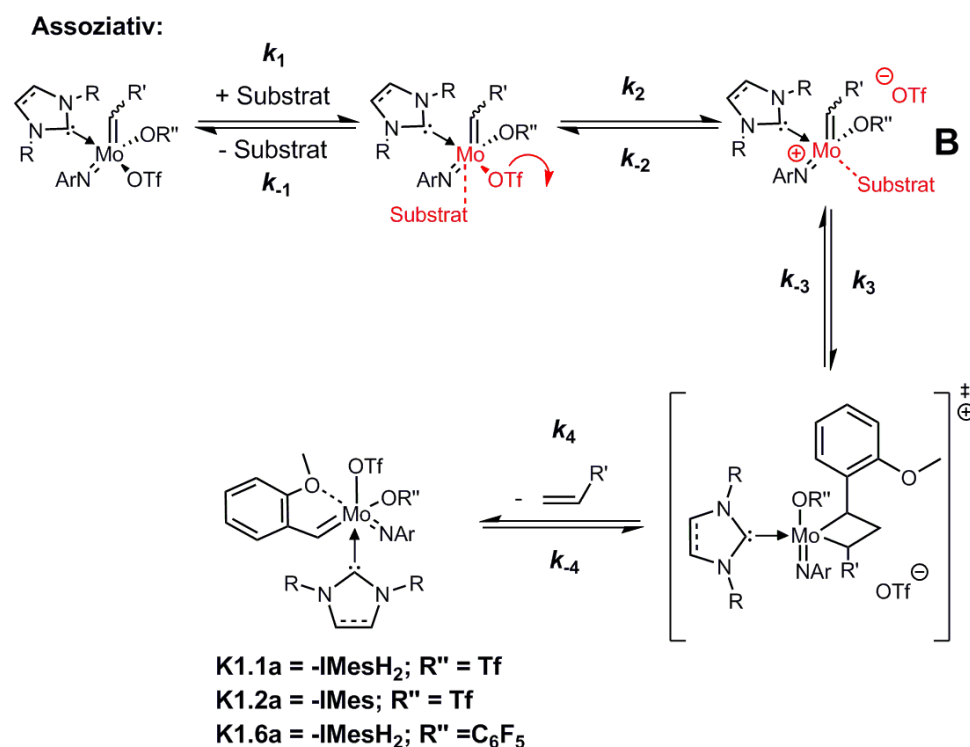
**Abbildung 8.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.6a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 170.8(2), Mo(1)-C(30) 196.2(2), Mo(1)-O(1) 206.54(15), Mo(1)-O(3) 201.3(16), Mo(1)-C(1) 221.9(2), Mo(1)-O(2) 238.44(16), N(3)-Mo(1)-C(30) 98.08(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 113.68(8), C(30)-Mo(1)-O(1) 148.13(9), N(3)-Mo(1)-O(3) 88.26(8), C(30)-Mo(1)-O(3) 96.20(8), N(3)-Mo(1)-O(2) 160.50(8), O(1)-Mo(1)-O(3) 82.80(6), N(3)-Mo(1)-C(1) 96.61(9), C(30)-Mo(1)-C(1) 93.96(8), O(3)-Mo(1)-C(1) 168.01(7), O(1)-Mo(1)-C(1) 85.21(7).

Theoretisch gibt es die Möglichkeit, dass die Olefinmetathesereaktion mit einem neutralen 16-Elektronen-Imido- oder Oxo-Alkyliden-NHC-Komplex der Gruppe 6 über einen dissoziativen Mechanismus beginnt. Das Triflat dissoziiert, dabei wird ein kationischer 14-Elektronen-Komplex ausgebildet und das Substrat koordiniert (Schema 18).



**Schema 18.** Dissoziativer Reaktionsmechanismus mit Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen. Ar = 2,6-Dimethylphenyl; 3,5-Dimethylphenyl; 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl; R = Mes; R' = CMe<sub>2</sub>Ph; R'' = Tf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Substrat = Olefin, OTf.

Eine andere Variante ist die assoziative Reaktion, bei der zuerst das Substrat an den 16-Elektronen-Präkatalysator koordiniert und dann die Dissoziation des Triflat-Liganden im darauf Folgenden stattfindet (Schema 19).

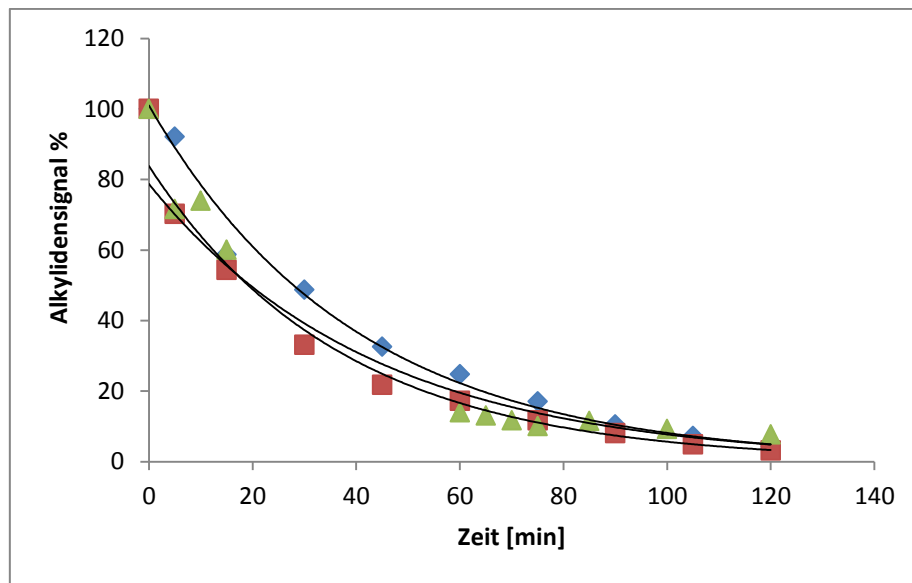


**Schema 19.** Assoziativer Reaktionsmechanismus mit Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen. Ar = 2,6-Dimethylphenyl; 3,5-Dimethylphenyl; 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl; R = Mes; R' = CMe<sub>2</sub>Ph; R'' = Tf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Substrat = Olefin, OTf.

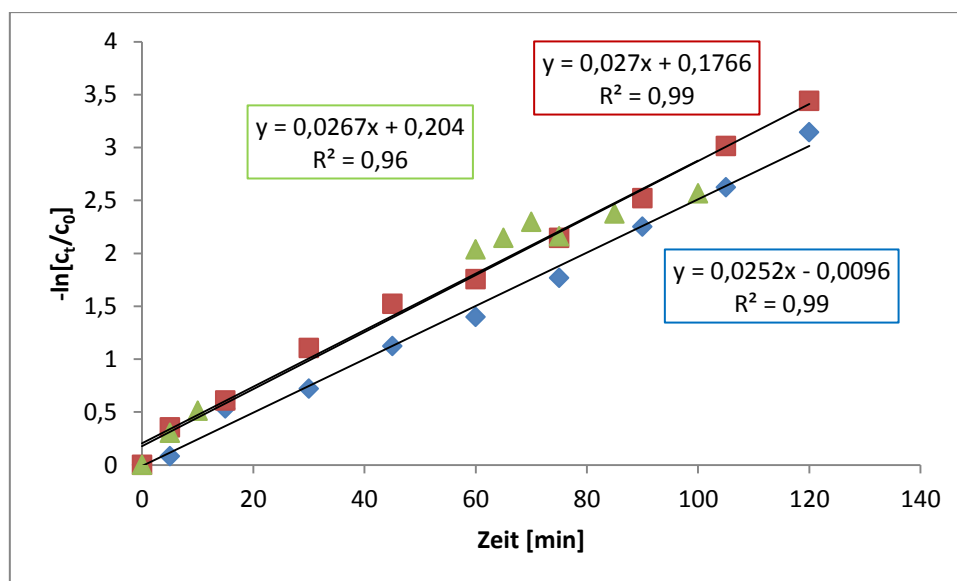
Die Reaktionen von **K1.1** – **K1.10** mit 2-Methoxystyrol wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei 30 °C verfolgt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  der gesamten Reaktion (von Präkatalysator bis zum Kreuzmetatheseprodukt) wurden durch die Auftragung der Kinetik erster Ordnung erhalten. Alle Werte für  $k$  wurden jeweils dreimal bestimmt. In Abbildung 9 ist exemplarisch die Auftragung für die Reaktion von Komplex **K1.1** mit 2-Methoxystyrol dargestellt. Sie kann mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Diese Funktion konnte für alle Komplexe beschrieben werden, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. In Abbildung 10 ist die Auftragung der Kinetik erster Ordnung abgebildet und beschreibt eine Gerade, mit der die Geschwindigkeitskonstante über die Steigung  $k_{\text{obs}}$  berechnet werden kann. Mit **Gleichung 1** zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{olefin}]_0} \quad \text{Gl. 1}$$

wird die komplette Reaktion vom Startkomplex bis zum Kreuzmetatheseprodukt erhalten.



**Abbildung 9.** Auftragung der Abnahme des Startalkylidens **K1.1** mit der Zeit bei 30 °C.



**Abbildung 10.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.1** mit der Zeit bei 30 °C.

**Tabelle 1.** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten,  $k$ , die bei der Reaktion von **K1.1** - **K1.7** und **K1.9** - **K1.10** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhalten wurden.

Katalysator	$k$ [l mol $^{-1}$ min $^{-1}$ ]
<b>K1.1</b>	0.164 ± 0.006 <sup>a</sup>
<b>K1.2</b>	0.092 ± 0.002 <sup>a</sup>
<b>K1.3</b>	0.161 ± 0.004 <sup>b</sup>
<b>K1.4</b>	0.115 ± 0.032 <sup>b</sup>
<b>K1.5</b>	0.142 ± 0.037 <sup>a</sup>
<b>K1.6</b>	1.016 ± 0.155 <sup>a</sup>
<b>K1.7</b>	2.244 ± 0.326 <sup>a</sup>
<b>K1.9</b>	0.085 ± 0.035 <sup>a</sup>
<b>K1.10</b>	1.044 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> gemessen in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>; <sup>b</sup> gemessen in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>; <sup>c</sup> bei – 10 °C gemessen, keine Standardabweichung bestimmt.

Die freien Gibbs'schen Energien wurden durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  bei verschiedenen Temperaturen und durch die Berechnung der Aktivierungsentropien und Aktivierungsenthalpien mit der Eyring-Auftragung und Eyring-Gleichung<sup>[13]</sup> bestimmt. Diese sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Arrhenius Gleichung<sup>[14]</sup>:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Gl. 2}$$

Mit  $\Delta G^\ddagger$  als Gibbs'sche Aktivierungsenergie,  $k_B$  als Boltzmann Konstante und  $h$  als Planck'sches Wirkungsquantum.

Umformung:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{Gl. 3}$$

Lineare Form der Eyring-Polanyi-Gleichung<sup>[13,15]</sup>:

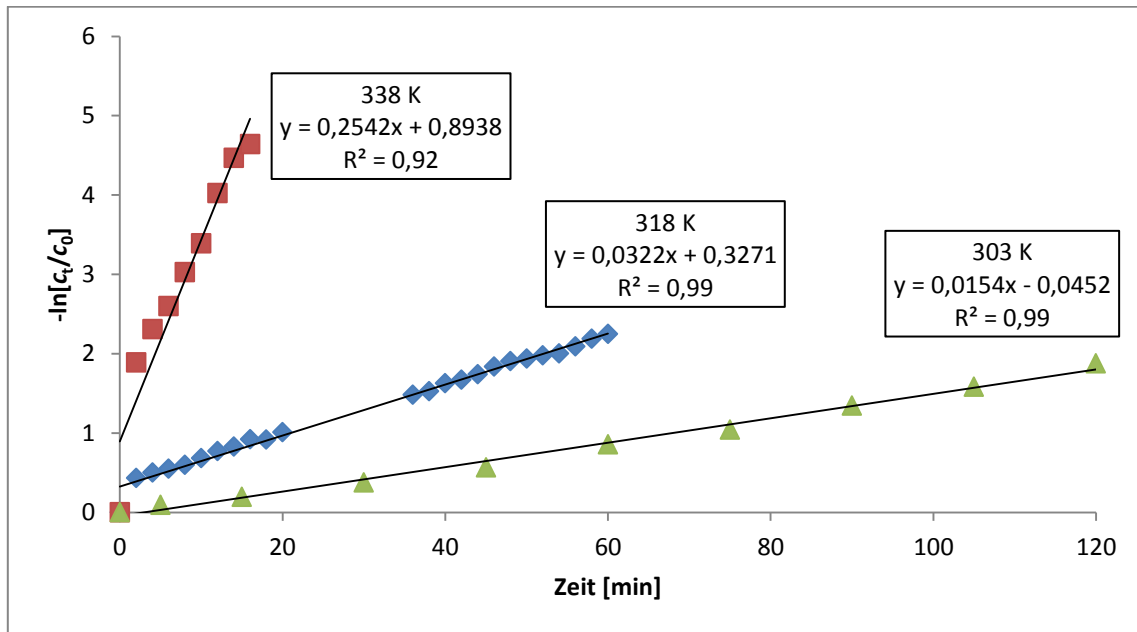
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Gl. 4}$$

Mit  $k$  als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $T$  als Temperatur,  $\Delta H^\ddagger$  als Aktivierungsenthalpie,  $R$  als ideale Gaskonstante,  $k_B$  als Boltzmann Konstante,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\Delta S^\ddagger$  die Aktivierungsentropie.

Dabei ist

$$k = \frac{k_{obs}}{[olefin]_0} = \frac{k_{obs}}{\frac{0.1 \text{ mmol}}{0.6 \text{ ml}}} = \frac{k_{obs}}{0.16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \quad \text{Gl. 5}$$

und  $k_{obs}$  die Steigung der Auftragung der Kinetik erster Ordnung, mit  $-\ln[c_t/c_0]$  gegen die Zeit (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.2** bei unterschiedlichen Temperaturen, zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{obs}$ .

Mit **Gleichung 4** kann aus der Steigung  $m$  die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  bestimmt werden (Abbildung 12):

$$m = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \rightarrow \Delta H^\ddagger = m \cdot (-R) \quad \text{Gl. 6}$$

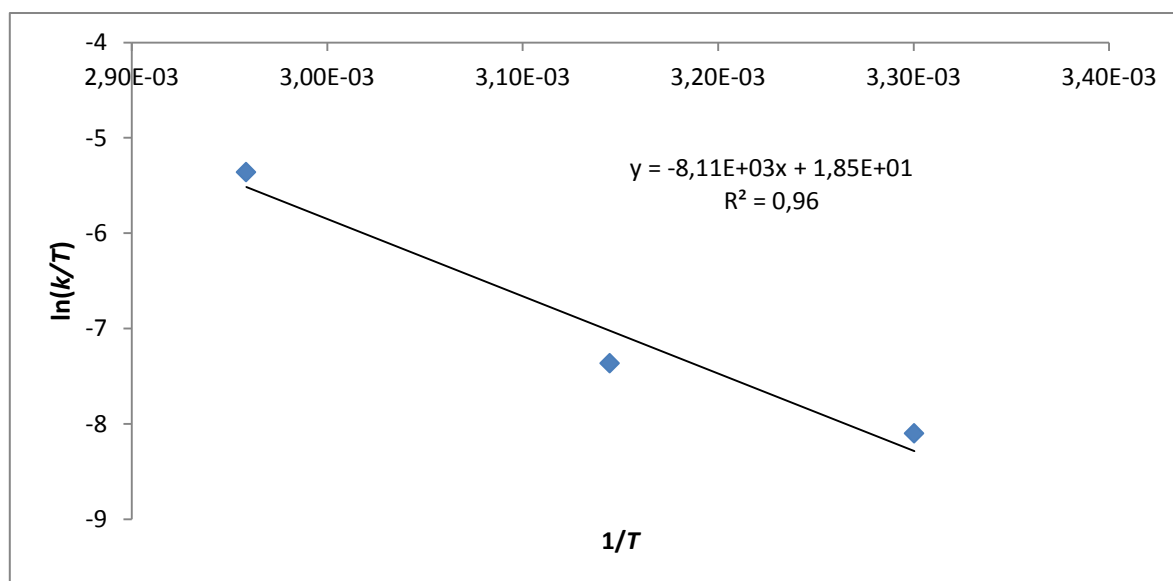
Für Komplex **K1.2** gilt:

$$\Delta H^\ddagger = (-8110) \cdot \left(-8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = 67426 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \text{Gl. 7}$$

Aus der y-Ordinate wird die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  berechnet:

$$y = \ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Gl. 8}$$

$$\Delta S^\ddagger = \left(\ln \frac{k}{T} - \ln \left(\frac{k_B}{h}\right)\right) \cdot R = \left(18.5 - \ln \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23}}{6.63 \cdot 10^{-34}}\right)\right) \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -43.7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \text{Gl. 9}$$



**Abbildung 12.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.2** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.

**Tabelle 2.** Freie Gibbs'sche Energie  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$ , freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^{\ddagger}_{303}$  und die freie Aktivierungsentropie  $\Delta S^{\ddagger}_{303}$  der Reaktion von **K1.1** – **K1.7** und **K1.9** – **K1.10** mit 2-Methoxystyrol.

Katalysator	$\Delta G^{\ddagger}_{303}$	$\Delta H^{\ddagger}_{303}$	$\Delta S^{\ddagger}_{303}$
	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<b>K1.1</b>	78.6 ± 0.1 <sup>a</sup>	62.2 ± 2.5	-54.5 ± 8.4
<b>K1.2</b>	80.7 ± 0.5 <sup>a</sup>	67.4 ± 14.4	-43.7 ± 44.9
<b>K1.3</b>	78.3 ± 0.1 <sup>b</sup>	92.3 ± 5.3	46.1 ± 17.5
<b>K1.4</b>	80.1 ± 0.1 <sup>b</sup>	55.0 ± 6.0	-82.8 ± 19.9
<b>K1.5</b>	78.2 ± 0.2 <sup>a</sup>	67.5 ± 10.9	-36.2 ± 44.9
<b>K1.6</b>	74.1 ± 0.2 <sup>a</sup>	51.9 ± 1.5	-73.3 ± 4.6
<b>K1.7</b>	71.7 ± 1.0 <sup>a</sup>	49.6 ± 10.0	-72.8 ± 36.5
<b>K1.9</b>	80.8 ± 0.1 <sup>a</sup>	13.4 ± 4.5	-235.1 ± 15.0
<b>K1.10</b>	69.5 ± 0.5 <sup>b</sup>	27.8 ± 2.7	-222.5 ± 10.5

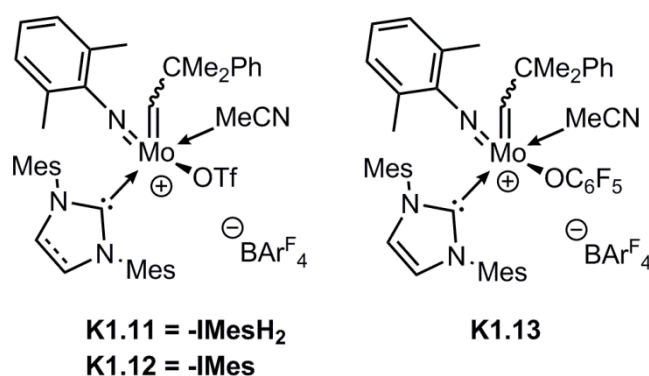
<sup>a</sup> gemessen in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>; <sup>b</sup> gemessen in Dichlormethan-d<sub>2</sub>. Fehlerabschätzung durch lineare Regression.

Bei der Betrachtung von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  und  $k$  können Informationen über den Einfluss der NHC-Liganden auf die Triflat-Dissoziation gewonnen werden (Tabelle 2). Für Komplex **K1.1** und **K1.3**, welche den 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden-Liganden (IMesH<sub>2</sub>) enthalten, sind die Werte für  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  bei ca. 78 kJ mol<sup>-1</sup>. Bei den analogen Komplexen mit dem 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden-Liganden (IMes) liegen die Werte



für  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  bei  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Befund korreliert mit der stärkeren Elektronen-Donor-Eigenschaft des IMesH<sub>2</sub>-Liganden im Vergleich zum IMes-Liganden, was sich sowohl in den pK<sub>a</sub>-Werten (21.3 und 20.8)<sup>[16]</sup> als auch in den Tolman elektronischen Parametern (2052.0 und 2050.8)<sup>[17]</sup> widerspiegelt. Wenn jetzt ein assoziativer Mechanismus vorausgesetzt wird und das Olefinaddukt (Schema 19) oktaedrisch ist, bevorzugt IMesH<sub>2</sub> die Dissoziation des Triflats mehr, als IMes. Der Austausch des *N*-2,6-Me<sub>2</sub>- oder *N*-3,5-Me<sub>2</sub>-Phenylimido-Liganden in **K1.2** und **K1.4** mit dem *N*-2-*t*Bu-Phenylimido-Liganden (Komplex **K1.5**) führte zu keinem signifikanten Unterschied in den Werten für *k* und  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$ . Der Austausch eines Triflat-Liganden zum Pentafluorophenoxid-Liganden verkleinert den Wert von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  deutlich in **K1.6** und **K1.7** zu 74.1 und 71.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Die Herabsetzung des Wertes von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  stimmt mit den Produktivitäten der allgemeinen Molybdän-Imido-Alkyliden-Monoalkoxid-Monotriflat-NHC-Komplexen überein.<sup>[2,3,5,8]</sup> Für **K1.8** konnten keine Werte bestimmt werden. Auf **K1.8** wird später noch genauer eingegangen.

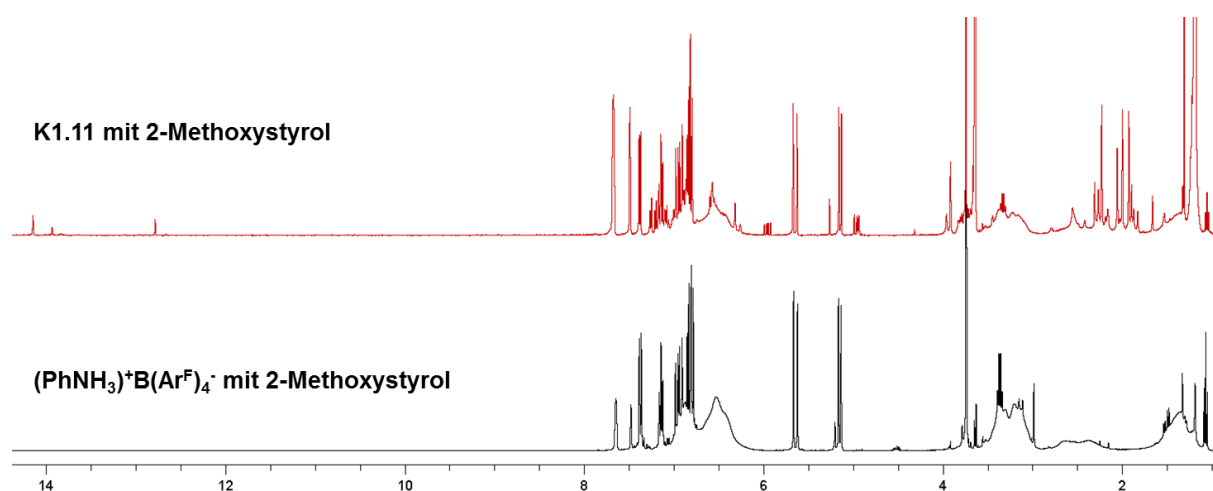
Die Katalysatoren **K1.11** – **K1.13** (Abbildung 13) konnten auf diese Weise nicht getestet werden. Sie beinhalten das Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat-Anion (B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>) (Abbildung 14) welches höchstwahrscheinlich eine kationische Polymerisation von 2-Methoxystyrol auslöste. 2-Methoxystyrol produzierte mit Tris(pentafluorophenyl)boran oder (PhNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Aniliniumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat) ebenso breite Polymersignale, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten waren (Abbildung 14).



**Abbildung 13.** Katalysatoren **K1.11** – **K1.13** mit B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>-Anion.

<sup>1</sup>H-NMR-Messungen von Natriumtetraphenylborat und 2-Methoxystyrol zeigten dagegen keinerlei Polymerisation innerhalb von acht Stunden. Somit wurden neue Katalysatoren hergestellt, die Tetraphenylborat als Gegenion enthalten (**K1.9**,

**K1.10).**<sup>[18-21]</sup> Die freie Gibbs'sche Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger_{303}$  von **K1.9** zeigte Werte, die denen für die Katalysatoren **K1.1** - **K1.5**, welche zwei Triflat-Liganden enthalten ( $\Delta G^\ddagger_{303} = 85.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sehr ähnlich waren. Der Wert für  $\Delta G^\ddagger_{303}$  für diesen Komplex wird durch die Dissoziation des koordinierenden Lösungsmittels (Acetonitril), welches den kationischen Komplex stabilisiert, dominiert. Dafür spricht auch das Ergebnis der Reaktion von Katalysator **K1.10** mit 2-Methoxystyrol. **K1.10** konnte, unter Ausschluss eines koordinierenden und stabilisierenden Lösungsmittels, durch die Reaktion von **K1.5** mit  $\text{NaB(Ph)}_4$  in Dichlormethan erhalten werden. Jedoch konnte mit **K1.10** keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 30 °C erhalten werden, da die Reaktion zu schnell ablief. Bei Tieftemperaturmessungen, zum Beispiel bei -10 °C, konnte eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $k = 1.044 \text{ min}^{-1}$  mittels NMR-Spektroskopie erhalten werden. Es wurde außerdem die niedrigste freie Gibbs'sche Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger_{303} = 69.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten, welche ebenfalls durch die hohe Reaktivität in der Kreuzmetathese widerspiegelt wurde.

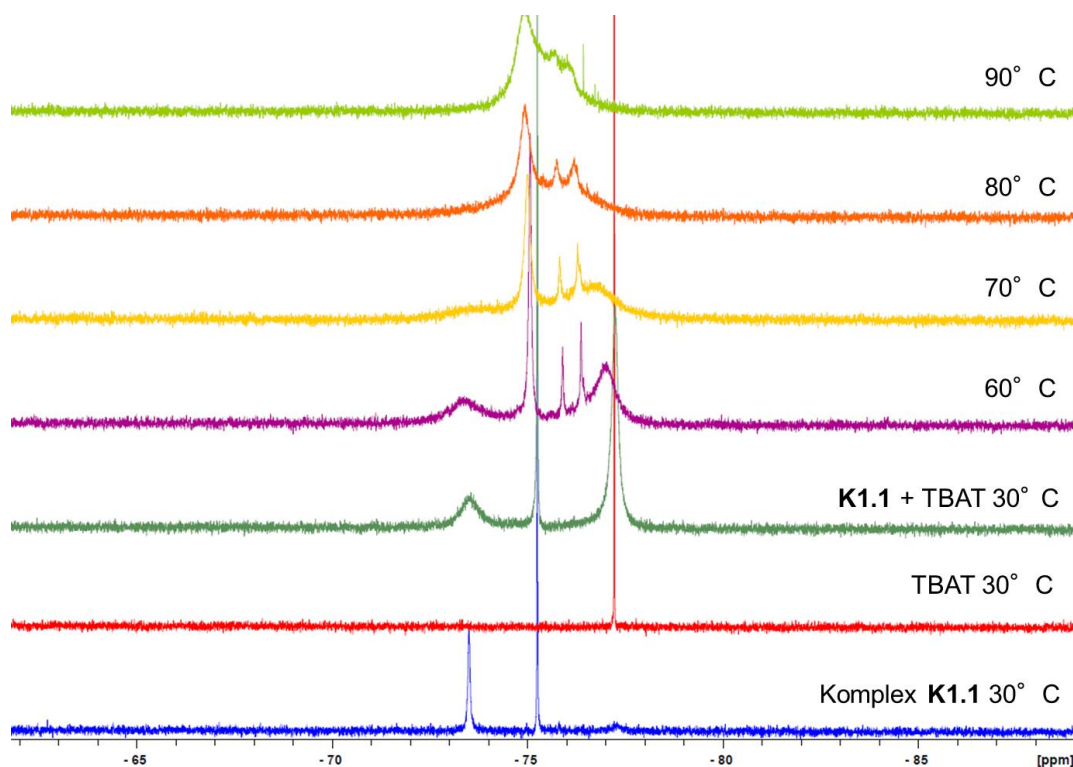


**Abbildung 14.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktion von **K1.1** mit 2-Methoxystyrol (oben) und einer Mischung aus Aniliniumtetrakis(3,5-bis(trifluoro-methyl)phenyl)borat und 2-Methoxystyrol in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.

Ein wichtiger Wert dieser mechanistischen Untersuchungen ist die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger_{303}$ , welcher eindeutige Aussagen über die Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in einer Reaktion gibt. Positive  $\Delta S^\ddagger_{303}$ -Werte weisen darauf hin, dass sich die Entropie zum Erreichen des Übergangszustandes erhöht. Diese positiven Werte weisen auf einen dissoziativen Mechanismus hin, bei dem das Triflat im aktivierten Zustand entweder nur schwach gebunden oder sogar vollständig dissoziiert vorliegt. Dieses Ergebnis wurde für alle Komplexe in Tabelle 2,

beobachtet, außer für **K1.3**. Negative Werte für  $\Delta S_{303}^\ddagger$  zeigen eine Erniedrigung der Entropie zur Ausbildung des Übergangszustandes. Der negative Wert der Aktivierungsentropie deutet auf einen assoziativen Mechanismus hin, bei dem zwei Reaktionspartner einen aktivierten Komplex ausbilden, in dem das Triflat zu einem bestimmten Umfang dissoziiert und ein Ionenpaar ausbildet. Der positive Wert der Aktivierungsentropie von **K1.3** kann hier aber nur im Zusammenhang mit dessen  $T_c$  von  $-3\text{ °C}$  verstanden werden. Die neutralen 16-Elektronen-Verbindungen **K1.1**, **K1.2** und **K1.5 – K1.7** besitzen Koaleszenztemperaturen ( $\nu$ , Theoretische Grundlagen) von über  $79\text{ °C}$  und laufen über einen assoziativen Mechanismus ab, bei dem ein Übergangszustand mit einer Triflat-Gruppe am Metall gebunden ( $\Delta S_{303}^\ddagger < 0$ ) existiert. Bei  $30\text{ °C}$  und in Lösung muss der Übergangszustand von **K1.3** mit 2-Methoxystyrol so aussehen, dass das Triflat komplett dissoziiert und die Entropie sich dabei erhöht. Im Gegensatz dazu besitzt Komplex **K1.4** eine  $T_c$  von  $-30\text{ °C}$  in Dichlormethan- $d_2$  und zeigt bei  $30\text{ °C}$ , dass das Triflat bereits vollständig dissoziiert vorliegt und damit die Aktivierungsentropie durch einen assoziativen Mechanismus verkleinert wird ( $\Delta S_{303}^\ddagger = -82.8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ). Der bereits in einer früheren Veröffentlichung<sup>[8]</sup> bestimmte Wert der Koaleszenztemperatur von **K1.4** in Toluol- $d_8$  von  $T_c = 60\text{ °C}$  zeigt, dass die Koaleszenz von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist und damit auch auf einen polaren bzw. ionischen Übergangszustand hindeutet.

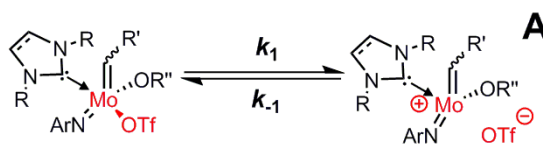
Die Koaleszenztemperaturen,  $T_c$ , der Bistriflatkomplexe **K1.1**, **K1.2** und **K1.5** wurden in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$  bestimmt.  $T_c$  von **K1.3** und **K1.4** in Dichlormethan- $d_2$ . Die Koaleszenztemperaturen  $T_c$  der Monotriflatkomplexe **K1.6 – K1.8** wurden durch die Zugabe von einem Äquivalent Tetrabutylammoniumtriflat (TBAT) zum Katalysator in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$  bestimmt. Dabei wurde das Gemisch soweit im NMR-Spektrometer hochgeheizt bis eine Koaleszenz der  $^{19}\text{F}$ -Signale zu erkennen ist. Die Zugabe eines Äquivalents von TBAT zu **K1.1** in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$  zeigte deutlich eine zweite Koaleszenztemperatur bei  $90\text{ °C}$  (Abbildung 15). In Tabelle 3 sind die Koaleszenztemperaturen aufgelistet



**Abbildung 15.** Temperatur-abhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K1.1** in Gegenwart eines Äquivalents von TBAT in 1,2-Dichlorbenzol- $\text{d}_4$ .

Dieser Fall zeigt, dass Unterschiede in der thermisch-induzierten Triflat-Dissoziation (Schema 20) und der Substrat-induzierten Triflat-Dissoziation (Schema 18) bestehen. Ein zusätzliches Triflat, ein beliebiges Nukleophil oder ein Olefin wechselwirkt dabei zuerst durch die Koordination *trans* zum Alkylden, gefolgt von der Dissoziation des Triflats und der erneuten Ligandenanordnung.

**Thermisch-induzierte Triflat-Dissoziation:**



**Schema 20.** Thermisch-induzierte Dissoziation des Triflats.

Mit dem zusätzlichen Triflat-Liganden entsteht zunächst ein intermediärer anionischer Komplex. Gestützt wird dieser Befund vor allem durch das Auftreten dianionischer Wolfram-Imido-Alkylden-NHC-Komplexe<sup>[22]</sup> und Molybdän-Imido-Alkylden-Komplexe<sup>[2]</sup>.

Mit den Koaleszenztemperaturen  $T_c$  kann die entsprechende freie Gibbs'sche Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger_{T_c}$  des thermisch-induzierten Prozesses bestimmt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_c$  des dynamischen Austausches bei  $T_c$  wurde durch die Gleichung

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad \text{Gl. 10}$$

abgeschätzt, wobei  $\Delta\nu$  die Differenz der Resonanzfrequenzen bei niedrigen Temperaturen ist und somit  $k_c$  bei langsamer Austauschfrequenz abgeschätzt wurde. Mit der Eyring-Gleichung

$$k_c = \frac{k_b T_c}{h} \cdot e^{\frac{\Delta G^\ddagger_{T_c}}{RT_c}} \quad \text{Gl. 11}$$

wird  $\Delta G^\ddagger_{T_c}$  berechnet (Tabelle 3).

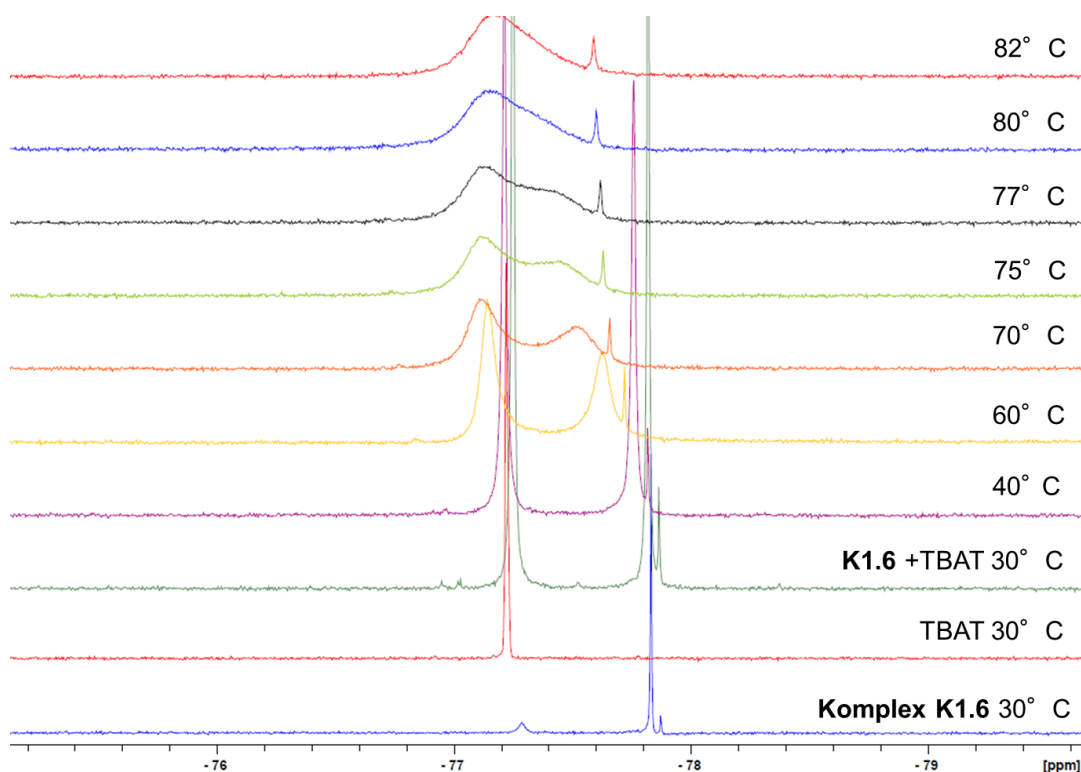
**Tabelle 3.** Koaleszenztemperaturen  $T_c$  und freie Gibbs'sche Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger_{T_c}$  und  $\Delta G^\ddagger_{303}$ .

Katalysator	$T_c$ [°C]	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger_{303}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>K1.1</b>	100 <sup>[8].c</sup> ; 90 <sup>d</sup>	69 <sup>e</sup>	78.6 <sup>a</sup>
<b>K1.2</b>	85 <sup>[8].c</sup>	67	80.7 <sup>a</sup>
<b>K1.3</b>	-3 <sup>[8].b</sup>	51	78.3 <sup>b</sup>
<b>K1.4</b>	-30 <sup>b</sup>	46	80.1 <sup>b</sup>
<b>K1.5</b>	79 <sup>a</sup>	66	78.2 <sup>a</sup>
<b>K1.6</b>	82 <sup>c,d</sup>	69	74.1 <sup>a</sup>
<b>K1.7</b>	82 <sup>c,d</sup>	69	71.7 <sup>a</sup>
<b>K1.9</b>	-	-	80.8 <sup>a</sup>
<b>K1.10</b>	-	-	69.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> gemessen in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>; <sup>b</sup> gemessen in Dichlormethan-d<sub>2</sub>; <sup>c</sup> gemessen in Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>; <sup>d</sup> mit Zugabe von TBAT (1 Äq.), <sup>e</sup> basierend auf der Koaleszenztemperatur  $T_c$  von 100 °C.

$\Delta G^\ddagger_{T_c}$  beschreibt den dissoziativen Prozess von **K1.1** – **K1.5** der Triflat-Dissoziation des 16-Elektronen-Bistriflats in Abwesenheit des Substrates zu dem kationischen Komplex **A** (Schema 20). Für die Katalysatoren **K1.6** und **K1.7** wird die assoziative Reaktion des 16-Elektronen-Bistriflats mit dem zusätzlichen Triflat, Dissoziation eines Triflats *trans* zum NHC und Umformung zum Startkomplex durch  $\Delta G^\ddagger_{T_c}$  beschrieben (Schema 19). In Lösung liegen **K1.6** und **K1.7** kationisch vor, da die Verschiebung der Triflat-Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum,  $\delta = -77.80$  ppm im Bereich des Signals von

TBAT mit  $\delta = -77.20$  ppm liegt (Abbildung 16). Auch im Kristall ist das Triflat in **K1.6** schwach an das Metallzentrum gebunden, was durch den langen Mo-Sauerstoff-Abstand von  $216.1(4)$  pm<sup>[8]</sup> zu erkennen ist.

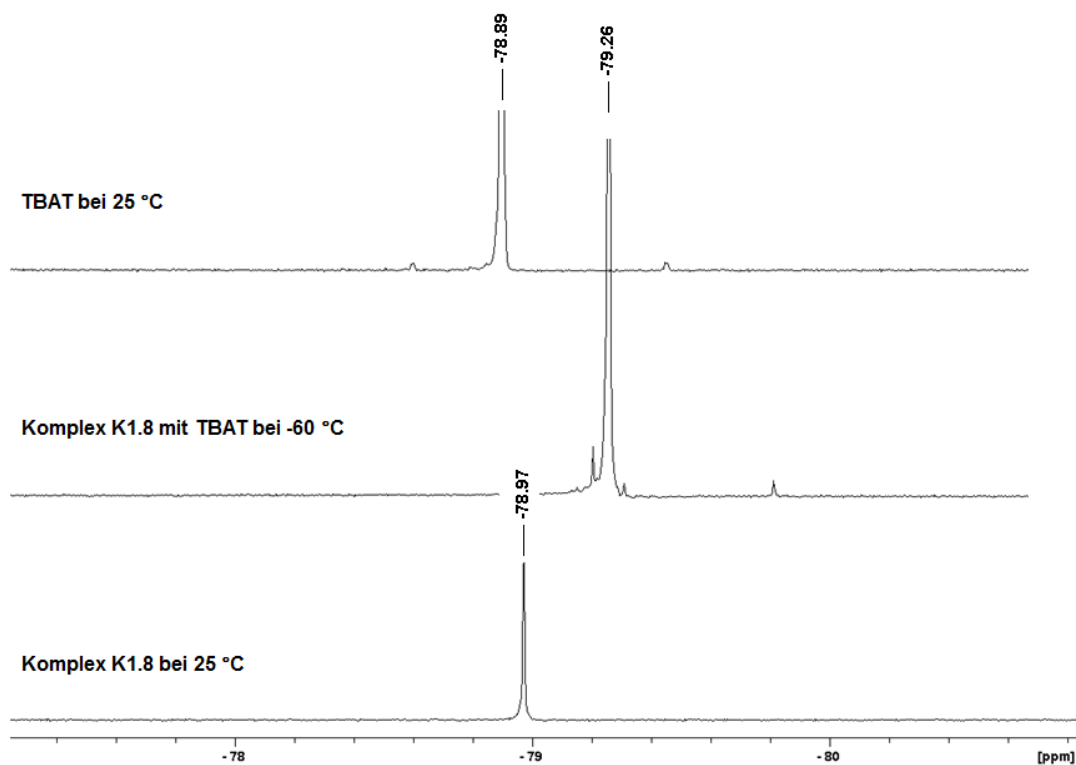


**Abbildung 16.** Temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K1.6** in Gegenwart eines Äquivalents von TBAT in 1,2-Dichlorbenzol- $\text{d}_4$ .

Die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger_{\text{TC}}$  in den Komplexen **K1.1** – **K1.5** entspricht zu 58 - 88 % den Werten der Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger_{303}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol (vgl. Tabelle 3). Das bedeutet, dass die Triflat-Dissoziation im neutralen Präkursor, um die kationische Spezies auszubilden, einen großen Teil zur Reaktion des Präkursors mit 2-Methoxystyrol beiträgt (Schema 19).

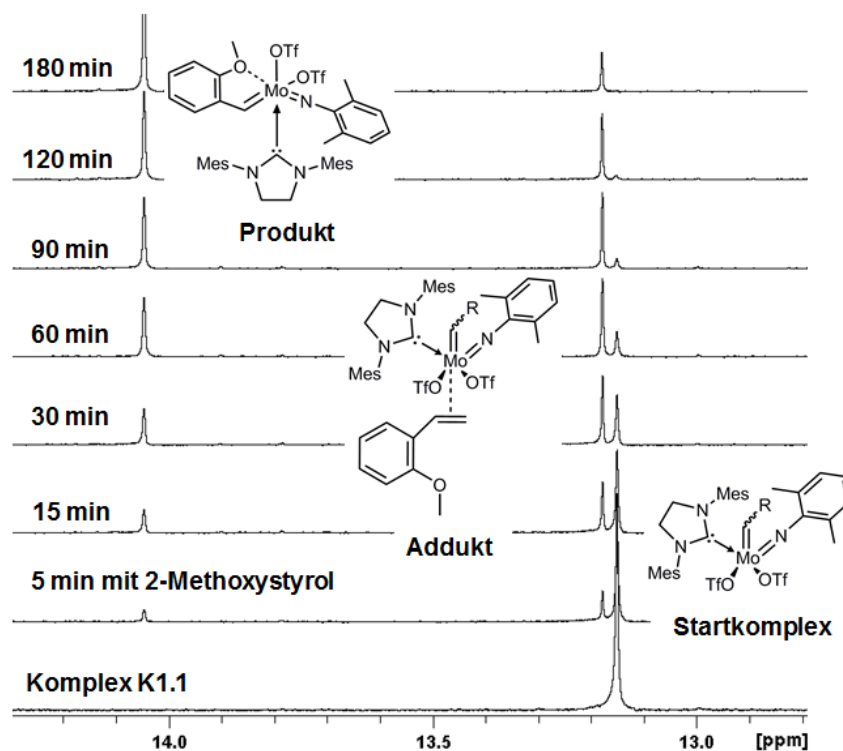
Katalysator **K1.8**, welcher durch die Reaktion von **K1.2** mit einem Äquivalent Lithium-*tert*-Butoxid erhalten wurde, zeigte eine Koaleszenztemperatur mit TBAT unter  $-60$  °C. Bereits im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K1.8** bei  $25$  °C zeigt das Triflat-Signal eine Verschiebung von  $\delta = -78.97$  ppm und deutet auf freies Triflat, bzw. auf ein kationisches Metallzentrum hin (Abbildung 17). Obwohl das Metallzentrum kationisch ist, zeigte **K1.8** keine Reaktivität mit 2-Methoxystyrol, auch bei Temperaturen von über  $90$  °C. Die Stabilisierung der positiven Ladung am

Metallzentrum wird durch den elektronenschiebenden *tert*-Butoxid-Liganden und den NHC-Liganden hervorgerufen.



**Abbildung 17.** <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von TBAT (oben), der Mischung von **K1.8** mit TBAT (Mitte) und Komplex **K1.8** (unten) bei unterschiedlichen Temperaturen in Dichlormethan-d<sub>2</sub>.

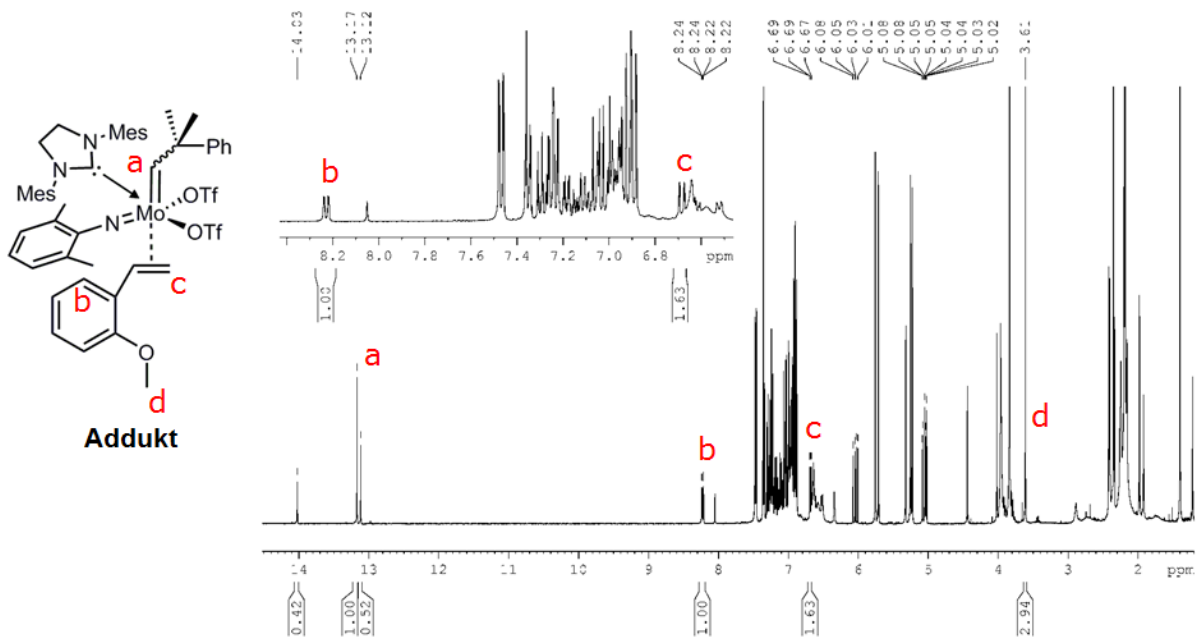
Durch die Messung der Abnahme des Alkylidensignals der Komplexe **K1.1** – **K1.10** konnte  $k$  bestimmt werden. Darüber hinaus wurde zusätzlich neben dem Startkomplex und dem Produktsignal ein drittes Alkylidensignal beobachtet (Abbildung 18). Die Intensität des Signals stieg mit der Zeit an, während die Intensität des Startsignals sank und sich das Produktsignal langsam aufbaute.



**Abbildung 18.** Zeitabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktion von Katalysator **K1.1** mit 2-Methoxystyrol in 1,2-Dichlorethan- $\text{d}_4$  (Alkylidenbereich).

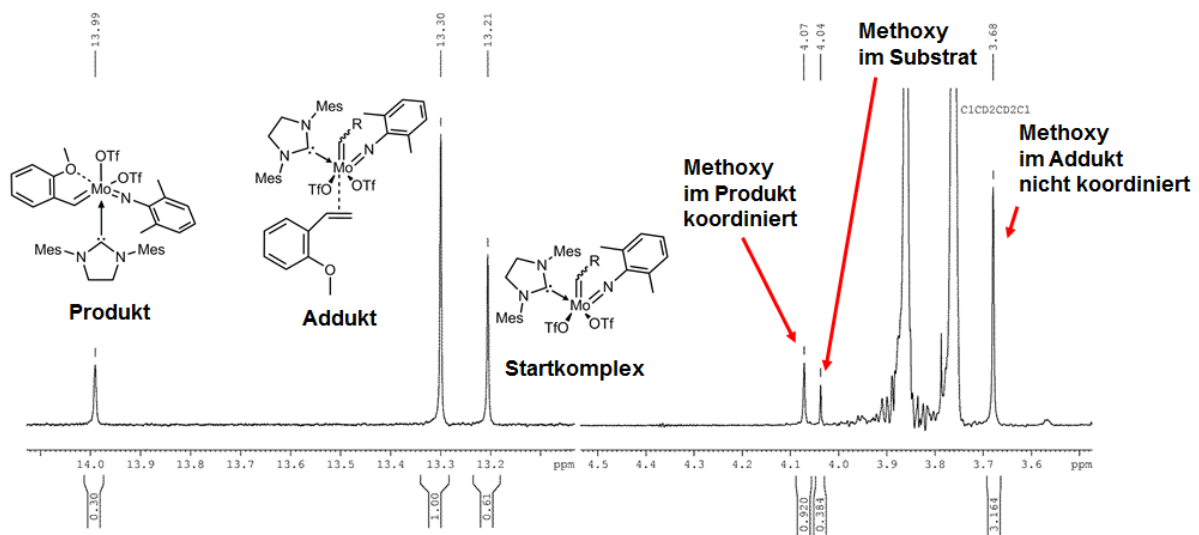
Erst als das Startsignal nach einer bestimmten Zeit verschwunden war, nahm die Intensität des Signals, welches in Abbildung 18 als Addukt bezeichnet wird, wieder ab. Das Auftreten eines Addukts wurde durch weitere signifikante Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bewiesen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 19 sind die einzelnen Verschiebungen des Addukts gekennzeichnet. Bei  $\delta = 8.23$  ppm ist das  $\text{H}_\alpha$  des benzylichen Protons (b), bei  $\delta = 6.69$  ppm sind die terminalen olefinischen Protonen (c) des koordinierenden 2-Methoxystyrols im 16-Elektronen-Komplex zu erkennen.





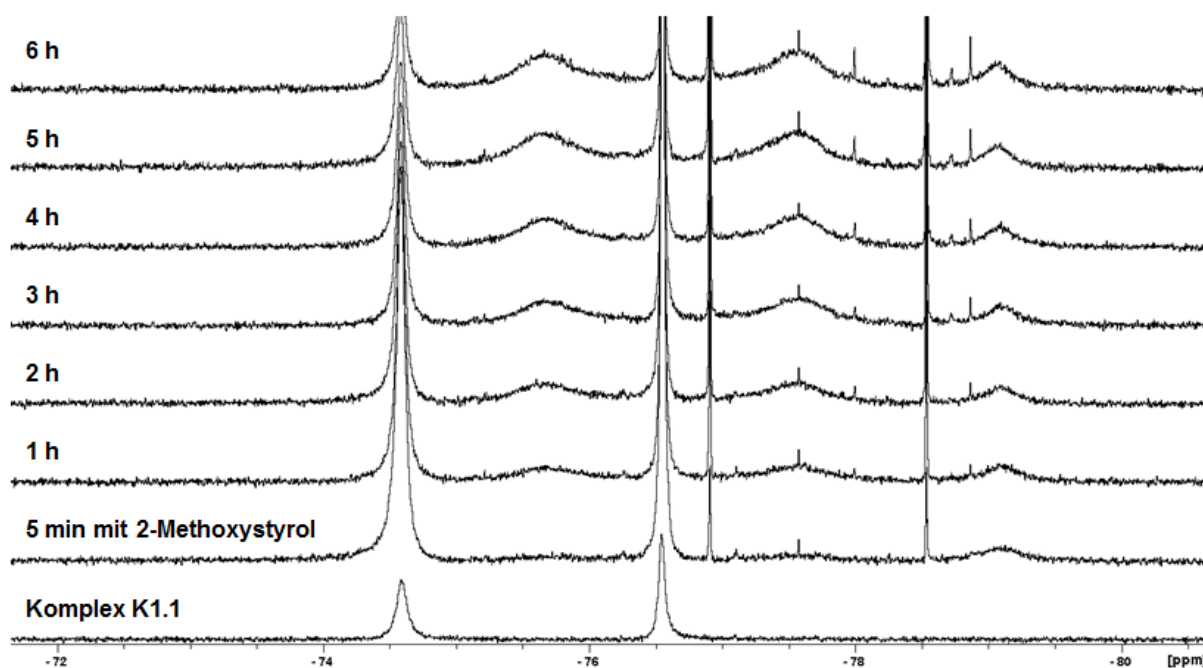
**Abbildung 19.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion von Katalysator **K1.1** mit 2-Methoxystyrol (1:3) und Zuordnung der Signale des hochstabilen Addukts nach 6 Stunden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Koordination des Substrats findet über das Olefin statt. Dies ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Abbildung 20 zu sehen, da das Signal der Methoxy-Gruppe, welche zum Addukt gehört, stark ins Hochfeld verschoben ( $\delta = 3.68$  ppm) ist. Würde der Sauerstoff am Metall koordinieren, würde die OCH<sub>3</sub>-Gruppe, wie die des Produktes bei  $\delta = 4.07$  ppm liegen (vgl. Kristall Abbildung 7).<sup>[23]</sup>



**Abbildung 20.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Alkyldenbereichs und des Bereichs der Methoxy-Gruppen bei der Reaktion von Katalysator **K1.1** mit 2-Methoxystyrol (1:10) nach 90 min in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Katalysator **K1.1** mit 2-Methoxystyrol wurden zwei breite Signale bei  $\delta = -75.67$  und  $-77.58$  ppm beobachtet (Abbildung 21). Der Vergleich der einzelnen Verhältnisse der Triflat-Signale von **K1.1** und dem Produkt **K1.1a**, mit denen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Anhang, Abbildung 76), beweist dass das Addukt zwei Triflat-Liganden und koordinierendes 2-Methoxystyrol enthält. Bei der Betrachtung der Breite der Signale des Addukts, ist von einem schnellen Triflat-Austausch im Addukt auszugehen. Neben den Produkt-Signalen bei  $\delta = -76.91$  und  $-78.54$  ppm wurde freies Triflat bei  $\delta = -79.06$  ppm beobachtet (Abbildung 21). Dieses zugehörige Addukt wurde bei allen Reaktionen der Komplexe **K1.1 – K1.7** und **K1.9 – K1.10** mit 2-Methoxystyrol beobachtet. Alle Addukte waren hochreaktiv, jedoch soweit stabil, dass ihre Umsetzung zum endgültigen 18-Elektronen-Komplex mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. In Abbildung 23 sind die zugehörigen Konzentrationsprofile der Reaktion von **K1.2** mit 2-Methoxystyrol aufgetragen. Alle anderen Auftragungen sind im Anhang (Abbildung 77- Abbildung 97) zu finden.



**Abbildung 21.** Zeitabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Reaktion von Katalysator **K1.1** mit 2-Methoxystyrol in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

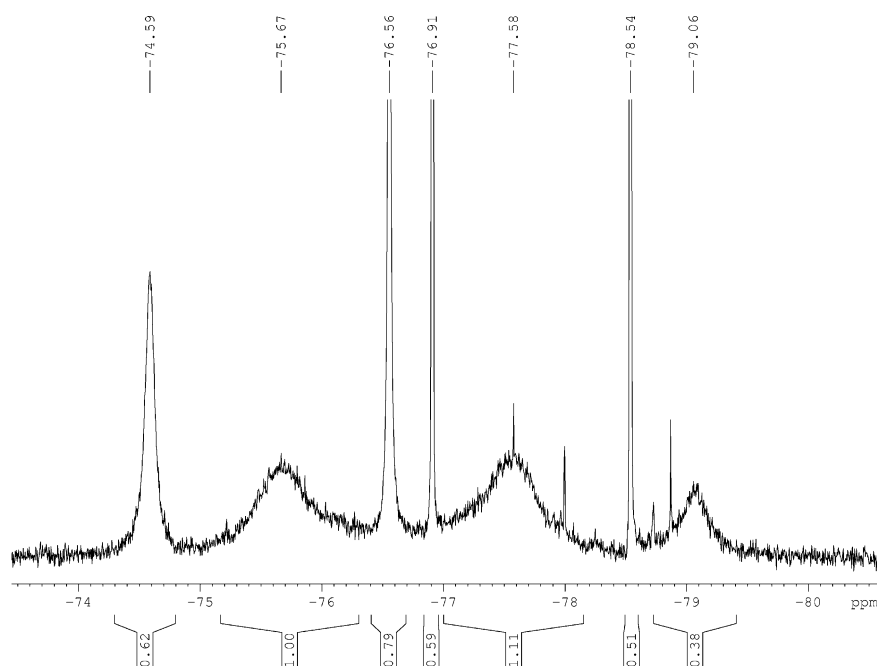


Abbildung 22.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **K1.1** mit 2-Methoxystyrol (1:3) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

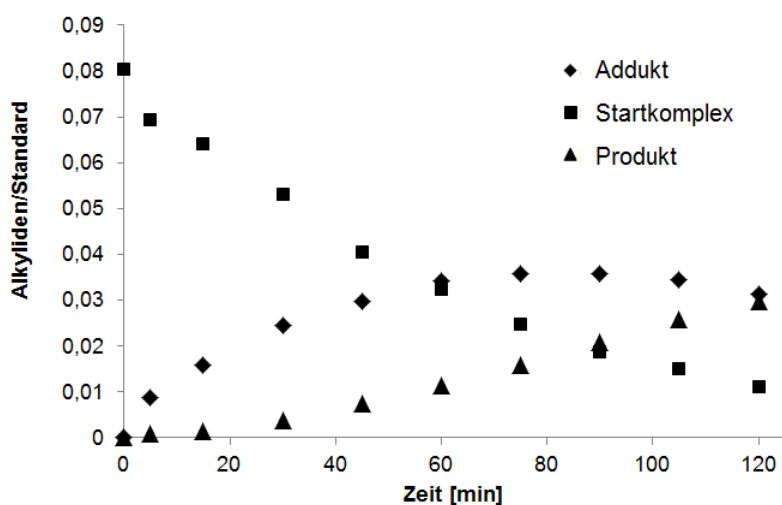


Abbildung 23. Reaktionskinetik der Kreuzmetathese von **K1.2** mit 2-Methoxystyrol.

Aus den Konzentrationsprofilen, die einen ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 23 für jeden einzelnen Versuch aufweisen, können die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_a$  und  $k_b$  entsprechend der **Gleichungen 12 - 14**<sup>[24,25]</sup> berechnet werden. Diese Gleichungen beschreiben das Konzentrationsprofil eines Produkts C in einer Folgereaktion in der entweder  $k_b \gg k_a$  oder  $k_a \gg k_b$  gilt. Mit dem Programm *QTI-Plot* wurden die Werte für  $k_a$  und  $k_b$  numerisch ermittelt.

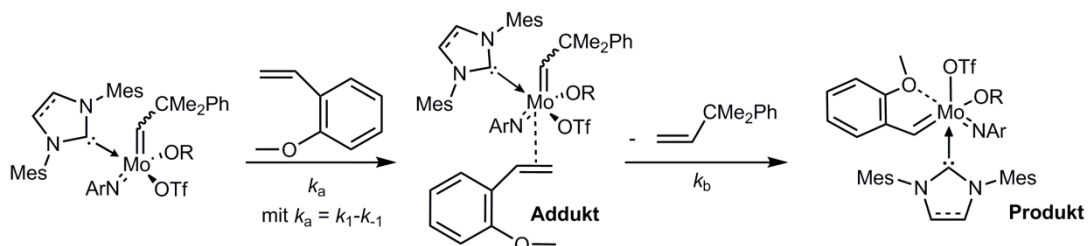
$$[C] = [A]_0 \cdot \left(1 - \frac{k_b \cdot e^{-k_a t} - k_a \cdot e^{-k_b t}}{k_b - k_a}\right) \quad \text{Gl. 12}$$

$$[C] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_a t}) \quad \text{wenn } k_b \gg k_a \quad \text{Gl. 13}$$

$$[C] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_b t}) \quad \text{wenn } k_a \gg k_b \quad \text{Gl. 14}$$

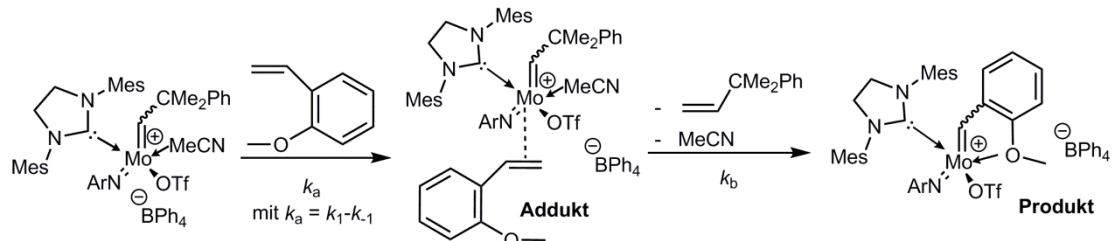
Bei den Bistriflat-Komplexen **K1.1** – **K1.3** kommt  $k_a > k_b$  zum Einsatz, da in diesen Komplexen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Kreuzmetathese ist. Im Gegensatz dazu stehen die Komplexe **K1.4** und **K1.5**, bei denen  $k_b > k_a$  gilt. Hier ist die Koordination des Substrates der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und **Gleichung 13** wird angewendet (Abbildung 12).

#### Bistriflat und Monoalkoxid-Monotriflat-Katalysatoren



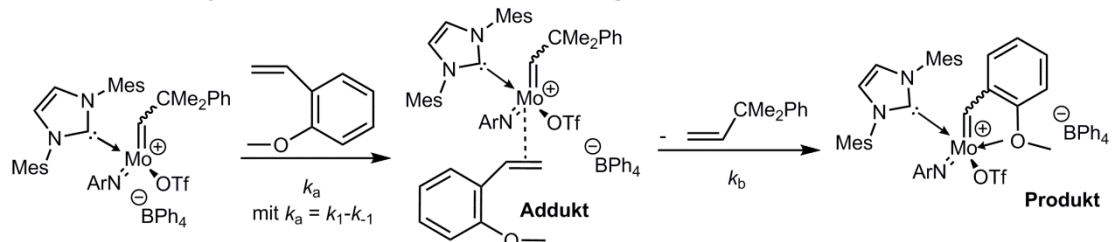
R = Tf, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; Ar = 2,6-Dimethylphenyl, 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

#### Kationischer Katalysator mit stabilisierendem Lösungsmittel



Ar = 2,6-Dimethylphenyl

#### Kationischer Katalysator ohne stabilisierendes Lösungsmittel



Ar = 2-<sup>t</sup>Bu-phenyl

**Schema 21.** Assoziativer Reaktionsmechanismus der Bistriflate, Monoalkoxid-Monotriflate (oben), des kationischen Katalysators mit stabilisierendem Lösungsmittel (Mitte) und des kationischen Katalysators ohne stabilisierendem Lösungsmittel (unten).

Verglichen mit **K1.1** – **K1.5**, sind die reaktiven Intermediate/Addukte der Monoalkoxid-Monotriflat-Komplexe **K1.6** und **K1.7** sehr kurzlebig, aber dennoch

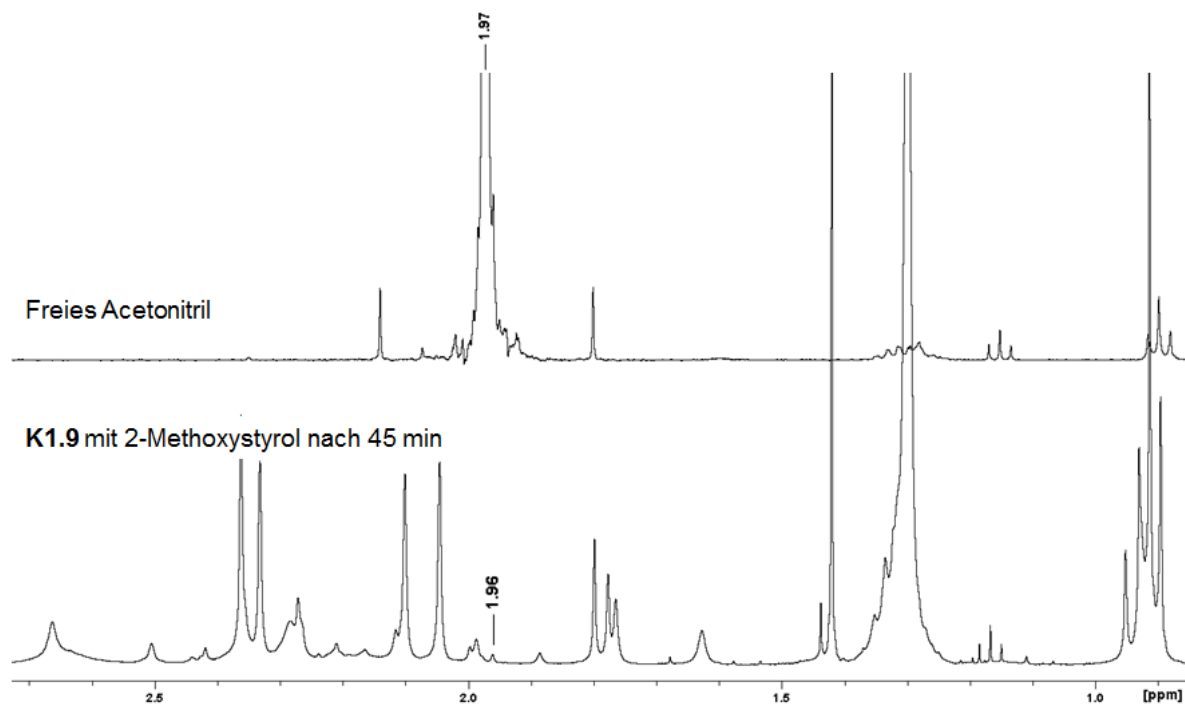
mittels NMR bei tiefen Temperaturen messbar (0 °C oder -20 °C). Es konnte gezeigt werden, dass bei diesen Temperaturen  $k_b > k_a$  und die Koordination der Substrate, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (Abbildung 12). In Tabelle 4 sind die Ergebnisse für  $k_a$  und  $k_b$  zusammengefasst.

**Tabelle 4.** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_b$  für die Reaktion der Komplexe **K1.1 – K1.7** und **K1.9 – K1.10** und 2-Methoxystyrol bei verschiedenen Temperaturen.

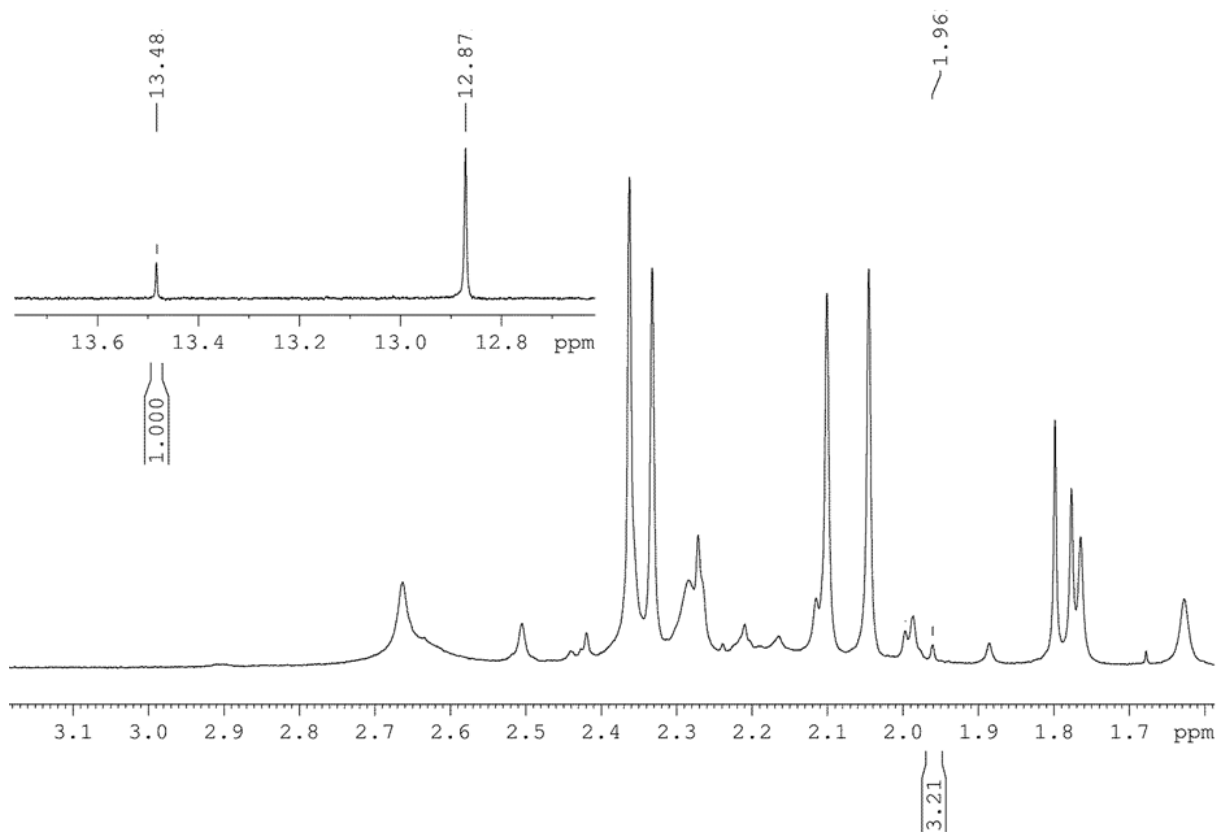
Katalysator	$k_a$ [min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$k_b$ [min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$T$ [°C]
<b>K1.1</b>	0.027	0.99	0.008 <sup>1</sup>	0.99	30
<b>K1.2</b>	0.016	0.99	0.008	0.99	30
<b>K1.3</b>	0.031	0.99	0.022	0.96	30
<b>K1.4</b>	0.016	0.99	0.057	0.99	30
<b>K1.5</b>	0.024	0.99	0.082	0.97	30
<b>K1.6</b>	0.017	0.97	0.079	0.79	0
<b>K1.7</b>	0.006	0.97	0.070	0.94	-20
<b>K1.9</b>	0.020	0.99	0.010 <sup>1</sup>	0.98	30
<b>K1.10</b>	0.061	0.96	0.016 <sup>1</sup>	0.89	-30

<sup>1</sup>für  $k_a \gg k_b$ .

Bei der Betrachtung des kationischen, mit Acetonitril stabilisierten Katalysators **K1.9** wurde ebenfalls ein reaktives 16-Elektronen-Intermediat im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet. Durch die Koordination von 2-Methoxystyrol am Metall dissoziiert das gebundene Acetonitril und ist aufgrund der Verschiebung im NMR-Spektrum als freie Spezies zu erkennen (Abbildung 24). Dieses freie Acetonitril wurde während der Reaktion im entsprechenden Verhältnis zum Alkyliden-Signal des Addukts beobachtet (Abbildung 25). Jedoch kann keine klare Aussage darüber getroffen werden, ob das Acetonitril zuerst dissoziiert und dann das Substrat koordiniert oder das Substrat koordiniert und dann das Acetonitril dissoziiert (Schema 21), da sowohl das Signal des Acetonitrils als auch das Signal des neuen Alkylidens mit der Zeit im selben Verhältnis aufzufinden sind.

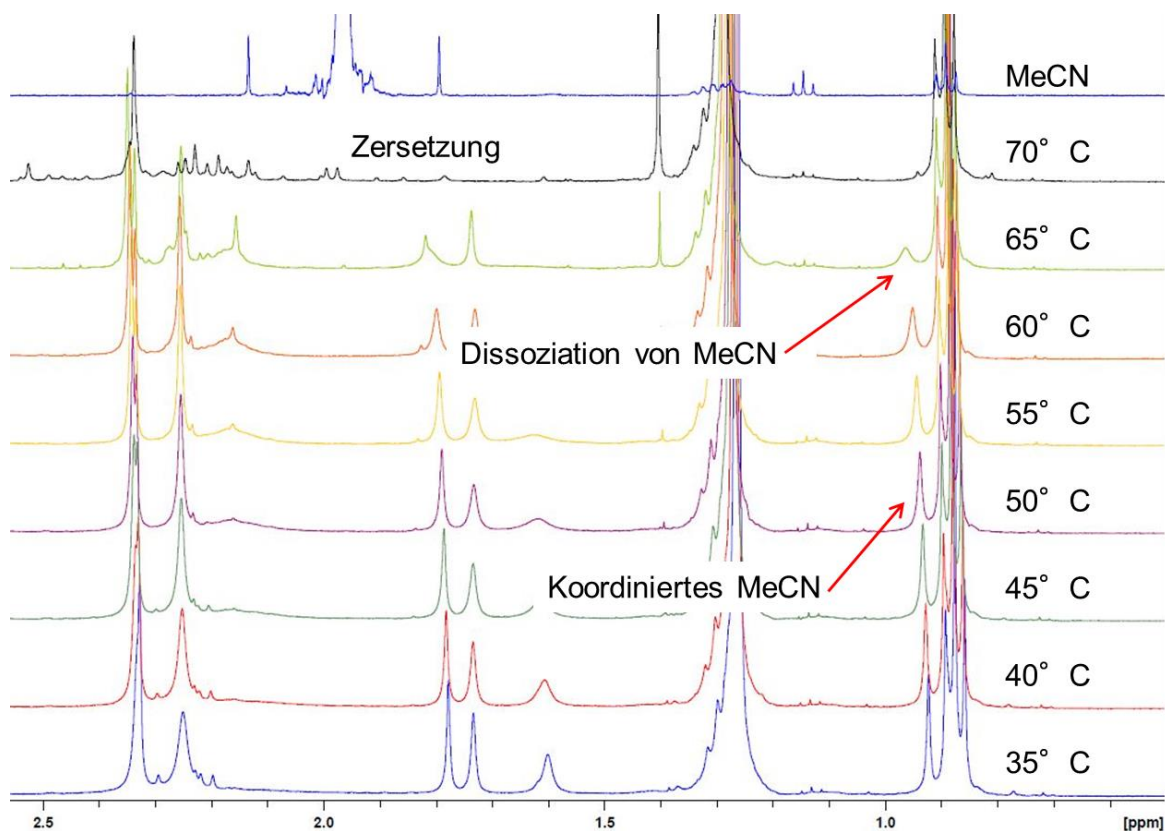


**Abbildung 24.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Acetonitril (oben) und der Reaktionsmischung von Komplex **K1.9** mit 2-Methoxystyrol nach 45 Minuten (unten) in 1,2-Dichlorethan- $\text{d}_4$ .



**Abbildung 25.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung von Komplex **K1.9** mit 2-Methoxystyrol nach 45 Minuten in 1,2-Dichlorethan- $\text{d}_4$ .

$^1\text{H}$ -NMR-Messungen von Katalysator **K1.9** bei unterschiedlichen Temperaturen, gemessen in 1,2-Dichlorethan- $\text{d}_4$ , zeigten bis zu einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  die Koordination von Acetonitril (Abbildung 26). Dies deutet daraufhin, dass bei  $30^\circ\text{C}$  zunächst ein Substrat koordinieren muss, damit das Lösungsmittel dissoziiert.



**Abbildung 26.** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Katalysator **K1.9** in 1,2-Dichlorethan- $\text{d}_4$ .

Im Gegensatz dazu steht der kationische, lösungsmittelfreie Katalysator **K1.10**, welcher bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  eine schnelle Koordination des Substrates zeigt und die darauffolgende Kreuzmetathese als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt definiert (Tabelle 4).

## 1.4 Aktivierung kationischer Katalysatoren

In einem nächsten Schritt wurden verschiedene Versuche unternommen, das stabilisierende Acetonitril zu entfernen, um die Reaktivität der kationischen Katalysatoren, insbesondere von **K1.9**, **K1.11** und **K1.12** zu steigern. Die Koordination eines starken Elektronendonors sollte zu einer Dissoziation des Acetonitrils führen. Bei der Zugabe von Trimethylphosphin ( $pK_a = 8.65$ )<sup>[26,27]</sup> zu einer Lösung aus **K1.9** in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$ , zeigte sich keine Dissoziation des Lösungsmittels, sondern lediglich eine Koordination des Phosphins  $P(Me)_3$  (Abbildung 27 und Abbildung 28). Die Koordination ist ebenfalls im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum durch die Verschiebung des Triflat-Signals von -74.99 zu -73.42 ppm zu erkennen (Abbildung 29). Die Isolierung dieses Komplexes war nicht möglich (nach 4 h Zersetzung, Abbildung 27).

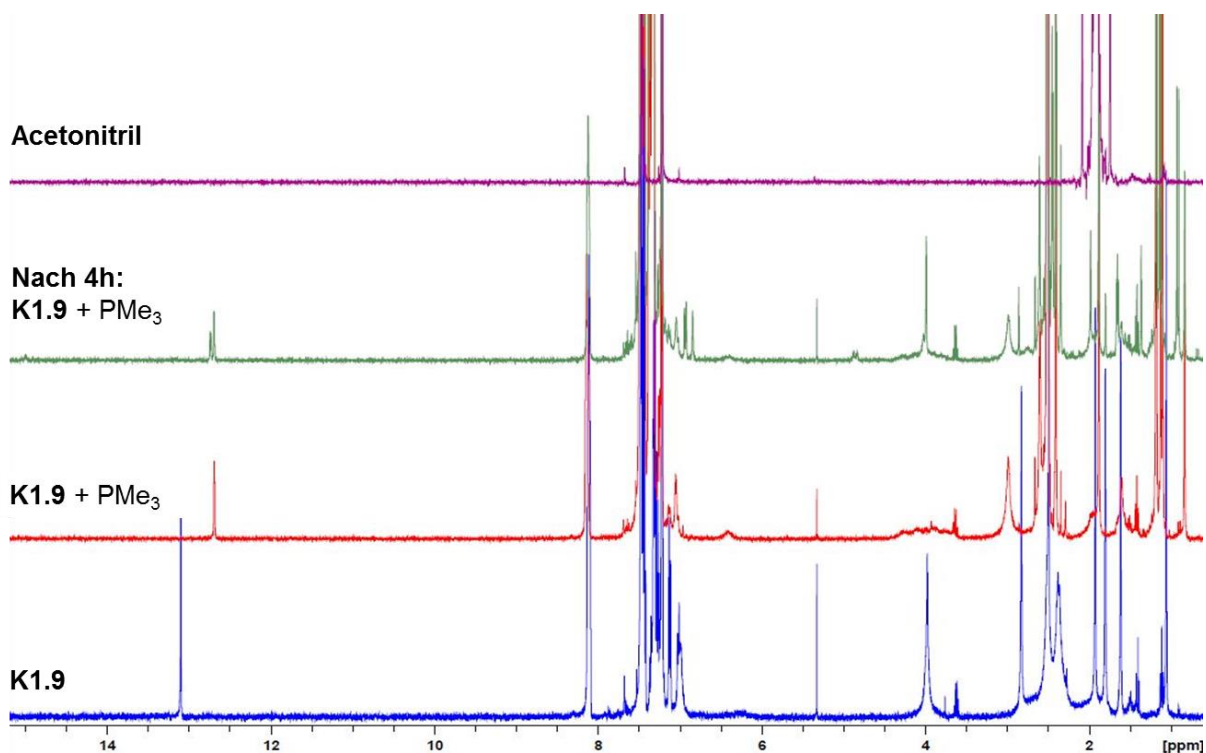
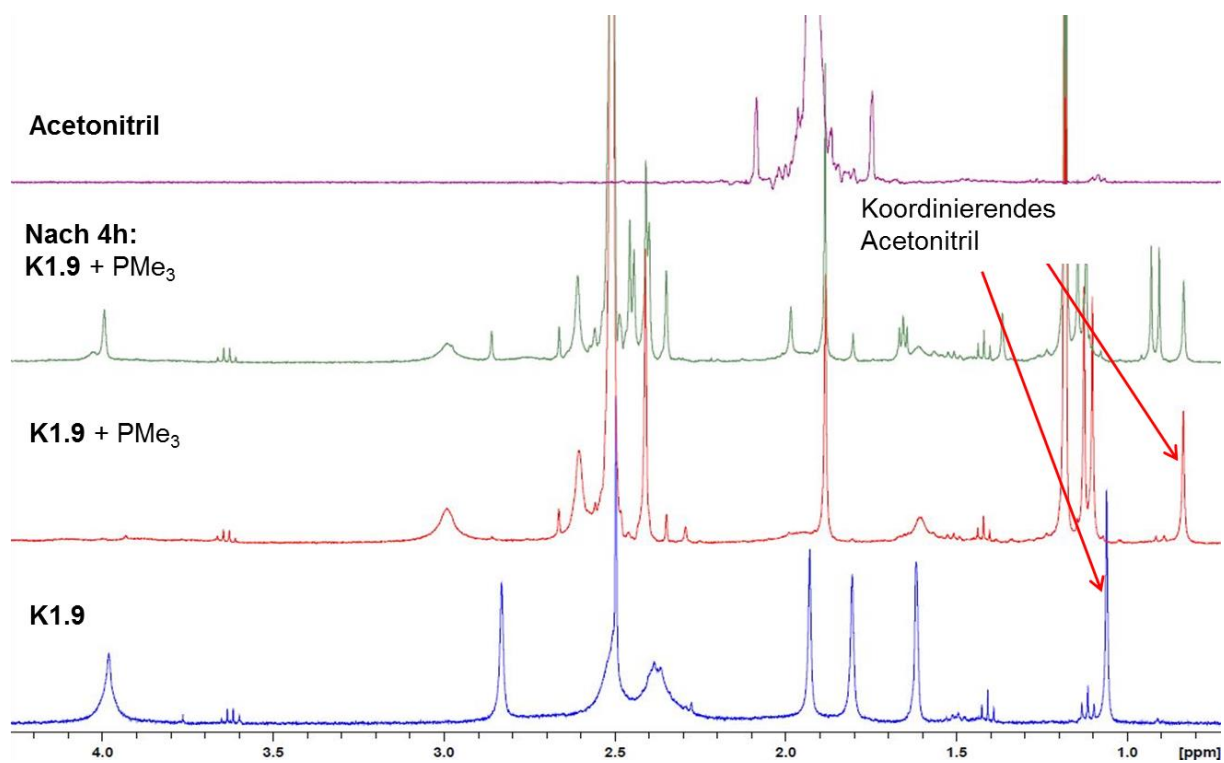
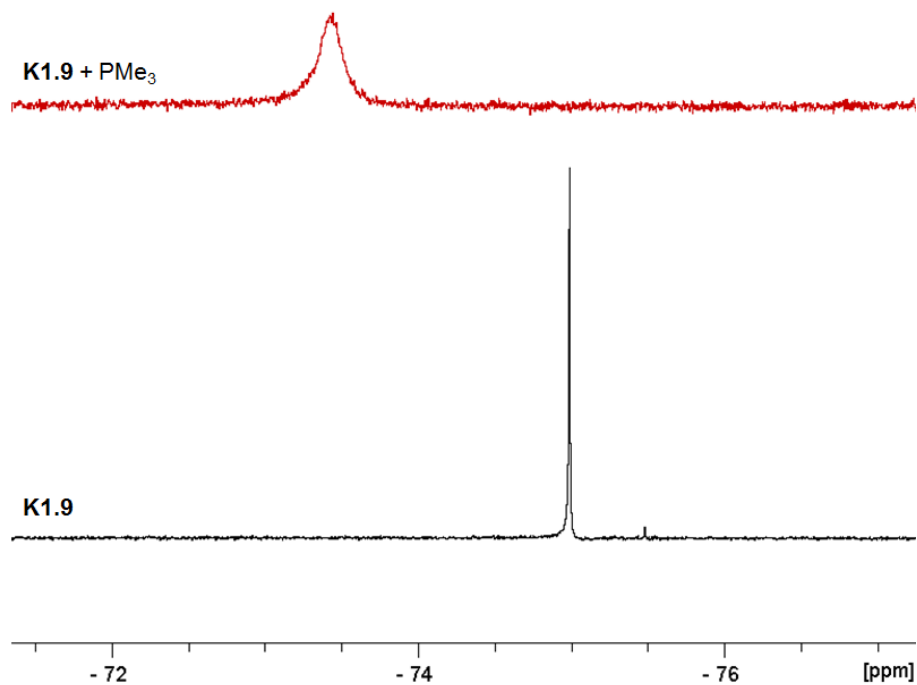


Abbildung 27. Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren der Reaktion von **K1.9** mit  $P(Me)_3$  in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$ .



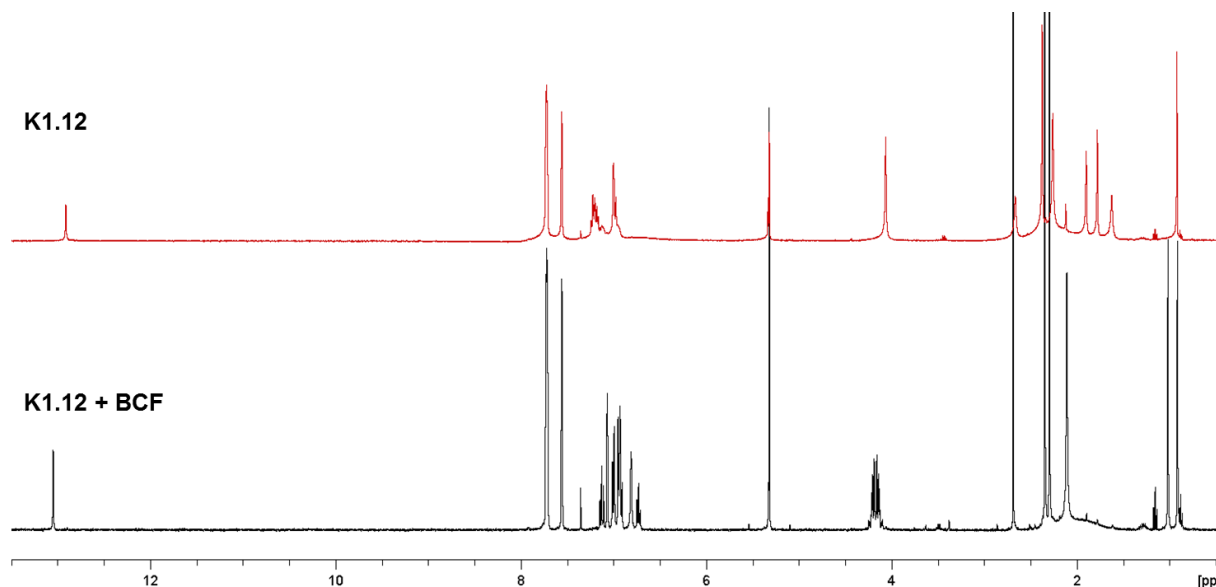


**Abbildung 28.** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von **K1.9** mit  $\text{P}(\text{Me})_3$  in 1,2-Dichlorbenzol- $\text{d}_4$ .



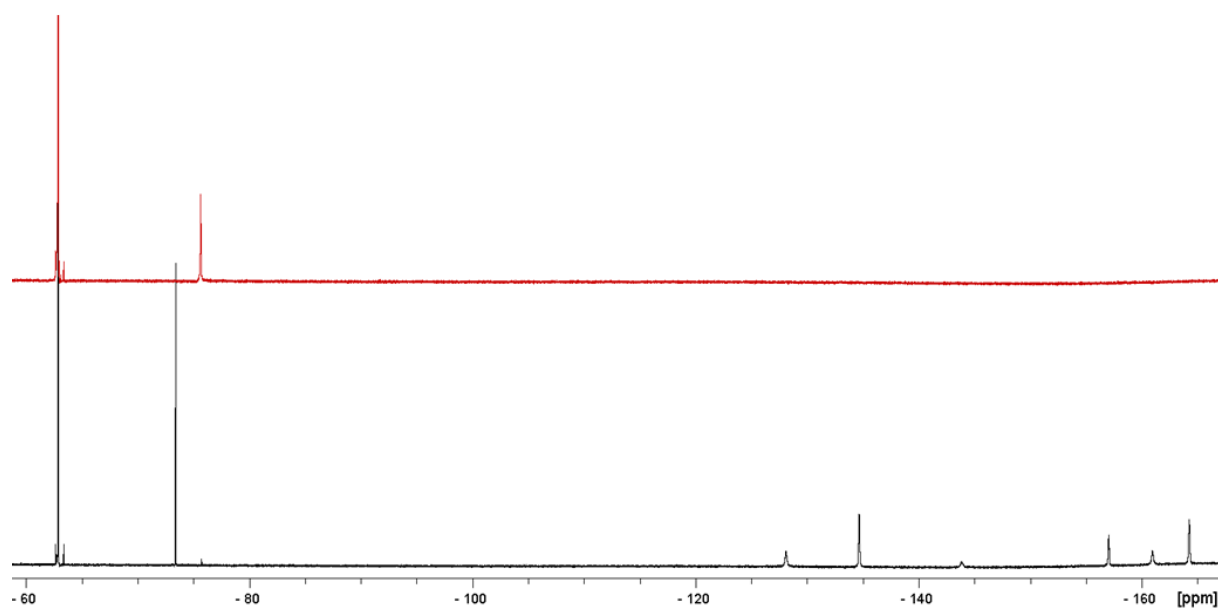
**Abbildung 29.**  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren der Reaktion von **K1.9** mit  $\text{PMe}_3$  (oben) und von **K1.9** (unten) in 1,2-Dichlorbenzol- $\text{d}_4$ .

Ein weiterer Versuch, das Acetonitril in einem kationischen Komplex zu entfernen, wurde anhand der Literatur<sup>[28-30]</sup> mit  $B(C_6F_5)_3$  (BCF) durchgeführt. In trockenen Lösungsmitteln reagiert  $B(C_6F_5)_3$  sofort mit Acetonitril zum vierfach-koodinierten Addukt  $(C_6F_5)_3B(NCMe)$  und könnte somit zum Beispiel im kationischen Komplex abgefangen werden. Bei der Reaktion von **K1.12** mit BCF konnte im  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit festgestellt werden, dass das Acetonitril nun nicht mehr am Komplex koordinierte (Abbildung 30).



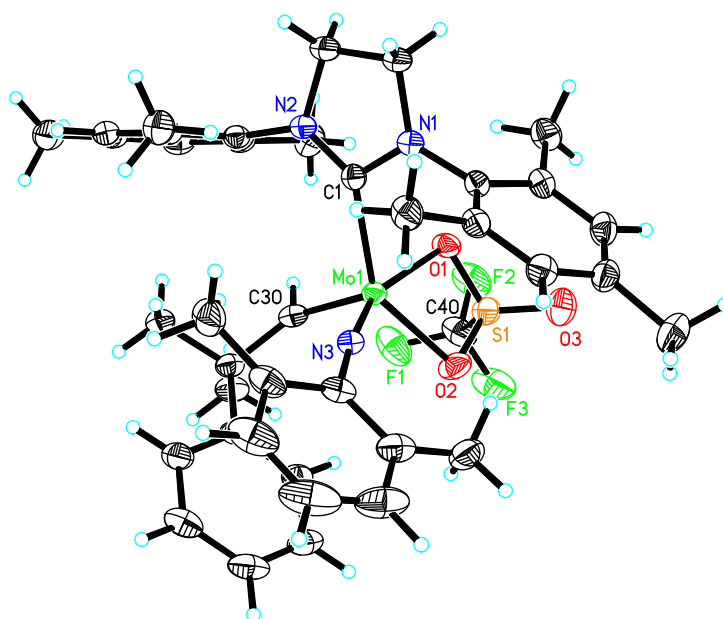
**Abbildung 30.**  $^1H$ -NMR-Spektren von **K1.12** (oben) und **K1.12** mit BCF (unten) in  $CD_2Cl_2$ .

Jedoch war im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung des Triflat-Signals von -75.64 zu -73.41 ppm zu erkennen. Ebenso waren Signale von freiem BCF (-128.09, -143.87 und -160.95 ppm)<sup>[31]</sup> und BCF mit koordiniertem Acetonitril (-134.65, -157.03 und -164.26 ppm)<sup>[30]</sup> zu erkennen (Abbildung 31).



**Abbildung 31.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K1.12** (oben) und **K1.12** mit BCF (unten) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan und *n*-Pentan konnte das Produkt **K1.14** kristallisiert und die Struktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse genau bestimmt werden.



**Abbildung 32.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.14**. Für die übersichtlichere Darstellung ist  $B(\text{Ar}^F)_4$  nicht abgebildet. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ): Mo(1)-N(3) 172.4(2), Mo(1)-C(30) 187.3(3), Mo(1)-O(1) 225.66(17), Mo(1)-O(2) 222.60(19), Mo(1)-C(1) 220.0(2), Mo(1)-S(1) 282.11(7), N(3)-Mo(1)-C(30) 99.20(10), N(3)-Mo(1)-C(1) 101.45(9), C(30)-Mo(1)-C(1) 103.27(9), N(3)-Mo(1)-O(2) 102.31(8), C(30)-Mo(1)-O(2) 100.14(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 156.50(8), C(1)-Mo(1)-O(2) 143.25(8), C(30)-Mo(1)-C(1) 101.32(9), C(1)-Mo(1)-O(1) 84.88(7).

**K1.14** (Abbildung 32) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe,  $P\bar{1}$  mit  $a = 1309.05(9)$  pm,  $b = 1535.69(10)$  pm,  $c = 2032.08(13)$  pm,  $\alpha = 102.024(3)^\circ$ ,  $\beta = 90.800(3)^\circ$ ,  $\gamma = 102.380(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Relevante Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 32 zusammengefasst. Im festen und kristallinen Zustand nimmt **K1.14** eine verzerrte quadratisch pyramidale Konfiguration ein ( $\tau = 0.22$ ). Eine Besonderheit am Komplex ist die Bindung des Triflats über zwei Sauerstoff-Atome an das Molybdän-Zentrum. Dabei ist der Mo-Schwefel-Abstand sehr kurz. Durch diese zweizählige Bindung des Triflats kann der Komplex ohne koordinierendes Acetonitril stabilisiert werden.

## 1.5 Testreaktionen mit neuen Katalysatoren

Katalysator **K1.8** zeigte im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bereits bei 25 °C die charakteristische Verschiebung für freies Triflat bei  $\delta = -78.97$  ppm (Abbildung 17). Somit ist der Komplex bereits bei Raumtemperatur kationisch und vielversprechend in der RCM und der HM. Da die Kreuzmetathese mit 2-Methoxystyrol bereits bei einer Temperatur von 90 °C in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$  zu keinem Umsatz führte, wurden dennoch mehrere Substrate getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgezeigt.

**Tabelle 5.** Testreaktionen mit Katalysator **K1.8** und **K1.2a**.

Substrat	K1.8	K1.2a <sup>[c]</sup>
	TON (Z/E)	TON (Z/E)
RCM		
DEDAM	130 <sup>[a]</sup>	60 <sup>[a]</sup>
Diallyldiphenylsilan	-	80 <sup>[a]</sup>
Diallylmalodinitril	150 <sup>[a]</sup>	-
Diallylether	320 <sup>[a]</sup>	60 <sup>[a]</sup>
Diallylamin	60 <sup>[a]</sup>	-
Diallylmalodinitril	150 <sup>[a]</sup>	-
Diallylsulfid	100 <sup>[a]</sup>	-
1,7-Oktadien	12 700 <sup>[b]</sup>	3 500 <sup>[b]</sup>
HM		
1-Nonen	820 <sup>[a]</sup> (5/95)	-
1-Okten	700 <sup>[a]</sup> (8/92)	1 400 <sup>[b]</sup> (8/92)

<sup>[a]</sup> 4 h, 80 °C,  $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 1:1000, <sup>[b]</sup> 4 h, 80 °C,  $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 1:100 000, <sup>[c]</sup> nach 2 min an Luft.

Bei einer Temperatur von 80 °C in 1,2-Dichlorethan sind sowohl in der Ringschlussmetathese (RCM, Oktadien TON = 12 700) als auch in der Homometathese (HM, 1-Okten TON = 820) hohe Umsatzzahlen mit Katalysator **K1.8** bestimmt worden. Das Metallzentrum ist durch die elektronenschiebende Wirkung des *tert*-Butoxid-Liganden deaktiviert. Durch die oktaedrische Anordnung und die stabilisierende Wirkung des Methoxy-Arms im Katalysator **K1.2a**, sowie durch

Untersuchungen der Latenz dieses Katalysators bei der Reaktion mit DCPD<sup>[32]</sup>, wurden Reaktionen mit **K1.2a** nach einer Inkubationszeit an Luft von 2 Minuten unternommen. Es zeigte sich, dass dieser sowohl luftstabil, als auch reaktiv war. Die Ergebnisse der RCM und HM sind in Tabelle 5 aufgelistet.

## 1.6 Zusammenfassung

Mit einer Reihe neutraler und kationischer Molybdän-Imido-Alkyliden-*N*-heterozyklischer Carbenkomplexe und Mo-Imido-Alkyliden-Monoalkoxid-Monotriflat-Komplexe wurden mechanistische Studien der Olefinmetathese mittels NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalysen und kinetischen Messungen durchgeführt. Die Messungen ergaben, dass ein Olefin assoziativ zum Alkyliden eines neutralen 16-Elektronen-Komplexes koordiniert und danach ein anionischer Ligand dissoziiert, z. B. Triflat. Durch Variationen des NHC-, des Imido-, des Alkoxid-Liganden sowie des nicht-koordinierenden Anions konnten verschiedene Einflüsse auf die Reaktivität untersucht werden. Die Reaktion eines neutralen 16-Elektronen-Komplexes mit 2-Methoxystyrol zeigte eine größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Komplexe mit einem fluorierten Alkoxid- und einem Triflat-Liganden, als für Komplexe mit zwei Triflat-Liganden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den freien Gibbs'schen Aktivierungsenergien der Übergangszustände wieder, die für Monoalkoxide geringer sind als für Bistriflate. Die Reaktionsgeschwindigkeit der kationischen Molybdän-Komplexe wird durch die Dissoziation des koordinierenden Lösungsmittels bestimmt.

## 1.7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Lienert, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5701-5710.
- [2] I. Elser, R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6398-6405.
- [3] J. Beerhues, S. Sen, R. Schowner, G. Mate Nagy, D. Wang, M. R. Buchmeiser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3028-3033.
- [4] I. Elser, W. Frey, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Organometallics* **2016**, *35*, 4106-4111.
- [5] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787.
- [6] K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.
- [7] M. R. Buchmeiser, S. Sen, J. Unold, W. Frey, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9538-9542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9384-9388.
- [8] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.
- [9] D. A. Imbrich, I. Elser, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2996-3002.
- [10] M. R. Buchmeiser, *Polym. Rev.* **2016**, 1-16.
- [11] R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6188-6191.
- [12] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [13] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
- [14] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226-248.
- [15] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875-894.
- [16] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561.
- [17] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [18] Y. Zhang, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. Mink, F. E. Kuhn, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 366-370.
- [19] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 2066-2090.
- [20] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074-1076; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *32*, 1025-1027.
- [21] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206-1207; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *31*, 1181-1182.
- [22] D. A. Imbrich, W. Frey, S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6099-6102.
- [23] H. Jeong, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4408-4418.
- [24] A. I. Petrov, V. D. Dergachev, *Int. J. Chem. Kinet.* **2017**, *49*, 494-505.
- [25] C. T. Jones, *Biochem. J.* **1970**, *118*, 810-812.
- [26] M. M. Rahman, H. Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1989**, *8*, 1-7.
- [27] C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 985-987.
- [28] C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581-10590.
- [29] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724-1735.
- [30] F. Ziegler, *Masterarbeit, Universität Stuttgart* **2017**.
- [31] I. Behrends, S. Bähr, C. Czekelius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17177-17181.
- [32] B. R. Kordes, *Bachelorarbeit, Universität Stuttgart* **2017**.

# Zweites Kapitel

---

Teile dieses Kapitels wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

**Molybdenum Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Structure–Productivity Correlations and Mechanistic Insights**

M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2710-2723.



## 2. Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe

### 2.1 Einleitung

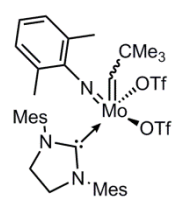
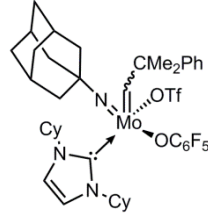
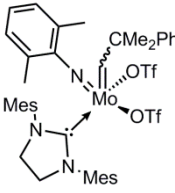
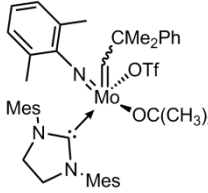
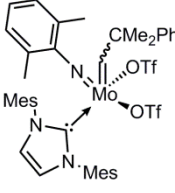
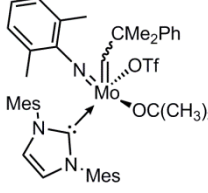
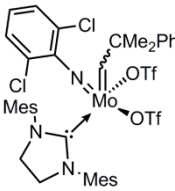
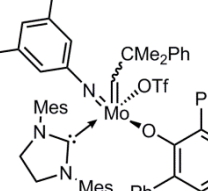
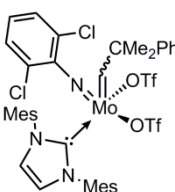
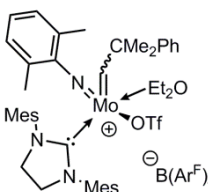
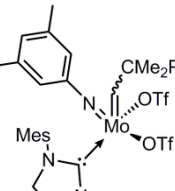
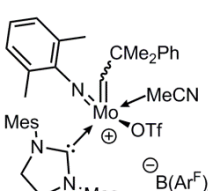
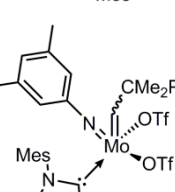
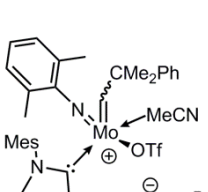
Die Synthese unterschiedlicher Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe ist ein grundlegender Bestandteil dieser Arbeit. Verschiedene Mo-/W-Katalysatoren mit unterschiedlichen NHCs wurden bereits hergestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität getestet.<sup>[1-4]</sup> Durch die hohe Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen und sehr guten Produktivitäten in der Homo- (HM), Kreuz- (CM) und Ringschlussmetathese (RCM) sind weitere Synthesen dieser Katalysatoren nicht nur interessant für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Liganden auf die Reaktivität, sondern auch für deren Einfluss auf die *cis/trans*-Selektivität in der ROMP.

### 2.2 Kinetik und Selektivität der Katalysatoren in der ROMP

Um die Reaktivität verschiedener Katalysatoren in der ROMP zu untersuchen, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_p$  der Reaktion von 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**PMN**) mit ausgewählten Katalysatoren bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, ermittelt durch die Auftragung des negativen Logarithmus der Konzentrationsabnahme des Monomers, sowie die *cis/trans* Selektivitäten sind in Tabelle 6 aufgelistet. Während die Bistriflatkomplexe **K2.1 - K2.9** jeweils ähnliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in 1,2-Dichlorethan bei 40 °C aufwiesen, zeigten sich keine deutlichen Unterschiede bei Variation des Imido-Liganden oder des NHCs. Da die Katalysatoren **K2.6** und **K2.7** in 1,2-Dichlorethan instabil sind, wurden die Reaktionen in 1,2-Dichlorbenzol durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten fallen trotz weniger sterisch abgeschirmtem Molybdän-Zentrum, im Vergleich zu **K2.1 - K2.5**, eher moderat aus. Durch eine vermeintlich größere Abschirmung des <sup>t</sup>Bu-Phenylimido-Liganden in **K2.8** ist das Molybdän-Zentrum schwer zugänglich und infolge dessen  $k_p$  sehr niedrig. Durch den Austausch eines Triflat-Liganden durch einen elektronenziehenden Alkoxid-Liganden in **K2.11 - K2.13** zeigte sich keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, da die Aktivierung der Komplexe **K2.11** und **K2.12** bei einer Temperatur über  $T_c = 82$  °C stattfindet (erstes Kapitel). Für die Katalysatoren **K2.15** und **K2.16** ergibt sich

wiederum eine andere elektronische Situation am Molybdän-Zentrum. Durch eine weniger positive Partialladung am Molybdän-Zentrum durch den *tert*-Butoxid-Liganden, wird die Koordination des Substrates unwahrscheinlicher und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sehr klein. Überraschend sind die Ergebnisse von  $k_p$  für **K2.18 - K2.21** und **K2.23 - K2.25**, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht wie erwartet sehr groß sind. Einen bedeutenden Einfluss hat hier, wie schon im Kapitel zuvor analysiert, das koordinierende Lösungsmittel, welches zur Stabilisierung der positiven Ladung dient. Ein deutlicher Unterschied ist bei den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von **K2.18** mit koordinierendem Diethylether und **K2.19** mit koordinierendem Acetonitril zu erkennen. In **K2.19** dient Acetonitril als ein guter  $\sigma$ -Donor und stabilisiert den Komplex ( $k_p = 40 \pm 7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die Koordination des Diethylethers zeigt eine weniger stabilisierende Wirkung da der Komplex sensitiv gegenüber funktionellen Gruppen zu sein scheint ( $k_p = 9 \pm 1 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Der Austausch des Gegenions von  $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4$  zu  $\text{B}(\text{Ph})_4$  zeigte keinen Einfluss der Reaktivität auf das Molybdän-Zentrum. Die kationischen Katalysatoren **K2.23 - K2.25**, welche ohne koordinierendes Lösungsmittel (**K2.23**), mit koordinierendem Acetonitril (**K2.24**) und dem Gegenion<sup>[5-7]</sup>  $\text{B}(\text{Ph})_4$  (**K2.25**) vorliegen, zeigten alle ebenso moderate Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Reaktionsraten, in der ROMP von **PMN** mit **K2.22**, zeigten dagegen sehr hohe Werte, obwohl ebenso Acetonitril als koordinierendes Lösungsmittel im Komplex vorliegt. Das reaktive Molybdän-Zentrum ist durch den 3,5-Dimethylphenylimido-Liganden weniger sterisch abgeschirmt und die Substratkoordination somit begünstigt. Der Austausch eines Triflat-Liganden in **K2.20** zu Pentafluorphenoxid führte zu einer starken Erhöhung der Reaktivität und somit zu einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_p = 205 \pm 25 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabelle 6.** Kinetik und *trans*-Selektivität einzelner Katalysatoren in der ROMP mit **PMN**.

Katalysator	$k_p$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Katalysator	$k_p$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
<b>K2.1</b> 	21 ± 4 90 % <i>trans</i> <sup>[1]</sup>	<b>K2.14</b> 	22 ± 1
<b>K2.2</b> 	10 ± 2 83 % <i>trans</i>	<b>K2.15</b> 	< 5
<b>K2.3</b> 	17 ± 6 91 % <i>trans</i>	<b>K2.16</b> 	< 5
<b>K2.4</b> 	11 ± 1 89 % <i>trans</i>	<b>K2.17</b> 	30 ± 1 27 % <i>trans</i>
<b>K2.5</b> 	8 ± 1 87 % <i>trans</i>	<b>K2.18</b> 	9 ± 1
<b>K2.6</b> <sup>[a]</sup> 	7 ± 3 50 % <i>trans</i>	<b>K2.19</b> 	40 ± 7
<b>K2.7</b> <sup>[a]</sup> 	7 ± 2	<b>K2.20</b> 	8 ± 1 87 % <i>trans</i>

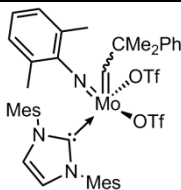
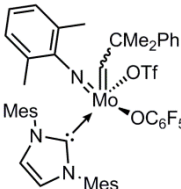
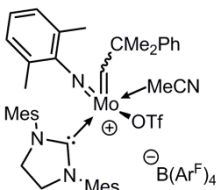
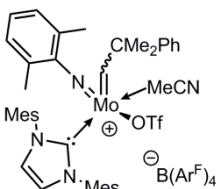
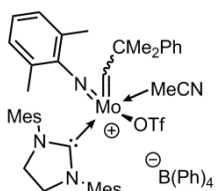
<b>K2.8</b>		< 5	<b>K2.21</b>		27 ± 9
<b>K2.9</b>		8 ± 1 82 % <i>trans</i>	<b>K2.22</b>		296 ± 63 <sup>[b]</sup>
<b>K2.10</b>		< 5	<b>K2.23</b>		8 ± 2
<b>K2.11</b>		11 ± 4	<b>K2.24</b>		17 ± 1
<b>K2.12</b>		18 ± 6	<b>K2.25</b>		13 ± 3
<b>K2.13</b>		7 ± 1 84 % <i>trans</i>	<b>K2.26</b>		205 ± 25 <sup>[b]</sup> 25 % <i>trans</i>

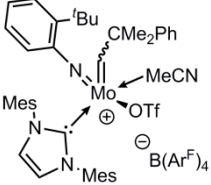
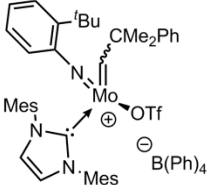
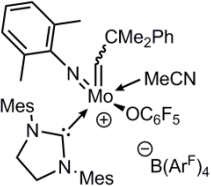
Verhältnis Katalysator : Monomer = 1:50, Reaktion in 1,2-Dichlorethan bei 40 °C, <sup>[a]</sup> durchgeführt in 1,2-Dichlorbenzol, <sup>[b]</sup> Verhältnis Katalysator : Monomer = 1:1000

Zusätzliche Messungen des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation  $k_p$  zur Geschwindigkeitskonstante der Initiierung  $k_i$  wurden durchgeführt.<sup>[8]</sup> Aus diesem Verhältnis konnte dann  $k_i$  berechnet werden (Tabelle 7, Beispielrechnung:  $k_p/k_i = 5$ , somit ist  $k_i = k_p/5 = 4$ ). Bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  des Bistriflat-Komplexes **K2.3** ( $k_p = 17 \pm 6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und des Monopentafluorophenoxid-Monotriflat-Komplexes **K2.12** ( $k_p = 18 \pm 6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ist kein Unterschied zu erkennen. Jedoch initiiert Komplex **K2.3** viermal schneller als Komplex **K2.12**. Der kationische Komplex **K2.20** zeigt kleinere Reaktions- und Initiierungsgeschwindigkeitskonstanten als **K2.3**. Das

Acetonitril koordiniert hier stärker an **K2.20** als der Triflat-Ligand an **K2.3**. Komplex **2.19** initiiert ca. fünfzehn Mal schneller als **K2.20**. Dieser Effekt kann der stärkeren Elektronen-Donor-Eigenschaft des IMesH<sub>2</sub> im Vergleich zu IMes zugesprochen werden, welche die Dissoziation des Acetonitrils begünstigt. Katalysator **K2.21**, mit schwach koordinierendem Anion B(Ph)<sub>4</sub>, initiierte im Gegensatz zu **K2.19** fünfzig Mal langsamer. Die Katalysatoren **K2.24** und **K2.25** initiieren ebenfalls langsam. Der Einfluss des relativ großen Imido-Liganden hindert die Koordination des Olefins. Schlussendlich initiiert dagegen Katalysator **K2.26** etwa acht Mal schneller als **K2.12** was auf eine schnelle Dissoziation des Acetonitrils hindeutet, im Gegensatz zur Dissoziation des Triflat-Liganden bei der Initiierung.

**Tabelle 7.** Werte für  $k_p$ ,  $k_p/k_i$  und  $k_i$  der ROMP von **PE** und den Katalysatoren **K2.3**, **K2.12**, **K2.19 - K2.21** und **K2.24 - K2.26**.

Katalysator	$k_p$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_p/k_i$	$k_i$ l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<b>K2.3</b> 	17 ± 6	5 ± 1	4 ± 2
<b>K2.12</b> 	18 ± 6	20 ± 5	1.0 ± 0.5
<b>K2.19</b> 	40 ± 7	9 ± 3	5 ± 2
<b>K2.20</b> 	8 ± 1	31 ± 2	0.3 ± 0.1
<b>K2.21</b> 	27 ± 9	380 ± 57	0.1 ± 0.04

<b>K2.24</b>		$17 \pm 1$	$165 \pm 43$	$0.03 \pm 0.01$
<b>K2.25</b>		$13 \pm 3$	$508 \pm 78$	$0.03 \pm 0.01$
<b>K2.26</b>		$205 \pm 25^a$	$25 \pm 3$	$8 \pm 2$

Verhältnis Katalysator : Monomer = 1:50, Reaktion in 1,2-Dichlorethan bei 40 °C, <sup>[a]</sup>Verhältnis Katalysator : Monomer = 1:1000.

Einen weiteren Unterschied in der Selektivität einzelner Katalysatoren ist beim Vergleich der Katalysatoren **K2.2** und **K2.6** zu erkennen. Durch den Austausch des *N*-2,6-Dimethylphenylimido-Liganden zum *N*-3,5-Dimethylphenylimido-Liganden zeigt sich eine Veränderung der zuvor vorliegenden vorwiegend *trans*-ständigen Struktur in Poly-**PMN**-(**K2.2**) zu Wiederholungseinheiten mit 50 % *trans*-Anteil in Poly-**PMN**-(**K2.6**). Bei der Betrachtung der Selektivität sind besonders die Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen Liganden interessant. Der Vergleich der Ergebnisse von **K2.6** mit **K2.17** zeigt deutlich, dass durch den Austausch eines Triflat-Liganden zu 2,6-Diphenylphenoxid, der Anteil an *trans*-ständigen Wiederholungseinheiten von zuvor 50 % auf 27 % sinkt und vermehrt *cis*-ständige Einheiten vorhanden sind. Bereits bei der Untersuchung der *Z*-Selektivität der Katalysatoren **K2.2**, **K2.6** und **K2.17** in der CM konnte gezeigt werden, dass mit Katalysatoren, die „kleinere“ Imido-Liganden enthalten (*N*-3,5-Dimethylphenylimido und *N*-2,6-Dimethylphenylimido) eine höhere *Z*-Selektivität erhalten werden konnte. Diese Ergebnisse deuten stark auf einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand hin, in dem das Metallazyklobutan *trans*-ständig zum NHC steht.<sup>[9]</sup> Dieser Befund wird durch mehrere Berechnungen von Mo-Imido-Alkyliiden bestätigt.<sup>[10-12]</sup> Das Olefin koordiniert *trans* zum stärksten  $\sigma$ -Donor und das Metallazyklobutan bildet sich ebenfalls *trans*-ständig zum NHC aus.

Die Reaktion von **PMN** mit dem kationischen Katalysator **K2.20** mit koordinierendem Acetonitril zeigt im Vergleich zur Reaktion mit **K2.3** keinen Einfluss auf die Selektivität. Wie oben schon erwähnt zeigt **K2.20** kleinere Reaktions- und Initiierungsgeschwindigkeitskonstanten als **K2.3**. Das Acetonitril koordiniert somit stärker an **K2.20** als der Triflat-Ligand an **K2.3**. Beide Katalysatoren zeigen das gleiche Verhalten in Bezug auf die Selektivität. Auffällig ist bei **K2.26** die Selektivität mit einem Anteil an *trans*-Strukturen von 25 % und *cis*-Strukturen von 75 %. Die Acetonitril-Dissoziation findet hier, wie oben schon beschrieben, sehr schnell statt. Jedoch lässt sich hier die *cis*-Selektivität nicht so einfach erklären. *Schrock et al.* zeigten bereits, dass *syn*- und *anti*-Isomere wesentlich in der *cis/trans*-Verkettung in Polymeren sind, die durch ROMP erhalten wurden.<sup>[13]</sup> Die Rotation vom *syn*- zum wesentlich reaktiveren *anti*-Isomer zeigte, dass die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{a/s}$  und  $k_{s/a}$  einen großen Einfluss in der Synthese gezielter Polymerstrukturen in der ROMP haben.<sup>[14]</sup> Die *syn-anti*-Interkonversion wurde dem entsprechend in einer anderen Arbeit untersucht.<sup>[15,16]</sup>

### 2.3 Herstellung neuer Mo-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe

Um den +I-Effekt eines Liganden auf das Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-System zu untersuchen wurde ein Komplex mit elektronenschiebendem Adamantyl-Liganden synthetisiert.

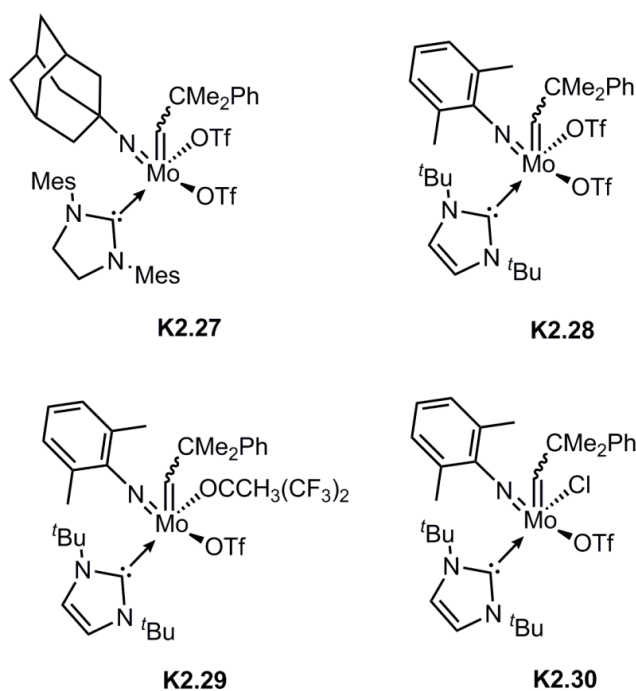


Abbildung 33. Neue Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe **K2.27** - **K2.30**.

Dabei wurde der Präkursor  $\text{Mo}(N\text{-Ad})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{DME})$  in Toluol vorgelegt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden ( $\text{IMesH}_2$ ), ebenfalls in Toluol gelöst, langsam zugegeben und die Reaktionsmischung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.  $[\text{Mo}(N\text{-Ad})(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2]$  **K2.27**<sup>[9]</sup> (Abbildung 33) konnte in Form weißer feiner Kristalle mit einer Ausbeute von 55 % erhalten werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 34) sind zwei Alkylidensignale bei  $\delta = 13.49\text{ ppm}$  (Hauptisomer, 95 %) und bei  $11.31\text{ ppm}$  (Nebenisomer, 5 %) zu erkennen. Durch den geringen Anteil an Nebenisomer lässt sich nicht ermitteln, ob es sich hierbei um ein Isomer mit anderer Geometrie<sup>[17]</sup>, oder um ein *anti*-Alkyliden, also das andere Rotamer handelt. Ebenso sind im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zwei Signale, die zum Hauptisomer ( $\delta = -78.38\text{ ppm}$ ) und dem Nebenisomer ( $\delta = -76.31\text{ ppm}$ ) gehören zu erkennen (Abbildung 35). Beim Abkühlen der Probe auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  teilt sich das größere



Signal in drei Signale auf. Dies könnte durch unterschiedliche Umgebungen der Triflate in den Isomeren, z.B. durch die Verlangsamung der Rotation des NHCs oder des Imido-Liganden ausgelöst werden. Die Koaleszenztemperatur für Komplex **K2.27** wurde bei  $T_c = -11\text{ °C}$  in Toluol- $d_8$  bestimmt.

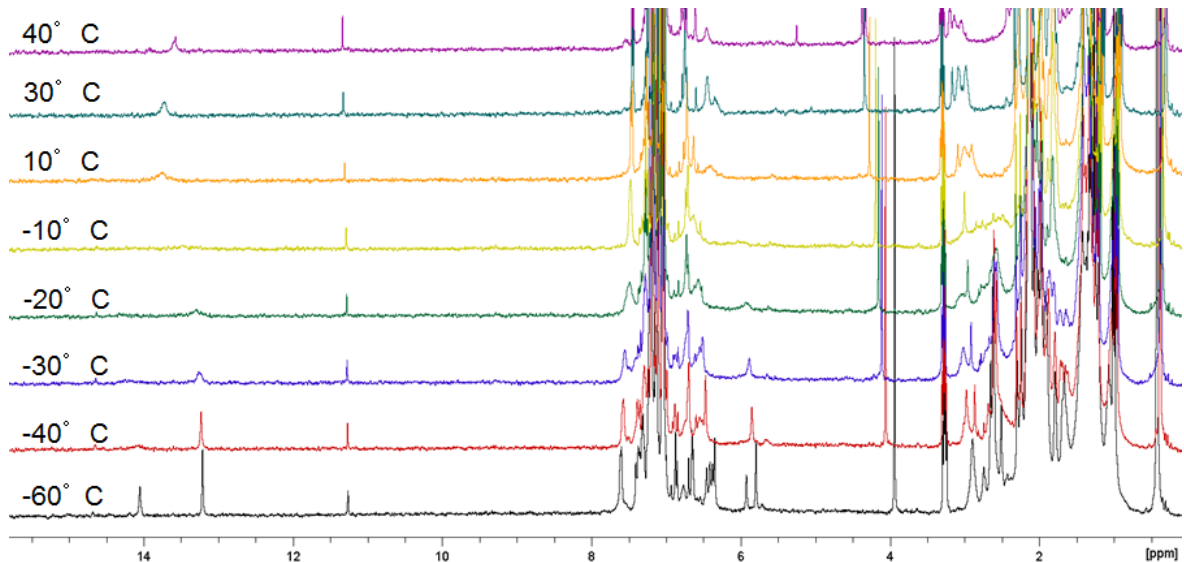


Abbildung 34. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **K2.27** in Toluol- $d_8$ .

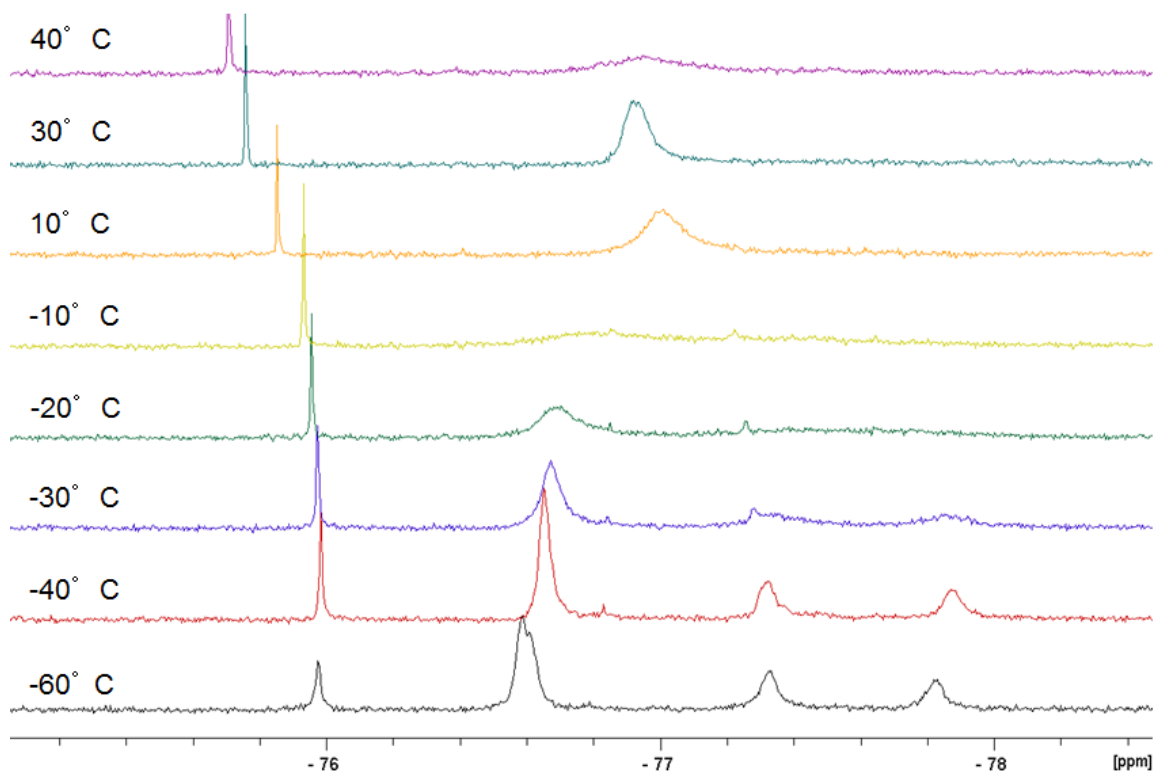
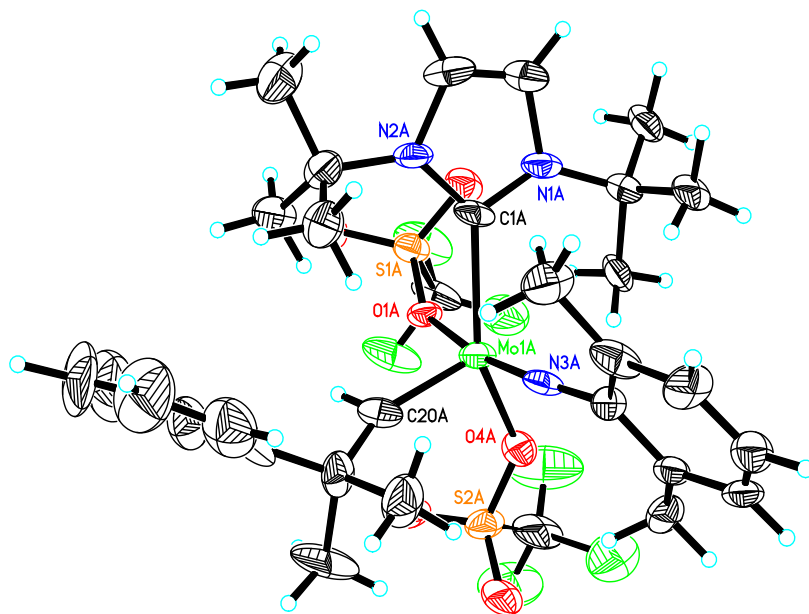


Abbildung 35. Temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K2.27** in Toluol- $d_8$ .

Ein weiterer Katalysator mit elektronenschiebender Wirkung ist  $[\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(1,3\text{-Di-}tert\text{-butylimidazol-2-yliden})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2]$  **K2.28**<sup>[9]</sup> (Abbildung

33) mit dem NHC 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden ( $I^t\text{Bu}$ ). Dieser Katalysator wurde analog zum bereits beschriebenen Neopentyliden-Komplex<sup>[1]</sup> synthetisiert.



**Abbildung 36.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.28**. Nur eine der beiden unabhängigen Moleküle der Elementarzelle ist gezeigt. Die Genauigkeit der C-C-Bindungslänge ist 2.2 pm. Relevante Bindungslängen und Winkel sind im Anhang aufgeführt.

Katalysator **K2.28** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1938.82(14)$  pm,  $b = 1950.80(18)$  pm,  $c = 2168.9(2)$  pm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.007(7)^\circ$ ,  $Z = 8$ . Die Bindungslängen und Winkel des Kristalls sind im Anhang aufgeführt. Im festen und kristallinen Zustand nimmt **K2.28** eine verzerrte quadratisch-pyramidale Konfiguration (SP) ein, mit dem Alkyliiden-Liganden im Apex ( $\tau = 0.34$ ). Mit der Berechnung des Strukturparameters  $\tau$  lässt sich die Geometrie des Koordinationszentrums bestimmen. Um zu unterscheiden, ob es sich um eine quadratisch-pyramidale oder um eine trigonal-bipyramidale Koordination handelt, muss folgende Gleichung nach Addison<sup>[18]</sup> gelöst werden:

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \approx -0.01667\alpha + 0.01667\beta \quad \text{Gl.1}$$

Wobei  $\beta > \alpha$  ist und diese Winkel die größten Bindungswinkel des Koordinationszentrums darstellen. Wenn  $\tau$  gegen den Wert 0 geht, ist die Geometrie des Komplexes mehr quadratisch pyramidal, wenn  $\tau$  gegen den Wert 1 geht, ist die Geometrie trigonal-bipyramidal.

Eine Besonderheit dieses Katalysators ist, dass **K2.28** gekoppelte Triflat-Signale (zwei Quartetts,  ${}^2J_1 = {}^2J_1 = 3.8$  Hz) im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum aufweist. Dieser Befund deutet auf eine weniger dynamische Struktur hin, bei der in Lösung beide Triflate eng an das Molybdän gebunden sind (215.7(9) pm und 219.1(8) pm). Dies wird auch durch die Koaleszenztemperatur von  $T_c > 100$  °C in Toluol- $d_8$  bestätigt (Abbildung 37). Diese Aussage bestätigte sich auch durch sehr schlechte Produktivitäten in allen RCM-Reaktionen die mit diesem Katalysator durchgeführt wurden, sowie in den Daten der Kreuzmetathese von 1-Hexen und 1-Dodecen (Tabelle 8). Einzig die Produktivität der RCM bei einer höheren Temperatur von 140 °C von Diallyldiphenylsilan und N,N-Diallyl-*p*-toluolsulfonamid konnte von 20 und 70 auf 80 und 100 gesteigert werden (1,2-Dichlorbenzol, Katalysator/Substrat = 1:1000,  $t = 4$  h). Im Vergleich zu Katalysator **K2.27**, welcher ebenfalls sehr geringe Produktivitäten in der RCM für Diallyldiphenylsilan (130), 1,7-Oktadien (160) und Diallylether (55) aufwies, zeigte Katalysator **K2.28** eine höhere funktionelle Gruppentoleranz gegenüber Ester-, Amid- und Nitril-Gruppen. Katalysator **K2.27** erzielt bei höheren Temperaturen keine höhere Produktivität, da bereits bei 50 °C die Zersetzung des Komplexes stattfand (Tabelle 8).

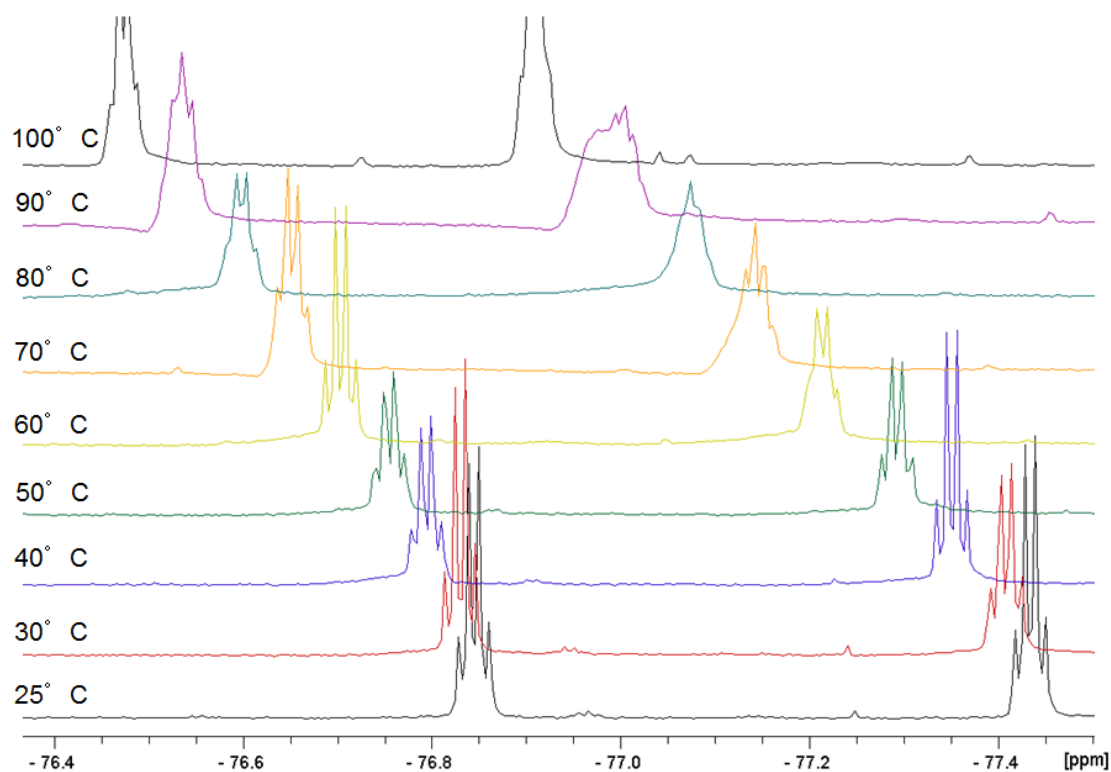


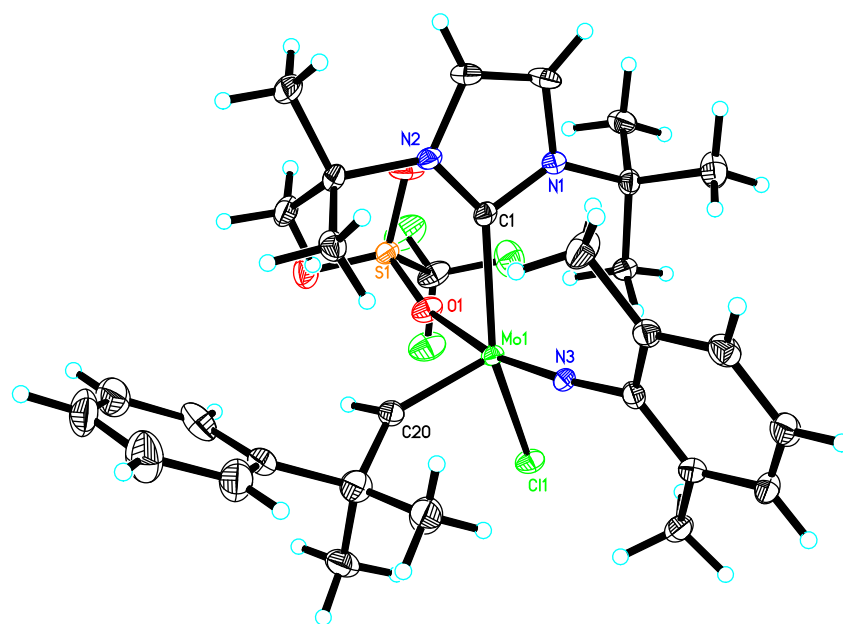
Abbildung 37. Temperaturabhängige  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K2.28** in Toluol- $d_8$ .

**Tabelle 8.** Reaktivität der Katalysatoren **K2.27** und **K2.28** in der RCM und CM bei unterschiedlichen Temperaturen.

Substrat	K2.27	K2.28
Diethyldiallylmalonat	20 <sup>[a]</sup>	50 <sup>[a]</sup>
Diallyldiphenylsilan	50 <sup>[a]</sup>	20 <sup>[a]</sup> / 70 <sup>[b]</sup>
1,7-Oktadien	130 <sup>[a]</sup>	50 <sup>[a]</sup>
N,N-Diallyl- <i>p</i> -tosylamid	40 <sup>[a]</sup>	70 <sup>[a]</sup> / 100 <sup>[b]</sup>
Diallylmalodinitril	220 <sup>[a]</sup>	30 <sup>[a]</sup>
Diallylether	680 <sup>[a]</sup>	60 <sup>[a]</sup>
1-Hexen/1-Dodecan	1100 (40/60) <sup>[a],[c]</sup>	0 <sup>[a],[c]</sup>

Nach 4 h, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:1000. <sup>[a]</sup> 80 °C, in 1,2-Dichlorethan, <sup>[b]</sup> 140 °C, 1,2-Dichlorbenzol, <sup>[c]</sup> Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:2000.

Durch den Austausch eines Triflat-Liganden mit einem fluoriertem Alkoxid-Liganden, sollte die Reaktivität erhöht werden. Katalysator **K2.28** wurde in 1,2-Dichlorethan gelöst und Lithiumhexafluoro-*tert*-butoxid zugegeben. Der Komplex kristallisierte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan. Es wurde jedoch nicht das zu erwartende Monoalkoxid-Monotriflat **K2.29** erhalten (Abbildung 33), sondern ein Monochloro-Monotriflat-Komplex **K2.30** (Abbildung 38).

**Abbildung 38.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.30**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 173.4(3), Mo(1)-C(20) 189.8(3), Mo(1)-O(1) 223.7(2), Mo(1)-C(1) 224.9(3), Mo(1)-Cl(1)

241.21(8), N(3)-Mo(1)-C(20) 99.47(13), N(3)-Mo(1)-O(1) 168.76(10), C(20)-Mo(1)-O(1) 91.58(12), N(3)-Mo(1)-Cl(1) 100.65(8), C(20)-Mo(1)-Cl(1) 94.83(10), O(1)-Mo(1)-Cl(1) 80.35(6), N(3)-Mo(1)-C(1) 92.62(11), C(1)-Mo(1)-Cl(1) 150.17(8), C(20)-Mo(1)-C(1) 109.29(12), O(1)-Mo(1)-C(1) 81.67(9).

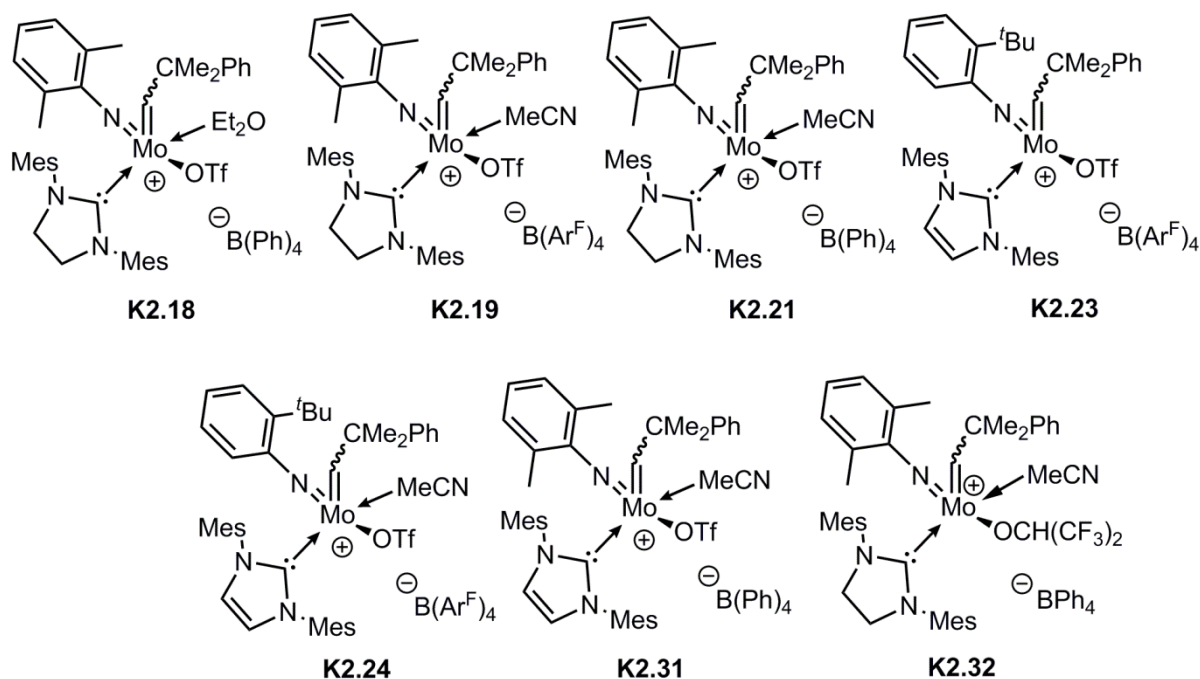
Komplex **K2.30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1027.36(7)$  pm,  $b = 1062.68(7)$  pm,  $c = 1744.38(12)$  pm,  $\alpha = 90.740(4)^\circ$ ,  $\beta = 99.914(4)^\circ$ ,  $\gamma = 109.207(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Alle relevanten Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 38 zusammengefasst.

Der Strukturparameter  $\tau$  für Komplex **K2.30** ist  $\tau = 0.31$ . Somit nimmt **K2.30** im festen kristallinen Zustand eine verzerrte quadratisch-pyramidale Konfiguration ein. Der NHC-Ligand befindet sich dabei *trans* zum Chlorid, welches eine relativ lange Bindung zum Molybdän (241.21(8) pm) aufweist. Der starke Elektronen-Donor  $t\text{Bu}$  ( $\text{p}K_a = 25.2^{[19]}$ ) weist hier einen starken *trans*-Effekt auf, weshalb das Triflat an dieser Stelle durch einen anderen Liganden ausgetauscht wurde. Da Chlorid nur im Lösungsmittel vorhanden war, wurde hier eine Abstraktion des Chlors in 1,2-Dichlorethan vermutet.

Das Alkyliden liegt, wie im Kristall zu erkennen ist, in der *syn*-Konfiguration vor (Abbildung 38). Die Isolierung des Komplexes **K2.30** war nicht möglich, da bereits in (Abbildung 230) die Zersetzung und damit die Entstehung eines NHC-Salzes zu erkennen war ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.83$  ppm,  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -78.90$  ppm). Im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Rohspektrum sind die zwei Triflat-Signale des Eduktes bei  $\delta = -77.55$  und  $-78.01$  ppm als Quartetts zu erkennen. Bei  $\delta = -78.43$  ppm (Abbildung 231) sind die Triflat-Signale des Chloro-Komplexes **K2.30** im gleichen Verhältnis zu erkennen, wie die Alkyliden-Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum vorliegen. Komplex **K2.30** konnte somit nicht isoliert werden.

## 2.4 Herstellung neuer kationischer Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe

Mit der Synthese des kationischen Katalysators **K2.21** mit Tetraphenylborat als Gegenion (erstes Kapitel, **K1.9**), konnte der Einfluss des Anions auf verschiedene Metathesereaktionen untersucht werden. Die untersuchten und neu hergestellten Katalysatoren sind in Abbildung 39 dargestellt.



**Abbildung 39.** Untersuchte kationische Katalysatoren **K2.18 - K2.19**, **K2.21**, **K2.23 - K2.24**, **K2.31 - K2.34**.

Die Wechselzahlen der Katalysatoren **K2.19**<sup>[4,20]</sup> und **K2.21** (Vergleich von  $B(Ar^F)_4$  und  $B(Ph)_4$ ), sind in Tabelle 9 aufgelistet.

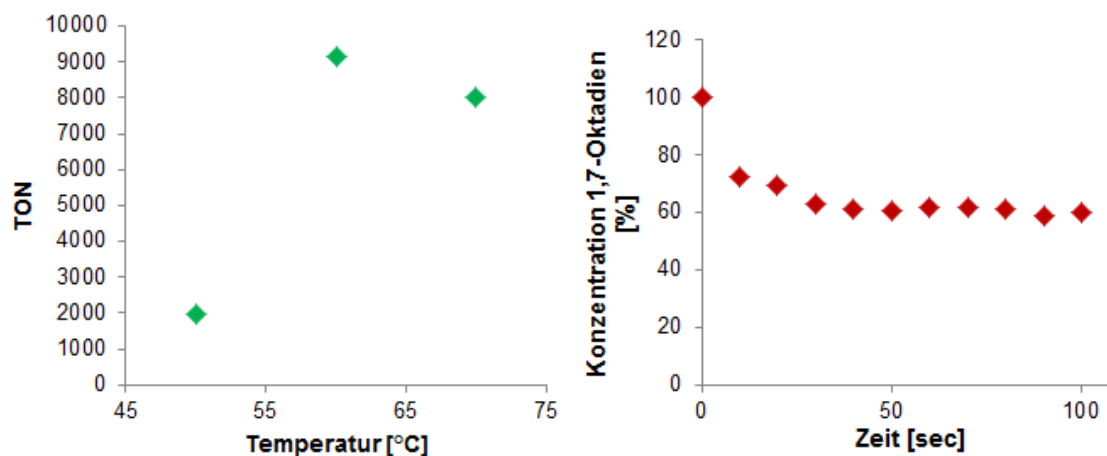
**Tabelle 9.** Testreaktionen für Aktivität und funktionelle Gruppentoleranz von **K2.19** und **K2.21** bei 80 °C.

Katalysator/ Substrat	K2.19 TON (Z/E)	K2.21 TON (Z/E)
DEDAM	30 <sup>[a]</sup>	210 <sup>[a]</sup>
Diallyldiphenylsilan	0 <sup>[a]</sup>	770 <sup>[a]</sup>
Diallylether	10 300 <sup>[b]</sup>	26 400 <sup>[b]</sup>
1,7-Oktadien	180 000 <sup>[c]</sup>	150 000 <sup>[c]</sup>
1-Okten	260 000 <sup>[c]</sup> (12/88)	170 000 <sup>[c]</sup> (5/95)
1-Hexen	55 000 <sup>[c]</sup> (0/100)	54 000 <sup>[c]</sup> (0/100)

<sup>[a]</sup>nach 4 h, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:1 000, <sup>[b]</sup>nach 4 h, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:100 000, <sup>[c]</sup>nach 4 h, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:500 000.

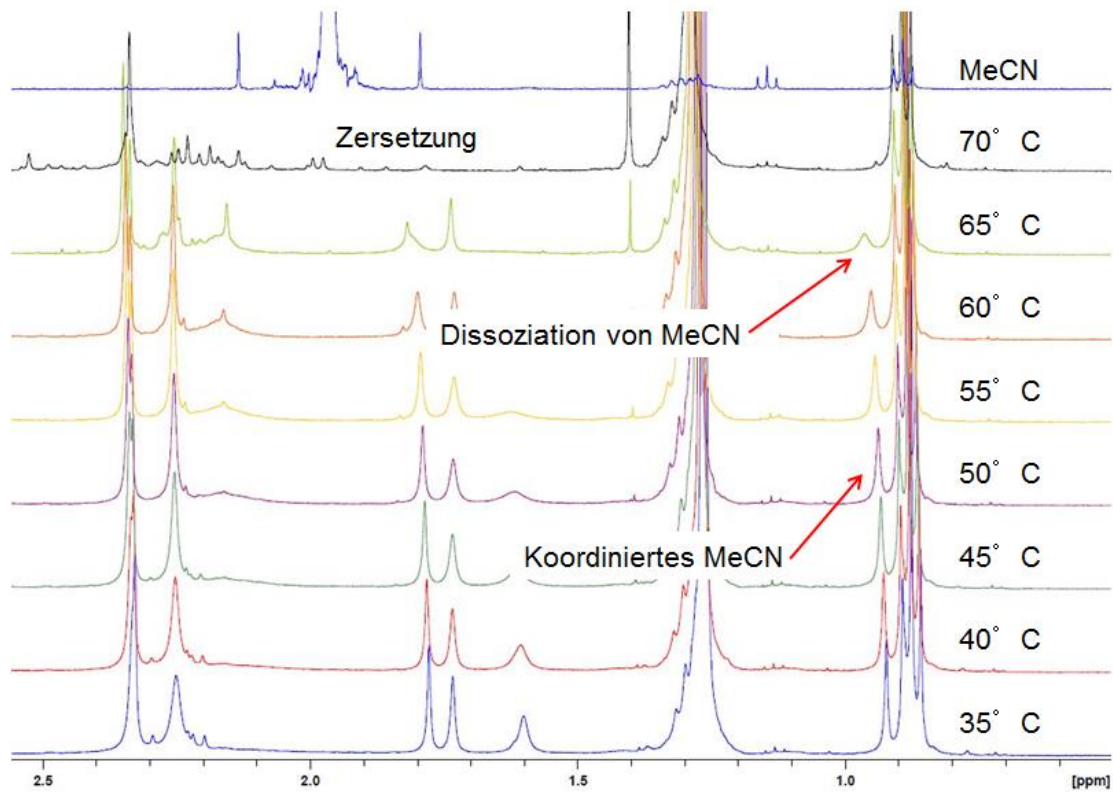
Sowohl Katalysator **K2.19** als auch Katalysator **K2.21** zeigten Aktivitäten für Kohlenwasserstoffe mit TONs im Bereich von 54 000 bis 260 000. Ein besonderer

Unterschied war bei der Aktivität mit funktionellen Gruppen, wie Silan und Ester zu erkennen. Während Katalysator **K2.19** keinerlei Aktivität für DEDAM und Diallylphenylsilan zeigte, waren die Aktivitäten mit **K2.21** vergleichsweise hoch. Vermutlich wird durch die Abschirmung des kationischen Zentrums durch das etwas stärker koordinierende Anion  $B(Ph)_4$  die Deaktivierung durch funktionelle Gruppen gehemmt. Jedoch zeigte sich nur **K2.21** verhältnismäßig stabil. Die Reaktion von **K2.21** mit 1,7-Oktadien zeigte bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 40), vier Stunden Reaktionszeit und einem Verhältnis von Katalysator zu Substrat von 1:10 000 höhere TONS bei 60 °C (9 150), als bei 50 °C (1 960) und 70 °C (8 030). Bei der kinetischen Messung von **K2.21** mit 1,7-Oktadien bei 80 °C zeigte sich schnell, dass kein vollständiger Umsatz zu sehen war und die Umsetzung nicht über 40 % hinausging (Abbildung 40).



**Abbildung 40.** TONs bei unterschiedlichen Temperaturen der Reaktion von **K2.21** mit 1,7-Oktadien (links). Umsatz der Reaktion von **K2.21** mit 1,7-Oktadien bei 80 °C (rechts).

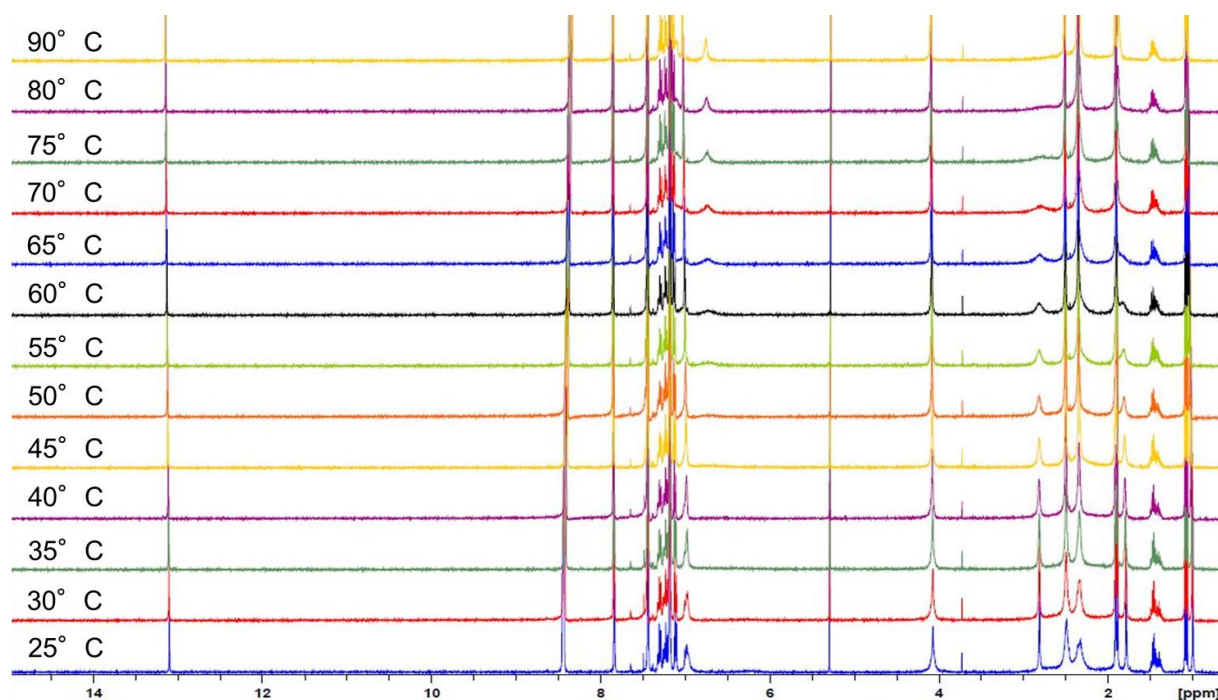
Eine Betrachtung des Komplexes bei unterschiedlichen Temperaturen im  $^1H$ -NMR-Spektren zeigte eine Stabilität des Komplexes bis 65 °C (Abbildung 41). Bei dieser Temperatur beginnt das koordinierende Acetonitril (MeCN) zu dissoziieren und der Komplex wird instabil.



**Abbildung 41.** <sup>1</sup>H-NMR-Messungen zur Stabilität von **K2.21** in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen (der Bereich des Hochfeldes ist dargestellt).

Die Dissoziation von Acetonitril von **K2.21** bei höheren Temperaturen ohne die Zugabe von zusätzlichem Substrat, weist hier auf einen Katalysator hin, der möglicherweise auf dissoziative Weise reagiert. Bei temperaturabhängigen Messungen von Katalysator **K2.19** (Komplex mit B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>-Anion) zeigte sich deutlich, dass **K2.19** weit über der Temperatur von 90 °C stabil ist und hier kein Acetonitril dissoziiert (Abbildung 42).





**Abbildung 42.**  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen zur Stabilität von **K2.19** in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

Da bei höheren Temperaturen die Koordination von Acetonitril ohne Zugabe von Substrat nach wie vor besteht (Anhang, Abbildung 234), ist hier nun eindeutig festzustellen, dass ohne Substrat keine Dissoziation des Acetonitrils stattfindet und somit der Mechanismus zumindest für **K2.19** assoziativ verläuft.

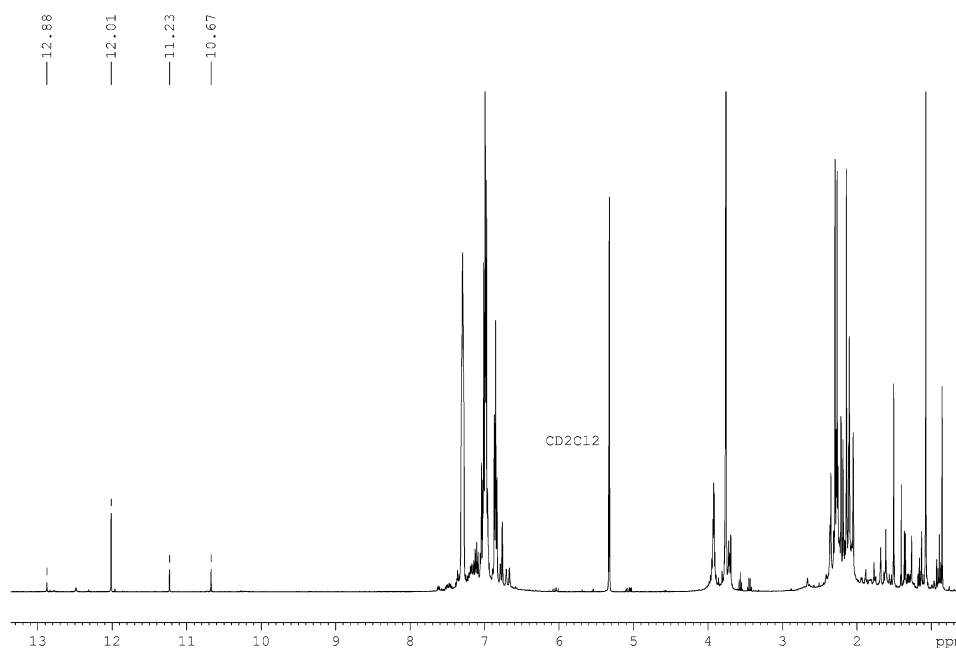
Der Austausch von  $\text{IMesH}_2$  zu  $\text{IMes}$  in **K2.31** zeigte keine Verbesserung in der Reaktivität (Tabelle 10). Die elektronische Situation am Molybdän ist nun eine Andere. Die positive Ladung kann über eine Delokalisierung im NHC stabilisiert werden. Der Katalysator **K2.31** sollte jetzt bei höheren Temperaturen stabiler sein, wird aber durch das koordinierte Acetonitril mehr deaktiviert. Durch den Ersatz des Triflats durch Hexafluoroisopropoxid **K2.32** sind die Reaktivitäten im Vergleich zu denen von Komplex **K2.21** stark gesunken. Der Katalysator scheint während der Metathese nicht stabil zu sein. Die Produktivitäten bei Kohlenwasserstoffen sind deutlich niedriger im Vergleich zu denen mit **K2.21** und **K2.31**. Beispielsweise zeigt **K2.21** die höchste Produktivität für 1,7-Oktadien mit einer Wechselzahl von 150 000, während für **K2.31**<sup>[21]</sup> und **K2.18** die Produktivität sinkt (80 800 und 29 200). Durch die Aktivierung des Molybdän-Zentrums durch den elektronenziehenden Hexafluoroisopropoxy-Liganden, kann das Molybdän-Zentrum empfindlicher gegenüber Verunreinigungen oder funktionellen Gruppen werden.

**Tabelle 10.** Produktivität der Katalysatoren **K2.18**, **K2.21**, **K2.23**, **K2.31** - **K2.32** in der RCM und HM.

Katalysator/ Substrat	K2.18	K2.21	K2.23	K2.31	K2.32
TON (Z/E)					
RCM					
DEDAM	220	210	100	150	20
Diallyldiphenylsilan	620 <sup>[a]</sup>	770	800	580 <sup>[a]</sup>	780
Diallylmalodinitril	-	-	-	-	-
Diallylether	8 300 <sup>[b]</sup>	26.400 <sup>[b]</sup>	18 000 <sup>[b]</sup>	3 800 <sup>[b]</sup>	6 000 <sup>[b]</sup>
Diallylamin	-	180	-	-	-
Diallylsulfid	-	-	-	-	-
N,N-Diallyl- <i>p</i> -tosylamid	-	-	310	-	400
1,7-Oktadien	29 200 <sup>[c]</sup>	19 500 <sup>[b]</sup>	3 100 <sup>[b]</sup>	80 800 <sup>[c]</sup>	12 900 <sup>[b]</sup>
	11 600 <sup>[d]</sup>	150 000 <sup>[c]</sup>			
HM					
1-Nonen	-	22 150 <sup>[b]</sup>	-	-	-
		(3/97)			
1-Okten	20 000 <sup>[c]</sup>				
	(6/94)	170 000 <sup>[c]</sup>	39 000 <sup>[b]</sup>	50 000 <sup>[c]</sup>	29 600 <sup>[b]</sup>
	3 400 <sup>[d]</sup>	(5/95)	(6/94)	(9/91)	(5/95)
1-Hexen	(5/95)				
	86 900 <sup>[c]</sup>	54 000 <sup>[c]</sup>		74 300 <sup>[c]</sup>	
	11 900 <sup>[e]</sup>	(0/100)	29 900 <sup>[b]</sup>	(0/100)	10 100 <sup>[b]</sup>
	(0/100)				

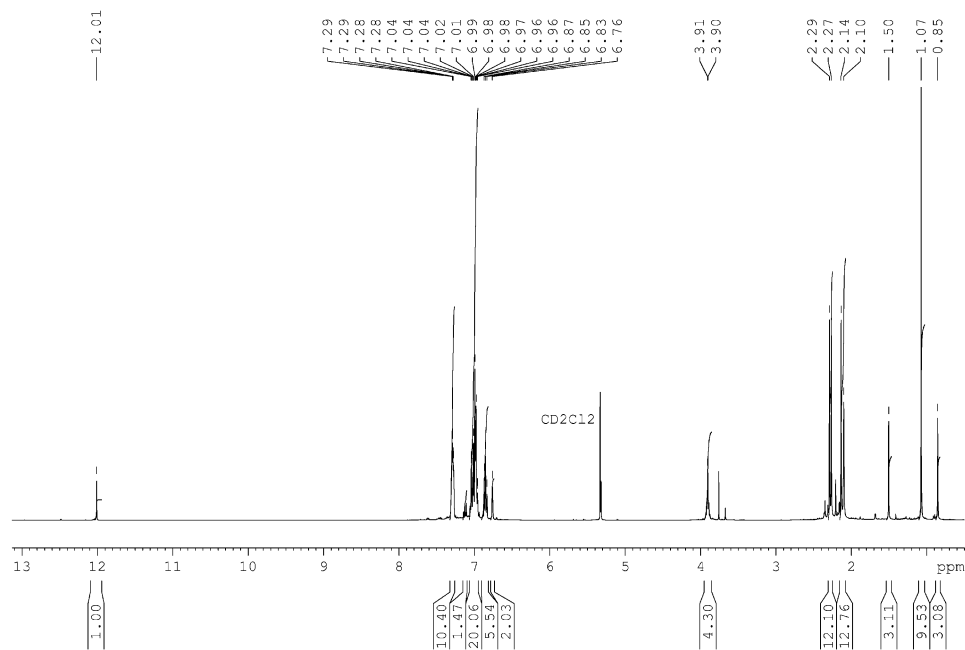
Reaktionsbedingungen wenn nicht anders vermerkt: Reaktionszeit 4 h, 80 °C, in 1,2-Dichlorethan, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:1 000, <sup>[a]</sup> 1:2 500, <sup>[b]</sup> 1:100 000, <sup>[c]</sup> 1:500 000, <sup>[d]</sup> RT, 1:500 000, <sup>[e]</sup> 1 d, RT, 1:500 000.

Um die Reaktivität eines kationischen Komplexes mit B(Ph)<sub>4</sub>-Anion und einem elektronenschiebenden Liganden wie *tert*-Butoxid zu testen, wurde versucht diesen zu synthetisieren. Dabei wurde zunächst zu **K2.21** in 1,2-Dichlorethan Lithium-*tert*-Butoxid gegeben und die Reaktionsmischung zwei Stunden gerührt. Es wurde eine Farbänderung von gelb nach rot beobachtet. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst, über Celit filtriert und NMR-spektroskopisch vermessen (Abbildung 43).



**Abbildung 43.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMesH}_2)(\text{MeCN})(\text{OTf})^+][\text{B}(\text{Ph})_4^-]$  **K2.21** mit 1.5 Äq.  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Nach der Reaktion sind deutlich vier Alkylidensignale zu erkennen. Außerdem sind zwei „backbone“-Protonen-Signale des NHCs zu erkennen. Es liegen somit mindestens zwei Spezies vor. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum konnten keine Signale detektiert werden. Im nächsten Experiment wurde versucht über das Monotriflat-Monoalkoxid  $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMesH}_2)(\text{OTf})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$  **K2.15** die kationische Spezies zu synthetisieren. **K2.15** wurde durch die Reaktion von  $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMesH}_2)(\text{OTf})_2^{[4]}$  mit  $\text{Li-tert-Butoxid}$  hergestellt. Dabei wurde  $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMesH}_2)(\text{OTf})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$  **K2.15** in 1,2-Dichlorethan gelöst und  $\text{NaB}(\text{Ph})_4$ , welches in Acetonitril gelöst wurde, zugegeben und die Reaktionsmischung drei Stunden gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und über Celit filtriert und NMR-spektroskopisch gemessen (Abbildung 44).



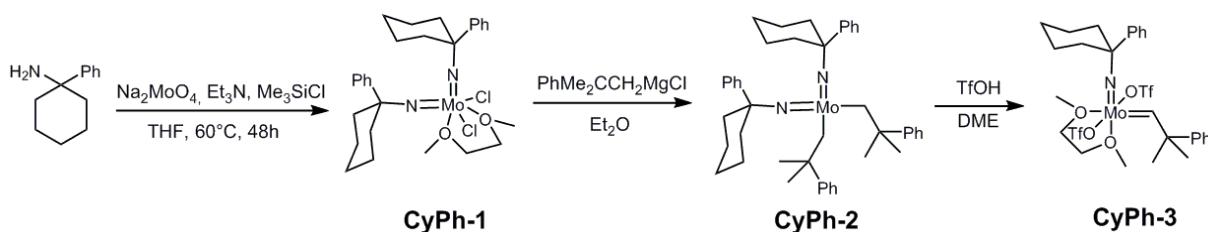
**Abbildung 44.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMesH}_2)(\text{OTf})(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)$  **K2.15** mit 1 Äq.  $\text{NaB}(\text{Ph})_4$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Über diese Route, d.h. durch die Kationisierung im letzten Reaktionsschritt konnte der gewünschte Komplex erhalten, jedoch aus Zeitgründen nicht mehr vollständig charakterisiert werden.

Durch den Vergleich von Katalysator **K2.23**<sup>[22]</sup>, kationisch und ohne koordinierendes Lösungsmittel, mit **K2.24**, kationisch, mit koordinierendem Lösungsmittel (Acetonitril), konnten lediglich Unterschiede in der Reaktivität mit Diallylether, 1,7-Oktadien, 1-Okten und 1-Hexen festgestellt werden (Tabelle 10), jedoch kann keine Aussage über den Einfluss des Lösungsmittels getroffen werden.

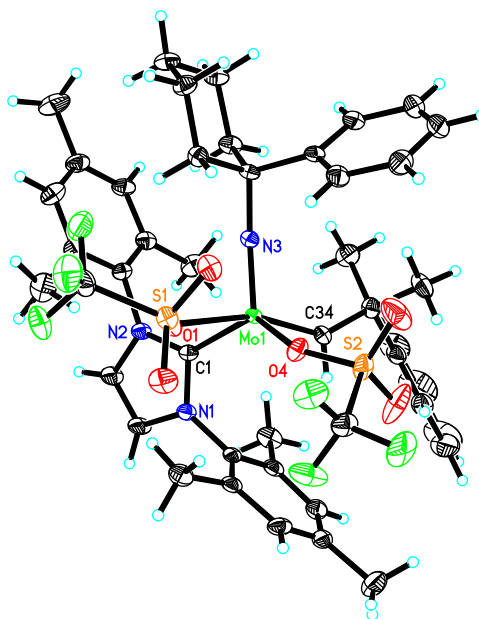
## 2.5 Asymmetrische Imido-Liganden in Molybdän-Imido-Alkyliiden-NHC-Komplexen

Für die Untersuchung des Einflusses von Imido-Liganden auf die Selektivität in der Zyklopolymerisation und der ROMP wurde zunächst der Schrock-Katalysator mit dem Cyclohexylphenylimido-Liganden<sup>[23]</sup> synthetisiert. Dabei wurde ausgehend von 1-Phenylcyclohexanol das 1-Phenylcyclohexylamin über das Azid (1-Azidocyclohexyl)benzol hergestellt und anschließend das entsprechende Bistriflat anhand der Synthese von Alkylimido-Mo-Katalysatoren von *Pilyugina et al.*<sup>[17,23]</sup> hergestellt (Schema 22). Außerdem kann auf diese Weise im Imido-Liganden eine Chiralität eingebaut werden, um asymmetrische Ringschlussmetathesen (ARCM) und asymmetrische Ringöffnungs/Kreuzmetathesen (AROM/CM) zu testen.



**Schema 22.** Herstellung der Molybdän-Cyclohexylphenylimido-Bistriflat-Komplexe.

Die anschließende Zugabe des 1,3-Dimesitylimidazolidin-2-ylidens (IMesH<sub>2</sub>) zum Präkursor **CyPh-3** in Benzol, zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mehrere Alkyliidensignale. Die Zugabe von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) zum Präkursor **CyPh-3** in Benzol führte zu Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> **K2.33** (Abbildung 45).

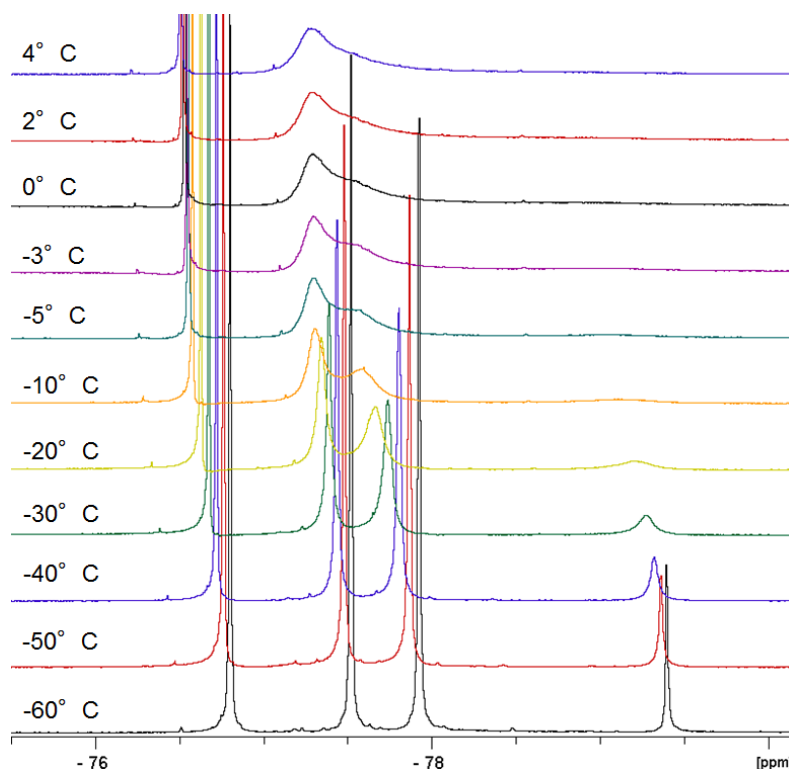


**Abbildung 45.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.33**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ): Mo(1)-N(3) 170.1(2), Mo(1)-C(34) 191.8(3), Mo(1)-O(4) 210.9(2), Mo(1)-O(1) 227.94(19), Mo(1)-C(1) 218.8(3), N(3)-Mo(1)-C(34) 100.98(12), N(3)-Mo(1)-O(4) 117.96(10), C(34)-Mo(1)-O(4) 92.45(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 97.25(10), C(34)-Mo(1)-O(1) 161.45(10), O(4)-Mo(1)-O(1) 75.85(8), N(3)-Mo(1)-C(1) 104.71(11), C(34)-Mo(1)-C(1) 95.60(11), O(4)-Mo(1)-C(1) 134.05(9), O(1)-Mo(1)-C(1) 82.98(9).

Komplex **K2.33** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1093.58(6)$  pm,  $b = 1844.00(9)$  pm,  $c = 2662.76(17)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ,  $Z = 4$ . Alle relevanten Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung 45 zusammengefasst. Mit der Berechnung des Strukturparameters  $\tau$  lässt sich die Geometrie des Koordinationszentrums bestimmen. Der Strukturparameter  $\tau$  für Komplex **K2.33** ist  $\tau = 0.46$ . Somit nimmt **K2.33** im festen kristallinen Zustand eine verzerrte quadratisch-pyramidale Konfiguration ein. Der Imido-Ligand befindet sich dabei im Apex. Der NHC-Ligand befindet sich *trans* zu einem Triflat, wobei die Orientierung nur  $134.05(9)^{\circ}$  beträgt. Wie in früheren Veröffentlichungen schon erwähnt, zeigt der NHC-Ligand einen stärkeren *trans*-Effekt je näher der NHC-Molybdän-Triflat-Winkel an  $180^{\circ}$  ist. In diesem Fall beträgt die Bindungslänge des Triflats *trans* zum NHC  $210.9(2)$  pm und ist vergleichsweise kurz gegenüber der Bindungslänge des Triflats *trans* zum Imido-Liganden mit  $227.94(19)$  pm. Das Alkyliden liegt, wie im Kristall zu erkennen ist, in der *syn*-Konfiguration vor (Abbildung 45). Um die sterische Abschirmung des Imido-Liganden einzuschätzen, wurde das „buried volume“ ( $\% V_{\text{bur}}$ )

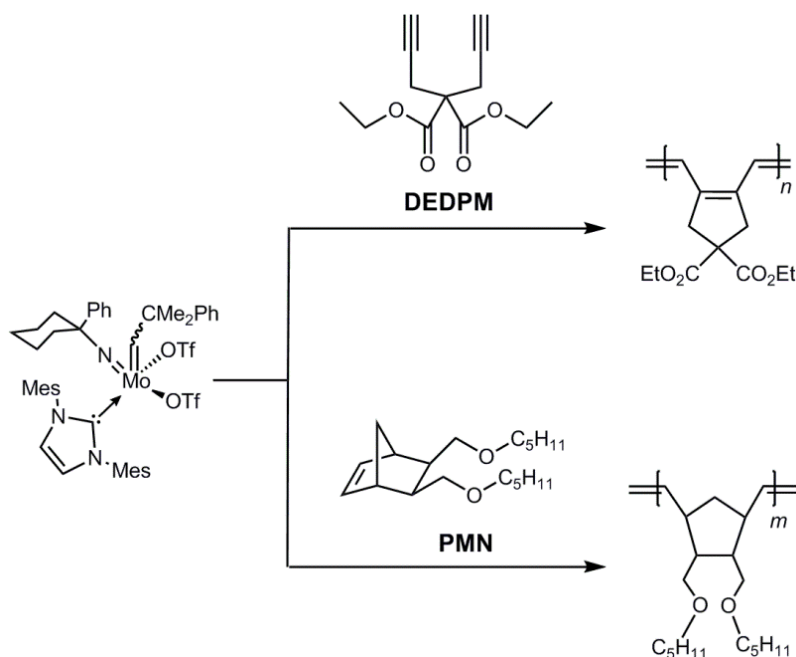
bestimmt. Mit einer gewinkelten Bindung des Imidos zum Molybdän von  $163.0(2)^\circ$  konnte ein Volumen von  $\%V_{\text{bur}} = 22.0$  (Berechnung mit *Sambvca2*, Mo-Imido =  $2 \text{ \AA}$ ) ermittelt werden. Damit liegt der Wert über dem des *tert*-Butylimido-Liganden ( $\%V_{\text{bur}} = 18.7$ )<sup>[21]</sup> und unter dem 2-*tert*-Butylphenylimido-Liganden ( $\%V_{\text{bur}} = 23.2$ )<sup>[21]</sup>. Diese Werte wurden von Iris Elser berechnet. Der sterische Einfluss spielt hier eine kleinere Rolle in, z.B. der Selektivität in der ROMP.

Die Koaleszenztemperatur der Triflat-Liganden von **K2.33** wurde bei  $4^\circ\text{C}$  erhalten (Abbildung 46), somit liegt dieser Katalysator bei Raumtemperatur kationisch vor und sollte gute Aktivitäten in der Metathese zeigen. Bei  $-60^\circ\text{C}$  ist ein viertes Signal bei  $-79.40 \text{ ppm}$  zu erkennen. Für dieses Auftreten sind weitere Untersuchungen nötig.



**Abbildung 46.** Temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur von **K2.33** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Zyklopolymerisation von **K2.33** mit **DEDPM** (Diethyldipropargylmalonat) lieferte *cis/trans*-ständige Doppelbindungen mit 72 % fünfgliedrigen Wiederholungseinheiten, die durch  $\alpha$ -Addition und 28 % sechsgliedrigen Repetiereinheiten, die durch  $\beta$ -Addition in Poly-**DEDPM**-(**K2.33**) erhalten wurden (Abbildung 47).



**Abbildung 47.** Zyklopolymerisation von **DEDPM** und ROMP von 5,6-Bis[(pentyloxy)-methyl]bicyklo[2.2.1]hept-2-en<sup>[24]</sup> (**PMN**) mit **K2.33**.

In der ROMP von **K2.33** mit 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyklo[2.2.1]hept-2-en<sup>[24]</sup> (**PMN**) wurde in Poly-**PMN**-(**K2.33**) der bislang höchste *cis*-Doppelbindungsgehalt von 81 % bei Bistriflat-Komplexen erhalten (19 % *trans*-Gehalt).

Durch den Austausch eines Triflats im Komplex **K2.33** mit Pentafluorphenoxid sollte der Einfluss eines elektronenziehenden Liganden auf die Selektivität und die Reaktivität untersucht werden. Bei der Reaktion von **K2.33** mit Lithiumpentafluorphenoxid in 1,2-Dichlorethan konnte Komplex **K2.34** mit einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Die Ergebnisse der einzelnen Reaktionen mit ausgewählten Substraten sind in Tabelle 11 aufgelistet.



**Tabelle 11.** Vergleich der Reaktionen von **K2.33** und **K2.34** mit unterschiedlichen Substraten.

Substrat	K2.33	K2.34
PMN	81% <i>cis</i>	32% <i>cis</i>
DEDPM	72% $\alpha$ , 28% $\beta$	-
	<b>TON (Z/E)</b>	<b>TON (Z/E)</b>
DEDAM	30 <sup>[a]</sup>	90 <sup>[a]</sup>
1-Okten	210 <sup>[a]</sup> (47/53)	170 <sup>[a]</sup> (38/62)
1,7-Oktadien	150 <sup>[a]</sup>	910 <sup>[a]</sup>

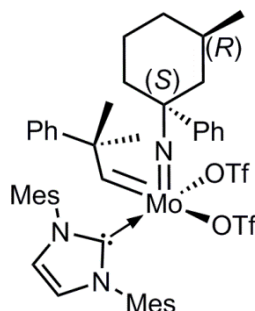
<sup>[a]</sup> nach 4 h, bei 80°C, in 1,2-Dichlorethan, Verhältnis Katalysator : Substrat = 1:1000

Auffällig ist zum einen, dass die Reaktivität mit einem elektronenziehenden Alkoxid-Liganden erhöht wird und zum anderen sich die Selektivität in der ROMP von einem hohen *cis*-Gehalt im Bistriflat **K2.33** zu einem niedrigen *cis*-Gehalt im Monoalkoxid-Monotriflat-Komplex **K2.34** verändert.

## 2.6 Chirale asymmetrische Imido-Liganden in Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen

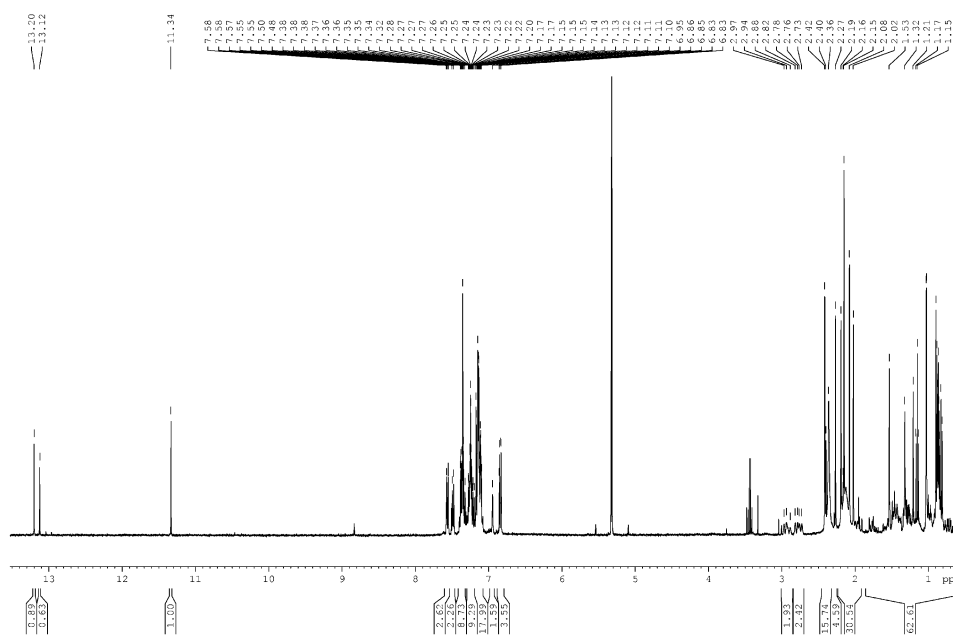
In den letzten Jahren wurden mehrere chirale enantiomerenreine Molybdän-Imido-Alkyliden-Komplexe hergestellt, die ein neues Feld der Olefinmetathesereaktionen, wie die asymmetrische Ringschlussmetathese (ARCM) und asymmetrische Ringöffnungs/Kreuzmetathese (AROM/CM) eröffneten. Dabei wurden hohe Enantioselektivitäten (>90 % ee) erzielt.<sup>[25-27]</sup> Im Folgenden wird die Synthese und Analyse des Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexes mit chiralem Imido-Liganden beschrieben. Das Ziel dieses Komplexes sollte die Herstellung eines enantiomerenreinen Komplexes sein, welcher Anwendung in der ARCM oder AROM von chiralen Substraten finden sollte. Dabei ist besonders mit dieser Art von Bistriflat-NHC-Komplexen die Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen von Vorteil. Mit der Chiralität am Imido-Liganden kann bei der Koordination des Substrates und bei der

anschließenden Bildung des Metallazyklobutans enantioselektiv Einfluss auf die Substituenten genommen werden.

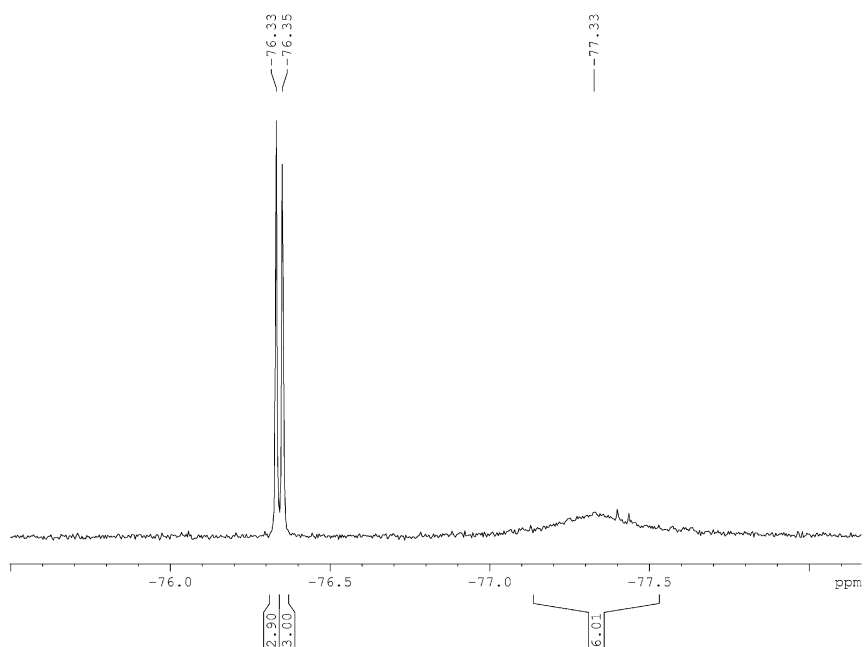


**Abbildung 48.** Struktur von Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (**K2.35**).

Über mehrere Stufen konnte 1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexylamin<sup>[28]</sup> enantiomerenrein hergestellt werden. Die weitere Umsetzung zum Bistriflat-Komplex verlief analog zum Schrock-Katalysator mit dem entsprechenden Cyclohexylphenylimido-Liganden<sup>[23]</sup>. Die Zugabe des NHCs 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) in Benzol und Reaktionszeit von drei Stunden, führte zum gewünschten Komplex **K2.35** (Abbildung 48). In Abbildung 49 und Abbildung 50 ist jeweils das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum abgebildet.

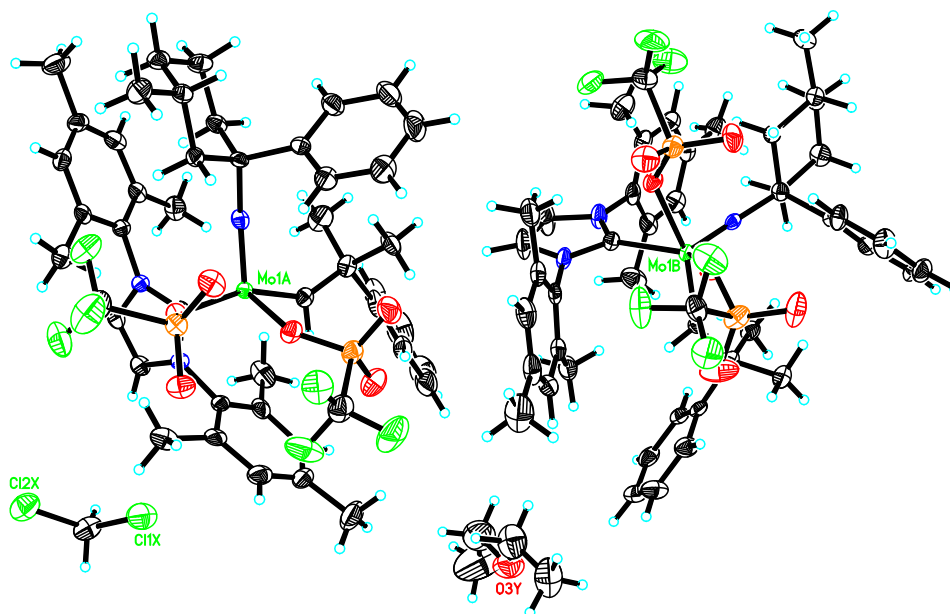


**Abbildung 49.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Mo}(N\text{-}1(S)\text{-Phenyl-}3(R)\text{-methylcyclohexyl})\text{-(CHCMe}_2\text{Ph)}(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.35**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 50.**  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Mo}(N\text{-}1(S)\text{-Phenyl-}3(R)\text{-methylcyclohexyl})\text{-(CHCMe}_2\text{Ph)}(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.35**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 49) drei Alkyliiden-Signale zu sehen waren und im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 50) ebenfalls drei Signale mit jeweils 1:1:2 zu erkennen waren, konnten keine genauen Rückschlüsse auf die Struktur getroffen werden. Durch eine Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur genauer analysiert werden. In Abbildung 51 sind die analysierten Kristallsysteme abgebildet. Es wurden zwei unabhängige Konformere mit gleicher Konfiguration im monoklinen Kristallsystem erhalten. Bei einzelner Betrachtung konnte sicher festgestellt werden, dass an C22 beide Konformere *S*-konfiguriert und an C24 beide Konformere *R*-konfiguriert sind (Abbildung 52 und Abbildung 53). Jedoch wiesen die Kristallsysteme keine chirale Raumgruppe auf. **K2.35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe,  $P2_1$ ,  $a = 1043.77(6)$  pm,  $b = 2255.09(11)$  pm,  $c = 2183.93(15)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.216(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$ . Alle relevanten Bindungslängen und Winkel sind im Anhang aufgelistet. Im festen kristallinen Zustand nimmt **K2.35** eine verzerrte quadratische Konfiguration ein, bei der das Alkyliiden in der *syn*-Konfiguration vorliegt, was ebenso im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Kopplungskonstante der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten ( $^1J_{\text{C-H}} = 120.05$  Hz)<sup>[27]</sup> zu erkennen ist.



**Abbildung 51.** Kristallstruktur von Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-Methylcyclohexyl)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (**K2.35**). Es sind zwei unabhängige Konformere mit gleicher Konfiguration in monoklinem Kristallsystem auskristallisiert.

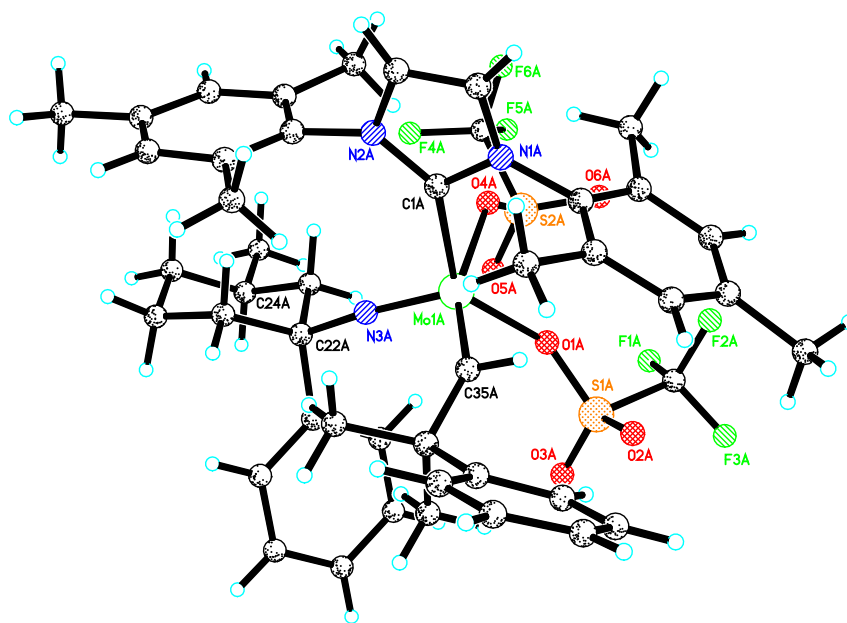


Abbildung 52. Kristallstruktur eines der beiden Konformere von K2.35A.

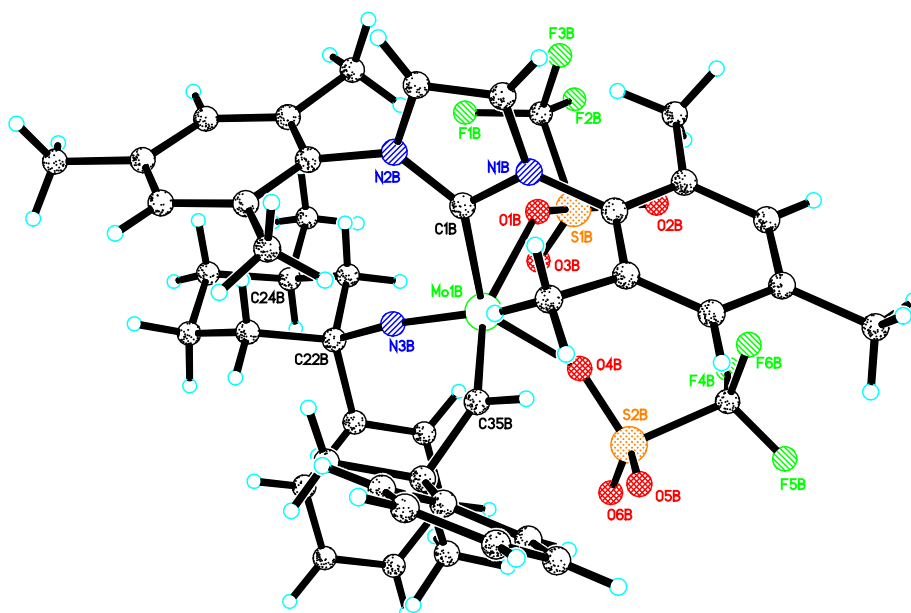
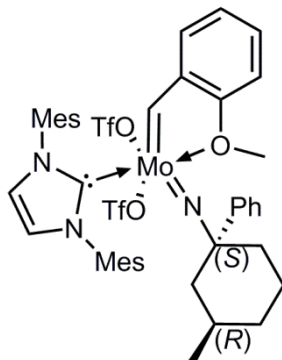


Abbildung 53. Kristallstruktur eines der beiden Konformere von K2.35B.

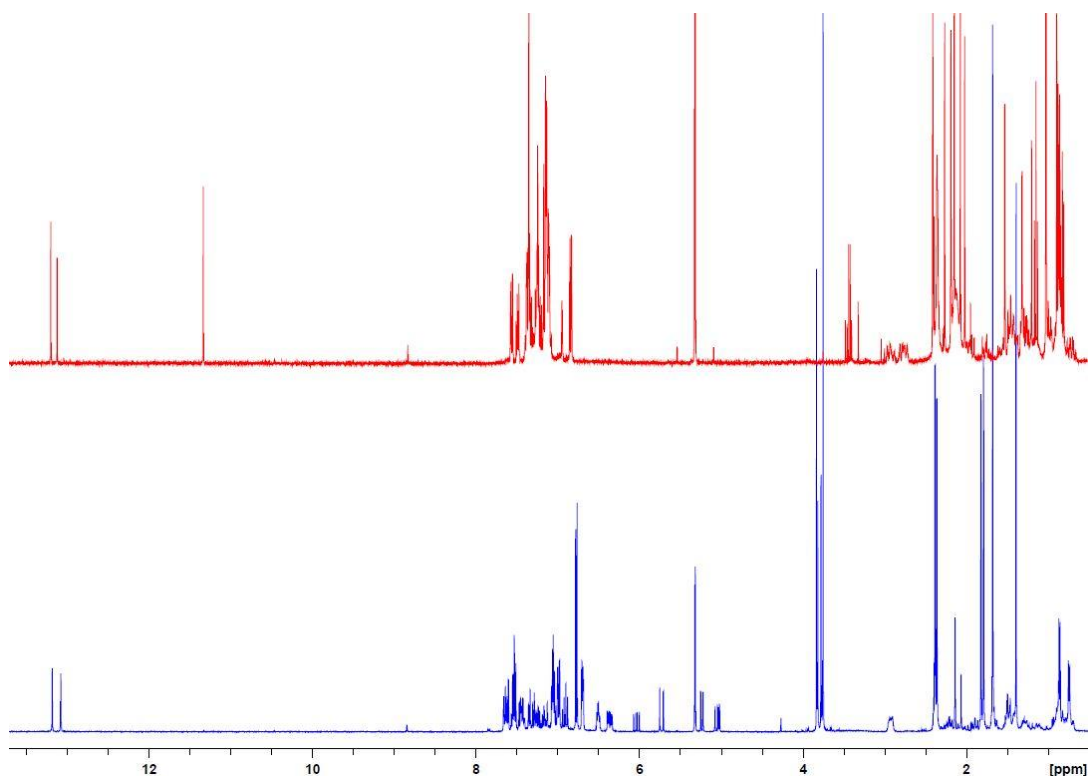
Der Unterschied dieser beiden Kristallstrukturen besteht in der Geometrie. Durch das Kristallisieren der zwei verschiedenen Konformere sind sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, als auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum mehrere Signale sichtbar. Da

dies der erste Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysator mit chiralem Imido-Liganden ist, dieser aber nicht enantiomerenrein am Mo-Zentrum vorliegt, wurden mehrere Versuche unternommen die Diastereomere die in Lösung vorlagen, durch Kristallisation zu trennen. Da sowohl Diastereomere und vermutlich auch Rotationsisomere vorliegen, wurde eine Reaktion mit 2-Methoxystyrol durchgeführt, um einen oktaedrischen Komplex zu generieren und somit die Rotation zu beeinflussen und die Diastereomere eventuell besser trennen zu können.



**Abbildung 54.** Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)(CH-*o*-OMe-Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (**K2.36**).

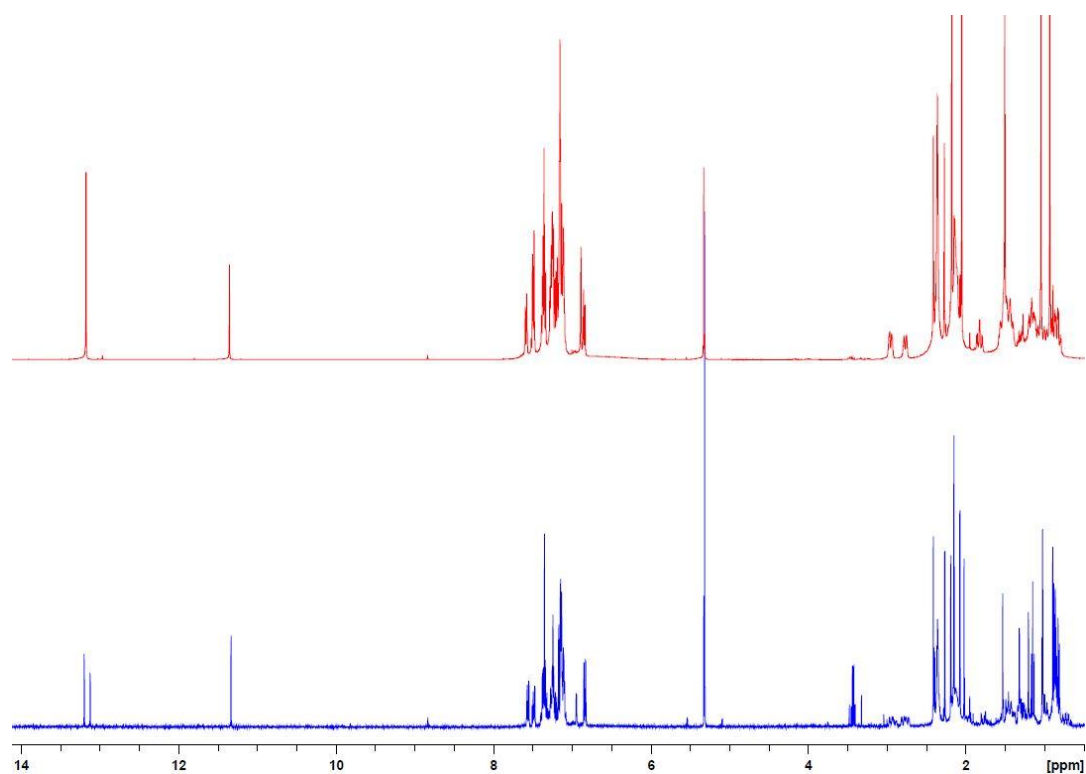
Nach der Zugabe von 2-Methoxystyrol zu Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (**K2.35**) in 1,2-Dichlorethan wurde die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch vermessen (Abbildung 55).



**Abbildung 55.**  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleichsspektren von  $\text{Mo}(\text{N-1}(\text{S})\text{-Phenyl-3}(\text{R})\text{-Methylcyclohexyl})\text{-(CHCMe}_2\text{Ph)(IMes)(OTf)}_2$  (**K2.35**) (oben) und der Reaktion mit 2-Methoxystyrol zu (**K2.36**) (unten).

Wie in Abbildung 55 zu erkennen ist, ist das Alkylidensignal bei  $\delta = 11.5$  ppm verschwunden und insgesamt sind weniger Signale zu erkennen. Die Verschiebungen der Alkylidensignale im Tieffeld unterscheiden sich von denen im Vergleichsspektrum in der oberen Hälfte der Abbildung. Es sind außerdem weniger und deutlichere Signale zu erkennen. Die Rotation sollte durch eine oktaedrische Anordnung nun deutlich gehindert sein. Das verschwundene Alkylidensignal spricht hiermit für ein Rotationsisomer.

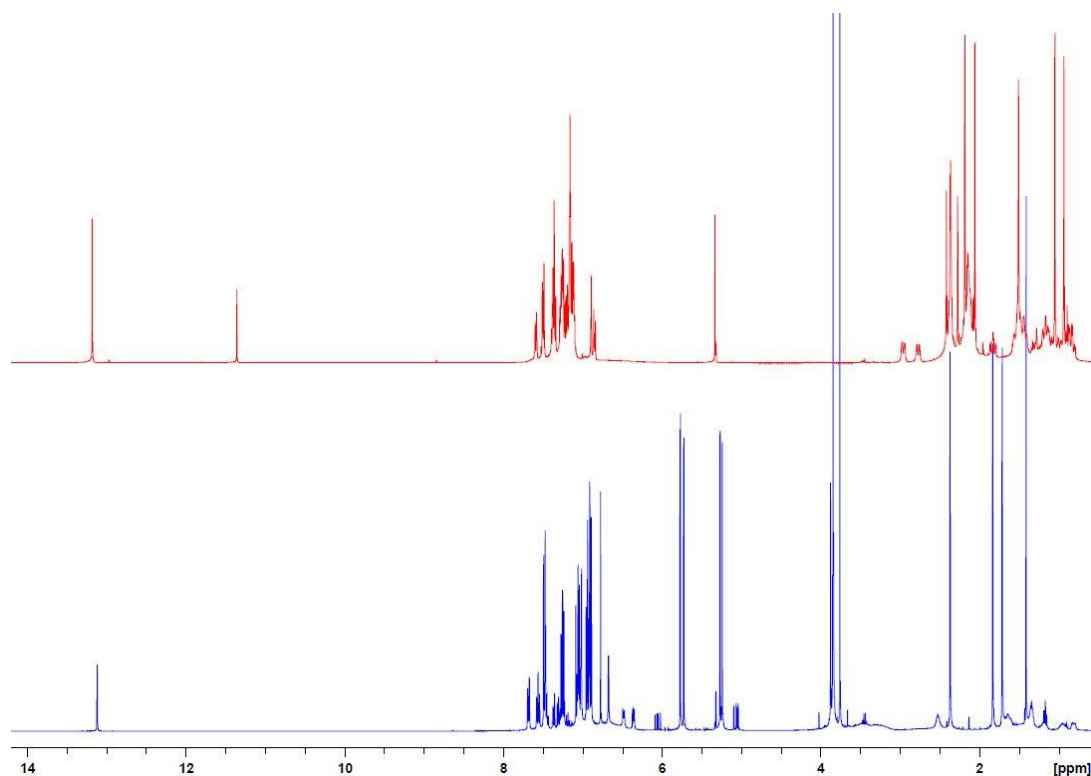
Bei dem Vergleich der Komplexe mit chiralem Imido (*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl) (**K2.35**) und nicht chiralem Imido (*N*-1-Phenylcyclohexyl) (**K2.33**) in Abbildung 56 sind die gleichen Verschiebungen im Alkyliidenbereich zu erkennen. Für  $\text{Mo}(\text{N-PhCy})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.33**) wurden zwei Isomere in *syn*-Konformation gefunden. Da bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol und  $\text{Mo}(\text{N-1}(\text{S})\text{-Phenyl-3}(\text{R})\text{-methylcyclohexyl})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.35**) das Alkylidensignal bei  $\delta = 11.5$  ppm verschwunden ist und vermutet wurde, dass nun keine Rotationsisomere mehr vorliegen, wurde die Vermutung angestellt, dass bei der Reaktion von  $\text{Mo}(\text{N-PhCy})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.33**) und 2-Methoxystyrol eventuell nur ein Isomer entstehen könnte.



**Abbildung 56.** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mo}(\text{N-PhCy})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.33**) (oben) und  $\text{Mo}(\text{N-1}(\text{S})\text{-Phenyl-3}(\text{R})\text{-Methylcyclohexyl})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.35**) (unten).

In Abbildung 57 ist zu erkennen, dass in der Tat nur noch ein Isomer vorliegt. Der Alkyliidenrest steht hierbei *trans* zum Imido-Liganden. Nun stellt sich die Frage, ob durch die Ausbildung eines oktaedrischen Komplexes die Rotation des Imido-Liganden ungehindert ist und deswegen nur ein Isomer vorliegt. Um dies zu prüfen sollten noch NMR-Messungen mit  $\text{Mo}(\text{N-PhCy})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  bei höheren Temperaturen vorgenommen werden, um zu überprüfen ob die Alkyliidensignale ineinander übergehen, je höher die Temperatur wird. Außerdem könnten diese Komplexe noch mittels Einkristallröntgenchromatographie näher charakterisiert werden.



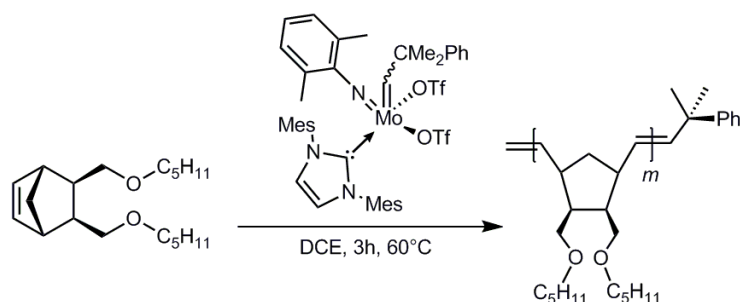


**Abbildung 57.** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mo}(\text{N-PhCy})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.33**) (oben) und der Reaktion des Bistriflat-Komplexes mit 2-Methoxystyrol (unten).

## 2.7 Telechele Polymere

Telechele sind Oligomere mit zwei funktionellen Endgruppen. Bei der Umsetzung von Monomeren mit Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren wird das eine Ende durch den Rest am Alkyliden definiert, während das andere Ende durch Reaktionen mit unterschiedlichen Olefinen bestimmt werden kann.

Bei dem Versuch der Funktionalisierung einer Polymerkette Poly-**PMN-(K2.3)** mit  $\alpha$ -Olefinen, wie 1-Okten, konnte ebenso kein telechelisches Polymer synthetisiert werden. Jedoch wurde mittels MALDI-TOF-Messung die Endgruppe  $\text{CH}_2$  zu 69 % nachgewiesen. Die Endgruppe  $\text{C}_7\text{H}_{10}$  konnte zu 4 % nachgewiesen werden, was die Herstellung eines Telechels nahezu ausschließt. Das Filtrat der Fällung in Methanol wurde auf vollständige Umsetzung des Monomers und 7-Tetradecen (Produkt der Homometathese von 1-Octen) untersucht. Es konnte kein übrig gebliebenes 1-Okten gemessen werden, jedoch das Metatheseprodukt 7-Tetradecen.



**Schema 23.** Herstellung von Poly-PMN-(K2.3) und Terminierung mit 1-Okten.

Durch diese Untersuchung konnte gezeigt werden, dass Polymere die metathetisch erhalten wurden mit  $\alpha$ -Olefinen funktionalisiert und terminiert werden können.

## 2.8 Zusammenfassung

Kinetische Untersuchungen in der ROMP zeigten keine eindeutigen Einflüsse der Liganden in der Reaktivität einzelner Katalysatoren. Zum einen stellten sowohl Bistriflat-Komplexe, als auch fluorierte Monoalkoxid-Monotriflat-Komplexe ähnliche Reaktivitäten mit **PMN** bei 40 °C vor. Zum anderen zeigten kationische Molybdän-Triflat-Komplexe ähnliche Reaktivitäten, wie Bistriflat-Komplexe. Unterschiede wurden bei der Betrachtung der Initiierungsgeschwindigkeitskonstanten gezeigt. Dabei konnte die Abhängigkeit der Dissoziation des Triflat-Liganden und des koordinierenden Lösungsmittels gezeigt werden. Außerdem konnten sterische Einflüsse in Bezug auf die Selektivität der Mo-Imido-Alkyliiden-NHC-Komplexe veranschaulicht werden. Desweiteren wurden neue Komplexe synthetisiert, deren Reaktivität in der HM, CM und HM getestet wurden. Weitere kationische Komplexe mit oder ohne koordinierendem Lösungsmittel, sowie dem koordinierenden Gegenion  $B(Ph)_4$  wurden synthetisiert und getestet. Außerdem wurden die ersten NHC-Komplexe mit Cyclohexylphenylimido-Liganden hergestellt und in der HM, RCM, ROMP und Zyklopolymerisation von  $\alpha,\omega$ -Diinen getestet. Es war ebenso möglich den ersten chiralen Mo-Imido-Komplex herzustellen.

Durch den Versuch Telechele herzustellen konnte gezeigt werden, dass Polymere die metathetisch erhalten wurden mit Olefinen terminiert werden können.

## 2.9 Literaturverzeichnis

- [1] M. R. Buchmeiser, S. Sen, J. Unold, W. Frey, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9538-9542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9384-9388.
- [2] K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.
- [3] R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6188-6191.
- [4] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787.
- [5] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206-1207; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *31*, 1181-1182.
- [6] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 2066-2090.
- [7] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074-1076; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *32*, 1025-1027.
- [8] 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.
- [9] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.
- [10] X. Solans-Monfort, C. Coperet, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7750-7757.
- [11] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207-8216.
- [12] X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14015-14025.
- [13] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831-11845.
- [14] R. R. Schrock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7484-7495.
- [15] C. Lienert, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2017**.
- [16] C. Lienert, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5701-5710.
- [17] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Org. Chem.* **1993**, *459*, 158-198.
- [18] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [19] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561.
- [20] S. Sen, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2016**.
- [21] I. Elser, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2018**.
- [22] L. Stöhr, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2017**.
- [23] T. S. Pilyugina, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2007**, *26*, 831-837.
- [24] A. Carrillo, R. S. Kane, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3352-3359.
- [25] G. S. Weatherhead, G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5805-5809.
- [26] J. S. Harvey, S. J. Malcolmson, K. S. Dunne, S. J. Meek, A. L. Thompson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, V. Gouverneur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 762.
- [27] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [28] A. Thurkauf, P. Hillery, M. V. Mattson, A. E. Jacobson, K. C. Rice, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1625-1628.

# Drittes Kapitel

---

Teile dieses Kapitels wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

**Mechanism of the Regio- and Stereoselective Cyclopolymerization of 1,6-Hepta- and 1,7-Octadiynes by High Oxidation State Molybdenum–Imidoalkylidene-*N*-Heterocyclic Carbene Initiators**

K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.

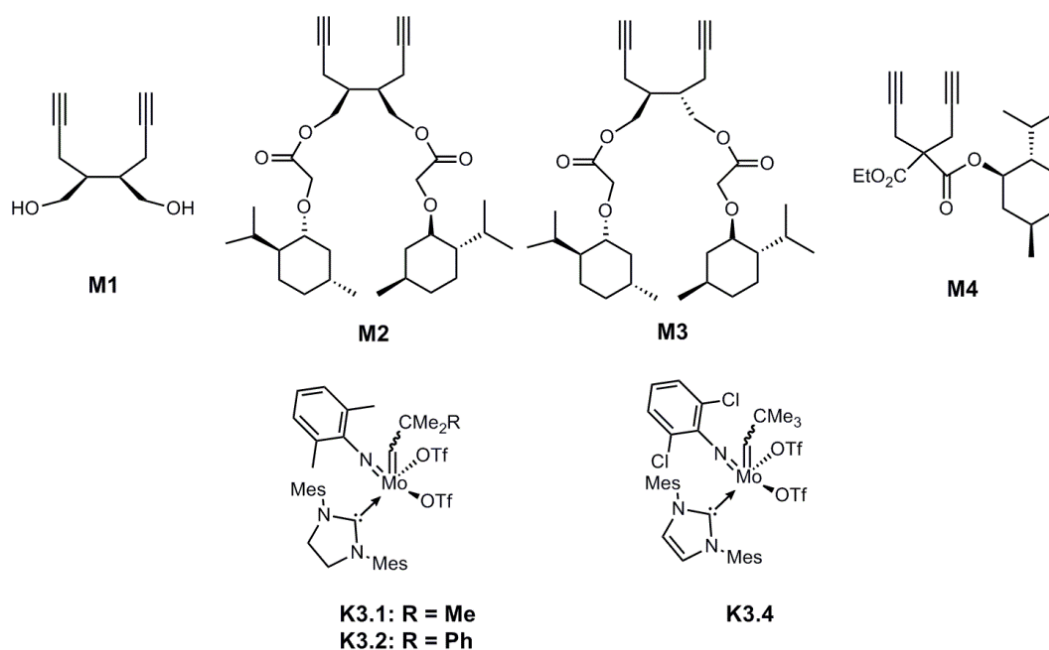
**Regio- and Stereoselective Cyclopolymerization of Diynes with Chiral Mo Imido Alkylidene *N*-Heterocyclic Carbene Complexes**

21. International Symposium on Olefin Metathesis and related Chemistry, ISOM XXI, Graz, 12.07. – 16.07.2015

## 3. Zyklopolymerisation

### 3.1 Einleitung

Die Zyklopolymerisation wird im Allgemeinen verwendet, um lösliche, konjugierte Polymere herzustellen, die ein starres Polymerrückgrat haben.<sup>[1-7]</sup> Mit Dotierung lassen sich halbleitende Materialien erzeugen, die in Solarzellen, aufgedruckten elektronischen Schaltkreisen und organischen Licht-emittierenden Dioden verwendet werden können.<sup>[8-11]</sup> Die Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadiinen stellte sich als nützliche Synthese von Poly(acetylen)-artigen Polymeren heraus.<sup>[12]</sup> Ebenso konnte die stereo- und regioselektive Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen erfolgreich erzielt werden.<sup>[13,14]</sup> Durch die thermodynamisch bevorzugte Bildung von sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten konnten über  $\alpha$ -Insertion Poly(1,7-Oktadiine) synthetisiert werden. Das Konzept der kleinen Alkoxide, wie es von *Schrock et al.*<sup>[15]</sup> entwickelt wurde, basiert auf der sterischen Wechselwirkung der Reste an der C-4-Position des 1,6-Heptadiins und der Alkoxid-Liganden. Durch die Substitution von Alkoxid-Liganden und der Tatsache, dass bei der Zugabe einer koordinierenden Base<sup>[16]</sup> der Katalysator vorwiegend als *anti*-Isomer vorliegt, können einheitliche fünfgliedrige Wiederholungseinheiten hergestellt werden.<sup>[5,17]</sup> Zuvor wurden mehrere Untersuchungen stereo- und regioselektiver Zyklopolymerisationen sowohl mit 1,6-Heptadiinen, als auch mit 1,7-Oktadiinen mit unterschiedlichen chiralen Resten durchgeführt, um Aussagen über die Regioselektivität der Katalysatoren zu treffen.<sup>[5,13,18]</sup> Außerdem wurden in meiner Masterarbeit 2014 mit dem Thema: „Zyklopolymerisation von Diinen mit chiralen Metallalkylidenen“, die Taktizität der Katalysatoren **K3.1** - **K3.2** und **K3.4** mit chiralen Monomeren **M1** - **M4** analysiert (Abbildung 58). Dabei konnte festgestellt werden, dass Poly-**M2**-(**K3.1**) aus > 96 % sechsgliedrige Wiederholungseinheiten und aus 100 % *trans*, 72 % *st*-Strukturen besteht. Poly-**M3**-(**K3.1**) besteht aus *cis*- und *trans*-Strukturen, die 66 % *it*-Strukturen und > 95 % sechsgliedrige Wiederholungseinheiten enthielten. Poly-**M4**-(**K3.2**) besteht aus 100 % *trans*, 96 % *st*-Strukturen und zu > 90 % aus fünfgliedrigen Wiederholungseinheiten. Es wurde ebenfalls ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf einer Transformation der Rotamere, sowie einer „*chain-end control*“ beruhte.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 58.** In meiner Masterarbeit verwendete Monomere **M1** - **M4** und Katalysatoren **K3.1** - **K3.2** und **K3.4**.

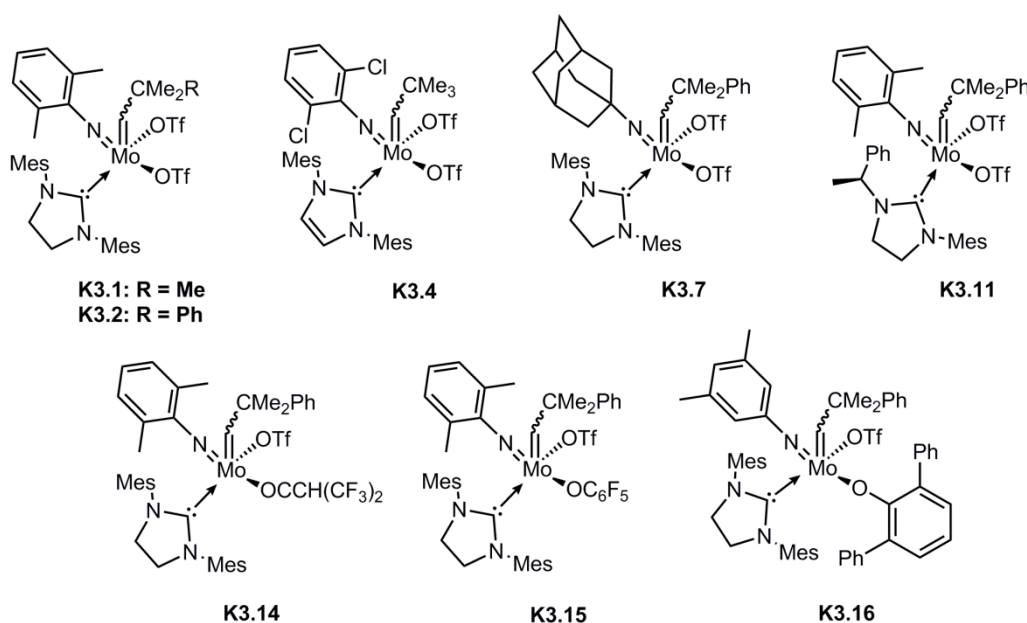
### 3.2 Untersuchung der Regio- und Stereoselektivität verschiedener Katalysatoren mit M2, M3 und M4

Die Herstellung der chiralen 1,7-Oktadiene erfolgte, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[13]</sup> Ausgehend von Diethylsuccinat wurde durch Deprotonierung mit Lithium-di(2-propyl)amid (LDA) und anschließender Alkylierung mit Propargylbromid der Ester erhalten. Durch die anschließende basische Hydrolyse entstanden Diastereomere, die durch Soxhlet-Extraktion in Chloroform voneinander getrennt werden konnten. Die Monomere *meso*-4,5-Bis- $\alpha$ -(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M2**) und (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis- $\alpha$ -(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M3**) konnten durch die Reduktion der Dicarbonsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid und darauf folgender Steglich-Veresterung<sup>[20]</sup> der erhaltenden Diole (**M1**) mit (-)-Mentholessigsäure erhalten werden.

1-Ethyl-3-((1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-2,2-di(prop-2-yn-1-yl)malonat (**M4**) wurde ebenfalls wie in der Literatur<sup>[18]</sup> beschrieben durch eine Veresterung von Ethylmalonylchlorid mit (-)-Menthol und Umsetzung des Zwischenproduktes mit Propargylbromid und Natriumhydrid synthetisiert.

Mithilfe dieser chiralen Monomere ist es grundsätzlich möglich anhand von IR-Daten und korrelierter  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zwischen *cis-/trans-st/it*-Strukturen zu unterscheiden.<sup>[3,4,6,7,13,16,18,21,22]</sup>

Zur Untersuchung der Regio- und Stereoselektivität verschiedener Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe in der Zyklopolymerisation mit 1,6-Heptadienen und 1,7-Oktadienen wurden zunächst gezielt Katalysatoren ausgewählt, die sich jeweils im Imido-Liganden, dem Alkoxid-Liganden und dem NHC-Liganden unterscheiden (Abbildung 59).



**Abbildung 59.** Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexe **K3.1**, **K3.2**, **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14** - **K3.16** für die Bestimmung der Regioselektivität mit **M2** - **M4**.

$\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2$  (**K3.1**)<sup>[23]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$  (**K3.2**)<sup>[24]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2$  (**K3.4**)<sup>[24]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-Adamantyl})(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$  (**K3.7**)<sup>[25]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(1\text{-}R\text{-phenylethyl})\text{-}3\text{-mesitylimidazolidin-}2\text{-yliden})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$  (**K3.11**)<sup>[25]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)$  (**K3.14**)<sup>[24]</sup>,  $\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(\text{OC}_6\text{F}_5)$  (**K3.15**)<sup>[25]</sup> und  $\text{Mo}(N\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(2,6\text{-Ph}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$  (**K3.16**)<sup>[25]</sup> wurden, wie in der Literatur angegeben, hergestellt. Die Zyklopolymerisationen von **M2** - **M4** wurden mit den Katalysatoren **K3.1**, **K3.2**, **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14** - **K3.16** durchgeführt. Generell können Polymere in der Zyklopolymerisation in *trans*- oder *cis*-Form

vorliegen und dabei entweder *syndiotaktisch* (*st*), *isotaktisch* (*it*) oder *ataktisch* (*at*) sein. Durch eine definierte und kontrollierte Initiierung und Insertion sollten Polymere mit einer *trans*- oder *cis-st*- oder *it*-Struktur entstehen. Ob die Konfiguration der Polymerkette *cis* oder *trans* orientiert ist, kann durch die IR-Spektroskopie bestimmt werden. Die Taktizität kann nur dann bestimmt werden, wenn das Monomer mindestens ein chirales Zentrum besitzt.<sup>[3,4,6,7,13,16,18,22,26,27]</sup>

Weitere Zyklopolymerisationen wurden mit (*R,S*)-4,5-Bis((1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxymethylcarboxymethyl)-1,7-oktadiin (**M2**) und den Katalysatoren **K3.2**, **K3.7** und **K3.15** durchgeführt. Die Polymerisation von **M2** mit **K3.15** führte zu Poly-**M2**-(**K3.15**). In Abbildung 60 ist das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Poly-**M2**-(**K3.15**) dargestellt, wobei die Signale bei  $\delta = 132.0$  (CH=), 125.2 (C=C) und 28.5 (CH<sub>2</sub>) ppm auf eine sechsgliedrige Wiederholungseinheit, die durch  $\alpha$ -Addition erhalten wurde, hindeuten.<sup>[13]</sup>

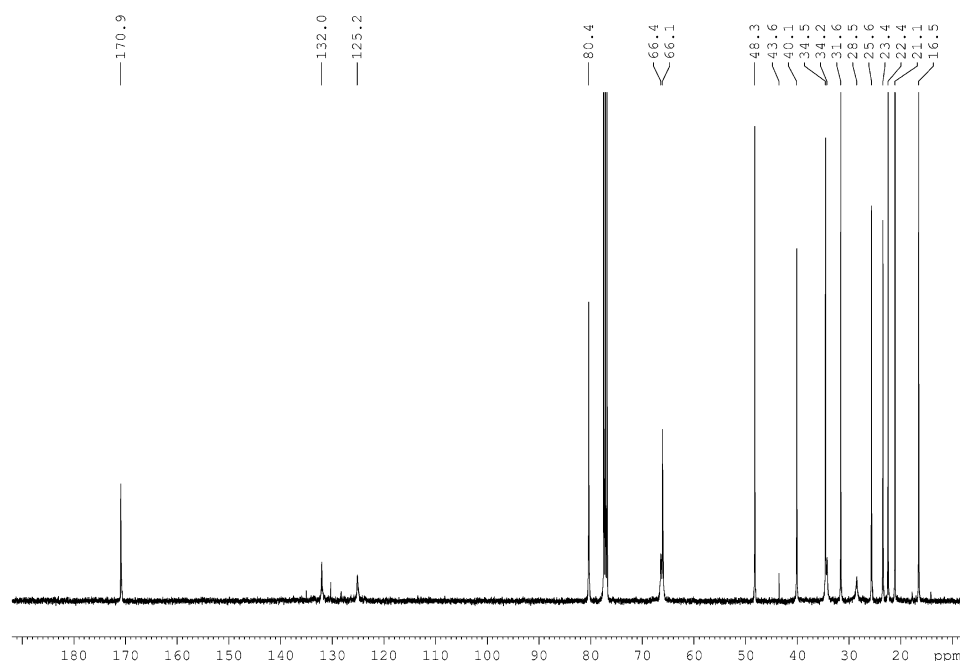
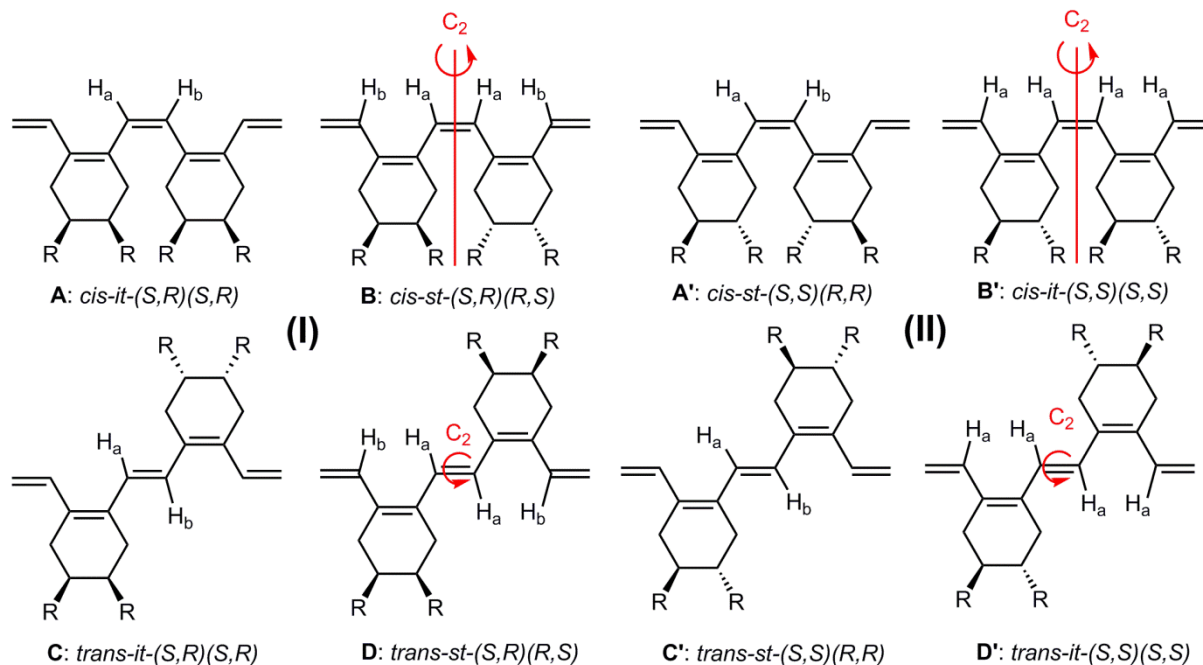


Abbildung 60. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Poly-**M2**-(**K3.15**) in CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz.



Die Anzahl der Signale deutet daraufhin, dass die Bildung von Poly-**M2**-(**K3.15**) durch  $\alpha$ -Insertion erfolgte und diese > 99 % selektiv erfolgt. Das IR-Spektrum von Poly-**M2**-(**K3.15**) zeigt *trans*-konfigurierte Doppelbindungen (Abbildung 281,  $\nu_{C=C} = 951 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 61.** Mögliche Diaden der durch Zyklopolymerisation erhaltenen chiralen Poly(1,7-Oktadiin)e. R = chirale Gruppe; (I) Poly-**M2**; (II) Poly-**M3**.

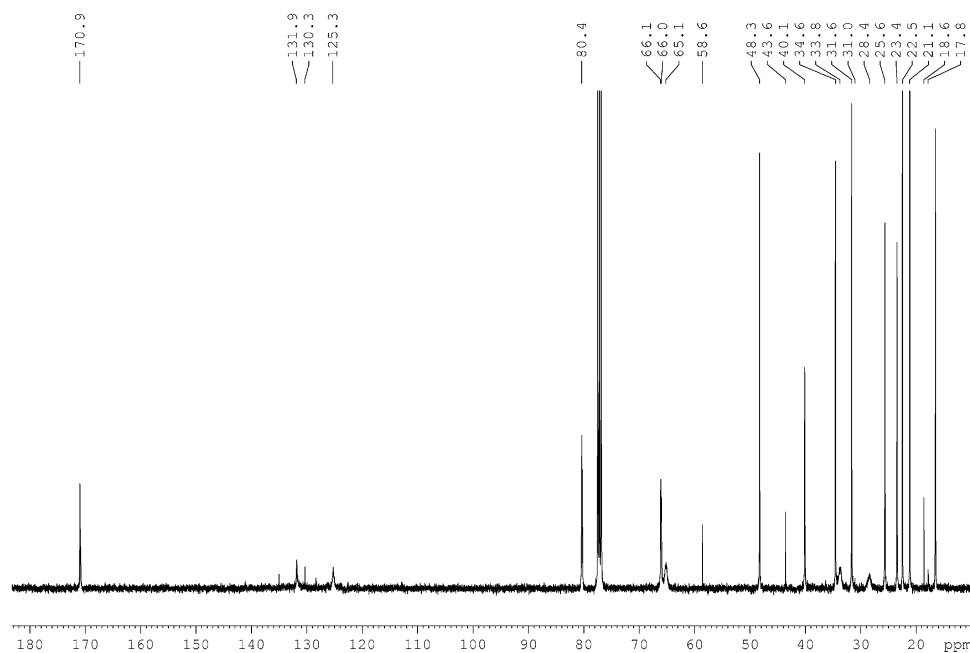
*Trans-it*-Strukturen sollten im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zwei gekoppelte olefinischen Protonen zeigen (Abbildung 61, (II)). *Trans-st*-Strukturen sollten dagegen keine Kopplung aufweisen. Im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-**M2**-(**K3.15**) ist ein breites olefinisches Signal bei  $\delta = 6.96 \text{ ppm}$  ohne koppelnde Signale zu erkennen. Der Bereich von  $\delta = 5.7 - 6.7 \text{ ppm}$  wird den Endgruppen zugeordnet (Abbildung 280). Somit besteht Poly-**M2**-(**K3.15**) aus > 99 % *trans*-ständigen und > 71 % *st*-Wiederholungseinheiten, auch wenn die Endgruppen berücksichtigt werden. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Polymerisation von **M2** mit **K3.2**, **K3.7** und **K3.15** zusammengefasst.

Tabelle 12. Zyklopolymerisation von **M2** mit **K3.2**<sup>[19]</sup>, **K3.7** und **K3.15**.

Kat.	Bedingungen	$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]	PDI	$\lambda_{max}$ [nm]	Selektivität
<b>K3.2</b> <sup>[a]</sup>	2 h, -30 °C bis RT	25 300	47	1.3	469	<i>trans</i> , > 99 % $\alpha$ , > 72 % <i>st</i>
<b>K3.7</b> <sup>[a]</sup>	2.5 h, -30 °C bis RT	7 900	33	1.2	475	<i>trans</i> , > 98 % $\alpha$ , > 90 % <i>st</i>
<b>K3.15</b> <sup>[b]</sup>	14 h, -30 bis 80°C	29 700	78	1.4	475	<i>trans</i> , > 97 % $\alpha$ , > 73 % <i>st</i> <i>trans</i>

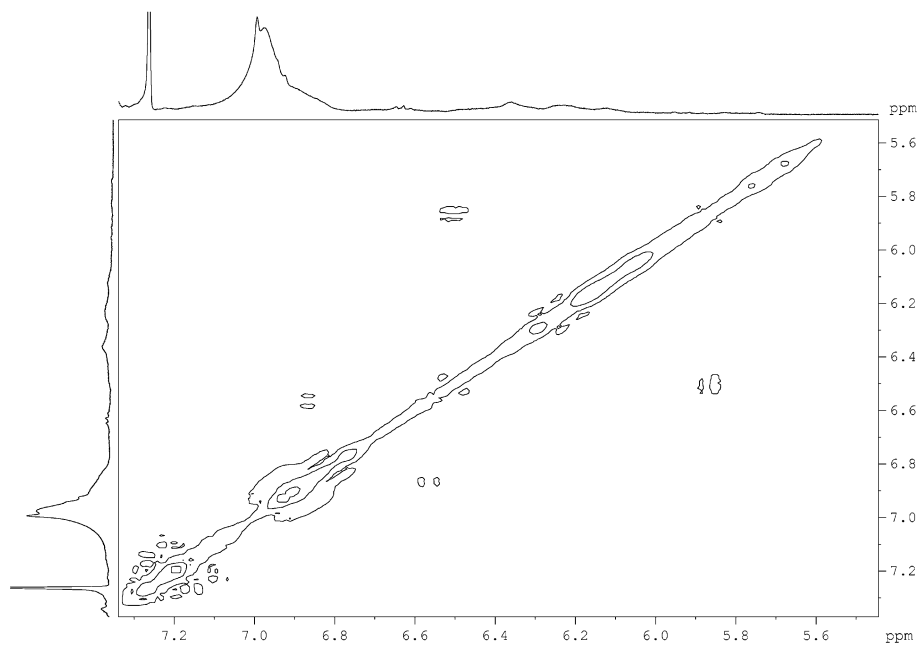
$M_{n,theo} = 27\,900\text{ g mol}^{-1}$ , GPC in  $\text{CHCl}_3$ , Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards, isolierte gravimetrische Ausbeuten, <sup>[a]</sup> in Dichlormethan, <sup>[b]</sup> in 1,2-Dichlorethan.

Die Polymerisation des racemischen Monomers (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis- $\alpha$ -(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M3**) mit den Katalysatoren **K3.2**, **K3.7** und **K3.15** lieferte ebenfalls Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, die auf sechsgliedrige Wiederholungseinheiten hindeuten.<sup>[13]</sup> Mit  $\delta = 170.9$  (C=O), 131.9 (CH=), 125.3 (C=C) und 28.4 (CH<sub>2</sub>) ppm sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Poly-**M3**-(**K3.15**) nur Signale einer  $\alpha$ -Insertion zu beobachten (Abbildung 62). Im IR-Spektrum sind sowohl *cis*- als auch *trans*-ständige Doppelbindungen zu erkennen (Abbildung 293,  $\nu = 950\text{ cm}^{-1}$  und  $702\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 62.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

Im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) ist ein ungekoppeltes Signal bei  $\delta = 6.97$  ppm zu erkennen und die Signale bei  $5.8 < \delta < 6.8$  ppm sind wieder den Endgruppen zuzuordnen (Abbildung 61, (II)).



**Abbildung 63.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

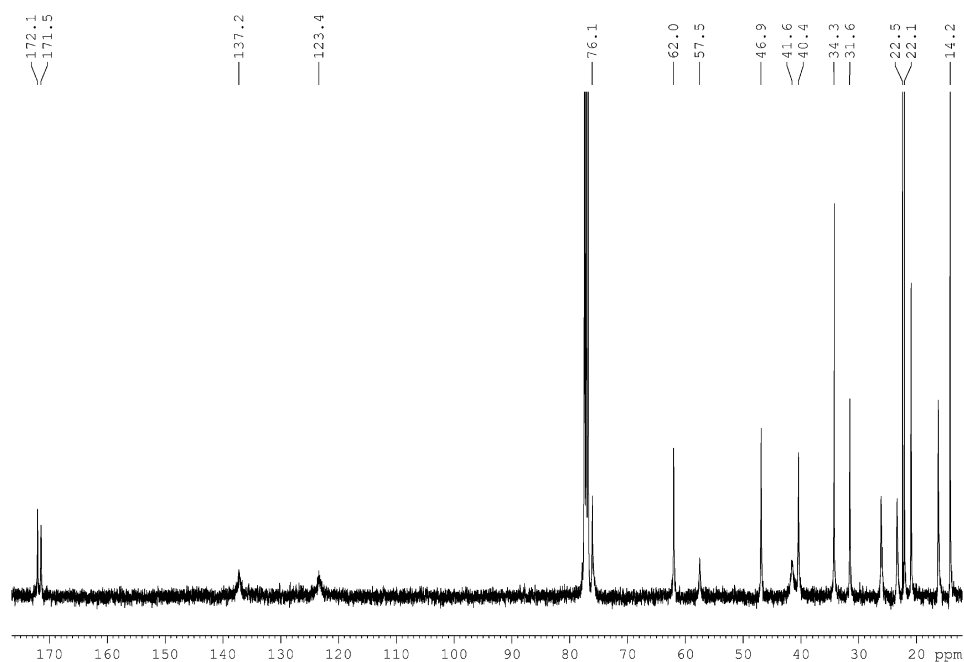
Für die Polymere in Abbildung 61, hergestellt mit **M3** und **K3.2**, **K3.7** und **K3.15**, werden entweder *cis-it*- oder *trans-it*-Strukturen erwartet. Somit besteht Poly-**M3**- (**K3.15**) aus sechsgliedrigen *cis/trans-it*-Wiederholungseinheiten (< 30 % *it*). In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Polymerisation von **M3** mit **K3.2**, **K3.7** und **K3.15** zusammengefasst.

Tabelle 13. Zyklopolymerisation von **M3** mit **K3.2**<sup>[19]</sup>, **K3.7** und **K3.15**.

Kat.	Bedingungen	$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]	PDI	$\lambda_{\max}$ [nm]	Selektivität
<b>K3.2</b> <sup>[a]</sup>	2 h, -30 °C bis RT	24 200	24	1.5	463	<i>cis/trans</i> , > 99 % $\alpha$ , 33 % <i>st</i> , 66 % <i>it</i>
<b>K3.7</b> <sup>[a]</sup>	2.5 h, -30 °C bis RT	15 100	33	1.3	475	<i>cis/trans</i> , > 92 % $\alpha$ , 91 % <i>st</i> , 9 % <i>it</i>
<b>K3.15</b> <sup>[b]</sup>	14 h, -30 bis 80°C	27 000	78	1.8	475	<i>cis/trans</i> , > 93 % $\alpha$ , 70 % <i>st</i> , 30 % <i>it</i>

$M_{n,theo} = 27\,900\text{ g mol}^{-1}$ , GPC in CHCl<sub>3</sub>, Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards, isolierte, gravimetrische Ausbeuten, <sup>[a]</sup> in Dichlormethan, <sup>[b]</sup> in 1,2-Dichlorethan.

Bei der Zyklopolymerisation von **M4** mit den Katalysatoren **K3.1** und **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14 - K3.16** wurden fünfgliedrige Wiederholungseinheiten mit vorwiegenden *trans-st*-Strukturen analysiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Zyklopolymerisation von **M4** mit Katalysator **K3.11** führte zum Polymer Poly-**M4**- (**K3.11**). Abbildung 64 zeigt ein typisches <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für die Polymere die mit **M4** und **K3.1** bzw. **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14 - K3.16** hergestellt wurden.



**Abbildung 64.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

Die Signale der zwei Carbonyl-Kohlenstoffe sind bei  $\delta = 172.1$  und  $171.5$  ppm deutlich zu erkennen. Der *ipso*-Kohlenstoff bei  $\delta = 57.5$  ppm ist charakteristisch für Polymere welche durch  $\alpha$ -Addition erhalten wurden. Die Verschiebungen stimmen ebenso mit den Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Modellverbindung **A** ( $\delta = 172.4$ ,  $171.8$  und  $59.1$  ppm) überein (Abbildung 65).

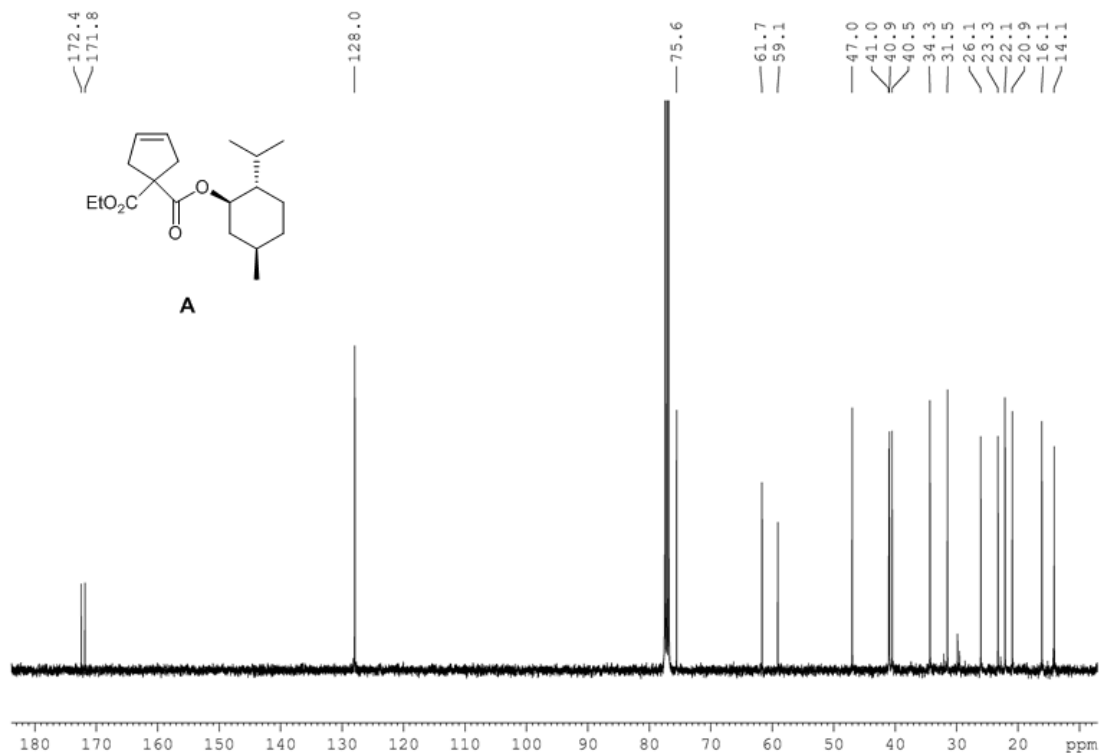


Abbildung 65. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Modellverbindung **A** in CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz.

Es sind keine durch  $\beta$ -Addition erhaltene Strukturen zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt ausschließlich *trans*-ständige Doppelbindungen bei  $\nu = 947 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 66).

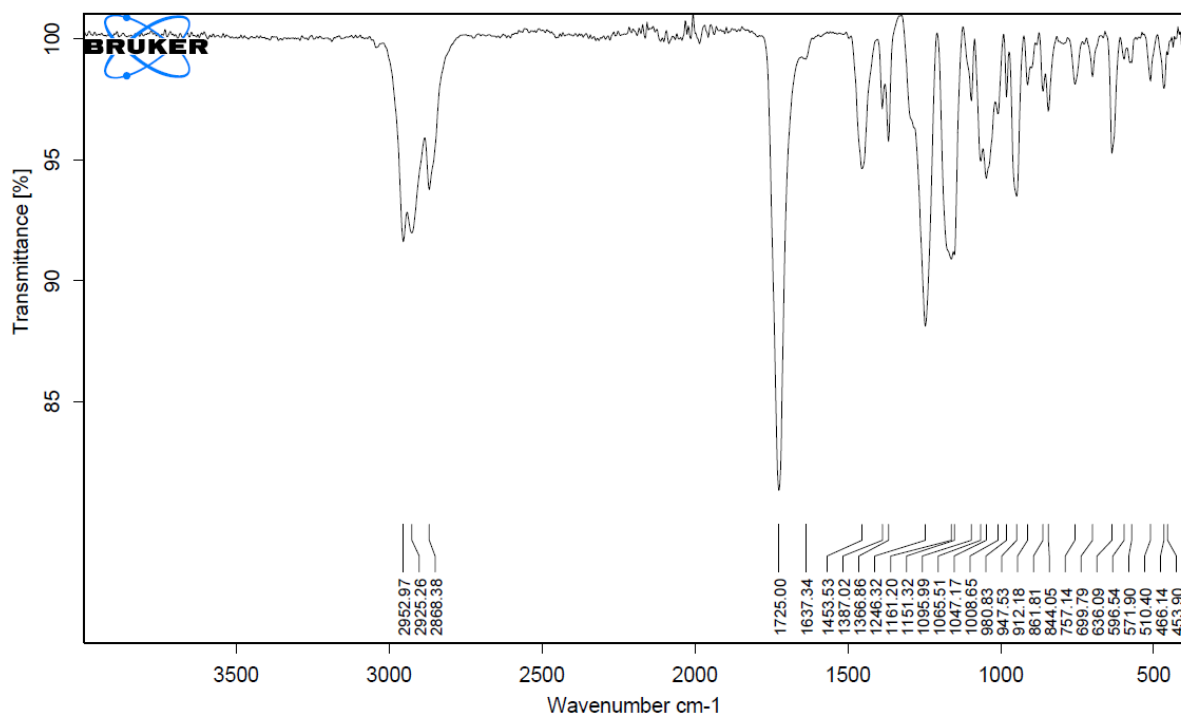
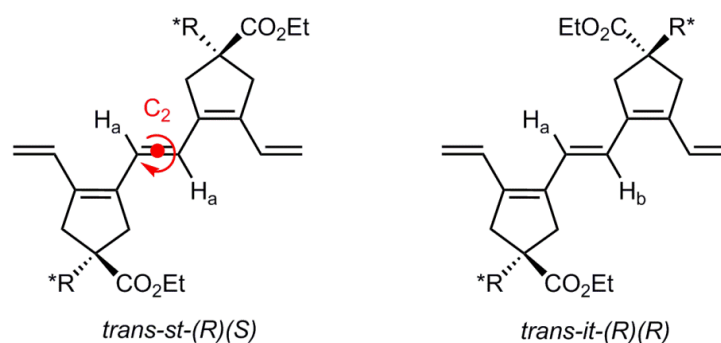


Abbildung 66. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11).

Somit sind *trans-it*- oder *trans-st*-Strukturen möglich. In Abbildung 67 sind *trans-st*-Diaden gezeigt, die keine Kopplung der olefinischen Protonen im

$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zeigen würden, während *trans-it*-Diaden gekoppelte Protonen aufweisen. Da im  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von Poly-**M4**-(**K3.11**) keine Kopplungen der olefinischen Signale zu erkennen sind besteht das Polymer aus 100 % *trans*, 99 % *st*-Strukturen und zu > 92 % aus fünfgliedrigen Wiederholungseinheiten.



**Abbildung 67.** Strukturen der *trans-it*- und *trans-st*-Diaden von Poly-**M4**-(**K3.11**).

Durch das starre Rückgrat des Polymers zeigen die NMR-Spektren eine schlechtere Auflösung, als Polymer-Spektren von taktischen Polymeren, wie Poly(Norbornen)en, Poly(Norbornadien)en oder Poly(Zyklopropen)en.<sup>[28-31]</sup>

Die eindeutigen Ergebnisse, die bei der Reaktion mit den Katalysatoren **K3.1** und **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14** - **K3.16** mit **M4** erhalten wurden (Tabelle 14), deuten darauf hin, dass weder die Größe des Imido-Liganden, noch der Alkoxid-Ligand die Selektivität beeinflussen. Die Reaktivität ist unterschiedlich, was in den Ausbeuten der einzelnen Polymere zu erkennen ist und das Zahlenmittel  $M_n$  ist immer höher, als das theoretisch berechnete Zahlenmittel  $M_{n,theo}$ . Dies liegt daran, dass die Polymere jeweils einen bimodalen Kurvenverlauf aufweisen. Da ebenso bei der Zyklopolymerisation mit DEDPM bimodale Kurven aufgetreten sind, kann hier keine Korrelation zu einer Enantioselektivität und den chiralen Gruppen am Monomer gemacht werden. Ebenso zeigt sich kein Zusammenhang mit der Koaleszenztemperatur einzelner Katalysatoren, da bimodale Kurven mit jedem Katalysator aufgetreten sind. Würden Verunreinigungen in den Monomeren vorliegen bzw. würde es zu einer Katalysatorzersetzung während der Reaktion kommen, wären die Ausbeuten nicht so gut, wie sie sind. Da die Katalysatoren jeweils als Diastereomergemisch vorliegen, könnte die Bimodularität durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen dem einem diastereomeren Reaktionsweg und dem anderen erklärt werden. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse

der Polymerisation von **M4** mit **K3.1** und **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14 - K3.16** zusammengefasst.

**Tabelle 14.** Zyklopolymerisation von **M4** mit **K3.1**<sup>[19]</sup> und **K3.4**<sup>[19]</sup>, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14 - K3.16**.

Kat.	Bedingungen	$M_n$ [g mol <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]	PDI	$\lambda_{max}$ [nm]	Selektivität
<b>K3.1</b> <sup>[a][19]</sup>	1 h, -30 °C bis RT	32 300	83	2.1	550, 591	<i>trans</i> , > 90 % <i>a</i> , > 96 % <i>st</i>
<b>K3.4</b> <sup>[a][19]</sup>	1h, -30 °C bis RT	27 500	60	4.0	547, 585	<i>trans</i> , > 71 % <i>a</i> , > 74 % <i>st</i>
<b>K3.7</b> <sup>[a]</sup>	1.5 h, -30 °C bis RT	91 200	99	5.2	590, 549.5	<i>trans</i> , > 74 % <i>a</i> , > 94 % <i>st</i>
<b>K3.11</b> <sup>[b]</sup>	3 h, 70°C	35 300	99	69.8	586.5, 549	<i>trans</i> , > 92 % <i>a</i> , > 99 % <i>st</i>
<b>K3.14</b>	3 h, RT	74 000	60	4.0	588.5, 552	<i>trans</i> , > 93 % <i>a</i> , > 91 % <i>st</i>
<b>K3.15</b> <sup>[a]</sup>	3 h -30 °C bis RT	31 800	99	1.1	551.5, 591	<i>trans</i> , > 94 % <i>a</i> , > 89 % <i>st</i>
<b>K3.16</b> <sup>[c]</sup>	2.5 h, RT	33 200	43	10.3	546, 586	<i>trans</i> , > 88 % <i>a</i> , > 98 % <i>st</i>

$M_{n,theo} = 17\,300\text{ g mol}^{-1}$ , GPC in CHCl<sub>3</sub>, Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards, isolierte, gravimetrische Ausbeuten, <sup>[a]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>[b]</sup> in Chloroform, <sup>[c]</sup> in 1,2-Dichlorethan.

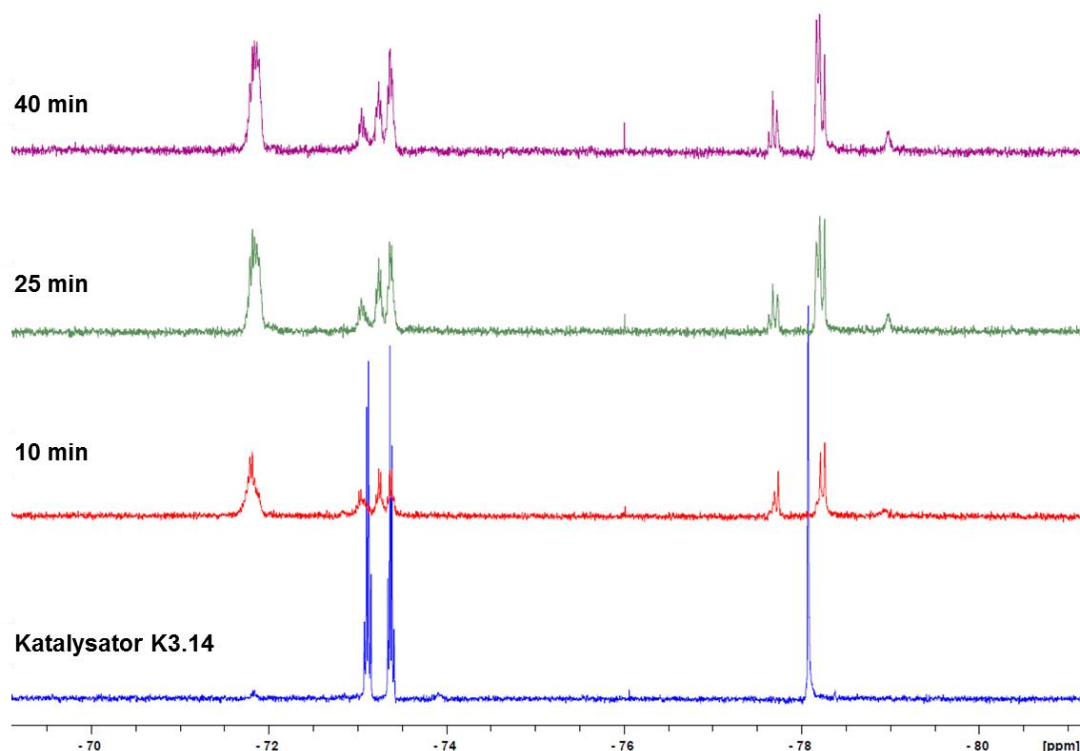
### 3.3 Mechanismus der Zyklopolymerisation<sup>[19,27]</sup>

Die Polymerisation des Monomers **M2** mit den Katalysatoren **K3.2**, **K3.7** und **K3.15** und die Polymerisation von **M4** mit **K3.1** und **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14 - K3.16** ergab hauptsächlich *trans-st*-Wiederholungseinheiten. Anhand von Berechnungen<sup>[32,33]</sup> zu einigen Gruppe 6 und 7 Metathesekatalysatoren und Ergebnissen von *Schrock et al.* mit 2,5-Dimethylpyrrolid-Komplexen<sup>[34]</sup>, welche die Koordination des Monomers *trans* zum stärksten  $\sigma$ -Donor beschreiben, kann angenommen werden, dass auch hier das Monomer zuerst *trans* zum NHC koordiniert.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Katalysators **K3.14**<sup>[24]</sup> ist ein Triflat zu beobachten welches sehr schwach an das Molybdän-Zentrum gebunden ( $\delta = -78.07\text{ ppm}$ ) ist und



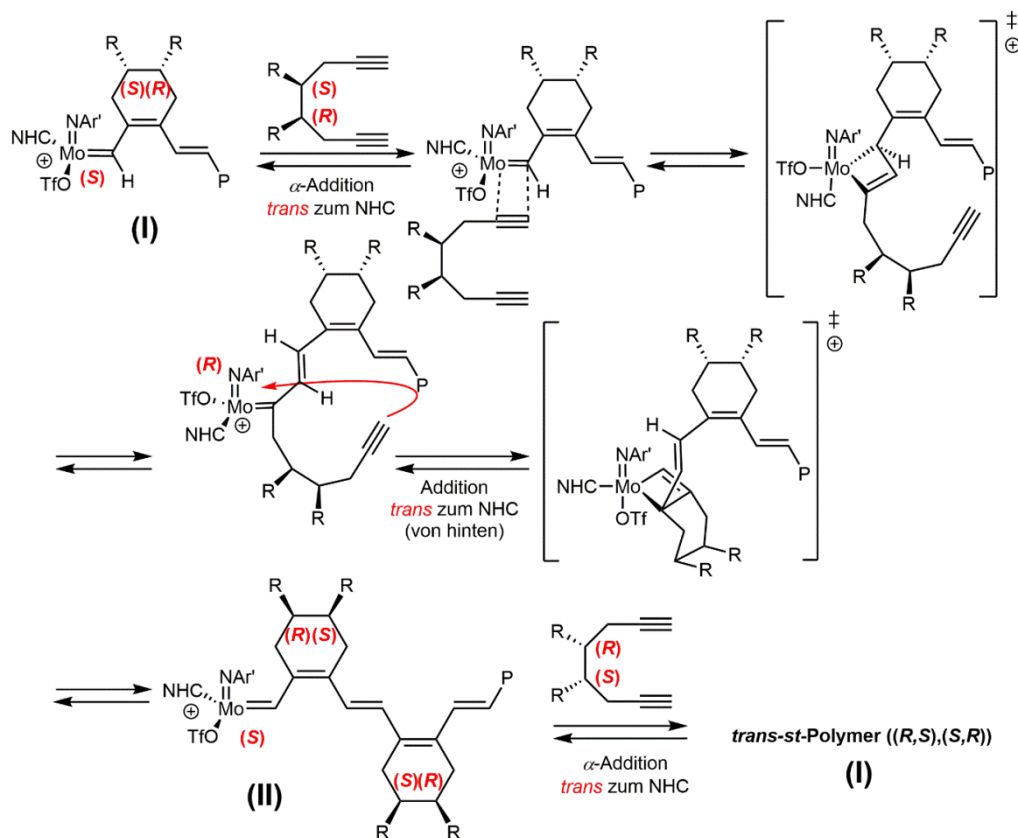
ein (schwaches) Kontaktionenpaar formt. Durch die Koordination des Monomers kann das schwach gebundene Triflat bei einer Verschiebung von  $\delta \approx -79.0$  ppm gefunden werden (Abbildung 68).<sup>[27]</sup> Somit liegen der Initiator und die propagierende Spezies wahrscheinlich in der kationischen Form vor.



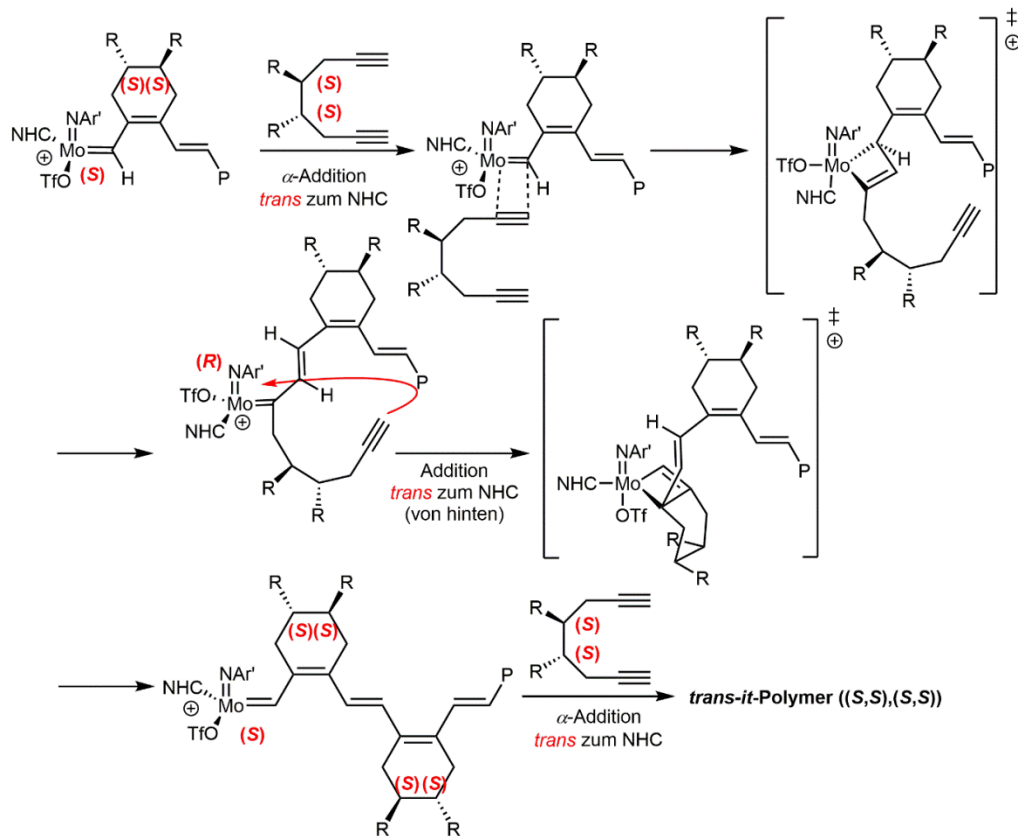
**Abbildung 68.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **K3.14** (unten) und während der Zyklopolymerisation mit **M4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Katalysatoren **K3.1**, **K3.2**, **K3.4**, **K3.7** und **K3.14 - K3.16** existieren in der racemischen Form, auch wenn diese durch die Abspaltung des Triflats kationisch werden. Katalysator **K3.11** induziert dagegen durch das chirale NHC eine Chiralität am Molybdän. Durch die chirale Raumgruppe  $P2_1$  zeigt **K3.11** nur eine Konfiguration am Molybdänzentrum. *Suman Sen* zeigte dies anhand einer Kristallstruktur und NMR-spektroskopischen Daten<sup>[25]</sup>. Ausgehend vom kationischen *syn*-Isomer koordiniert **M2** *trans* zum NHC über die  $\alpha$ -Addition (Schema 24). Dabei zeigen die zwei chiralen Substituenten (R) in die entgegengesetzte Richtung zu den R-Gruppen der wachsenden Kette („chain end control“). Es bildet sich ein Übergangszustand aus mit einem zweifach substituierten Alkylden. Die Ausbildung der *trans*-ständigen Doppelbindung wird durch die großen Substituenten am Metallazyklobuten verursacht. Nach der Zykloreversion verändert sich die Konfiguration am Molybdänzentrum von *S* nach *R* oder vice versa. Die zweite Alkin-Gruppe am

Monomer koordiniert intramolekular *trans*-ständig zum NHC, die Ausbildung des Metallazyklobutens, sowie die Zykloreversion erfolgt über die  $\alpha$ -Addition und das resultierende Polymer besitzt somit *trans-st*-Wiederholungseinheiten. Dadurch, dass die sterisch anspruchsvollen Menthyl-Gruppen im Monomer immer in die entgegengesetzte Richtung der Methyl-Gruppen der wachsenden Polymerkette zeigen, führen die fortlaufenden Insertionen weiterer Monomere zur propagierenden Spezies **(I)**. Dieselbe Route gilt ebenso für **M4**, welches ebenso 100 % *trans*-ständige, > 99 % *st*-Wiederholungseinheiten durch  $\alpha$ -Addition generiert. Die Zyklopolymerisation von **M3** verläuft folgendermaßen: Durch die *trans*-Stellung der großen Menthyl-Gruppen können sterische Wechselwirkungen mit der wachsenden Polymerkette und dem Monomer entstehen. In Schema 25 ist zu erkennen, dass die Reaktion entsprechend der Reaktion von **M2** abläuft und durch die  $\alpha$ -Addition zu einem *it*-Polymer führt.



**Schema 24.** Bildung des *trans-st*-Poly-**M2** durch  $\alpha$ -Addition, (R = (-)-Menthyl-O-CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>2</sub>).<sup>[27]</sup>



**Schema 25.** Bildung des *trans-it*-Poly-**M3** durch  $\alpha$ -Addition, (R = (-)-Menthyl-O-CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>2</sub>-).<sup>[27]</sup>

Das Beispiel, dass ein *S*-konfiguriertes Isomer des Katalysators mit dem *S,S*-Enantiomer reagiert, wurde frei gewählt. Somit können mit den Monomeren **M2** und **M4** enantiomere Polymerketten gebildet werden, egal welche Konfiguration am Molybdänzentrum vorliegt. Mit Hilfe des racemischen Monomers **M3** können zwei enantiomere Polymerketten gebildet werden, wenn das *S*-Enantiomer des Katalysators mit dem *S,S*-Enantiomer von **M3** reagiert und das *R*-Enantiomer des Katalysators mit dem *R,R*-Enantiomer von **M3**. Die aufeinanderfolgende Insertion zweier enantiomerer Monomere, also *S,S* gefolgt von *R,R*, findet offensichtlich nicht statt. Dies deutet darauf hin, dass bedeutende Unterschiede im diastereotopen Übergangszustand ( $\Delta\Delta G^\ddagger < 2$  kcal) existieren.<sup>[27]</sup>

### 3.4 Polymeranaloge Umsetzung von Poly-M1

Einige Molybdän-NHC-Komplexe zeigen eine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie sekundären Aminen, Carbonsäuren und sogar Alkoholaten. Mit diesen sollte nun im Folgenden die Taktizität des Monomers **M1** mit kleineren Resten, wie den protischen Hydroxy-Gruppen durch polymeranaloge Umsetzung untersucht werden.

In der Polymerisation von **M1** mit **K3.2** konnte in Chloroform bei 70 °C mit einer Ausbeute von 37 % Poly-**M1**-(**K3.2**) mit sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten erzielt werden. Das Polymer wurde ohne Terminierung (Katalysatorsignale sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen) in Diethylether gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und im Vakuum getrocknet. In Abbildung 69 konnten die jeweiligen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Wegen der schlechten Löslichkeit in  $\text{DMSO-d}_6$  konnte nicht genau ermittelt werden wie hoch der Anteil an sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten ist. Die scharfen Signale sind dem verwendeten Katalysator zuzuordnen, welcher nicht abgetrennt wurde.

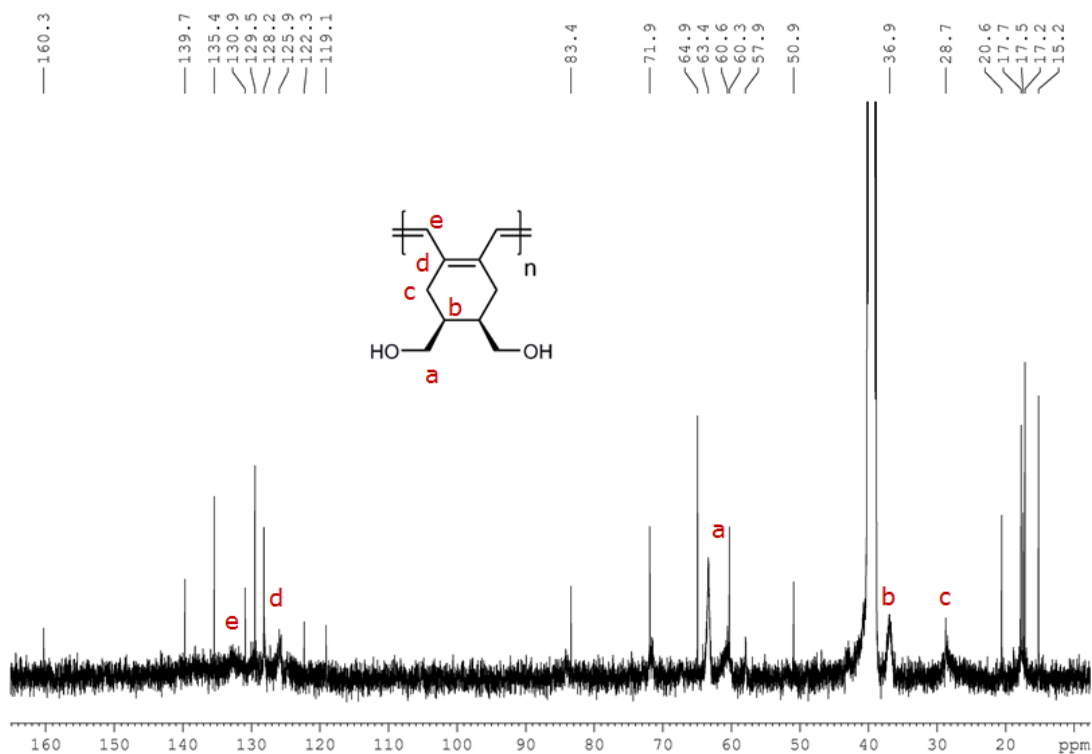
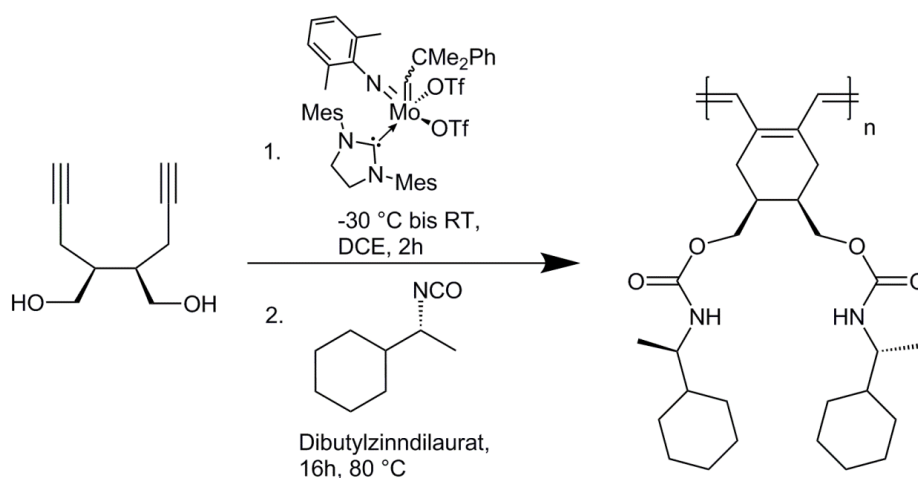


Abbildung 69.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-**M1**-(**K3.2**) in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Es wurden mehrere Versuche unternommen eine polymeranaloge Umsetzung mit einem chiralen Substrat zu erzielen. Dabei wurde zum Beispiel (-)-Menthylessigsäurechlorid zu einer Lösung aus Poly-**M1**-(**K3.2**) in DMSO/CHCl<sub>3</sub> getropft und die Reaktionsmischung vier Tage bei 80 °C gerührt und die Mischung anschließend in Methanol gefällt. Im IR-Spektrum waren keine OH-Banden mehr zu erkennen, jedoch stimmten die restlichen Signale nicht mit den Signalen aus Poly-**M2** überein. Weitere Versuche, wie der Zugabe des Säurechlorids direkt nach der Polymerisation von **M1**, sowie das Abfangen des entstehenden HCl mit Triethylamin oder Pyridin führten zu keiner vollständigen polymeranalogen Umsetzung, bzw. führten zur Zerstörung des Polymers. Die Umsetzung mit (S)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat bei 80 °C und 16 Stunden Reaktionszeit zeigte die Zersetzung des Polymers. Weitere Versuche, in denen nach der Polymerisation von **M1** mit **K3.2** in 1,2-Dichlorethan direkt (*R*)-(-)-1-Cyclohexylethylisocyanat zugetropft wurde (Schema 26), die Reaktionsmischung mit Dibutylzinndilaurat versetzt wurde und die Mischung bei 80 °C 16 Stunden gerührt wurde, führten zu keiner vollständig substituierten Polymerkette.



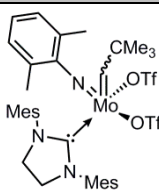
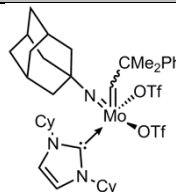
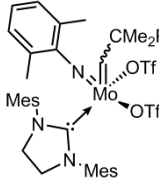
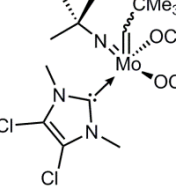
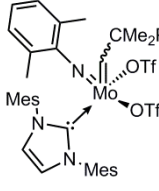
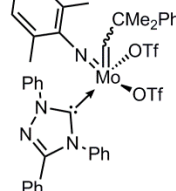
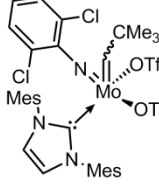
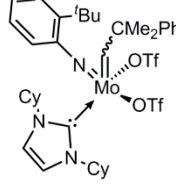
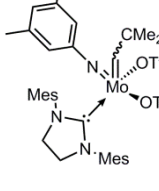
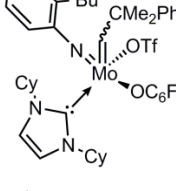
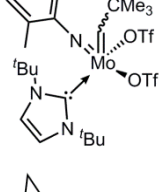
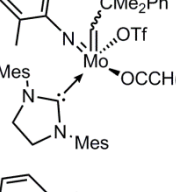
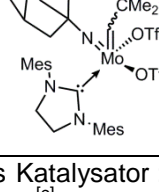
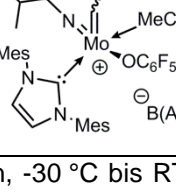
**Schema 26.** Polymeranaloge Umsetzung von Poly-**M1**-(**K3.2**) mit (*R*)-(-)-1-Cyclohexylethylisocyanat.

### 3.5 Kinetik und Selektivität der Katalysatoren in der Zyklopolymerisation von DEDPM

Durchgeführte kinetische Messungen und Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Zyklopolymerisation der Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren mit **DEDPM** (Diethyldipropargylmalonat) zeigten keinerlei Tendenzen zur zielgerichteten Synthese regio- und stereoselektiver Katalysatoren.

Für die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Liganden in Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Komplexen auf die Zyklopolymerisation von DEDPM wurde die Selektivität der Insertion im resultierenden Zyklopolymer analysiert. Diese Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 15 aufgelistet. Durch die Variation des Imido-Liganden von *N*-2,6-Dimethylphenyl (**K3.2**, **K3.3**, **K3.6**) und *N*-2,6-Dichlorphenyl (**K3.4**) zu *N*-3,5-Dimethylphenyl (**K3.5**), *N*-Adamantyl (**K3.7**, **K3.8**), *N*-*tert*-Butyl (**K3.9**) und *N*-2-*tert*-Butylphenyl (**K3.12**, **K3.13**) zeigte sich im Polymer eine  $\beta$ -Addition von ca. 20 %. Katalysator **K3.12** zeigte bei der Zyklopolymerisation von DEDPM bislang den größten Anteil an sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten ( $\beta$ -Addition) im Polymer von 57 %. Durch die Größe der Imido-Liganden bzw. deren „buried volume“  $\% V_{\text{bur}}$  ließ sich kein klarer Trend erkennen, wann die  $\beta$ -Addition in welchem Ausmaß stattfindet. Bei der Betrachtung der Tolman-Parameter, sowie der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte (Tabelle 16) der einzelnen NHCs konnte ebenfalls kein Muster erkannt werden. Bei der Analyse der Kristallstruktur von **K3.12** konnte festgestellt werden, dass die Bindungslänge der Mo-C1-Bindung bzw. der Bindung von Molybdän zum ICy-NHC-Liganden den kleinsten Abstand von 217.75 pm zeigte. Die Mo-NHC-Abstände sind in Tabelle 16 gezeigt.

**Tabelle 15.** Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten unterschiedlicher Katalysatoren mit DEDPM.

Nr.	Kat.	Selektivität	Nr.	Kat.	Selektivität
K3.1 <sup>[a]</sup>		81 % $\alpha$ <sup>[35]</sup>	K3.8 <sup>[c]</sup>		71 % $\alpha$ <sup>[36]</sup>
K3.2 <sup>[a]</sup>		> 95 % $\alpha$ <sup>[24,35]</sup>	K3.9 <sup>[b]</sup>		85% $\alpha$
K3.3 <sup>[a]</sup>		> 99 % $\alpha$ <sup>[24,35]</sup>	K3.10 <sup>[c]</sup>		69 % $\alpha$
K3.4 <sup>[c]</sup>		> 93 % $\alpha$	K3.12 <sup>[b]</sup>		43 % $\alpha$ <sup>[36]</sup>
K3.5 <sup>[e]</sup>		81 % $\alpha$ , <sup>[37]</sup>	K3.13 <sup>[c]</sup>		68 % $\alpha$ <sup>[36]</sup>
K3.6 <sup>[c]</sup>		> 80 % $\alpha$ <sup>[35]</sup>	K3.14 <sup>[a]</sup>		> 96 % $\alpha$ <sup>[24,35]</sup>
K3.7 <sup>[d]</sup>		68 % $\alpha$	K3.17 <sup>[a]</sup>		93 % $\alpha$

Verhältnis Katalysator : Monomer = 1:50, <sup>[a]</sup> 1,2-Dichlorethan, -30 °C bis RT, 1 h, <sup>[b]</sup> 1,2-Dichlorethan, 80 °C, 20 h, <sup>[c]</sup> Dichlormethan, -30 °C bis RT, 24 h, <sup>[d]</sup> Dichlormethan, -30 °C bis RT, 2 h, <sup>[e]</sup> Chloroform, 70 °C, 1 h.

**Tabelle 16.** Mo-NHC-Bindungslängen und pK<sub>a</sub>-Werte im Vergleich zur β-Selektivität.

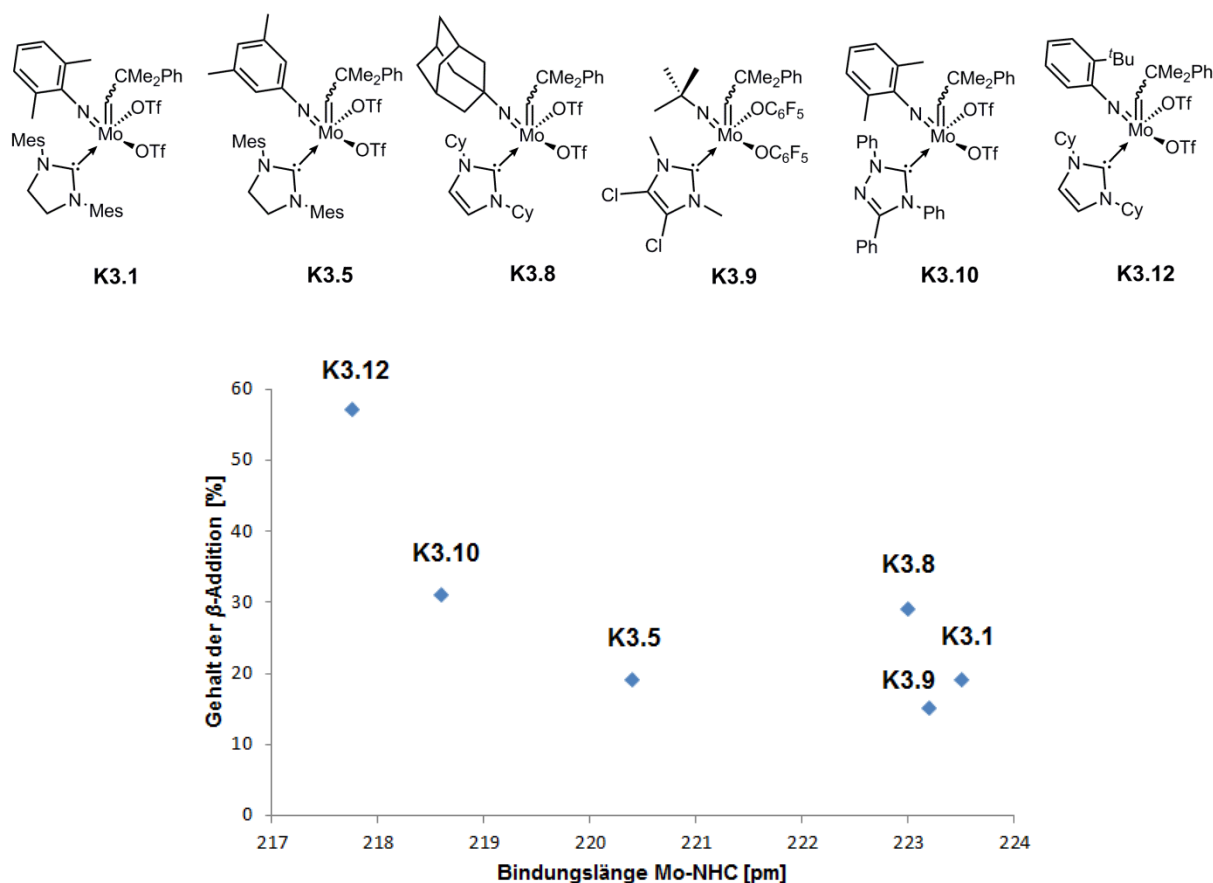
Kat. NHC	Mo-NHC [pm]	pK <sub>a</sub>	β-Addition	Kat. NHC	Mo-NHC [pm]	pK <sub>a</sub>	β-Addition
<b>K3.1</b> IMesH <sub>2</sub>	223.5	21.3 <sup>[b][38]</sup>	19 %	<b>K3.8</b> ICy	223.0	22.3 <sup>[a][39]</sup>	29 %
<b>K3.2</b> IMesH <sub>2</sub>	222.6	21.3 <sup>[b]</sup>	-	<b>K3.9</b> 5MeCl <sub>2</sub>	223.2	23.4 <sup>[b][40]</sup>	15 %
<b>K3.3</b> IMes	221.7	20.8 <sup>[b][38]</sup>	-	<b>K3.10</b> TPT	218.6	16.8 <sup>[b][41]</sup>	31 %
<b>K3.4</b> IMes	220.33	20.8 <sup>[b]</sup>	-	<b>K3.12</b> ICy	217.75	22.3 <sup>[a][39]</sup>	57 %
<b>K3.5</b> IMesH <sub>2</sub>	220.4	21.3 <sup>[b]</sup>	19 %	<b>K3.14</b> IMesH <sub>2</sub>	224.25	21.3 <sup>[a]</sup>	-
<b>K3.6</b> I <sup>t</sup> Bu	225.9	25.2 <sup>[b][38]</sup>	-				

<sup>[a]</sup> in DMSO, <sup>[b]</sup> in H<sub>2</sub>O.

Bei der Betrachtung aller Mo-NHC-Bindungslängen in Tabelle 16 ist auffällig, dass die Katalysatoren **K3.5**, **K3.10** und **K3.12** mit den kürzeren Bindungslängen von 220.4, 218.6 und 217.75 pm erhöhte Werte der β-Addition zeigen. Diese Bindungslängen kommen durch ein Zusammenspiel verschiedener Effekte des Imido-Liganden, des NHC-Liganden (pK<sub>a</sub>-Wert) und der Triflat-/Alkoxid-Liganden zustande. Dies wird zum Beispiel beim Vergleich der Bindungslängen von **K3.10** und **K3.12** sichtbar. Das TPT (1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden), bzw. dessen konjugierte Säure besitzt in Wasser einen pK<sub>a</sub>-Wert von 16.8, während der pK<sub>a</sub>-Wert der konjugierten Säure von ICy 22.3 in DMSO ist. Jedoch sind keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen oder im Gehalt der β-Addition zu erkennen.

Durch den kurzen Mo-NHC-Bindungsabstand wird, wie in Schema 11 dargestellt, die α-Addition durch sterische Einflüsse an der Monomereinheit X blockiert. Die Diethylmalonat-Gruppe ist eher weniger auf die Seite des ICy-NHCs ausgerichtet, da der NHC-Ligand näher und stärker am Molybdän gebunden ist und das Metallzentrum abschirmt. In Abbildung 70 ist der Trend von kurzen Bindungslängen zu einem höheren Gehalt an β-Addition dargestellt.



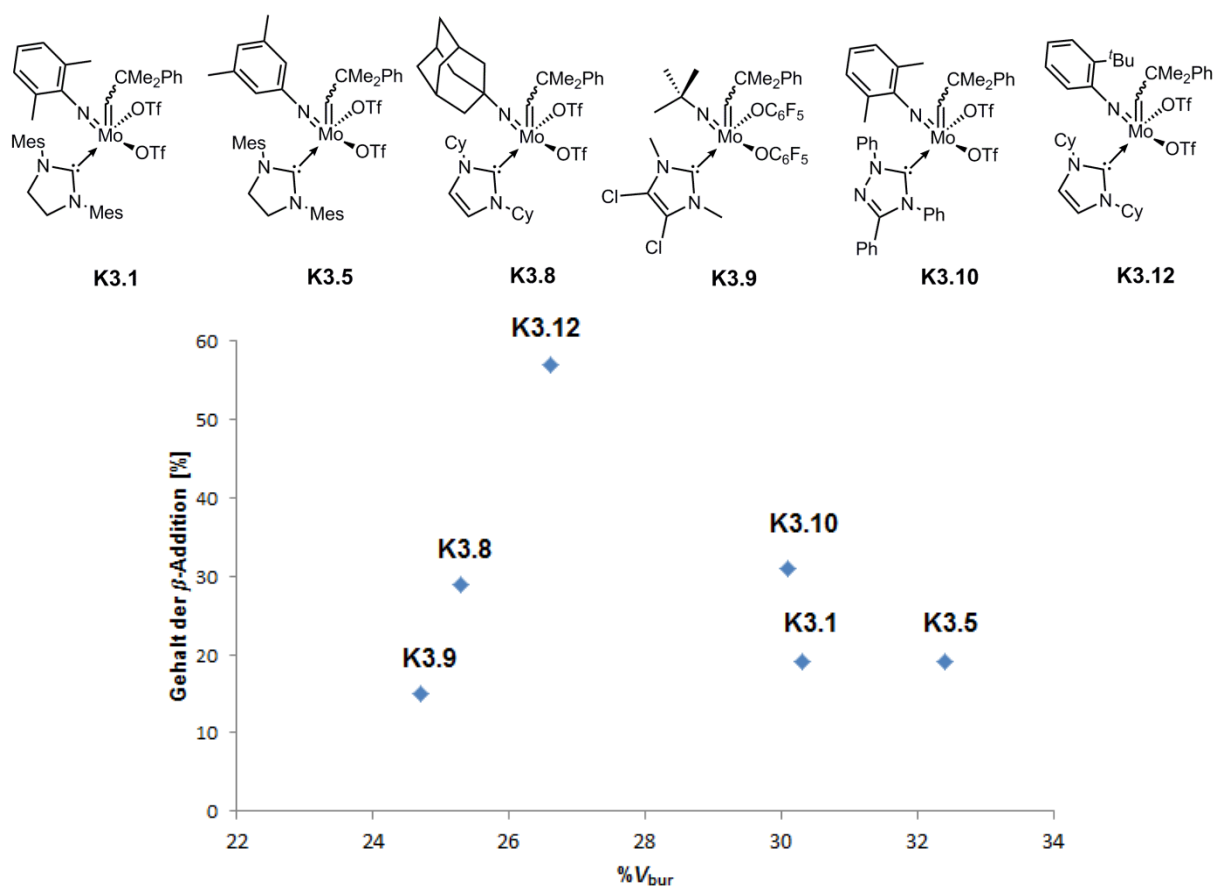


**Abbildung 70.** Auftragung der Mo-NHC-Bindungslängen gegen den Gehalt der  $\beta$ -Selektivität.

Die Berechnung des „buried volume“  $\%V_{\text{bur}}$  mit *Sambvca2* zeigte keine klare Tendenz, ob nun mit größerem Volumen des NHCs die  $\beta$ -Addition zu- oder abnimmt (Tabelle 17). Der Wert für den Gehalt an  $\beta$ -Addition für **K3.8** weicht von der klaren Tendenz ab, dass mit kürzerer Mo-NHC-Bindungslänge der Gehalt an  $\beta$ -Addition zunimmt (Abbildung 70). **K3.8** und **K3.12** enthalten beide ICy, jedoch sind sowohl die Mo-NHC-Bindungslängen (223.0 und 217.75 pm) als auch die  $\%V_{\text{bur}}$ -Werte (25.3 % und 26.6 %) unterschiedlich. Dies zeigt sich auch in dem Gehalt der  $\beta$ -Addition mit 29 % und 57 %. Somit lässt sich dieser „Ausreißer“ nicht erklären.

**Tabelle 17.** %  $V_{\text{bur}}$  der NHCs im Katalysator und Mo-NHC-Bindungslängen im Vergleich zur  $\beta$ -Selektivität.

Kat. NHC	Mo-NHC [pm]	% $V_{\text{bur}}$	$\beta$ -Addition	Kat. NHC	Mo-NHC [pm]	% $V_{\text{bur}}$	$\beta$ -Addition
<b>K3.1</b> IMesH <sub>2</sub>	223.5	30.3	19 %	<b>K3.8</b> ICy	223.0	25.3	29 %
<b>K3.2</b> IMesH <sub>2</sub>	222.6	-	-	<b>K3.9</b> 5MeCl <sub>2</sub>	223.2	24.7	15 %
<b>K3.3</b> IMes	221.7	-	-	<b>K3.10</b> TPT	218.6	30.1	31 %
<b>K3.4</b> IMes	220.33	-	-	<b>K3.12</b> ICy	217.75	26.6	57 %
<b>K3.5</b> IMesH <sub>2</sub>	220.4	32.4	19 %	<b>K3.14</b> IMesH <sub>2</sub>	224.25	-	-
<b>K3.6</b> I <sup>t</sup> Bu	225.9	-	-				



**Abbildung 71.** Auftragung des %  $V_{\text{bur}}$  gegen den Gehalt der  $\beta$ -Selektivität.

### 3.6 Zusammenfassung

Die stereo- und regioselektive Zyklopolymerisation von Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren mit unterschiedlichen chiralen Diinen wurde erfolgreich untersucht. Dabei wurden, basierend auf den Ergebnissen der eigenen vorherigen Masterarbeit<sup>[19]</sup>, weitere Variationen der Liganden in den Mo-Katalysatoren vorgenommen und die Auswirkung dieser auf die Zyklopolymerisation untersucht. Es konnte ein Reaktionsmechanismus der Zyklopolymerisation von **M2** - **M4** vorgeschlagen werden, welcher hauptsächlich auf einer „chain-end control“ beruht. Aufgrund der Auswahl dieser chiralen Monomere konnte die Taktizität der Zyklopolymere mittels NMR- und IR-Spektroskopie bestimmt werden. Poly-**M2** bestand hauptsächlich aus vorwiegend *trans*-ständigen, sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten mit *st*-Strukturen. Poly-**M3** zeigte Mischungen aus *trans*- und *cis*-Strukturen mit größeren Anteilen an *it*-, sechsgliedrigen Wiederholungseinheiten. Poly-**M4** bestand aus *trans*-ständigen, *st*-Strukturen mit fünfgliedrigen Wiederholungseinheiten. Des Weiteren wurde der Gehalt sechsgliedriger Wiederholungseinheiten durch  $\beta$ -Addition in Poly-**DEDPM** durch unterschiedliche Molybdän-Imido-Alkyliden-NHC-Katalysatoren anhand der Untersuchung von Mo-NHC-Bindungslängen untersucht.

### 3.7 Literaturverzeichnis

- [1] R. R. Schrock, Z. J. Tonzetich, A. G. Lichtscheidl, P. Müller, F. J. Schattenmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 3986-3995.
- [2] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295-3296.
- [3] 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.
- [4] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763-2765.
- [5] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226-4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044-4047.
- [6] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 89-92.
- [7] U. Anders, M. Wagner, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2668-2673.
- [8] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138-4167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- [9] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394-412.
- [10] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.
- [11] G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8083-8091.
- [12] S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, H. K. Kim, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645-1682.
- [13] J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4219-4233.
- [14] J.-A. Song, S. Park, T.-S. Kim, T.-L. Choi, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 795-798.
- [15] R. R. Schrock, S. Luo, N. C. Zanetti, H. H. Fox, *Organometallics* **1994**, *13*, 3396-3398.

- [16] S. Naumann, J. Unold, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8380-8387.
- [17] M. R. Buchmeiser, in *Adv. Polym. Sci.*, Springer Berlin / Heidelberg, **2005**, 89-119.
- [18] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029-9038.
- [19] K. Herz, *Masterarbeit, Universität Stuttgart* **2014**.
- [20] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 522-524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 556-557.
- [21] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2457.
- [22] R. R. Schrock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7484.
- [23] M. R. Buchmeiser, S. Sen, J. Unold, W. Frey, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9538-9542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9384-9388.
- [24] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787.
- [25] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.
- [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] K. Herz, J. Unold, J. Hänle, R. Schowner, S. Sen, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4768-4778.
- [28] R. Singh, C. Czekelius, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1316-1317.
- [29] H. Jeong, V. W. L. Ng, J. Börner, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2006-2012.
- [30] B. Autenrieth, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2493-2503.
- [31] B. Autenrieth, H. Jeong, W. P. Forrest, J. C. Axtell, A. Ota, T. Lehr, M. R. Buchmeiser, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2480-2492.
- [32] A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207-8216.
- [33] X. Solans-Monfort, C. Coperet, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7750-7757.
- [34] S. C. Marinescu, R. Singh, A. S. Hock, K. M. Wampler, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 6570-6578.
- [35] S. Sen, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2016**.
- [36] L. Stöhr, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2017**.
- [37] P. Hauser, *Bachelorarbeit, Universität Stuttgart* **2015**.
- [38] E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder, A. C. O'Donoghue, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561.
- [39] M. H. Dunn, N. Konstandaras, M. L. Cole, J. B. Harper, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7324-7331.
- [40] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [41] R. S. Massey, C. J. Collett, A. G. Lindsay, A. D. Smith, A. C. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20421-20432.

# Experimenteller Teil

---

## 4. Chemikalien und Lösungsmittel

Alle Experimente wurden in einer N<sub>2</sub>-befüllten Glovebox (Lab Master 130, MBraun, Garching, Germany) oder mit gängiger Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich (München, Deutschland), Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland), ABCR (Karlsruhe, Deutschland), Acros (Geel, Belgien) Merck (Darmstadt, Deutschland) oder TCI (Eschborn, Deutschland) bestellt und vor der Verwendung getrocknet und destilliert. Alle flüssigen Chemikalien wurden über CaH<sub>2</sub> getrocknet, entgast und destilliert. Dichlormethan, Diethylether, Toluol, *n*-Pentan und Tetrahydrofuran wurden über eine Lösungsmittel-Trocknungsanlage (solvent purification system, SPS, MBraun) getrocknet und über Molsieb gelagert.

## 5. Charakterisierung

### 5.1 Gelpermeationschromatographie

Polymerlösungen wurden in Chloroform bei 35 °C auf einem *Agilent Technologies 1200 Infinity Series* Gerät mit drei konsekutiven *SDV PSS* (8 mm x 300 mm) Säulen und einem Brechungsindexdetektor (*RI*), *Agilent 1200 Series G1362A* Detektor bei einer Flussrate von 1.0 mL min<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Gerät wurde gegen einen Polystyrol-Standard im Molekulargewichtsbereich von 800 - 5800000 g mol<sup>-1</sup> kalibriert. Das Injektionsvolumen betrug 20 - 100 µL.

### 5.2 UV-Vis-Spektroskopie

Die Messungen der Absorptionsspektren wurden in Chloroform an einem UV-1800 Shimadzu UV-Spektrophotometer durchgeführt.

### 5.3 GC-MS

Die Proben wurden in Aceton gelöst und unter Verwendung einer Filterpipette mit einer geringen Menge Silika filtriert. Die Proben wurden jeweils mit einem *Agilent Technologie* Gerät bestehend aus einem *Autosampler*, einer *7890 A GC* und einem *5975C Quadropol MS* aufgenommen. Es wurde eine *SPB-5 Silika Säule* (34.13 m x 0.25 mm x 0.25 µm Filmdicke) bei einer Durchflussrate von 1.05 mL/min verwendet. Mit verschiedenen Injektionstemperaturen und Temperaturrampen wurden mit einem Split-Verhältnis von 50:1 die Spektren aufgenommen.

### 5.4 Kernspinresonanzchromatographie

Die NMR-Spektren wurden bei der jeweiligen Temperatur mit einem *Avance III 400 MHz-Spektrometer* von *Bruker* aufgenommen.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 101 MHz und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei 376 MHz aufgenommen. Charakteristische Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5.32 ppm, 1,2-Dichlorethan- $d_4$ : 3.72 ppm, 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$ : 6.93, 7.9 ppm) wurden als Referenz verwendet.<sup>[1]</sup> Die Daten wurden wie folgt vermerkt: chemische Verschiebung in ppm, Multiplizität (s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, br = breit, m = Multipllett), Integration und Kopplungskonstante in Hz.

### 5.5 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem *ATR/FT-IR-Spektrometer IFS 128* der Firma *Bruker* von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  gemessen und mit der Software *OPUS* (Version 7.2) ausgewertet. Die Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

### 5.6 Elementaranalyse

Die CHN-Verbrennungsanalysen wurden von Frau B. Förtsch aus dem Institut für Anorganische Chemie an der Universität Stuttgart mit einem *Perkin Elmer Analyzer 240* erstellt.

## 5.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. W. Frey am Institut der Organischen Chemie an der Universität Stuttgart mit einem *Bruker Kappa APEX II Duo* gemessen. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels direkter Methode der *SHELXTL-+ Software Suite* (G. M. Sheldrick, *Program Package SHELXTL V. 5. 1.*, *Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc.*, Madison USA (1997)) mit Hilfe der "full matrix leastsquare of F<sup>2</sup>"-Methode verfeinert. Alle Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert.

## 5.8 Dünnschicht- und Säulenchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Alufolien mit Fluoreszenzindikator der Firma *Merck* (*Silica gel 60 F254*) verwendet. Die UV-aktiven Substanzen wurden bei 254 nm und 366 nm detektiert. Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Firma *Fluka* (*Silica gel 60M: 0.040 – 0.063 mm* Partikelgröße, 230 – 400) als stationäre Phase durchgeführt.

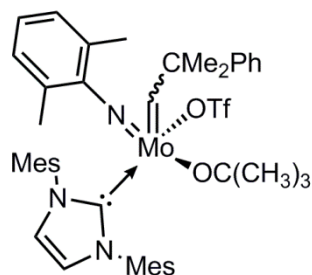
## 5.9 Literaturverzeichnis

- [1] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.



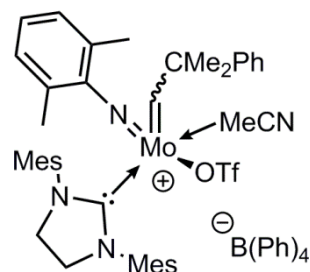


anschließend über Celit filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein gelber Feststoff wurde erhalten. Dieser wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einige Tage gelagert, um ein gelbes kristallines Material in 60 % Ausbeute zu erhalten (0.09 g, 0.09 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.73$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 120.1$  Hz), 7.39-7.25 (m, 5H,  $\text{ArH}$ ), 7.13 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 6.99-6.86 (m, 3H,  $\text{ArH}$ ), 6.64 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 6.43 (s, 2H,  $\text{CHNC}$ ), 2.42 (bs, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13-2.06 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.86$  (s, 3F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ),  $-162.31$  (2,6-F, s,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $-168.94$  (3,5-F, t,  $^3J_{\text{F-F}} = 20.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $-174.48$  ppm (4-F, tt,  $^3J_{\text{F-F}} = 22.1$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 6.5$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 317.5$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 185.9 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 154.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 150.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.4 ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 137.1 ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 135.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 129.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.5 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $J = 318.2$  Hz), 55.8, 36.6, 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{F}_8\text{MoN}_3\text{O}_4\text{S}$ : C 56.16, H 4.61, N 4.27; gefunden: C 56.03, H 4.69, N 4.25.

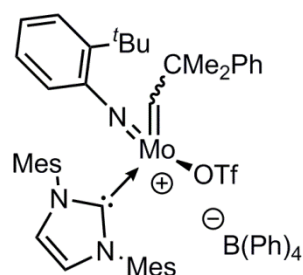


**Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (K1.8):** LiOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.02 g, 0.26 mmol, 1 Äq.) wurde zu einer Lösung aus Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(IMes)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> (0.25 g, 0.26 mmol, 1 Äq.) und 1,2-Dichlorethan (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 18 h gerührt und dann über Celit filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Kristallisation in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan erhalten (erste Kristallisation 0.12 g, 0.14 mmol, 52 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.07$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 118.0$  Hz), 7.59 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.13-6.95 (m, 10H,  $\text{ArH}$ ), 6.80 (s, 2H,  $\text{CHNC}$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.97$  (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 299.8$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 179.3 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 155.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 136.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.3

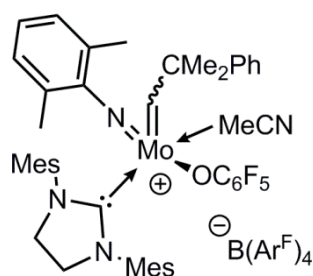
( $C_{Ar}$ ), 121.34 (q,  $CF_3SO_3$ ,  $J = 298.0$  Hz), 85.6, 66.0, 32.1, 30.2, 28.7, 21.3, 21.2, 20.1, 18.3, 18.2, 17.5, 15.5 ppm. Elementaranalyse berechnet (%)  $C_{44}H_{47}F_{12}MoN_3O_4S$ : C 60.47, H 6.23, N 4.81; gefunden: C 60.53, H 6.114, N 5.04.



**[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(MeCN)(OTf)<sup>+</sup>][B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (K1.9):** Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(IMesH<sub>2</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>-Ph)(OTf)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> (0.15 g, 0.15 mmol, 1 Äq.) wurde in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und eine Lösung aus NaB(Ph)<sub>4</sub> (0.05 g, 0.15 mmol, 1 Äq) in Acetonitril (2 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und über Celit filtriert. Komplex **K1.9** wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol kristallisiert und konnte mit einer Ausbeute von 90 % als gelbe Kristalle erhalten werden (0.16 g, 0.14 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 12.91 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, *syn*-Hauptisomer, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 120.8 Hz), 7.37-7.30 (m, 8H, ArH), 7.30-7.15 (m, 8H, ArH), 7.05-6.96 (m, 12H, ArH), 6.89-6.83 (m, 4H, ArH), 3.86 (s, 4H, CH<sub>2</sub>NC), 2.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40-2.04 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -75.59 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 324.6 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 206.3 (CN<sub>carbene</sub>), 165.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>B-C</sub> = 50.0 Hz, B(Ph)<sub>4</sub>), 153.8 (C<sub>ipso</sub>), 144.4 (C<sub>Ar</sub>), 143.0 (C<sub>Ar</sub>), 140.7 (C<sub>Ar</sub>), 138.4 (C<sub>Ar</sub>), 136.9 (C<sub>Ar</sub>), 132.7 (C<sub>Ar</sub>), 131.5 (C<sub>Ar</sub>), 130.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.4 (C<sub>Ar</sub>), 129.4 (C<sub>Ar</sub>), 129.0 (C<sub>Ar</sub>), 128.9 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 128.6 (C<sub>Ar</sub>), 127.9 (C<sub>Ar</sub>), 126.0 (C<sub>Ar</sub>), 125.7 (C<sub>Ar</sub>), 122.1 (C<sub>Ar</sub>), 57.3, 52.5, 28.7, 28.6, 21.6, 21.2, 20.6, 18.5, 18.3, 2.8 (CH<sub>3</sub>CN) ppm; Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>66</sub>H<sub>70</sub>BF<sub>3</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S: C 68.15, H 6.07, N 4.82; gefunden: C 68.24, H 6.21, N 4.51.

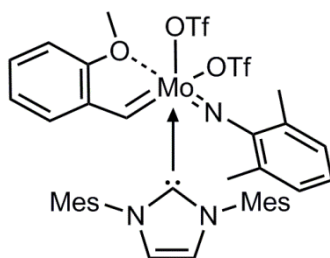


**[Mo(N-2-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(IMes)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)]<sup>+</sup>[B(Ph)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (K1.10):** Komplex **K1.5** (0.05 g, 0.05 mmol, 1 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) gelöst und NaB(Ph)<sub>4</sub> (0.02 g, 0.06 mmol, 1.2 Äq.) wurde portionsweise als Feststoff zugegeben. Die Mischung wurde sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celit filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Di-*n*-propylether suspendiert um ein gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 0.05 g (0.04 mmol, 76%) zu erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 12.84 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 118.7 Hz), 7.40-7.36 (m, 2H, ArH), 7.35-7.29 (m, 8H, ArH), 7.29-7.23 (m, 1H, ArH), 7.22-7.15 (m, 3H, ArH), 7.02-6.95 (m, 12H, ArH), 6.92 (s, 2H, ArH), 6.86-6.79 (m, 6H, ArH, CH<sub>2</sub>NC), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -74.05 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 320.4 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 179.0 (CN<sub>carbene</sub>), 164.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>B-C</sub> = 49.0 Hz, B(Ph)<sub>4</sub>), 154.5 (C<sub>Ar</sub>), 149.5 (C<sub>Ar</sub>), 145.2 (C<sub>Ar</sub>), 141.9 (C<sub>Ar</sub>), 138.9 (C<sub>Ar</sub>), 136.3 (C<sub>Ar</sub>), 135.5 (C<sub>Ar</sub>), 135.2 (C<sub>Ar</sub>), 135.0 (C<sub>Ar</sub>), 133.7 (C<sub>Ar</sub>), 131.8 (C<sub>Ar</sub>), 130.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.0 (C<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>), 127.8 (C<sub>Ar</sub>), 127.2 (C<sub>Ar</sub>), 126.5 (C<sub>Ar</sub>), 126.0 (C<sub>Ar</sub>), 119.1 (q, <sup>1</sup>J = 320.0 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 59.7, 36.0, 31.8, 30.6, 28.8, 22.7, 21.2, 18.4, 18.2 ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>66</sub>H<sub>69</sub>BF<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C 69.05, H 6.06, N 3.66, gefunden: C 69.06, H 6.275, N 3.79.



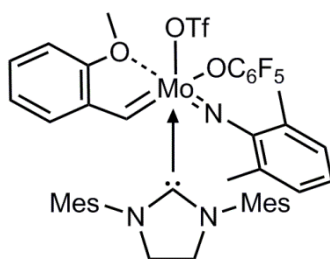
**[Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(MeCN)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>[B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (K1.13):** NaB(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub> (0.05 g, 0.06 mmol, 1 Äq.) wurde in Acetonitril (0.2 mL) gelöst und zu Komplex **K1.7** (0.06 g, 0.06 mmol, 1 Äq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) zugegeben. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über Celit

filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan gerührt um ein Pulver mit einer Ausbeute von 0.04 g (0.04 mmol, 67 %) zu erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.29$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 119.5$  Hz), 8.49-8.40 (m, 8H,  $\text{ArH}$ ), 7.73-7.70 (m, 4H,  $\text{ArH}$ ), 6.99-6.36 (m, 12H,  $\text{ArH}$ ), 5.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{NC}$ ), 2.05-1.64 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 62.14$  (s, 24F,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), -161.40 (2,6-F, m,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -165.28 (3,5-F, t,  $^3J_{\text{F-F}} = 22.2$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -169.98 ppm (4-F, m,  $\text{C}_6\text{F}_5$ );  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 15.06$  (s, 0.05H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 14.87 (s, 0.05H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 13.48 (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ,  $^1J_{\text{C-H}} = 118.9$  Hz), 7.78-7.72 (m, 8H,  $\text{ArH}$ ), 7.60-7.56 (m, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.30-7.67 (m, 14H,  $\text{ArH}$ ), 2.32-1.87 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 62.8$  (s, 24F,  $\text{BAr}^{\text{F}}$ ), -161.37 (2,6-F, m,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -165.84 (3,5-F, t,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.2$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), -170.88 ppm (4-F, m,  $\text{C}_6\text{F}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 322.7$  (s,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 184.3 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 162.2 (q,  $^1J_{\text{B-C}} = 49.73$  Hz,  $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})$ ), 153.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 146.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 123.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 121.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 117.9 ( $\text{CN}$ ), 55.8, 31.0, 29.7, 21.2, 20.7, 18.3, 18.0, 2.3 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ppm. Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{79}\text{H}_{60}\text{BF}_{29}\text{MoN}_4\text{O}$ : C 54.56, H 3.48, N 3.22, gefunden: C 54.65, H 3.63, N 3.37.



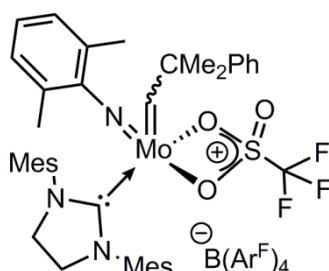
**[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CH-*o*-OMe-Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub>] (K1.2a):** Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(IMes)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub> (**K1.2**) (0.05 g, 0.05 mmol, 1 Äq.) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) gelöst und 2-Methoxystyrol (0.02 mg, 0.16 mmol, 3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf 2 mL eingengt und **K1.2a** wurde als rotes kristallines Material mit einer Ausbeute von 95 % (0.05 g, 0.05 mmol) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.97$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , *anti*-Hauptisomer,  $^1J_{\text{C-H}} = 150.1$  Hz), 7.16-6.99 (m, 5H,  $\text{ArH}$ ), 6.96-6.82 (m, 2H,  $\text{ArH}$ ), 6.71-6.55 (m, 4H,  $\text{ArH}$ ), 6.43 (s, 2H,  $\text{CHNC}$ ), 4.05 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.16-2.27 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17-2.03 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;

$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -77.14$  (m, 3F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ),  $-78.44$  (m, 3F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 300.7$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ),  $186.3$  ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ),  $160.6$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $156.0$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $141.9$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $140.3$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.7$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.3$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.2$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $134.7$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $131.7$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $129.5$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $128.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $127.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $126.2$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $123.2$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $120.9$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $119.9$  (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $^1J = 318.0$  Hz),  $119.3$  (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $^1J = 318.0$  Hz),  $110.8$ ,  $60.0$ ,  $21.2$ ,  $18.9$ ,  $18.6$  ppm; IR:  $\nu = 3167$  (w),  $3133$  (w),  $2954$  (w),  $2920$  (w),  $1572$  (w),  $1482$  (w),  $1465$  (w),  $1398$  (w),  $1381$  (w),  $1333$  (s),  $1270$  (m),  $1252$  (m),  $1232$  (m),  $1193$  (m),  $1178$  (m),  $1160$  (m),  $1108$  (m),  $1107$  (m),  $993$  (m),  $937$  (s),  $927$  (s),  $863$  (w),  $844$  (w),  $822$  (m),  $782$  (w),  $772$  (w),  $748$  (w),  $732$  (w),  $702$  (w),  $629$  (s),  $583$  (w),  $567$  (w),  $538$  (w),  $518$  (w),  $504$  (w),  $453$  (w),  $417$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_7\text{S}_2$ : C 49.95, H 4.41, N 4.48, gefunden: C 49.91, H 4.53, N 4.48.



**[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CH-*o*-OMe-Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(OTf)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)] (K1.6a):** Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(OTf)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) (**K1.6**) (0.07 g, 0.07 mmol, 1 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan (3 mL) gelöst und 2-Methoxystyrol (0.03 mg, 0.21 mmol, 3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf 2 mL eingeeengt und **K1.6a** kristallisierte aus 1,2-Dichlorethan/*n*-Pentan mit einer Ausbeute von 87 % (0.06 g, 0.06 mmol).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.93$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , *anti*-Hauptisomer,  $^1J_{\text{C-H}} = 147.1$  Hz),  $7.11$ - $6.49$  (m, 9H, ArH),  $6.26$  (s, 2H, ArH),  $4.05$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>),  $4.05$ - $3.70$  (m, 8H, CH<sub>2</sub>NC, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl),  $2.43$ - $1.97$  (m, 27H, CH<sub>3</sub>) ppm;  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.85$  (m, 3F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ),  $-157.10$  (s, 2F, 2,6-F, m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $-168.58$  (3,5-F, t,  $^3J_{\text{F-F}} = 20.9$  Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $-177.24$  (4-F, t,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.3$  Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 294.6$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ),  $216.9$  ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ),  $160.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $155.5$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $142.2$  ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ),  $141.2$  ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ),  $140.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $139.8$  ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ),  $138.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $137.6$  ( $\text{C}_{\text{ArF}}$ ),  $136.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $136.1$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.9$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.5$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $135.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $130.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $130.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $130.0$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $129.8$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $128.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $127.3$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $122.8$ ,  $122.4$ ,

119.7 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $^1J = 318.0$  Hz), 110.6, 57.6, 52.6, 51.8, 44.4, 21.0, 20.0, 19.2, 18.5, 17.8 ppm; IR:  $\nu = 3013$  (w), 2959 (w), 2920 (w), 1647 (w), 1590 (w), 1500 (s), 1479 (s), 1428 (m), 1379 (w), 1311 (m), 1284 (m), 1262 (m), 1247 (m), 1232 (m), 1204 (m), 1171 (m), 1163 (m), 1106 (s), 1011 (s), 984 (w), 947 (w), 904 (w), 884 (w), 867 (w), 853 (w), 820 (w), 780 (w), 770 (w), 750 (w), 713 (w), 692 (w), 665 (w), 645 (w), 632 (w), 572 (w), 553 (w), 539 (w), 516 (w), 480 (w), 470 (w), 458 (w), 430 (w), 416 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{MoN}_3\text{O}_5\text{S}$ : C 51.50, H 4.42, N 3.92, gefunden: C 51.46, H 4.57, N 3.94



**[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(OTf<sup>-</sup>)]<sup>+</sup>[B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (K1.14):** [Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(MeCN)(OTf<sup>-</sup>)]<sup>+</sup>[B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>[4] (0.06 g, 0.037 mmol, 1 Äq.) wurde in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und eine Lösung aus BCF (0.03 g, 0.041 mmol, 1.1 Äq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch die Zugabe von *n*-Pentan fiel ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Komplex **K1.14** wurde in 1,2-Dichlorethan/*n*-Pentan bei -34 °C kristallisiert und konnte mit einer Ausbeute von 80 % in Form gelber Kristalle erhalten werden (31 mg, 0.03 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 13.02$  (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph,  $^1J_{\text{C-H}} = 119.3$  Hz), 7.73 (m, 8H, ArH), 7.72 (m, 4H, ArH), 7.58-6.70 (m, 12H, ArH), 4.26-4.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NC), 2.50-1.71 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -62.85$  (s, 24F, BAr<sup>F</sup>), -73.45 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 323.3$  (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 202.9 (CN<sub>carbene</sub>), 162.2 (q,  $^1J_{\text{B-C}} = 49.8$  Hz, B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>), 154.6 (C<sub>ipso</sub>), 146.1 (C<sub>Ar</sub>), 141.9 (C<sub>Ar</sub>), 136.8 (C<sub>Ar</sub>), 135.2 (C<sub>Ar</sub>), 132.5 (C<sub>Ar</sub>), 131.5 (C<sub>Ar</sub>), 131.3 (C<sub>Ar</sub>), 130.7 (C<sub>Ar</sub>), 129.3 (BAr<sup>F</sup>), 128.5 (C<sub>Ar</sub>), 127.3 (C<sub>Ar</sub>), 126.6 (C<sub>Ar</sub>), 125.1 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,  $J = 271.1$  Hz), 117.9 (C<sub>Ar</sub>), 58.4, 52.7, 34.5, 30.8, 26.0, 21.1, 19.9, 18.4, 17.9 ppm; Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{72}\text{H}_{59}\text{BF}_{27}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{S}$ : C 51.91, H 3.57, N 2.52; gefunden: C 51.59, H 3.842, N 2.68.



### 6.3 Bestimmung der Reaktionskinetik mit der NMR-Spektroskopie

Der Molybdän-Alkylden-Komplex (0.01 mmol) wurde im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (0.6 mL) gelöst und 70  $\mu\text{L}$  einer 0.3 M Stammlösung aus *n*-Dodecan und dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel wurde zugegeben. Die Mischung wurde in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, dicht verschlossen und mit der jeweiligen Temperatur in einem NMR-Gerät positioniert. Dann wurde die Messung gestartet (Referenzspektrum des Katalysators). Nach 5 Minuten wurde 2-Methoxystyrol (10 Äq., 0.1 mmol) zugegeben. Das NMR-Röhrchen wurde geschüttelt und wieder im NMR-Gerät positioniert. Die Reaktionen wurden über das Integral des Alkylidensignals des Startkomplexes kontrolliert. Alle Katalysatoren wurden dreimal vermessen. Die Daten wurden an eine exponentielle Funktion angepasst. Ungewöhnliche Daten wurden durch den Ausreißertest nach *Nalimov*<sup>[6]</sup> ausgeschlossen und die verbleibenden Daten wurden verwendet, um die Standardabweichung zu berechnen. Demnach liegt bei einem Wert  $x_1$  ein Ausreißer vor, wenn die Testgröße  $q$  die kritische Grenze  $q_{\text{crit}}$  für ein gegebenes Signifikanzniveau überschreitet. Die Zahl der Freiheitsgrade  $f$  ergibt sich aus  $f = n-2$  (Tabelle nach Kaiser/Gottschalk<sup>[7,8]</sup>).

$$q = \left| \frac{x_1 - \bar{x}}{s} \right| \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

$\bar{x}$  = Durchschnitt aller Werte;  $s$  = Standardabweichung aller Werte;  $n$  = Anzahl der Werte

**Tabelle 18.** Kritische Grenze  $q_{\text{crit}}$  für ein gegebenes Signifikanzniveau. Die Zahl der Freiheitsgrade  $f$  ergibt sich aus  $f = n-2$  (Tabelle nach Kaiser/Gottschalk<sup>[7,8]</sup>).  $\alpha$  = prozentuale Abweichung

$f$	$q_{\text{crit}}$ $\alpha = 0.05$	$q_{\text{crit}}$ $\alpha = 0.01$	$q_{\text{crit}}$ $\alpha = 0.001$
1	1.409	1.414	1.414



**Tabelle 19.** Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , freie Gibbs'sche Energie  $\Delta G_{303}^\ddagger$ , freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_{303}^\ddagger$  und die freie Aktivierungsentropie  $\Delta S_{303}^\ddagger$  der Reaktion von **K1.1** - **K1.7** und **K1.9** - **K1.10** mit 2-Methoxystyrol durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch unterschiedliche Temperaturen erhalten.

Komplex	$T$ [K]	$k$ [l mol $^{-1}$ ·min $^{-1}$ ]	$\Delta H_{303}^\ddagger$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	$\Delta S_{303}^\ddagger$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	$\Delta G_{303}^\ddagger$ [J mol $^{-1}$ ]
<b>K1.1</b> <sup>[a]</sup>	273	0.011			
	303	0.164	62 189 ± 2 453	-54.5 ± 8.4	84 562 ± 70
	323	0.945			
<b>K1.2</b> <sup>[a]</sup>	303	0.092	67 427		
	318	0.201	± 14 358	-43.7 ± 44.9	80 678 ± 772
	338	1.589			
<b>K1.3</b> <sup>[b]</sup>	288	0.028			
	303	0.161	92 285 ± 5 337	46.1 ± 17.5	78 330 ± 50
	323	2.036			
<b>K1.4</b> <sup>[b]</sup>	288	0.028			
	303	0.115	55 039 ± 6 045	-82.8 ± 19.9	80 130 ± 52
	323	0.377			
<b>K1.5</b> <sup>[a]</sup>	273	0.011			
	303	0.131	67 326 ± 10 907	-36.2 ± 44.9	78 282 ± 148
	323	1.481			
<b>K1.6</b> <sup>[a]</sup>	253	0.014			
	273	0.105	51 921 ± 1 480	-73.3 ± 4.6	74 130 ± 173
	303	1.019			
<b>K1.7</b> <sup>[a]</sup>	253	0.036			
	273	0.449	49 635 ± 10 094	-72.8 ± 36.5	71 703 ± 991
	303	2.244			
<b>K1.9</b> <sup>[a]</sup>	273	0.034			
	303	0.086	14 466 ± 4 497	-235.1 ± 15.0	85 708 ± 51
	323	0.095			
<b>K1.10</b> <sup>[b]</sup>	263	0.175			
	243	0.384	27 835 ± 2 727	-137.4 ± 10.5	69 470 ± 466
	233	1.044			

<sup>[a]</sup> in  $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$ , <sup>[b]</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Fehlerabschätzung durch lineare Regression.

## 6.4 Literaturverzeichnis

- [1] C. R. Smith, D. J. Mans, T. V. RajanBabu, *Org. Synth.* **2008**, *85*, 248-266.
- [2] Y. Zhang, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. Mink, F. E. Kuhn, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 366-370.
- [3] I. Behrends, S. Bähr, C. Czekelius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17177-17181.
- [4] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13778-13787.
- [5] M. R. Buchmeiser, S. Sen, C. Lienert, L. Widmann, R. Schowner, K. Herz, P. Hauser, W. Frey, D. Wang, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2710-2723.
- [6] H. Kaiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *77*, 927-928.
- [7] G. Härtler, *Biometr. Z.* **1969**, *11*, 429-429.
- [8] O. Heinisch, *Biometr. Z.* **1965**, *7*, 131-132.

## 7. Zweites Kapitel

### 7.1 Allgemeines

Die verwendeten Katalysatoren **K2.4**, **K2.5**, **K2.9** und **K2.10** wurden von MSc. Roman Schowner, **K2.1**, **K2.6**, **K2.7** und **K2.17** wurden von Dr. Suman Sen, **K2.8**, **K2.14** und **K2.23** wurden von MSc. Laura Stöhr und **K2.22** wurden von MSc. Gergely Mate Nagy synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

### 7.2 Kinetische Messungen

Allgemeine Durchführung zur Bestimmung der Polymerisationskinetik von 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyklo[2.2.1]hept-2-en (**PMN**): In einer Glovebox wurde eine 0.008 M Stammlösung von **PMN** (20 mg, 0.008 mmol) in 1,2-Dichlorethan (9.0 mL) hergestellt. Dann wurde ein 1.0 mL-Aliquot in einem Vial mit einem Rührfisch und dem Standard Dodecan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 °C in einem Aluminiumblock, welcher auf einem Magnetrührer mit Heizplatte befestigt war, vorgeheizt. Separat wurde eine Katalysator-Stammlösung in 1,2-Dichlorethan hergestellt und die entsprechende Menge zur Monomerlösung zugegeben. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen und in *n*-Pentan gefällt, über einen Glasfaserfilter filtriert, in Aceton verdünnt und mittels GC-MS vermessen. Alle Katalysatoren wurden dreifach untersucht. Ungewöhnliche Werte (Ausreißer) wurden mittels *Nalimov*<sup>[1]</sup>-Kriterien aus den Berechnungen entfernt und die verbliebenen Daten wurden verwendet, um die Standardabweichung zu berechnen. Ausreißer wurden mittels *Nalimov*<sup>[1]</sup>-Kriterien aus den Berechnungen entfernt und die verbliebenen Daten wurden verwendet, um die Standardabweichung zu berechnen.

Allgemeine Durchführung zur Bestimmung von  $k_p/k_t$  in der ROMP von 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyklo[2.2.1]hept-2-en (**PMN**): In einer Glovebox wurde eine Stammlösung von **PMN** (0.045 mmol) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.9 mL) hergestellt. Separat wurde eine 0.015 M Stammlösung des Katalysators in 0.9 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Ein 0.3 mL-Aliquot von der PE-Stammlösung wurde in einem Vial mit Rührfisch vorgelegt und 0.3 mL der Katalysator-Stammlösung wurde zugegeben. Nach 5 Minuten wurde

die Mischung in ein NMR-Röhrchen überführt und gemessen. Alle kinetischen Messungen wurden jeweils dreifach durchgeführt.

### 7.3 Bestimmung der Selektivität

Der entsprechende Katalysator (1 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan gelöst. 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyklo[2.2.1]hept-2-en<sup>[2]</sup> (**PMN**) (50 Äq.) wurde ebenfalls im selben Lösungsmittel gelöst und die Reaktion bei entsprechender Temperatur und angegebener Zeit durchgeführt. Das Polymer wurde in Methanol gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es konnte ein öliges Polymer erhalten werden.

**Tabelle 20.** Reaktionsbedingungen der Selektivitätsbestimmung der Reaktion von **PMN** mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Kat.	T [°C]	t [h]
<b>K2.1</b>	80	6
<b>K2.2</b>	80	6
<b>K2.3</b>	80	6
<b>K2.4</b>	-30 °C bis RT	60
<b>K2.5</b>	80	16
<b>K2.6</b>	80	16
<b>K2.9</b>	-30 °C bis RT	60
<b>K2.13</b>	80	16
<b>K2.17</b>	-30 °C bis RT	5
<b>K2.20</b>	-30 °C bis RT	2
<b>K2.26</b>	-30 °C bis RT	1

Poly-**PMN**-(**K2.1**): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.32-5.11 (m, 2H, CH), 3.50-3.32 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.02-1.86 (m, 2H, CH), 1.62-1.49 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.24 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm; 90 % *trans*, 10 % *cis*.

Poly-**PMN**-(**K2.2**): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.33-5.15 (m, 2H, CH), 3.51-3.35 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.05-1.80 (m, 2H, CH), 1.65-1.49 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.20 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm; 83 % *trans*, 17 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.3)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.31\text{-}5.15$  (m, 2H, CH), 3.52-3.35 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.03-1.83 (m, 2H, CH), 1.63-1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.24 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (m), 2929 (m), 2853 (m), 1465 (m), 1365 (m), 1104 (s), 1012 (m), 966 (m), 730 (m); 91 % *trans*, 9 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.4)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.39\text{-}5.11$  (m, 2H, CH), 3.55-3.22 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.12-1.81 (m, 2H, CH), 1.62-1.45 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.23 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (m), 2929 (m), 2853 (m), 2796 (m), 1465 (m), 1365 (m), 1104 (s), 1012 (m), 966 (m), 730 (m); 89 % *trans*, 11 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.5)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.42\text{-}5.11$  (m, 2H, CH), 3.55-3.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.02-1.86 (m, 2H, CH), 1.65-1.46 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.24 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (m), 2929 (m), 2853 (m), 2796 (m), 1465 (m), 1365 (m), 1104 (s), 1012 (m), 966 (m), 730 (m); 87 % *trans*, 13 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.6)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40\text{-}5.10$  (m, 2H, CH), 3.49-3.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.69 (brs, 2H, CH), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.15-1.80 (m, 2H, CH), 1.65-1.45 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.24 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; 50 % *trans*, 50 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.9)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40\text{-}5.11$  (m, 2H, CH), 3.50-3.20 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.05-1.76 (m, 2H, CH), 1.65-1.46 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.22 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $M_n = 31\,900$  g/mol,  $M_w = 111\,800$  g mol $^{-1}$ , PDI = 3.5; 82 % *trans*, 18 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.13)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.41\text{-}5.05$  (m, 2H, CH), 3.51-3.22 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.05-1.81 (m, 2H, CH), 1.68-1.45 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.24 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133.7, 71.1, 70.6, 46.9, 45.2, 41.0, 29.7, 28.7, 22.7, 14.2$  ppm;  $M_n = 24\,300$  g/mol,  $M_w = 59\,300$  g mol $^{-1}$ , PDI = 2.4; 84 % *trans*, 16 % *cis*.

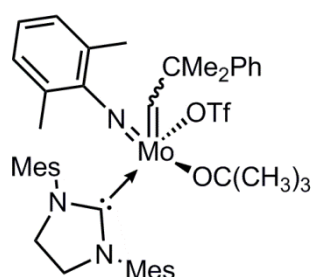
Poly-**PMN-(K2.17)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.35\text{-}5.10$  (m, 2H, CH), 3.52-3.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.70 (m, 2H, CH), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.12-1.82 (m, 2H, CH), 1.68-1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.25 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$

(101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134.1, 71.1, 70.6, 47.8, 41.1, 39.9, 29.7, 28.7, 22.7, 14.2$  ppm; 27 % *trans*, 73 % *cis*.

Poly-**PMN-(K2.20)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.39\text{-}5.11$  (m, 2H, CH), 3.51-3.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.32 (brs, 2H, CH), 2.05-1.80 (m, 2H, CH), 1.58-1.45 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.24 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; 87 % *trans*, 13 % *cis*.

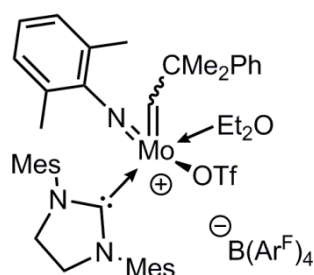
Poly-**PMN-(K2.26)**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.38\text{-}5.09$  (m, 2H, CH), 3.55-3.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.80-2.62 (m, 2H, CH), 2.33 (brs, 2H, CH), 2.12-1.85 (m, 2H, CH), 1.62-1.49 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.22 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (m), 2928 (m), 2853 (m), 2795 (m), 1465 (m), 1365 (m), 1107 (s), 1012 (m), 966 (m), 738 (m);  $M_n = 22\,100$  g/mol,  $M_w = 25\,300$  g mol $^{-1}$ , PDI = 1.1; 25 % *trans*, 75 % *cis*.

#### 7.4 Herstellung der Katalysatoren K2.15, K2.18, K2.24, K2.27 - K2.28, K2.31 - K2.34



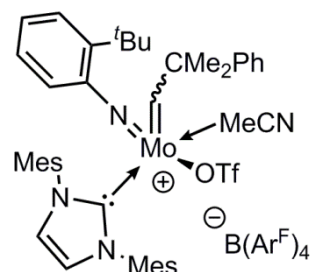
**Mo(N-2,6-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$ )(CHCMe $_2$ Ph)(IMesH $_2$ )(OTf)(OC(CH $_3$ ) $_3$ ) (K2.15)**: LiOC(CH $_3$ ) $_3$  (0.01 g, 0.16 mmol, 1 Äq.) wurde zu einer Lösung aus Mo(N-2,6-Me $_2$ C $_6$ H $_3$ )(IMesH $_2$ )(CHCMe $_2$ Ph)(OTf) $^{[3]}$  (0.16 g, 0.16 mmol, 1 Äq.) in einer kleinen Menge 1,2-Dichlorethan (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend über Celit filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit Diethylether gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan kristallisiert (erste Kristallisation 0.08 g, 0.09 mmol, 54%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.60$  (s, CHCMe $_2$ Ph, Nebenisomer, 6 %), 12.03 (s, CHCMe $_2$ Ph, *syn*-Hauptisomer  $^1J_{\text{C-H}} = 118.0$  Hz, 94 %), 7.19-6.88 (m, 10H, ArH), 6.76 (bs, 2H, ArH), 4.26-4.18 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{NC}$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.93$  (s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 300.9 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 203.8 (CN<sub>carbene</sub>), 155.3 (C<sub>ipso</sub>), 148.1 (C<sub>Ar</sub>), 140.8 (C<sub>ortho</sub>), 136.7 (C<sub>Ar</sub>), 136.2 (C<sub>Ar</sub>), 136.2 (C<sub>Ar</sub>), 134.2 (C<sub>Ar</sub>), 130.7 (C<sub>Ar</sub>), 130.3 (C<sub>Ar</sub>), 130.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.1 (C<sub>Ar</sub>), 128.5 (C<sub>Ar</sub>), 128.1 (C<sub>Ar</sub>), 126.6 (C<sub>Ar</sub>), 126.2 (C<sub>Ar</sub>), 121.5 (q, CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 321.4 Hz), 85.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 66.0 (CMe<sub>2</sub>Ph), 52.4, 52.5, 32.0, 30.0 (CH<sub>3</sub>), 28.7 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 20.1 (CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>) ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>F<sub>3</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S: C 60.33, H 6.44, N 4.80; gefunden: C 59.71, H 6.458, N 4.90.



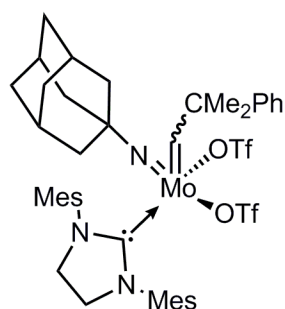
**[Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(Et<sub>2</sub>O)(OTf)<sup>+</sup>][B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (K2.18):** Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(IMesH<sub>2</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> (0.04 g, 0.04 mmol, 1 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) gelöst und eine Lösung aus NaB(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub> (0.04 g, 0.04 mmol, 1 Äq.) in einer kleinen Menge Diethylether (0.2 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und über Celit filtriert. Komplex **K2.8** konnte aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan in einer Ausbeute von 90 % kristallisiert werden (0.07 g, 0.04 mmol): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, ClCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>Cl):  $\delta$  = 12.98 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, *syn*-Hauptisomer, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 122.7 Hz), 7.76-7.68 (m, 8H, ArH), 7.57-7.50 (m, 4H, ArH), 7.11-6.61 (m, 12H, ArH), 4.21-3.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NC), 2.42-1.46 (m, 26H, CH<sub>3</sub>), 1.35-0.78 (m, 10H, CH<sub>3</sub>), <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, ClCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>Cl):  $\delta$  = -62.56 (s, 24H, CF<sub>3</sub>), -73.45 (s, 3H, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.81 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 8.46-8.25 (m, 8H, ArH), 7.71-7.60 (m, 4H, ArH), 6.83-6.25 (m, 12H, ArH), 4.26 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 3.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NC), 2.14-1.14 (m, 30H, CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -62.91 (s, 24F, CF<sub>3</sub>), -73.42 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, ClCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>Cl):  $\delta$  = 323.1 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 202.6 (CN<sub>carbene</sub>), 162.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>B-C</sub> = 49.6 Hz, B(Ar<sup>F</sup>)), 154.4 (C<sub>Ar</sub>), 146.0 (C<sub>Ar</sub>), 141.6 (C<sub>Ar</sub>), 136.7 (C<sub>Ar</sub>), 135.1 (C<sub>Ar</sub>), 132.4 (C<sub>Ar</sub>), 131.3 (C<sub>Ar</sub>), 131.1 (C<sub>Ar</sub>), 130.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.1 (C<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>Ar</sub>), 127.1 (C<sub>Ar</sub>), 126.4 (C<sub>Ar</sub>), 126.2 (C<sub>Ar</sub>), 123.5 (C<sub>Ar</sub>), 120.8, 117.7, 65.8, 58.1, 52.6, 30.5, 25.8,

20.9, 19.7, 18.3, 17.8, 15.5 ppm. Elementaranalyse berechnet (%) for  $C_{77}H_{71}BCl_2F_{27}MoN_3O_4S$ : C 50.67, H 4.00, N 2.30, gefunden: C 50.88, H 3.797, N 2.40 ( $CH_2Cl_2$  im  $^1H$ -NMR in Benzol- $d_6$ ).

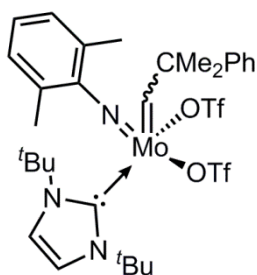


**[Mo(*N*-2-<sup>t</sup>Bu- $C_6H_4$ )(IMes)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(MeCN)(OTf)]<sup>+</sup>[B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (K2.24):** Komplex **K2.11** (0.05 g, 0.03 mmol) wurde in  $CH_2Cl_2$  (4 mL) gelöst und Acetonitril (0.5 mL) wurde langsam zugegeben. Die Lösung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte aus  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 0.03 g (0.02 mmol, 73 %) kristallisiert werden.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 13.64 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph,  $^1J_{C-H}$  = 123.1 Hz), 7.72 (br s, 8H, *o*-BCCH), 7.56 (s, 4H, *p*-BCCH), 7.40-7.32 (m, 2H, ArH), 7.29 (s, 2H, ArH), 7.27-7.13 (m, 5H, ArH), 7.10-7.02 (m, 4H, ArH), 6.84 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>NC), 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.01-1.85 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{19}F$ -NMR (376 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -62.86 (s, 24F, CF<sub>3</sub>), -76.18 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 327.1 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 181.7 (CN<sub>carbene</sub>), 162.9 (q,  $^1J_{B-C}$  = 50.1 Hz, B(Ar<sup>F</sup>)), 153.6 ( $C_{Ar}$ ), 148.8 ( $C_{Ar}$ ), 143.6 ( $C_{Ar}$ ), 141.6 ( $C_{Ar}$ ), 136.0 ( $C_{Ar}$ ), 135.8 ( $C_{Ar}$ ), 135.2 (s, *o*-CH (BAr<sup>F</sup>)), 134.9 ( $C_{Ar}$ ), 134.3 ( $C_{Ar}$ ), 131.5 ( $C_{Ar}$ ), 130.7 ( $C_{Ar}$ ), 130.4 ( $C_{Ar}$ ), 129.7 ( $C_{Ar}$ ), 129.4 ( $C_{Ar}$ ), 129.1 ( $C_{Ar}$ ), 129.0 ( $C_{Ar}$ ), 128.8 ( $C_{Ar}$ ), 127.5 ( $C_{Ar}$ ), 127.2 ( $C_{Ar}$ ), 126.6 ( $C_{Ar}$ ), 126.4 ( $C_{Ar}$ ), 123.6 ( $C_{Ar}$ ), 120.9 ( $C_{Ar}$ ), 119.6 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,  $J$  = 317.9 Hz), 117.8 (m, *p*-CH (BAr<sup>F</sup>)), 59.8 (CMe<sub>2</sub>Ph), 36.1 (CH<sub>3</sub>), 30.9 (CH<sub>3</sub>), 29.3 (CH<sub>3</sub>), 29.0 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 3.3 (CH<sub>3</sub>CN). Elementaranalyse berechnet (%)  $C_{76}H_{64}BF_{27}MoN_4O_3S$ : C 52.67, H 3.72, N 3.23; gefunden: C 52.733, H 3.77, N 3.36.



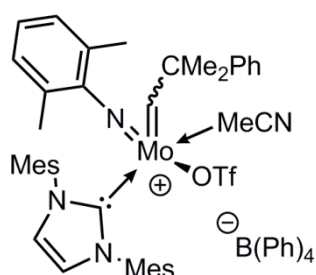


**Mo(*N*-Ad)(IMesH<sub>2</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub> (K2.27):** Mo(*N*-Ad)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>(DME)<sup>[4]</sup> (0.060 g, 0.078 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol suspendiert und auf -30 °C gekühlt. 1,2-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidin-2-yliden (0.024 g, 0.078 mmol, 1 Äq.) wurde in Toluol gelöst und auf -30 °C gekühlt, zur Suspension zugegeben und drei Stunden gerührt. Das Gemisch wurde über Celit filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan kristallisiert. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 55 % (0.071 g, 0.072 mmol) isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.49 (Hauptisomer, 95 %), (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 120 Hz), 11.31 (s, CHCMe<sub>2</sub>Ph, Nebenisomer, 5 %), 7.48-7.21 (m, 5H, ArH), 6.70 (s, 2H, ArH), 6.63 (s, 2H, ArH), 4.20-3.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>NC), 2.51-1.39 (m, 39H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -76.31 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -77.38 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 329.9 (CHCMe<sub>2</sub>Ph, Hauptisomer), 318.1 (CHCMe<sub>2</sub>Ph, Nebenisomer) 211.8 (CN<sub>carbene</sub>, Hauptisomer), 211.7 (CN<sub>carbene</sub>, Nebenisomer), 149.9, 147.2, 140.7, 136.9, 130.8, 130.6, 130.2, 128.5, 127.9, 126.8, 126.6, 126.4, 126.3, 119.7 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 320 Hz), 84.2 (NCH, Hauptisomer), 80.5 (NCH, Nebenisomer), 55.4 (CMe<sub>2</sub>Ph), 52.8, 52.6, 51.8, 42.8, 42.7, 35.5, 31.0, 30.3, 30.1, 30.0, 29.6, 22.8, 21.3, 18.9, 17.9 ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>43</sub>H<sub>53</sub>F<sub>6</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C 52.59, H 5.44, N 4.28; gefunden: C 52.32, H 5.82, N 4.30.

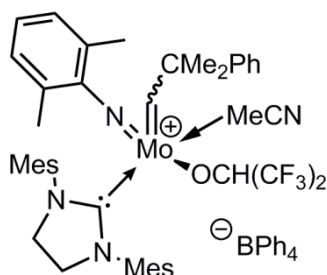


**Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub> (K2.28):** Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>(DME)<sup>[4]</sup> (0.200 g, 0.272 mmol, 1 Äq.) wurde

in Benzol gelöst. 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden (0.049 g, 0.272 mmol, 1 Äq.) wurde ebenfalls in Benzol gelöst, zur Reaktionsmischung zugegeben und drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Diethylether/*n*-Pentan kristallisiert. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 76 % (0.170 g, 0.206 mmol) isoliert werden. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 14.96 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 119 Hz), 7.65-6.88 (m, 8H, ArH), 2.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.57 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -77.55 (q, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J = 3.8 Hz), -78.01 (q, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J = 3.8 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 324.7 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 324.4 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 175.2 (CN<sub>carbene</sub>), 153.9 (C<sub>Ar</sub>), 145.9 (C<sub>Ar</sub>), 141.9 (C<sub>Ar</sub>), 137.1 (C<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 127.2 (C<sub>Ar</sub>), 126.8 (C<sub>Ar</sub>), 121.6 (C<sub>Ar</sub>), 120.5 (C<sub>Ar</sub>), 119.8 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 320 Hz), 119.7 (q, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 320 Hz), 61.4 (NMe<sub>3</sub>), 61.0 (NMe<sub>3</sub>), 58.9 (CMe<sub>2</sub>Ph), 34.6, 33.0, 32.1, 31.5, 30.0, 27.8, 22.8, 20.5, 18.6, 14.2 ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>F<sub>6</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C 45.09, H 5.00, N 5.09; gefunden: C 45.05, H 5.46, N 5.17.

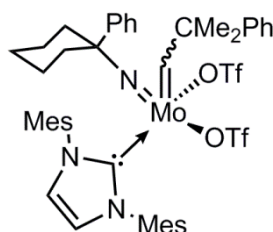


**[Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(MeCN)(OTf)<sup>+</sup>][B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (K2.31):** Mo(N-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> (100 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde in Dichlormethan (2 mL) gelöst und NaB(Ph)<sub>4</sub> (36 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) gelöst in Acetonitril (0.2 mL) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über Celit filtriert. Der Komplex konnte aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol kristallisiert und isoliert werden (87 %, 0.11 mg, 0.10 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 12.92 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 7.34-7.27 (m, 8H, ArH), 7.27-6.58 (m, 26H, ArH, CH<sub>2</sub>NC), 2.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40-2.04 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -75.95 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) ppm. Weitere Analysen wurden von Iris Elser durchgeführt.<sup>[5]</sup>



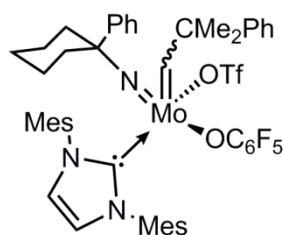
**[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(MeCN)(CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>][B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (K2.32):**

[Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMesH<sub>2</sub>)(MeCN)(OTf)<sup>+</sup>][B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup>] (K1.9) (0.07 g, 0.09 mmol, 1 Äq.) wurde in Dichlormethan (3 mL) gelöst. Lithiumhexafluoroisopropoxid (0.02 mg, 0.14 mmol, 1.6 Äq.) wurde als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung einen Tag gerührt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan dispergiert und als feiner beiger Feststoff in 78 % Ausbeute erhalten (0.09 g, 0.07 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.01 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 7.34-6.66 (m, 32H, ArH), 4.47 (m, 1H, CH), 3.92 (s, 4H, NCHCHN), 2.39-1.41 (m, 30H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -73.09 (s, CF<sub>3</sub>), -73.69 (s, CF<sub>3</sub>) ppm; Elementaranalyse konnte nicht gemessen werden, wegen Instabilität.



**Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (K2.33):** Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>-  
(DME)<sup>[6]</sup> (100 mg, 0.127 mmol, 1 Äq.) wurde in Benzol gelöst und 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (39 mg, 0.127 mmol, 1 Äq.) wurde ebenfalls in Benzol gelöst zugegeben. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan umkristallisiert und mit einer Ausbeute von 70 % erhalten (0.09 g, 0.09 mmol). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.18 (s, 1H, CHCMe<sub>2</sub>Ph, *syn*-Hauptisomer, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 119 Hz, 70 %), 11.36 (s, CHCMe<sub>2</sub>Ph, *syn*-Nebenisomer, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 116 Hz, 30 %), 7.62-7.57 (m, 1H, ArH), 7.52-7.47 (m, 2H, ArH), 7.41-7.33 (m, 4H, ArH), 7.31-7.07 (m, 7H, ArH), 6.92-6.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>NC), 2.96 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 10.5 Hz), 2.77 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 10.5 Hz), 2.45-2.07 (m, 22H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>),

1.89-1.78 (td,  $^3J = 13.4$  Hz, 3.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -76.35$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , 30 %),  $-77.24$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , 70 %) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 331.2$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , Hauptisomer), 318.5 ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , Nebenisomer), 190.2 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 184.9 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 150.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 147.2 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 141.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 138.5 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.71 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.67 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.63 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.57 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 128.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 126.5 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 126.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 126.2 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 119.7 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $^1J = 319$  Hz), 119.6 (q,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $^1J = 318$  Hz) 90.1, 85.6, 55.6, 55.5, 39.7, 37.3, 34.3, 30.1, 28.9, 25.1, 24.5, 23.4, 23.2, 22.9, 21.3, 18.3, 17.9, 17.7 ppm. Elementaranalyse berechnet (%)  $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2$ : C 53.78, H 5.22, N 4.18, gefunden: C 53.67, H 5.185, N 4.17.



**Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) (K2.34):** Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)-(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (K2.13) (100 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan gelöst und Lithiumpentafluorophenoxid (19 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung einen Tag gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, über Celit filtriert und eingengt. Bei  $-30$  °C konnte das Produkt als farblose Kristalle erhalten werden (erste Ausbeute: 0.07 mg, 65 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 14.09$  (s, 1H,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , *syn*-Hauptisomer,  $^1J_{\text{C-H}} = 120$  Hz), 13.49 (s,  $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ , *syn*-Nebenisomer), 7.49-7.43 (m, 2H, ArH), 7.40-7.34 (m, 2H, ArH), 7.33-7.18 (m, 4H, ArH), 7.15-7.10 (m, 7H, ArH), 6.92 (m, 2H, ArH), 6.85 (s, 2H, ArH), 6.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{NC}$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27-2.01 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85-1.79 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.16$  ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ),  $-161.37$  (s, 1F, 2,6-F),  $-169.28$  (t, 2F,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.16$  Hz, 3,5-F),  $-175.98$  (tt, 1F,  $^3J_{\text{F-F}} = 6.34$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 22.20$  Hz, 4-F) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 323.6$  ( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ ), 184.0 ( $\text{CN}_{\text{carbene}}$ ), 150.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 141.2 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 140.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 135.9 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 135.4 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{aryl}}$ ), 129.9

( $C_{aryl}$ ), 128.7 ( $C_{aryl}$ ), 128.6 ( $C_{aryl}$ ), 128.4 ( $C_{aryl}$ ), 127.8 ( $C_{aryl}$ ), 126.3 ( $C_{aryl}$ ), 126.0 ( $C_{aryl}$ ), 125.8 ( $C_{aryl}$ ), 119.8 (q,  $CF_3SO_3$ ,  $J = 320$  Hz), 83.3, 55.2 ( $CMe_2Ph$ ), 55.5 ( $CMe_2Ph$ ), 39.0, 37.1, 36.2, 39.2, 25.4, 23.5, 23.2, 21.2, 18.3, 18.0, 17.4 ppm. Elementaranalyse berechnet (%)  $C_{50}H_{51}F_8MoN_3O_4S$ : C 57.86, H 4.95, N 4.05, gefunden: C 57.73, H 5.19, N 4.06.

## 7.5 Polymerisationen mit K2.33, K2.34

### Zyklopolymerisation von DEDPM mit K2.33

$Mo(N-PhCy)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OTf)_2$  (**K2.33**) (0.006 g, 0.006 mmol, 1 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan gelöst. **DEDPM** (0.07 g, 0.296 mmol, 50 Äq.) wurde ebenfalls in 1,2-Dichlorethan gelöst. Der Katalysator wurde schnell zur Monomerlösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde nach 30 Minuten bei Raumtemperatur, weil ein Rühren nicht mehr möglich war, in *n*-Pentan gefällt. Das Polymer wurde zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es konnte ein violetteres Polymer erhalten werden (0.07 g, 99 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.68$  (bs, 2H, CH), 4.39-4.13 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.61-3.25 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.42-1.16 (m, 6H,  $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 172.1$ , 170.9, 137.1, 123.3, 62.0, 57.4, 41.6, 14.2; IR ( $cm^{-1}$ ): 2977 (m), 2931 (m), 2870 (m), 1721 (s), 1444 (m), 1387 (m), 1366 (m), 1247 (s), 1178 (s), 1093 (m), 1048 (m), 1009 (m), 948 (m), 857 (m), 701 (m), 637 (m), 515 (w); UV/Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 547.5$  nm, 585 nm;  $M_n = 16\ 300$  g/mol, PDI = 1100 (bimodal), *cis*-/*trans*-Diaden, 72 %  $\alpha$ -Addition, 28 %  $\beta$ -Addition.

### ROMP von PMN mit K2.33

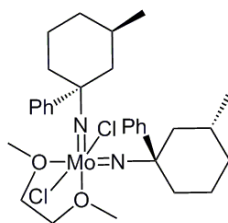
$Mo(N-PhCy)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OTf)_2$  (**K2.33**) (0.003 g, 0.003 mmol, 1 Äq.) wurde in  $CH_2Cl_2$  gelöst und auf  $-30$  °C gekühlt. 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en<sup>[2]</sup> (**PMN**) (0.04 g, 0.136 mmol, 50 Äq.) wurde ebenfalls in  $CH_2Cl_2$  gelöst und auf  $-30$  °C gekühlt. Der Katalysator wurde schnell zur Monomerlösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde in Methanol gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es konnte ein öliges Polymer erhalten werden (0.03 g, 68 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.32$ -5.11 (m, 2H, CH), 3.50-3.32 (m, 8H,  $OCH_2$ ),

2.78-2.60 (m, 2H, CH), 3.32 (m, 1H, CH), 2.09-1.84 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.27 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). 19 % *trans*, 81 % *cis*. <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 134.1, 133.7, 71.1, 70.6, 47.7, 47.5, 46.9, 45.1, 41.1, 40.2, 29.7, 28.7, 22.7, 14.2. IR (cm<sup>-1</sup>): 2928 (m), 2854 (m), 2795 (w), 1465 (m), 1366 (m), 1263 (w), 1104 (s), 1011 (m), 966 (m), 909 (m), 733 (m).  $M_n$  = 14 600 g/mol,  $M_w$  = 20 100 g/mol, PDI = 1.4, 19 % *trans*, 81 % *cis*.

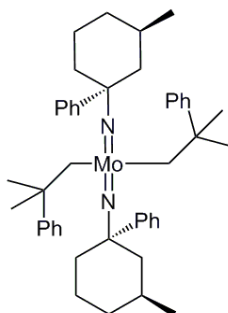
### ROMP von PMN mit K2.34

Mo(*N*-PhCy)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) (**K2.34**) (0.004 g, 0.003 mmol, 1 Äq.) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -30 °C gekühlt. 5,6-Bis[(pentyloxy)-methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en<sup>[2]</sup> (**PMN**) (50 mg, 0.170 mmol, 50 Äq.) wurde ebenfalls in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -30 °C gekühlt. Der Katalysator wurde schnell zur Monomerlösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer wurde in Methanol gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es konnte ein öliges Polymer erhalten werden (0.03 g, 68 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.28-5.17 (m, 2H, CH), 3.50-3.30 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.72-2.30 (m, 2H, CH), 1.93 (m, 2H, CH), 1.56 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 133.7, 71.3, 70.6, 47.7, 47.5, 46.9, 45.7, 45.2, 41.0, 39.9, 32.1, 30.1, 29.9, 29.7, 29.5, 28.7, 27.2, 22.7, 19.9, 14.3. IR (cm<sup>-1</sup>): 2955 (m), 2929 (m), 2853 (m), 2795 (w), 1465 (m), 1366 (m), 1262 (m), 1104 (s), 1013 (m), 966 (m), 802 (m), 730 (m), 699 (w).  $M_n$  = 3 000 g/mol,  $M_w$  = 3 300 g/mol, PDI = 1.1, 68 % *trans*, 32 % *cis*,  $M_n$  = 18 500 g/mol,  $M_w$  = 305 000 g/mol, PDI = 16.5.

## 7.6 Herstellung von Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)-(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (K2.35)

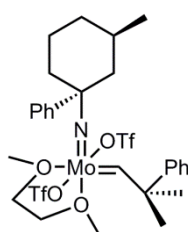


**Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DME):** 1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexylamin (0.45 g, 2.38 mmol, 14 Äq.), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>27</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.22 g, 0.17 mmol, 1 Äq.), Et<sub>3</sub>N (0.85 mL, 6.11 mmol, 36 Äq.) und Trimethylsilylchlorid (1.3 mL, 10.19 mmol, 60 Äq.) wurden bei 75 °C in DME über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde über Celit abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O/*n*-Pentan bei -30 °C kristallisiert und die Kristalle mit kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten (0.07 mg, 0.10 mmol, 38 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.62 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, ArH), 7.25 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.71 Hz, ArH), 7.09 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.48 Hz, ArH), 3.14 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.69-2.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.13 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 13.84, 3.84 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.94 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 12.78 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.61-1.51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.97-0.81 (m, 8H, CH<sub>3</sub>, CH), <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 143.6 (NC), 128.7 (Ar), 128.1 (Ar), 127.2 (Ar), 80.3 (C<sub>quart</sub>), 70.7 (OCH<sub>2</sub>), 62.3 (OCH<sub>3</sub>), 46.2 (CH), 36.8 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH) ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>50</sub>H<sub>51</sub>F<sub>8</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S: C 57.86, H 4.95, N 4.05, gefunden: C 57.73, H 5.19, N 4.06.



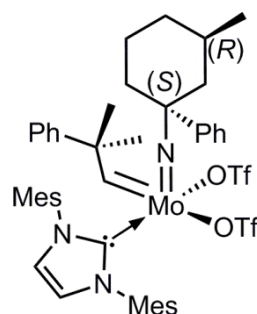
**Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>:** Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DME) (0.22 mg, 0.01 mmol, 1 Äq.) wurde in Et<sub>2</sub>O suspendiert und auf -30 °C gekühlt. PhMe<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>MgCl (0.5 M in Et<sub>2</sub>O, -30 °C, 1.4 mL,

2.1 Äq.) wurde langsam zugetropft und die Mischung über Nacht gerührt. Dann wurde die Suspension über Celit filtriert und die Lösung eingeeengt. Das Produkt wurde bei 30 °C umkristallisiert (0.17 g, 0.23 mmol, 62 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.47\text{-}7.42$  (m, 4H, ArH), 7.28-7.19 (m, 4H, ArH), 7.18-7.09 (m, 6H, ArH), 7.08-7.02 (m, 2H, ArH), 2.56-2.55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.68-1.40 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.33 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91-0.85 (m, 8H,  $\text{CH}_3$ , CH) ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 152.1$ , 144.5, 128.6, 128.5, 127.7, 126.8, 126.4, 125.7, 75.9, 74.6, 48.7, 39.9, 39.4, 34.9, 33.3, 29.8, 23.7, 22.9 ppm. Elementaranalyse berechnet (%) C: 74.97, H: 8.21, N: 3.80, gefunden: C: 74.57, H: 8.38, N: 3.80.



**Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl)( $\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ )( $\text{OTf}$ ) $_2$ (DME):** Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-methylcyclohexyl) $_2$ ( $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ) $_2$  (0.23 g, 0.31 mmol, 1 Äq.) wurde in DME gelöst und auf -30 °C gekühlt. DME/TfOH-Mischung (0.14 g, 0.92 mmol, 3 Äq.) wurde ebenfalls auf -30 °C gekühlt und zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h gerührt, DME wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, *n*-Pentan wurde zu getropft und der entstandene weiße Feststoff mit  $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan gewaschen. Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei -30 °C führte zu mehreren sauberen Fraktionen und einer Ausbeute von insgesamt 0.05 g (0.05 mmol, 21 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 13.90$  (s, 1H) 7.64 (d, 1H,  $^3J = 7.72$  Hz, ArH), 7.51 (d, 1H,  $^3J = 7.37$  Hz, ArH), 7.33-7.27 (m, 4H, ArH), 7.12-7.06 (m, 2H, ArH), 7.04-6.97 (m, 2H, ArH), 3.18-1.99 (m, 12H), 1.87-1.73 (m, 6H), 1.61-1.53 (m, 1H), 1.48-1.35 (m, 1H), 1.33-1.18 (m, 2H), 1.01-0.66 (m, 6H).





**Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-Methylcyclohexyl)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (K2.35):**

Mo(*N*-1(*S*)-Phenyl-3(*R*)-Methylcyclohexyl)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(OTf)<sub>2</sub>(DME) (0.18 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) wurde in Benzol gelöst und 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (0.07 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) wurde ebenfalls in Benzol gelöst zugegeben. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan bei -30°C kristallisiert (erste Ausbeute 0.15 g, 70 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 13.20 (s, 1H, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 120.05 Hz, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 13.12 (s, 0.71H, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 119.55 Hz, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 11.34 (s, 1.12H, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 116.69 Hz, CHCMe<sub>2</sub>Ph), 7.61-7.54 (m, 3H, ArH), 7.53-7.46 (m, 3H, ArH), 7.42-7.07 (m, 40H, ArH), 6.95 (s, ArH), 6.88-6.80 (m, 4H, CH), 3.00-2.70 (m, 5H, CH, CH<sub>2</sub>), 2.46-0.65 (m, 127H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -76.33 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -76.35 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), -77.33 (s, 3F, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 331.4 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 330.5 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 318.6 (CHCMe<sub>2</sub>Ph), 190.3 (CN<sub>carbene</sub>), 184.9 (CN<sub>carbene</sub>), 150.0, 149.9, 147.2, 142.3, 141.4, 141.1, 140.9, 139.4, 138.9, 138.7, 137.8, 137.2, 137.1, 136.6, 136.4, 136.2, 136.1, 134.6, 134.4, 130.8, 130.3, 129.9, 129.4, 129.2, 129.0, 128.6, 128.4, 127.8, 126.5, 126.3, 125.4, 124.3, 123.8, 90.3, 90.1, 85.8, 55.5, 49.1, 47.7, 45.2, 43.5, 38.1, 37.3, 35.5, 34.3, 34.1, 33.8, 33.6, 33.4, 33.1, 30.2, 30.0, 29.4, 28.9, 23.2, 23.1, 22.8, 22.1, 22.0, 21.5, 21.3, 18.5, 18.3, 17.9, 17.8, 17.5. Elementaranalyse berechnet (%) C<sub>46</sub>H<sub>53</sub>F<sub>6</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C 54.27, H 5.25, N 4.13, gefunden: C 54.03, H 5.019, N 4.20.

## 7.7 Telechele Polymere bzw. Terminierung von Poly-PMN-(K2.3)

Mo(*N*-2,6-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(IMes)(OTf)<sub>2</sub> (K2.3) (0.02 g, 0.02 mmol, 1 Äq.) wurde in 1,2-Dichloethan gelöst. 5,6-Bis[(pentyloxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en<sup>[2]</sup> (PMN) (0.05 g, 0.17 mmol, 8 Äq.) wurde ebenfalls in 1,2-Dichloethan gelöst. Der Katalysator wurde schnell zur Monomerlösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei 60 °C gerührt. Zur Reaktionsmischung

wurde 1-Okten zugegeben und nochmal eine Stunde bei 60 °C gerührt. Das Polymer wurde in Methanol gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Es konnte ein öliges Polymer erhalten werden (0.03 g, 68 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82\text{-}5.55$  (m, 2H, CH), 4.15-4.25 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.41 (brs, 4H, CH), 2.04 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 132.7$ , 81.5, 62.0, 45.6, 21.0. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (m), 2929 (m), 2854 (m), 1739 (s), 1465 (m), 1367 (m), 1233 (m), 1104 (s), 1034 (m), 966 (m), 804 (w), 730 (w), 605 (w).  $M_n = 3\ 000$  g/mol,  $M_w = 3\ 300$  g/mol, PDI = 1.1.

## 7.8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Kaiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 77, 927-928.
- [2] A. Carrillo, R. S. Kane, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 3352-3359.
- [3] S. Sen, R. Schowner, D. A. Imbrich, W. Frey, M. Hunger, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13778-13787.
- [4] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Org. Chem.* **1993**, 459, 158-198.
- [5] I. Elser, *Doktorarbeit, Universität Stuttgart* **2018**.
- [6] T. S. Pilyugina, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2007**, 26, 831-837.

## 8. Drittes Kapitel

### 8.1 Allgemeines

Die Katalysatoren **K3.4** und **K3.9** wurden von MSc. Roman Schowner, **K3.1**, **K3.5**, **K3.6**, **K3.10**, **K3.11** und **K3.16** wurden von Dr. Suman Sen, **K3.8**, **K3.12** und **K3.13** wurden von Msc. Laura Stöhr synthetisiert und bereitgestellt.

### 8.2 Synthese der Polymere mit M2 - M4

Die Zyklopolymerisationen von (*R,S*)-4,5-Bis((1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxymethylcarboxymethyl)-1,7-octadiin **M2**<sup>[1]</sup>, (*S,S/R,R*)-4,5-Bis((1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthyloxymethylcarboxymethyl)-1,7-octadiin **M3**<sup>[1]</sup> und 4-(Ethoxycarbonyl)-4-(1*S*,2*R*,5*S*)-(-)-menthoxycarbonyl-1,6-heptadiin **M4**<sup>[2]</sup> wurden in trockenem Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Chloroform, welches zuvor über aktiviertes neutrales Aluminiumoxid filtriert wurde, bei den entsprechenden Bedingungen mit den Katalysatoren **K3.1**, **K3.2**, **K3.4**, **K3.7**, **K3.11**, **K3.14** - **K3.16** durchgeführt. Mit der Zugabe der Katalysatorlösung (0.5 mL) zur Monomerlösung wurde die Polymerisation gestartet (Katalysator:Monomer = 1:50). Die Polymerisation wurde nach einer definierten Zeit durch Fällung in *n*-Pentan bzw. Methanol beendet, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet.

### 8.3 Analyse der Polymere Poly-M2, Poly-M3 und Poly-M4

**Poly-M2-(K3.7):** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.96 (bs, 2H, CH), 4.61-3.72 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.30-2.86 (m, 2H, CH), 2.85-1.79 (m, 10H, CH, CH<sub>2</sub>), 1.74-0.33 (m, 32H, CH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.0, 132.0, 125.2, 80.4, 66.4, 66.1, 48.3, 40.1, 34.6, 34.3, 31.6, 28.5, 25.7, 23.4, 22.5, 21.1, 16.5; IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 2951 (m), 2919 (m), 2868 (m), 1757 (s), 1732 (m), 1454 (m), 1384 (m), 1368 (m), 1343 (m), 1277 (s), 1118 (s), 1056 (m), 982 (m), 951 (m), 909 (m), 843 (m), 801 (m), 671 (w), 571 (w); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 453.5 nm; M<sub>n</sub> = 7 900 g/mol, M<sub>w</sub> = 341 000 g mol<sup>-1</sup>, PDI = 1.2; *trans/cis*-Diaden; > 98% α-Insertion; 90% *st*-Strukturen; Ausbeute: 44%.

**Poly-M2-(K3.15):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.98$  (bs, 1H, CH), 6.70-5.79 (m, 1H, CH), 4.80-3.84 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.40-2.95 (m, 2H, CH), 2.94-1.83 (m, 10H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.79-0.26 (m, 32H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9$ , 132.0, 125.2, 80.4, 66.4, 66.1, 48.2, 40.1, 34.5, 34.2, 31.6, 28.5, 25.6, 23.4, 22.4, 21.1, 16.5; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2951$  (m), 2919 (m), 2868 (m), 1757 (s), 1732 (m), 1454 (m), 1384 (m), 1368 (m), 1276 (m), 1118 (s), 950 (m), 910 (m), 843 (m), 702 (w), 575 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 476$  nm;  $M_n = 29.700$  g/mol,  $M_w = 38\,200$  g mol $^{-1}$ , PDI = 1.4; *trans*,  $\alpha$ -Insertion:  $\geq 97\%$ ; 73% *st*-Strukturen; Ausbeute: 89%.

**Poly-M3-(K3.7):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.98$  (bs, 2H, CH), 4.50-3.81 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.15 (bs, 2H, CH), 2.79-1.90 (m, 10H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.74-0.45 (m, 32H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9$ , 131.9, 125.3, 80.4, 66.1, 65.1, 48.3, 40.1, 34.6, 33.7, 31.6, 28.4, 25.6, 23.4, 22.5, 21.1, 16.5; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2951$  (m), 2919 (m), 2868 (m), 1757 (s), 1733 (m), 1454 (m), 1384 (m), 1368 (m), 1276 (m), 1179 (m), 1119 (s), 950 (m), 910 (m), 843 (m), 700 (m), 574 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 475$  nm;  $M_n = 15.100$  g/mol,  $M_w = 341\,000$  g mol $^{-1}$ , PDI = 1.3; *trans/cis*-Diaden;  $> 92\%$   $\alpha$ -Insertion;  $> 91\%$  *st*-Strukturen; Ausbeute: 33%.

**Poly-M3-(K3.15):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.99$  (bs, 1H, CH), 6.74-5.82 (m, 1H, CH), 4.45-3.81 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.40-2.95 (m, 2H, CH), 2.82-1.88 (m, 10H, CH,  $\text{CH}_2$ ), 1.86-0.33 (m, 32H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.9$ , 131.9, 125.3, 80.4, 66.1, 65.1, 48.3, 40.1, 34.6, 33.7, 31.6, 28.4, 25.6, 23.4, 22.5, 21.1, 16.5; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2951$  (m), 2918 (m), 2867 (m), 1756 (s), 1732 (m), 1454 (m), 1384 (m), 1368 (m), 1275 (m), 1119 (s), 951 (m), 909 (m), 843 (m), 702 (w), 576 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 475$  nm;  $M_n = 27.000$  g/mol,  $M_w = 53\,800$  g mol $^{-1}$ , PDI = 1.8; *trans/cis*-Diaden,  $\alpha$ -Insertion:  $\geq 93\%$ ; 70% *st*- and 30% *it*-Strukturen; Ausbeute: 78%.

**Poly-M4-(K3.1):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.68$  (bs, 2H, CH), 4.74 (bs, 1H, OCH), 4.50-2.59 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58-0.42 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.0$ , 171.4, 137.1, 123.2, 76.1, 62.0, 57.5, 46.9, 41.5, 40.4, 34.3, 34.2, 31.5, 26.1, 23.4, 22.1, 21.0, 16.3, 14.2 ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2953$  (m), 2925 (m), 2868 (m), 1727 (s), 1455 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1247 (s), 1176 (s), 1097 (m), 1048 (m), 1008 (m), 981 (m), 913 (m), 862 (m), 845 (m), 802 (w), 634 (m), 598 (m), 576 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 550$ , 591 nm;  $M_n = 32\,300$  g mol $^{-1}$ ,

$M_w = 66\,200\text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 2.1; *trans*, > 90 %  $\alpha$ -Insertion, > 96 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 83 %.

**Poly-M4-(K3.4):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.69$  (bs, 2H, CH), 4.74 (bs, 1H, OCH), 4.35-3.00 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20-0.42 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.0, 171.4, 137.1, 123.1, 76.1, 62.0, 57.5, 46.9, 41.6, 40.4, 34.2, 31.7, 26.1, 23.4, 22.5, 22.1, 21.0, 16.3, 14.2$  ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2953$  (m), 2926 (m), 2868 (m), 1725 (s), 1454 (m), 1387 (m), 1366 (m), 1245 (s), 1160 (s), 1096 (m), 1066 (w), 1048 (m), 1009 (m), 981 (m), 947 (m), 912 (m), 862 (m), 845 (m), 700 (w), 630 (m), 597 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 552, 588.5$  nm;  $M_n = 27\,500\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 48\,000\text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.8; *trans*, > 71 %  $\alpha$ -Insertion, > 74 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 77 %.

**Poly-M4-(K3.7):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.70$  (bs, 2H, CH), 4.74 (bs, 1H, OCH), 4.57-3.00 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20-0.26 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.1, 171.4, 137.1, 123.4, 76.1, 62.1, 57.5, 46.9, 41.6, 40.4, 34.3, 31.6, 26.1, 23.3, 22.1, 21.0, 16.2, 14.2$ ; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2953$  (m), 2926 (m), 2869 (m), 1791 (s), 1723 (m), 1455 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1246 (s), 1173 (s), 1047 (m), 981 (m), 949 (m), 911 (m), 844 (m), 687 (w), 630 (m); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 549$  nm, 590 nm;  $M_n = 91\,200\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 470\,200\text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 5.2; *trans*, > 74 %  $\alpha$ -Insertion, > 94 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 99 %.

**Poly-M4-(K3.11):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.62$  (bs, 2H, CH), 4.67 (bs, 1H, OCH), 4.35-2.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10-0.42 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.1, 171.5, 137.2, 123.4, 76.1, 62.0, 57.5, 46.9, 41.6, 40.4, 34.3, 31.6, 26.1, 23.4, 22.5, 22.1, 21.0, 16.3, 14.2$  ppm; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2953$  (m), 2926 (m), 2868 (m), 1725 (s), 1454 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1246 (s), 1161 (s), 1096 (m), 1066 (w), 1048 (m), 1009 (m), 981 (m), 947 (m), 912 (m), 862 (m), 844 (m), 757 (w), 700 (w), 636 (m), 597 (w); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 549, 586.5$  nm;  $M_n = 35\,200\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 2\,500\,000\text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 69.8; *trans*, > 92 %  $\alpha$ -Insertion, > 99 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 99 %.

**Poly-M4-(K3.14):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.63$  (bs, 2H, CH), 4.67 (bs, 1H, OCH), 4.41-2.59 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.19-0.38 (m, 22H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.0, 171.5, 137.4, 123.4, 76.1, 62.0, 57.7, 46.9, 41.6, 40.5, 36.1, 34.3, 34.3, 31.6, 26.2, 23.4, 22.5, 22.1, 20.9, 16.3, 14.2 ppm; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2953 (m), 2925 (m), 2868 (m), 1724 (s), 1450 (m), 1386 (m), 1367 (m), 1245 (s), 1167 (s), 1096 (m), 1027 (s), 980 (m), 952 (m), 911 (m), 861 (m), 844 (m), 797 (w), 720 (w), 635 (m), 576 (m), 515 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 547, 585 nm;  $M_n$  = 47 500 g mol<sup>-1</sup>,  $M_w$  = 3 000 000 g mol<sup>-1</sup>, PDI = 4.0; *trans*, > 93 %  $\alpha$ -Insertion, > 91 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 60 %.

**Poly-M4-(K3.15):** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.69 (bs, 2H, CH), 4.74 (bs, 1H, OCH), 4.59-2.73 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.41-0.21 (m, 22H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.0, 171.4, 137.1, 123.3, 76.1, 62.0, 57.5, 46.9, 41.6, 40.5, 34.3, 31.6, 26.1, 23.4, 22.5, 22.1, 21.0, 16.3, 14.2; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2953 (m), 2926 (m), 2868 (m), 1724 (s), 1508 (w), 1453 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1245 (s), 1161 (s), 1096 (m), 1066 (m), 1048 (s), 1009 (m), 981 (m), 947 (m), 912 (m), 862 (m), 844 (m), 700 (w), 630 (m), 597 (m), 576 (w), 509 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 551.5 nm, 591 nm;  $M_n$  = 31 800 g/mol,  $M_w$  = 35 300 g mol<sup>-1</sup>, PDI = 1.1; *trans*, > 94 %  $\alpha$ -Insertion, > 89 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 99 %.

**Poly-M4-(K3.16):** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.69 (bs, 2H, CH), 4.74 (bs, 1H, OCH), 4.57-2.82 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.20-0.26 (m, 22H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.1, 171.6, 137.1, 123.4, 76.2, 62.1, 57.6, 46.9, 41.5, 40.4, 34.3, 31.6, 26.2, 23.4, 22.5, 22.1, 21.0, 16.3, 14.2; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2954 (m), 2928 (m), 2869 (m), 1723 (s), 1454 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1247 (s), 1160 (s), 1096 (m), 1049 (s), 981 (m), 953 (m), 912 (m), 862 (m), 844 (m), 701 (w), 629 (m), 597 (m), 510 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 546 nm, 586 nm;  $M_n$  = 33.200 g/mol,  $M_w$  = 341 000 g mol<sup>-1</sup>, PDI = 10.3; *trans*, > 88 %  $\alpha$ -Insertion, > 98 % *st*-Strukturen; Ausbeute: 43 %.

#### 8.4 Synthese des Polymers Poly-M1-(K3.2)

Die Zyklopolymerisation von *meso*-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin **M1**<sup>[1]</sup> wurde in trockenem Chloroform, welches zuvor über aktiviertes neutrales Aluminiumoxid filtriert wurde, mit dem Katalysator **K3.1** durchgeführt. Nach Zugabe des Initiators bei -30 °C wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und

anschließend für zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in Diethylether gefällt, zentrifugiert, abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet.

**Poly-M1-(K3.2):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.40\text{-}6.51$  (m, 2H, CH), 5.01-2.92 (m, 6H, OH, OCH<sub>2</sub>), 2.75-0.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 135.4, 125.9, 63.4, 36.9, 28.7$ ; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3284$  (m), 2879 (m), 1631 (w), 1433 (m), 1379 (m), 1268 (m), 1166 (m), 1028 (s), 954 (m), 767 (m), 700 (m), 637 (s), 574 (m), 517 (m); UV/Vis (DMSO):  $\lambda_{max} = 430$  nm; *trans/cis*-Diaden;  $\alpha$ -Insertion; Ausbeute: 37%.

## 8.5 Analyse von Poly-DEDPM

**Poly-DEDPM-(K3.4):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.67$  (brs, 2H, CH), 4.45-4.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.70-3.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.11 (m, 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.1, 168.8, 137.1, 123.3, 62.2, 57.4, 41.6, 14.2$ ; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2979$  (m), 2903 (m), 1720 (s), 1413 (m), 1364 (m), 1251 (m), 1165 (m), 997 (m), 944 (m), 859 (m), 622 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 536.5, 577$  nm;  $M_n = 12\,800$  g/mol,  $M_w = 135\,900$  g mol<sup>-1</sup>, PDI = 10.6; *trans*-Diaden; >93 %  $\alpha$ -Insertion; Ausbeute: 57%.

**Poly-DEDPM-(K3.7):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.68$  (brs, 1H, CH), 6.37 (brs, 1H, CH), 4.45-4.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.75-2.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.10 (m, 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.2, 171.1, 137.1, 123.3, 62.1, 57.4, 41.6, 14.2$ ; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2975$  (m), 2902 (m), 1718 (s), 1391 (m), 1363 (m), 1245 (m), 1151 (m), 988 (m), 944 (m), 779 (m), 620 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 509.5, 584$  nm;  $M_n = 20\,400$  g/mol,  $M_w = 390\,900$  g mol<sup>-1</sup>, PDI = 19.1; *trans*-Diaden; 68 %  $\alpha$ -Insertion, 32 %  $\beta$ -Insertion; Ausbeute: 98%.

**Poly-DEDPM-(K3.9):**  $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.68$  (brs, 1H, CH), 6.37 (brs, 1H, CH), 4.50-4.05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.65-2.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.10 (m, 6H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.8, 170.9, 136.9, 123.1, 61.9, 57.0, 41.4, 14.1$ ; IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2978$  (m), 2906 (m), 1720 (s), 1464 (m), 1444 (m), 1387 (m), 1366 (m), 1299 (m), 1247 (m), 1156 (m), 1094 (m), 1068 (m), 1008 (m), 946 (m), 859 (m), 627 (m); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max} = 550.5, 590$  nm;  $M_n = 41\,200$  g/mol,  $M_w = 295\,300$  g mol<sup>-1</sup>, PDI = 7.2; *trans*-Diaden; 85 %  $\alpha$ -Insertion, 15 %  $\beta$ -Insertion; Ausbeute: 81%.

Poly-**DEDPM**-(**K3.10**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.68$  (brs, 1H, CH), 6.38 (brs, 1H, CH), 4.50-4.05 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75-2.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.9, 170.9, 137.0, 123.2, 61.9, 57.3, 41.4, 14.1$ ; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2979$  (m), 2905 (m), 1725 (s), 1464 (m), 1444 (m), 1388 (m), 1366 (m), 1298 (m), 1247 (m), 1181 (m), 1070 (m), 1049 (m), 1011 (m), 947 (m), 860 (m), 637 (m); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 552, 588.5$  nm;  $M_n = 39\,800$  g/mol,  $M_w = 257\,000$  g mol $^{-1}$ , PDI = 6.5; *trans*-Diaden; 69 %  $\alpha$ -Insertion, 31 %  $\beta$ -Insertion; Ausbeute: 90%.

Poly-**DEDPM**-(**K3.17**):  $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.68$  (brs, 1H, CH), 4.52-4.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.65-3.25 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-0.90 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.9, 170.9, 137.0, 123.1, 61.9, 57.3, 41.5, 14.1$ ; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2974$  (m), 1718 (s), 1365 (m), 1248 (m), 1156 (m), 1068 (m), 996 (m), 944 (m), 858 (m), 624 (m); UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 548.5, 589.5$  nm;  $M_n = 36\,500$  g/mol,  $M_w = 37\,800\,000$  g mol $^{-1}$ , PDI = 1036.6; *trans*-Diaden; 93 %  $\alpha$ -Insertion, 7 %  $\beta$ -Insertion; Ausbeute: 99%.

## 8.6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4219-4233.  
[2] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029-9038.

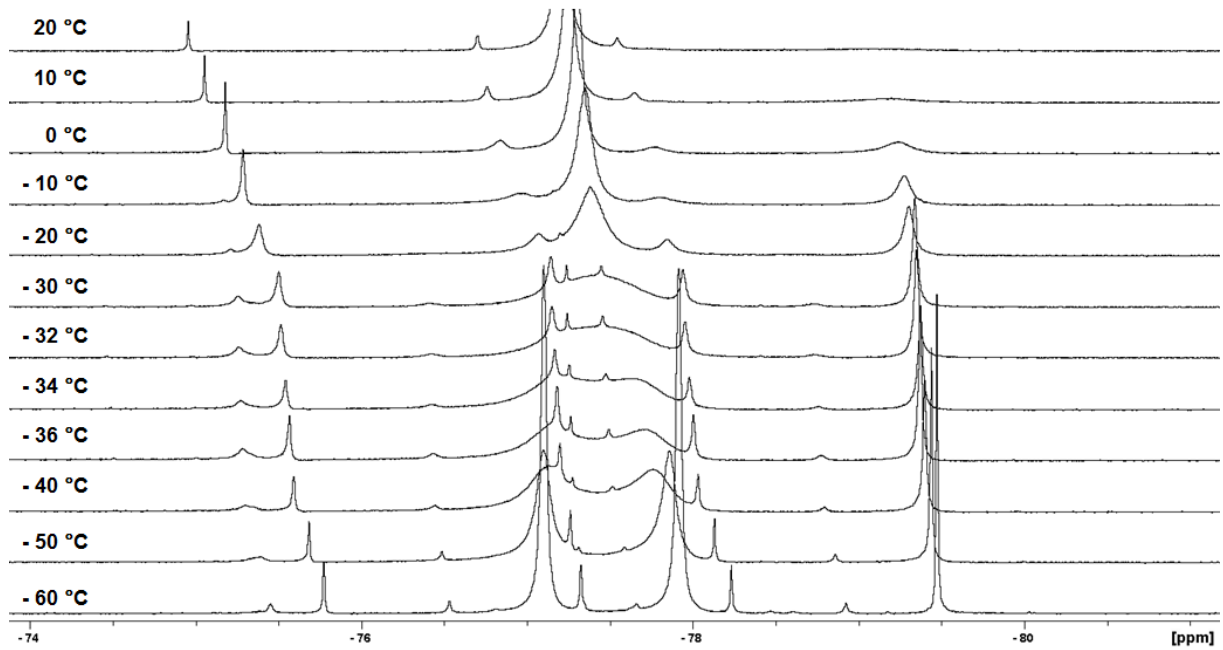


# Anhang

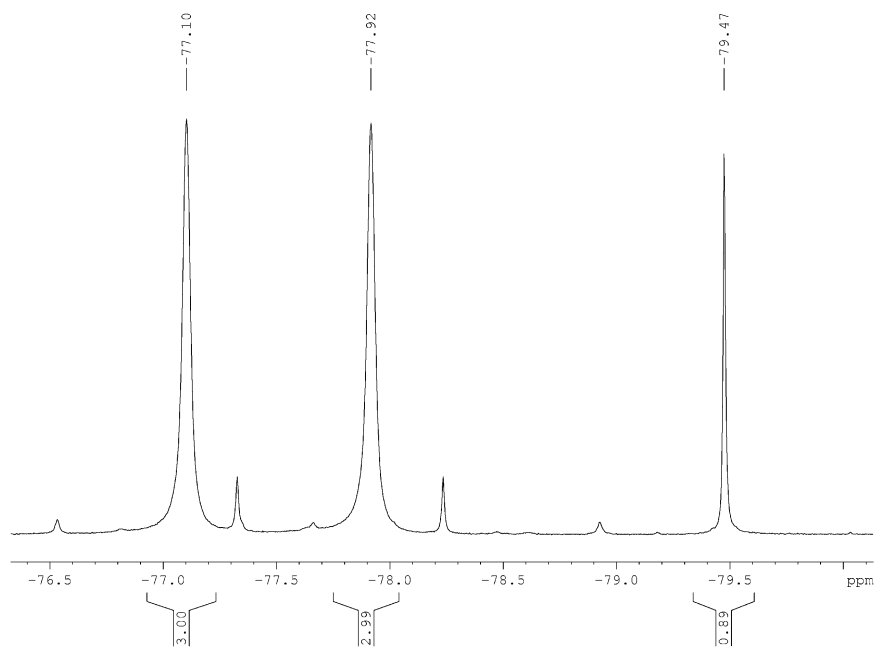
---

## 9. Erstes Kapitel

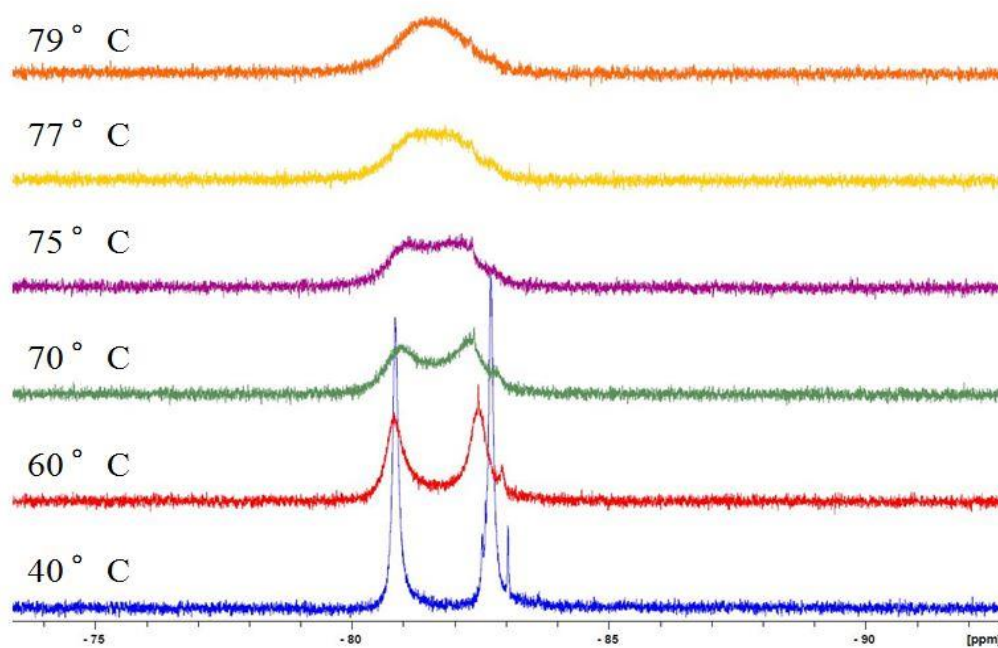
### 9.1 Koaleszenztemperaturen von K1.4, K1.5, K1.7



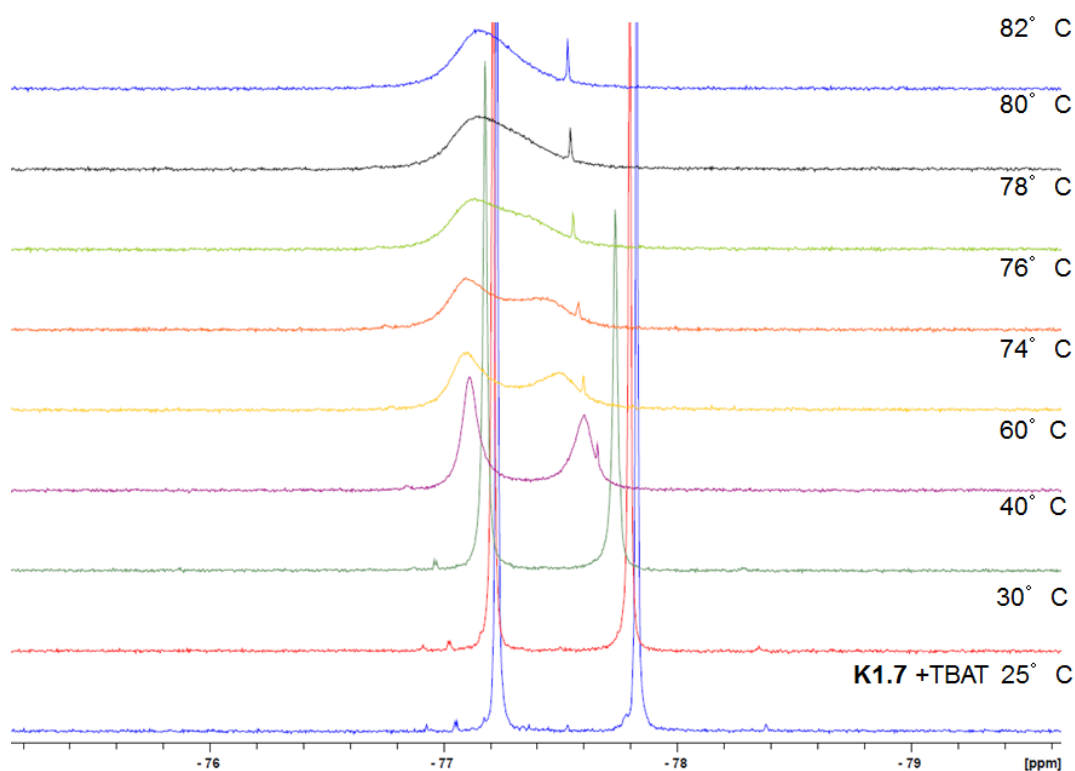
**Abbildung 72.** Temperatur-abhängiges  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Komplex **K1.4** zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur  $T_c$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 73.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Komplex **K1.4** bei -60 °C in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 74.** Temperatur-abhängiges  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Komplex **K1.5** zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur  $T_c$  in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$ .



**Abbildung 75.** Temperatur-abhängiges  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Komplex **K1.7** mit einem Äquivalent TBAT in 1,2-Dichlorbenzol- $d_4$ .

## 9.2 Reaktionsspektren der Reaktion von K1.1 mit 2-Methoxystyrol

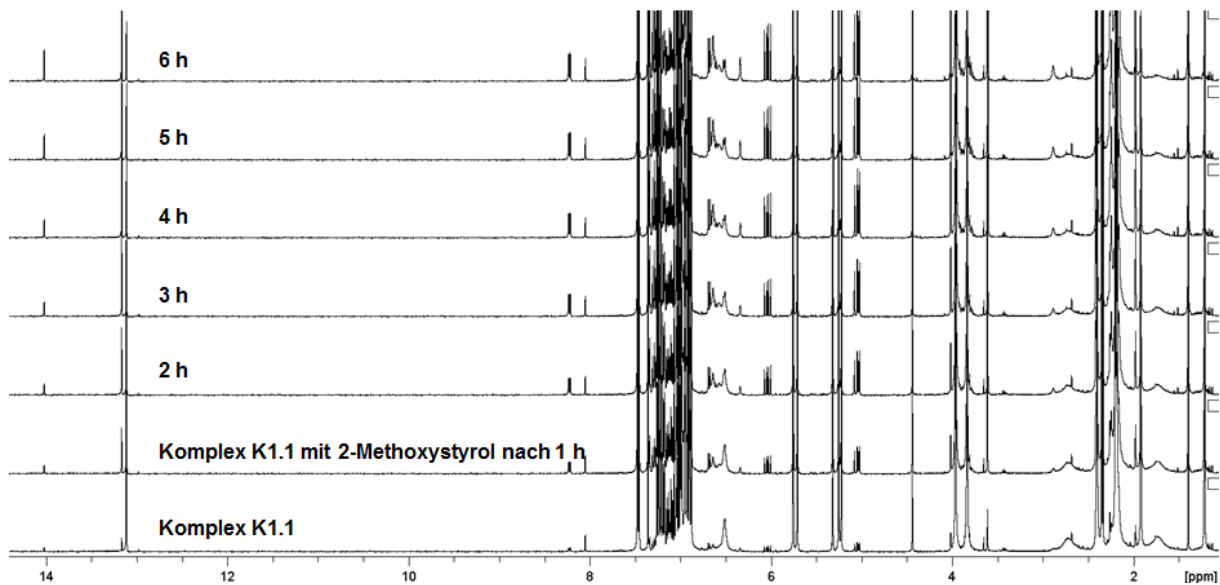


Abbildung 76. Zeitabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktion von K1.1 mit 2-Methoxystyrol (Verhältnis 1 : 3) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 9.3 Konzentrationsprofile und angepasste Kurvenverläufe

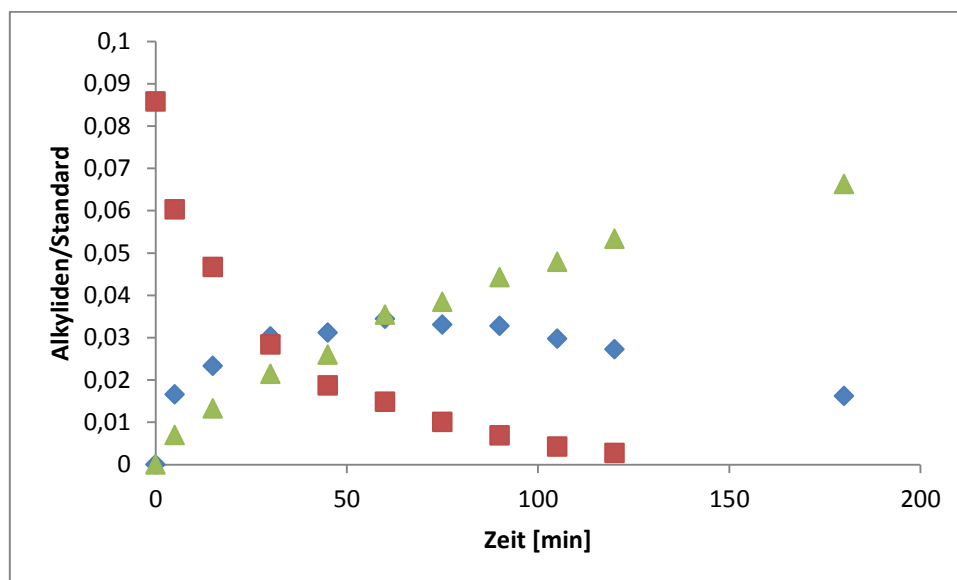
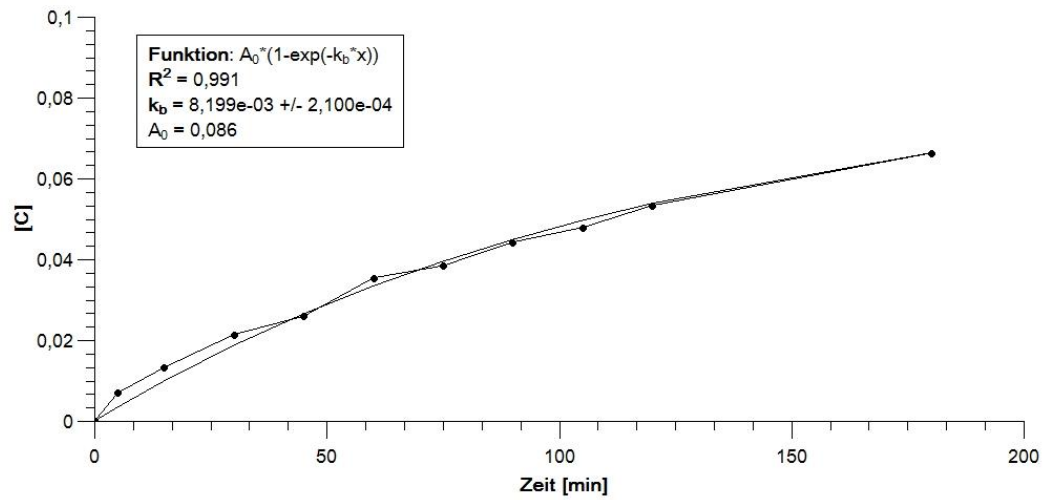
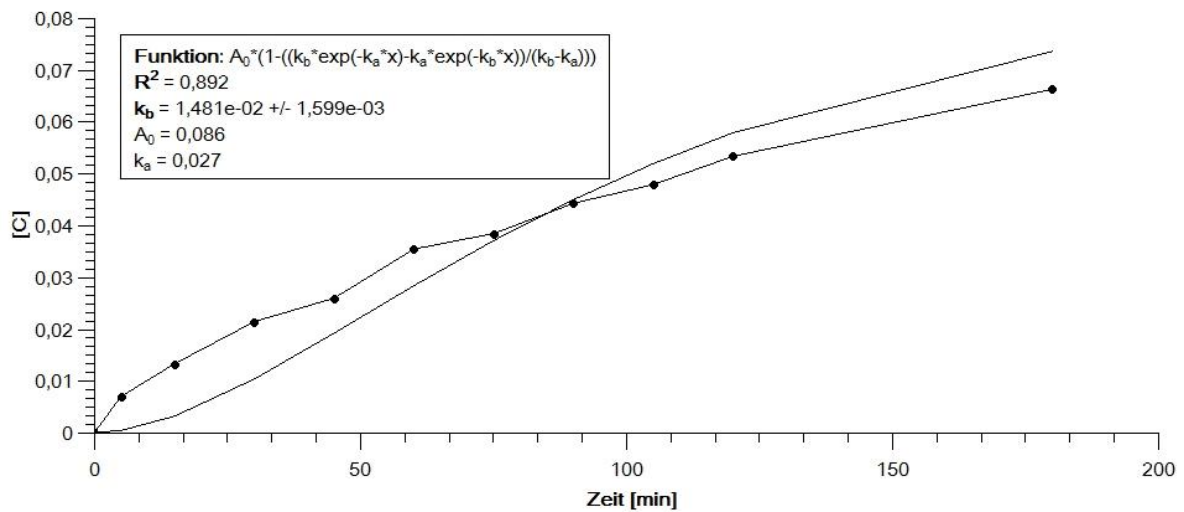


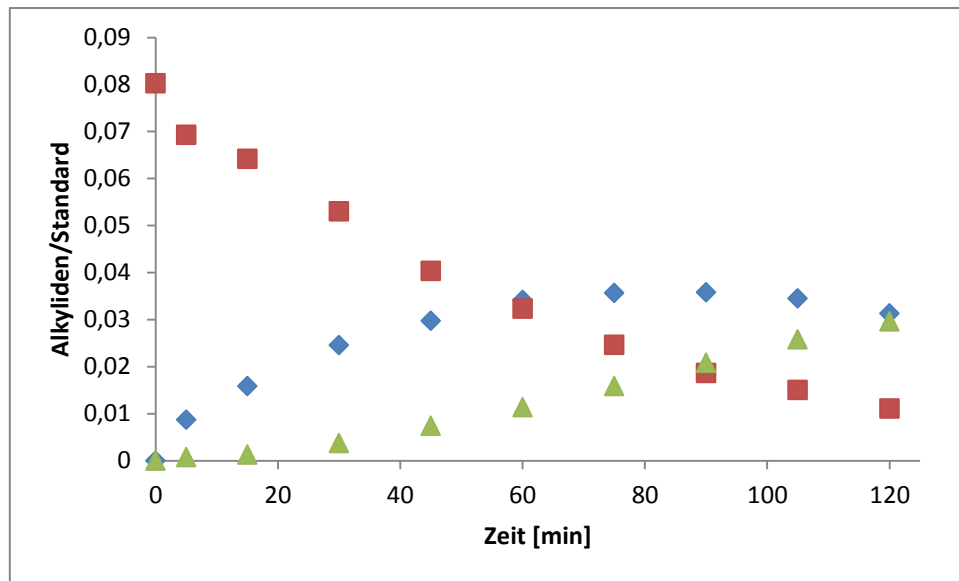
Abbildung 77. Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex K1.1, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von K1.1 mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei 30 °C.



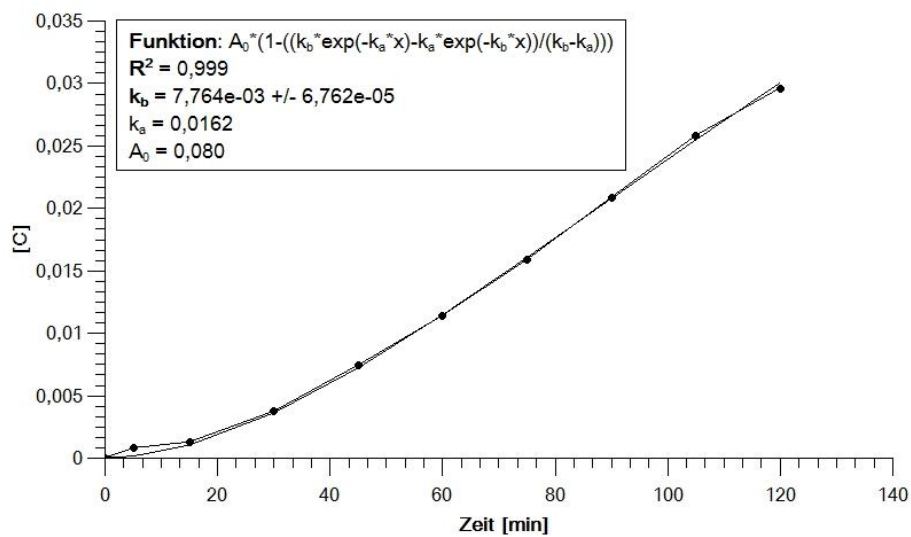
**Abbildung 78.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.1** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



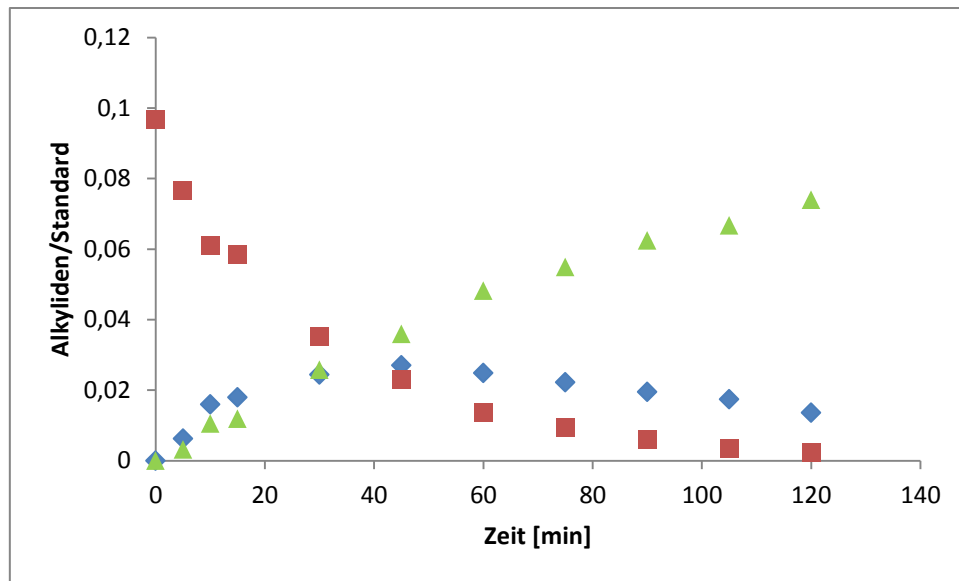
**Abbildung 79.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.1** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



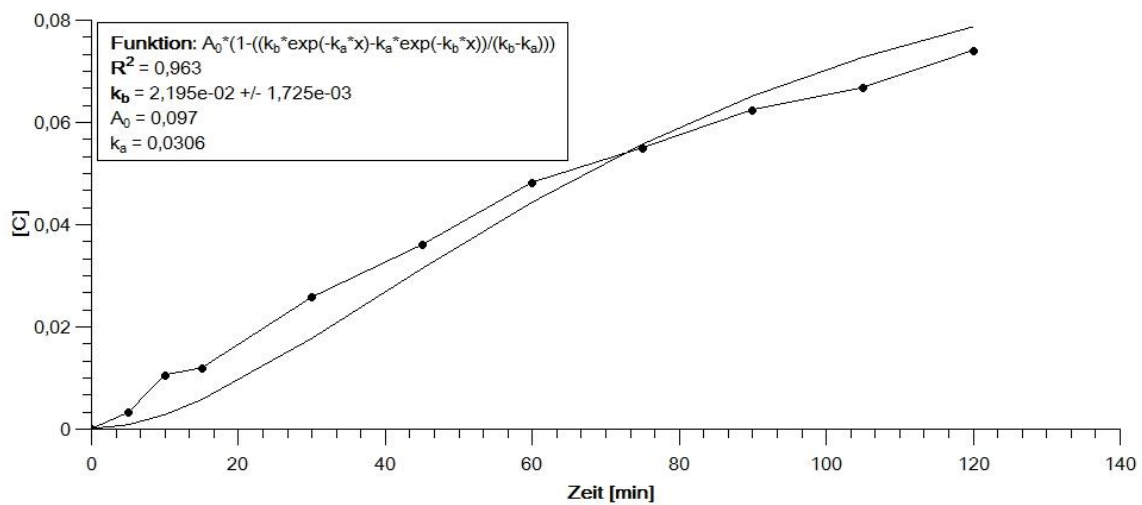
**Abbildung 80.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.2**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.2** mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei 30 °C.



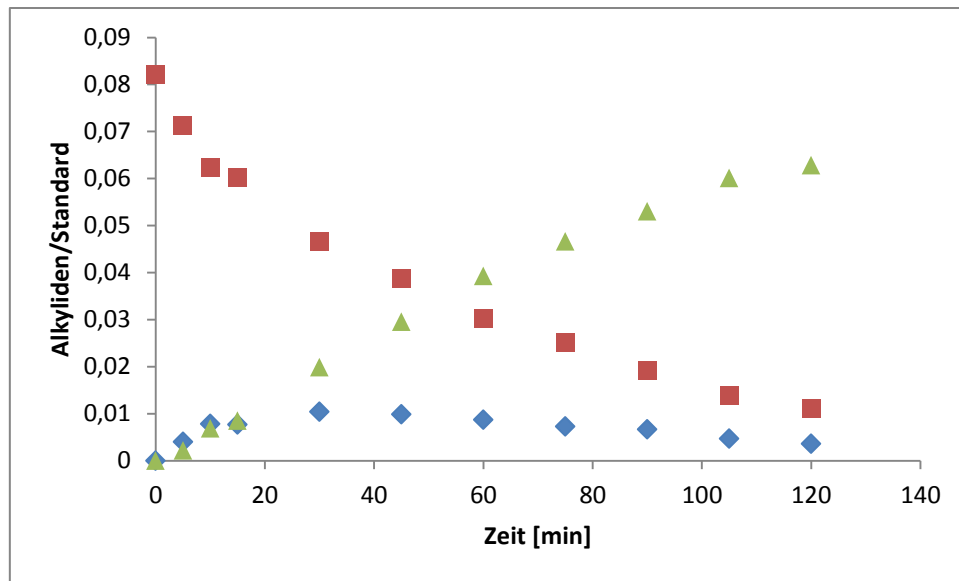
**Abbildung 81.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.2** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



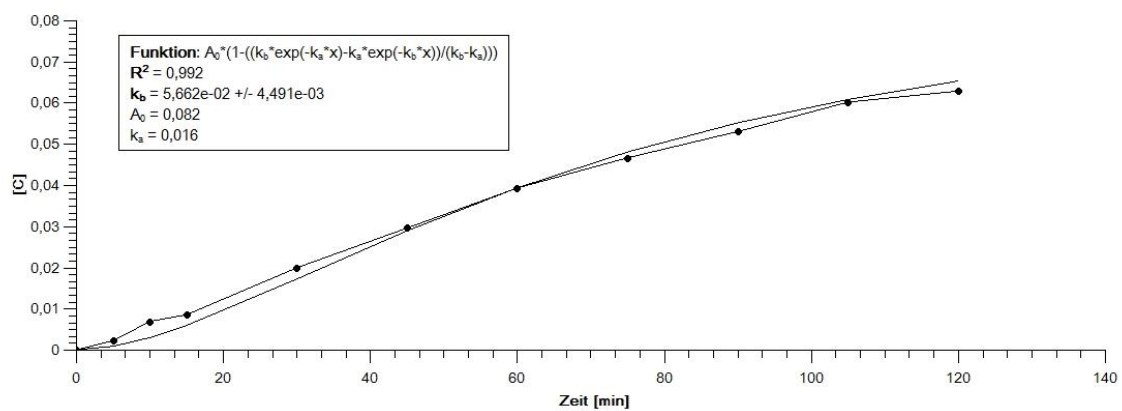
**Abbildung 82.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.3**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.3** mit 2-Methoxystyrol in 1,2-dichlorobenzene- $d_4$  bei 30 °C.



**Abbildung 83.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.3** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.

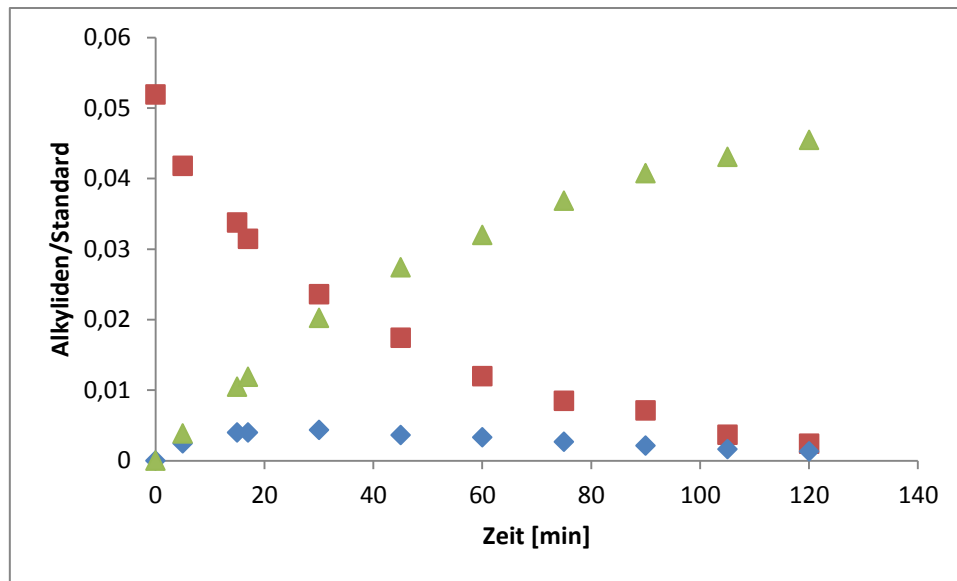


**Abbildung 84.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.4**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.4** mit 2-Methoxystyrol in 1,2-dichlorobenzene- $d_4$  bei 30 °C.

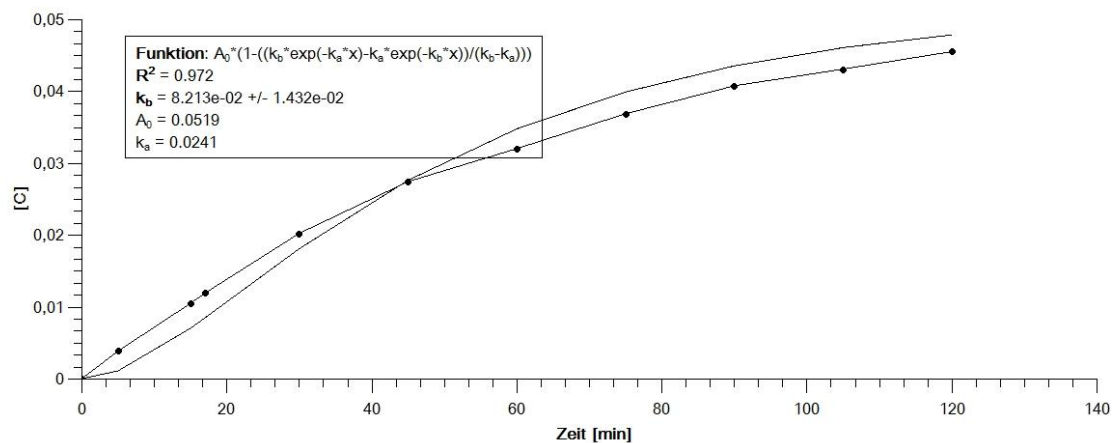


**Abbildung 85.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.4** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.

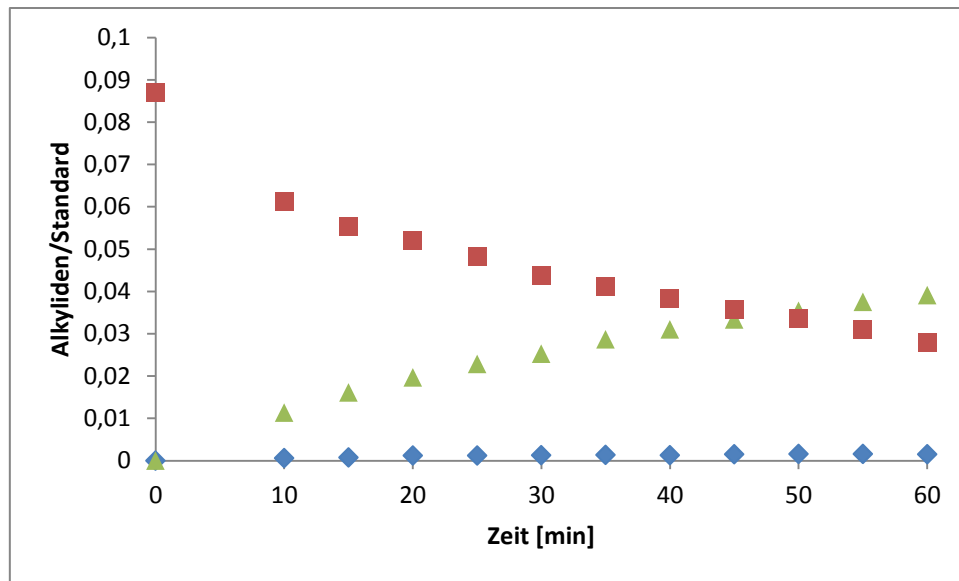




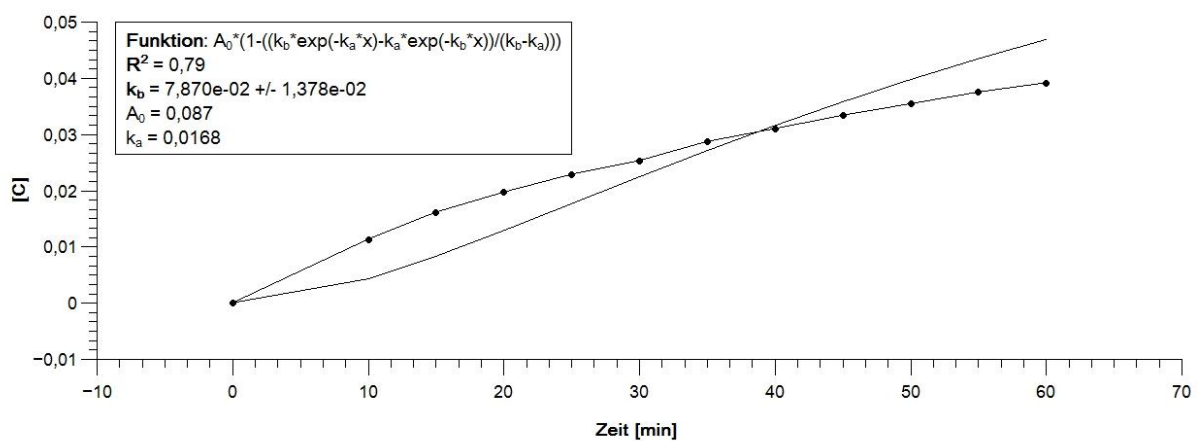
**Abbildung 86.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.5**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.5** mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei 30 °C.



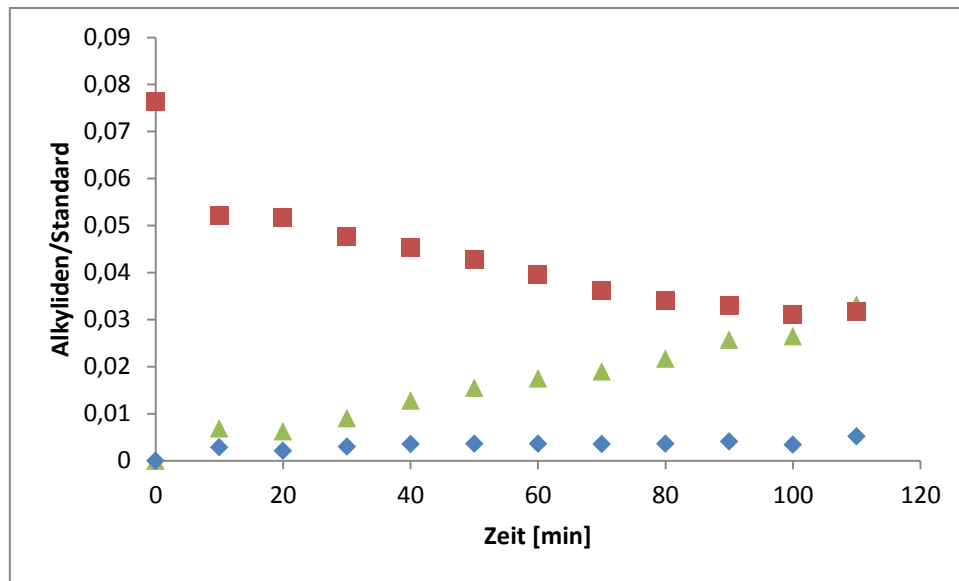
**Abbildung 87.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.5** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



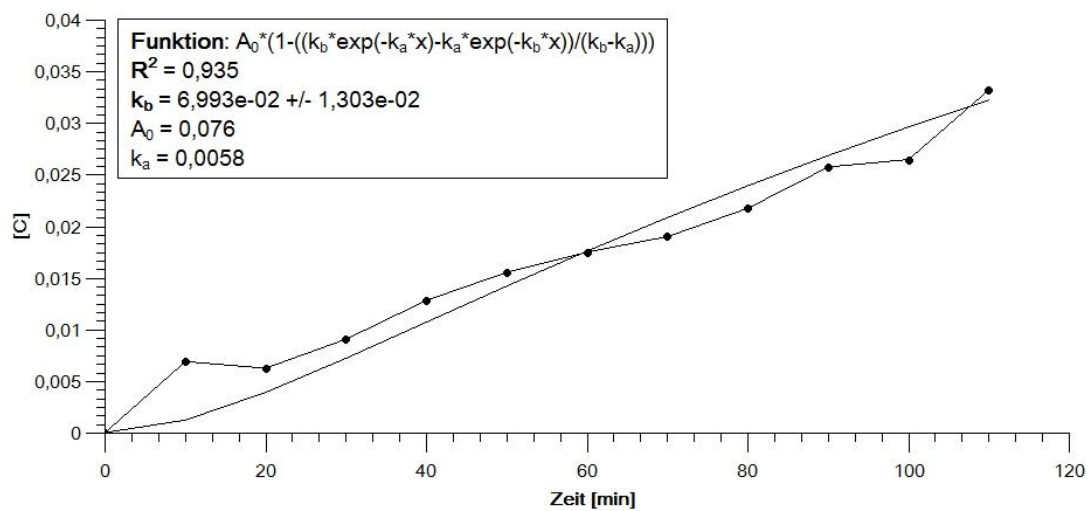
**Abbildung 88.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.6**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.6** mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei 0 °C.



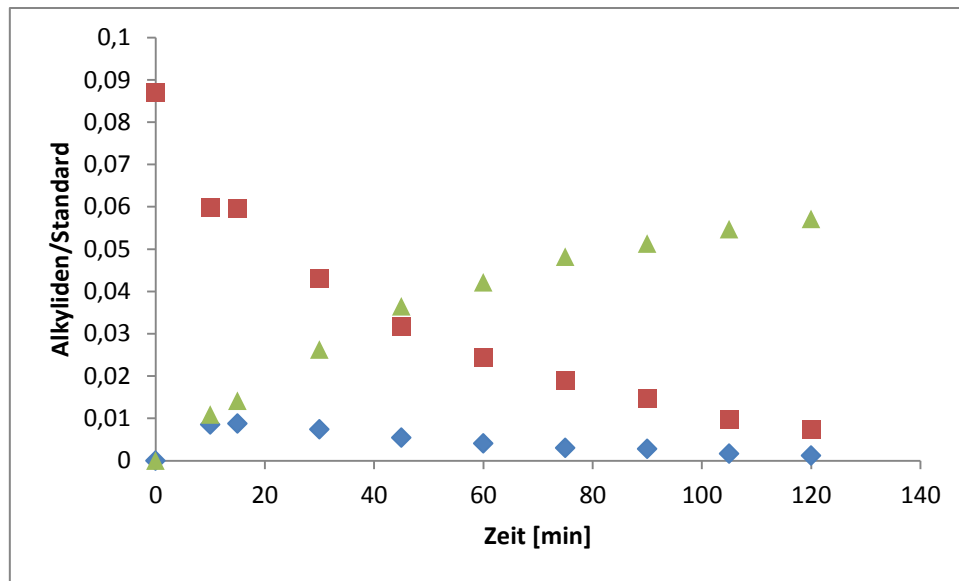
**Abbildung 89.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.6** mit 2-Methoxystyrol bei 0 °C.



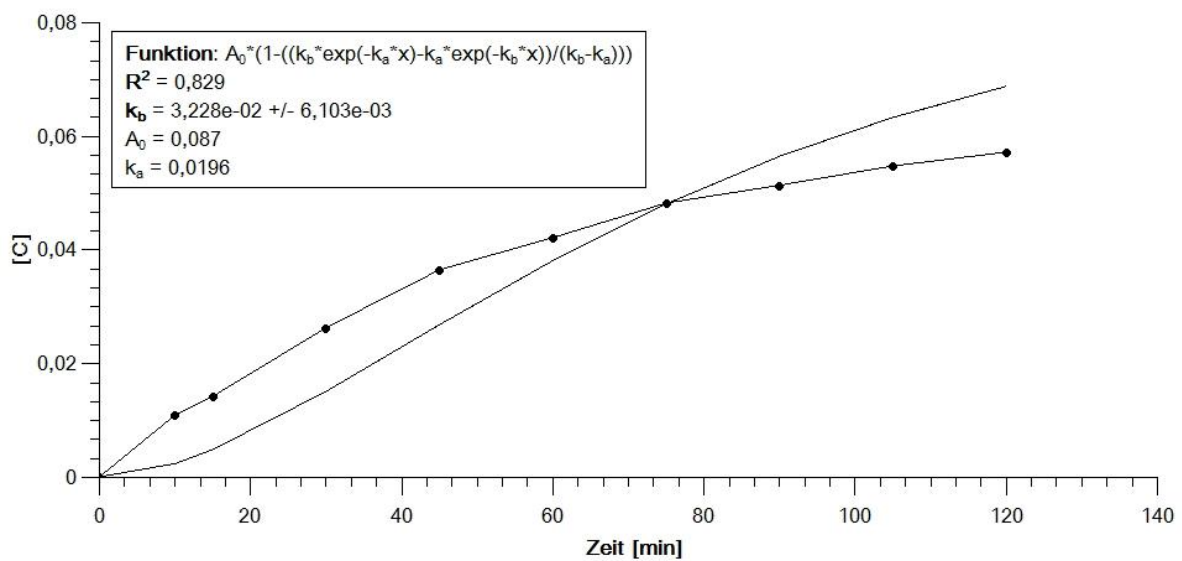
**Abbildung 90.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.7**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.7** mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei -20 °C.



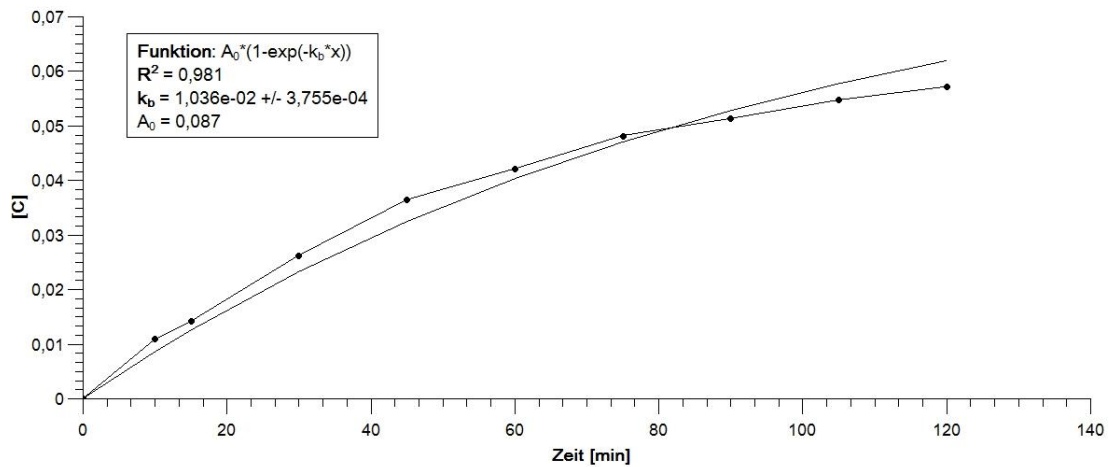
**Abbildung 91.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.7** mit 2-Methoxystyrol bei -20 °C.



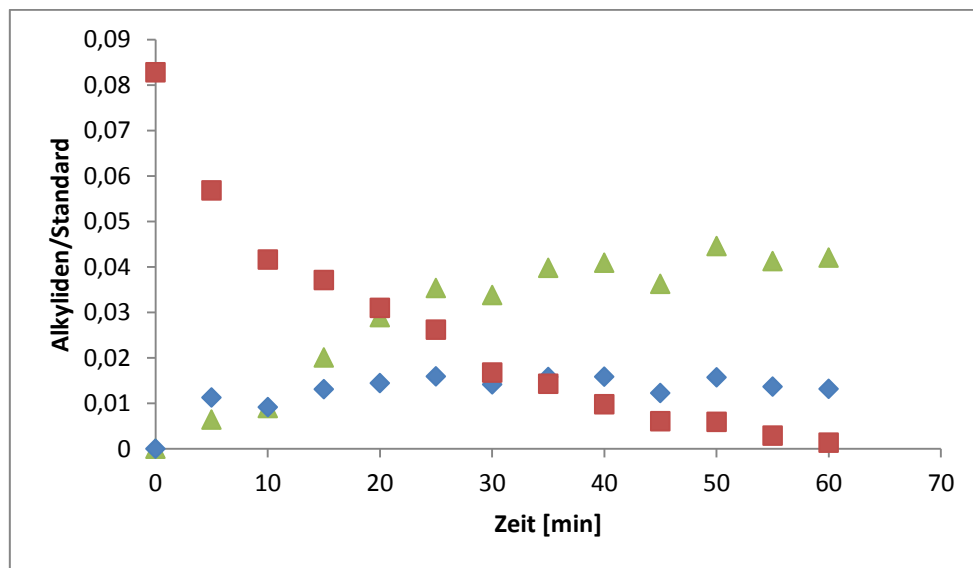
**Abbildung 92.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.9**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.9** mit 2-Methoxystyrol in DCE-d<sub>4</sub> bei 30 °C.



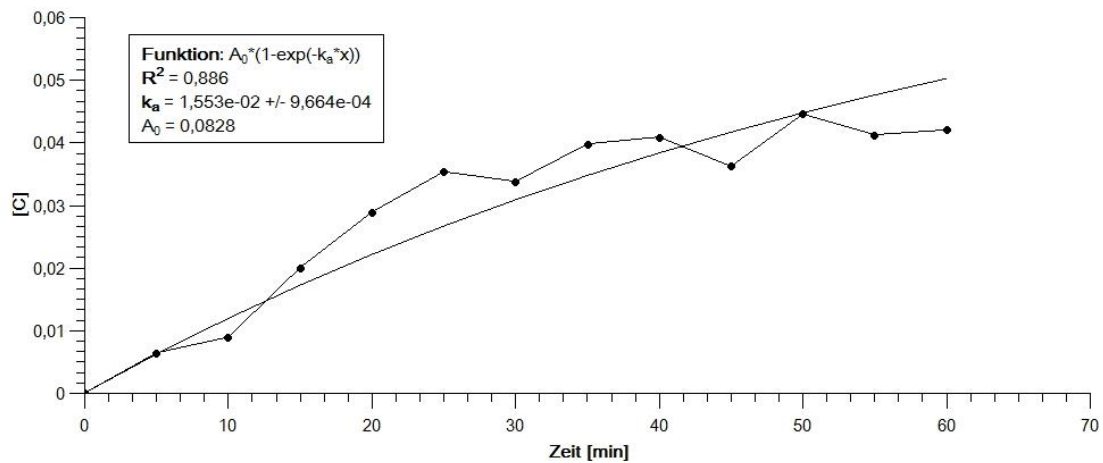
**Abbildung 93.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.9** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



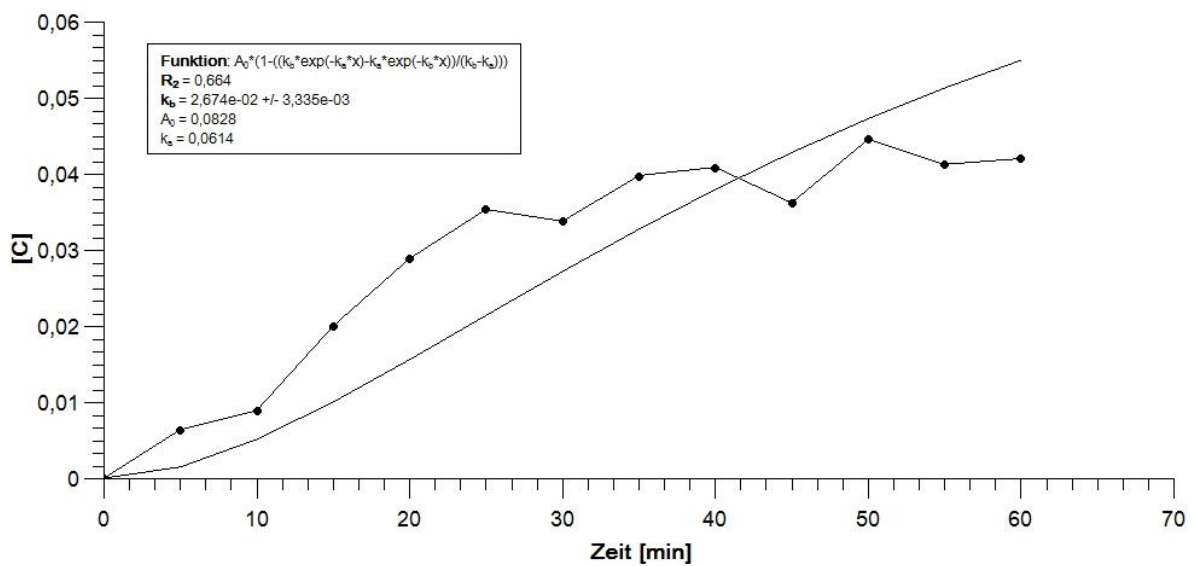
**Abbildung 94.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.9** mit 2-Methoxystyrol bei 30 °C.



**Abbildung 95.** Reaktionsprofil des Startkomplexes (Komplex **K1.10**, rot), des Produktes (grün) und des Adduktes (blau) während der Reaktion von **K1.10** mit 2-Methoxystyrol in  $CD_2Cl_2$  bei -30 °C.

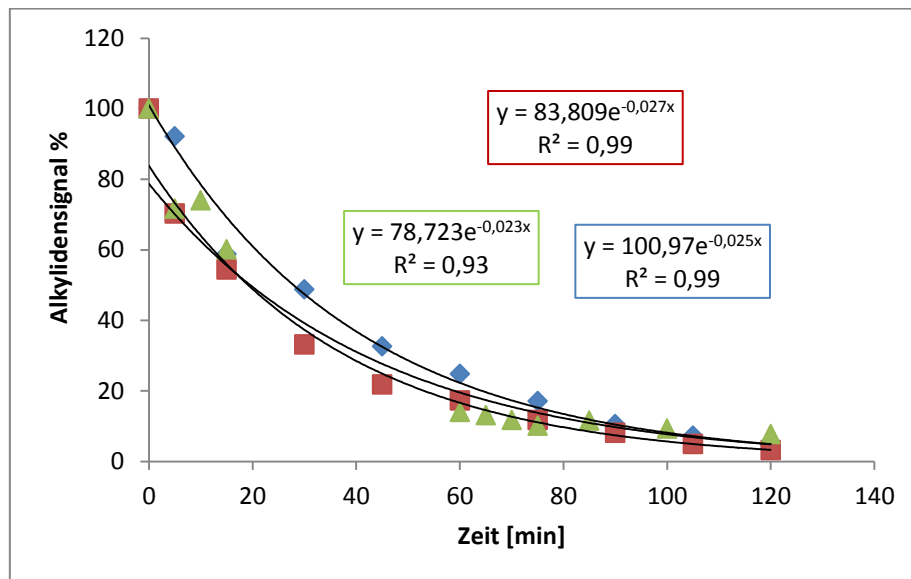


**Abbildung 96.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.10** mit 2-Methoxystyrol bei -30 °C.

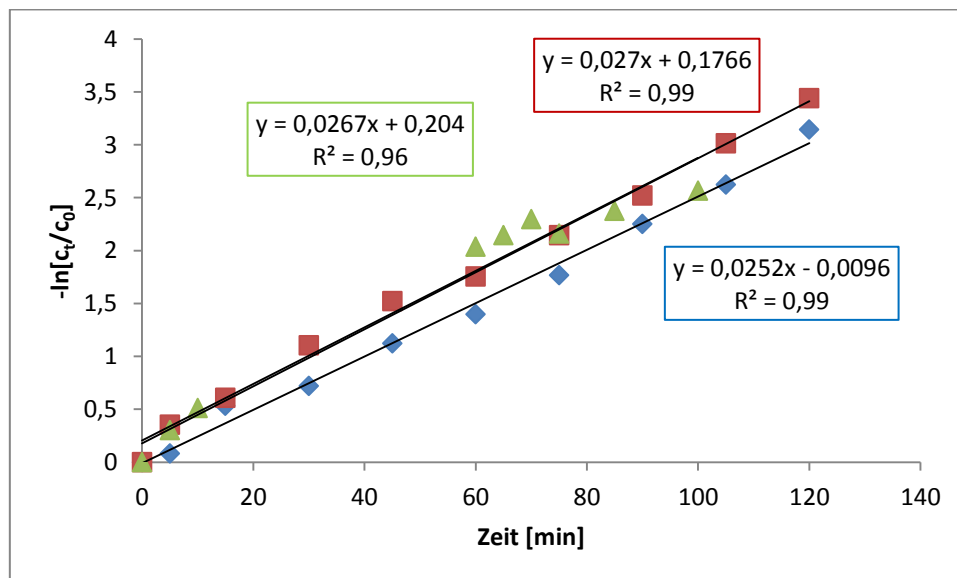


**Abbildung 97.** Angepasste Funktion für das Reaktionsprofil des Produktes bei der Reaktion von **K1.10** mit 2-Methoxystyrol bei -30 °C.

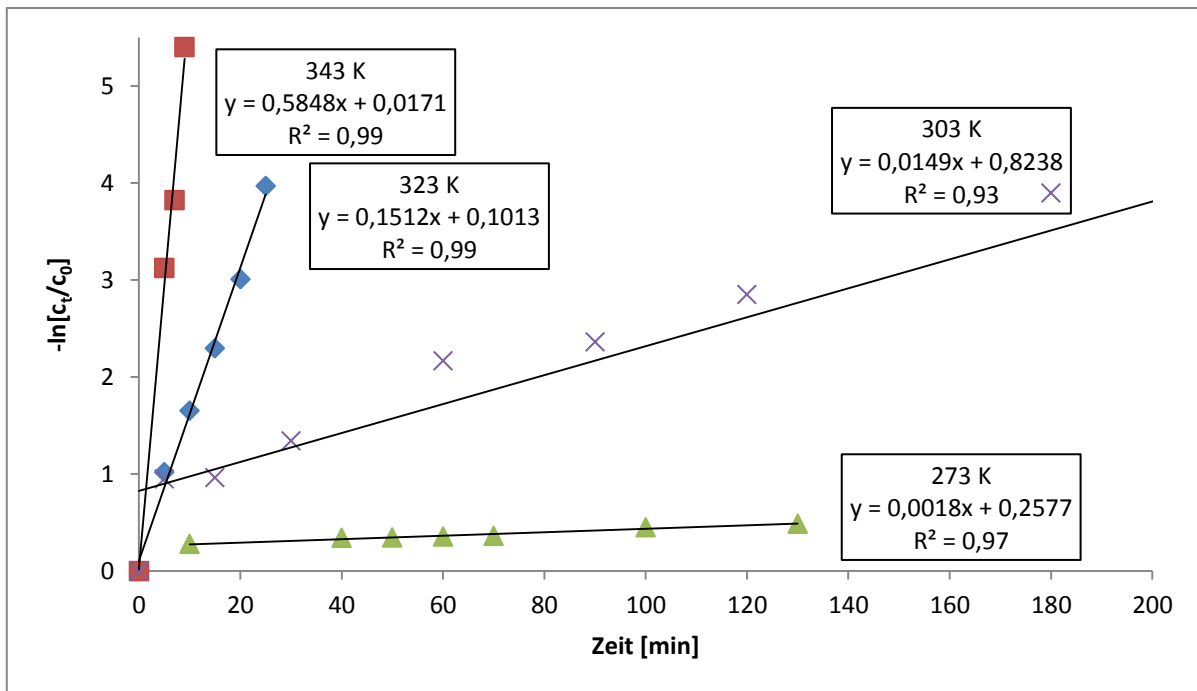
## 9.4 Reaktionsprofile, Auftragung Kinetik erster Ordnung, Bestimmung der Aktivierungsenergie



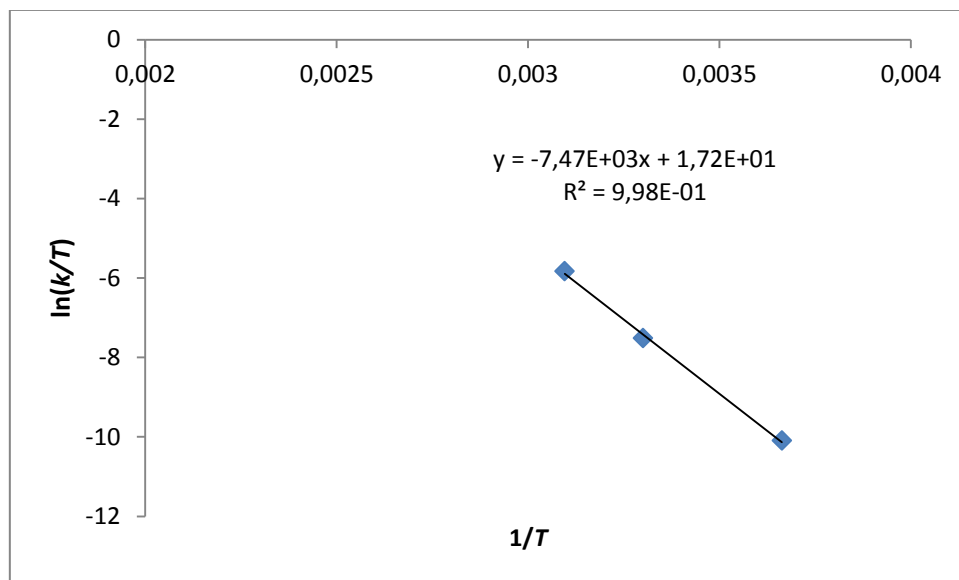
**Abbildung 98.** Auftragung der Abnahme des Startalkylidens **K1.1** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



**Abbildung 99.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.1** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.

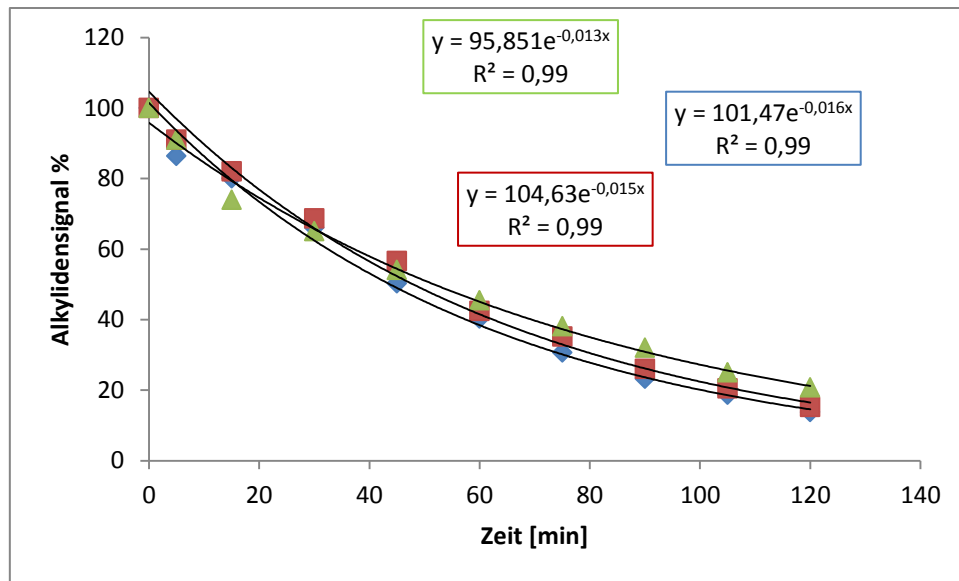


**Abbildung 100.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.1** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.

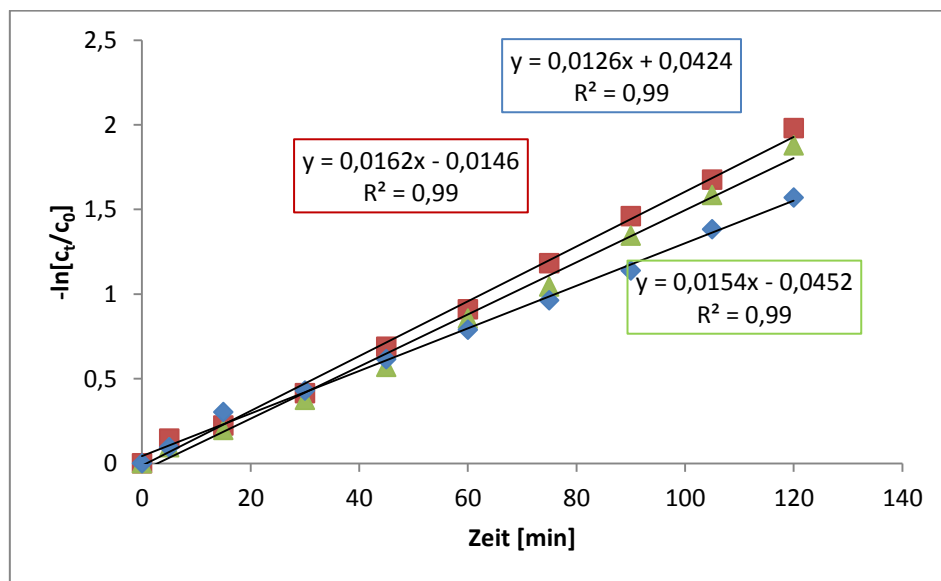


**Abbildung 101.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.1** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.

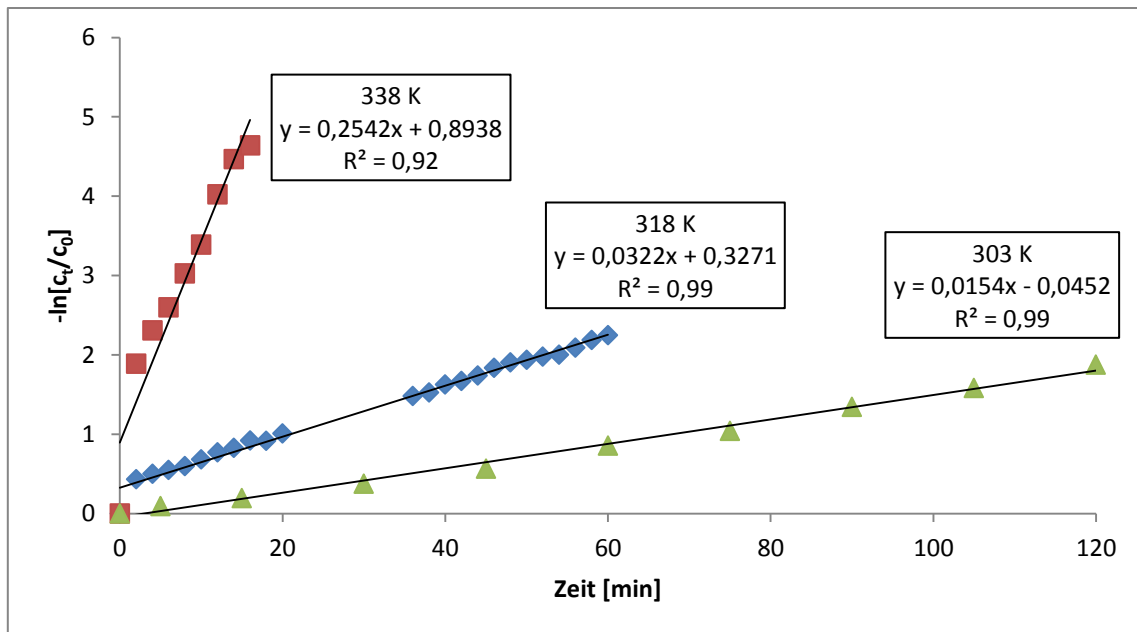




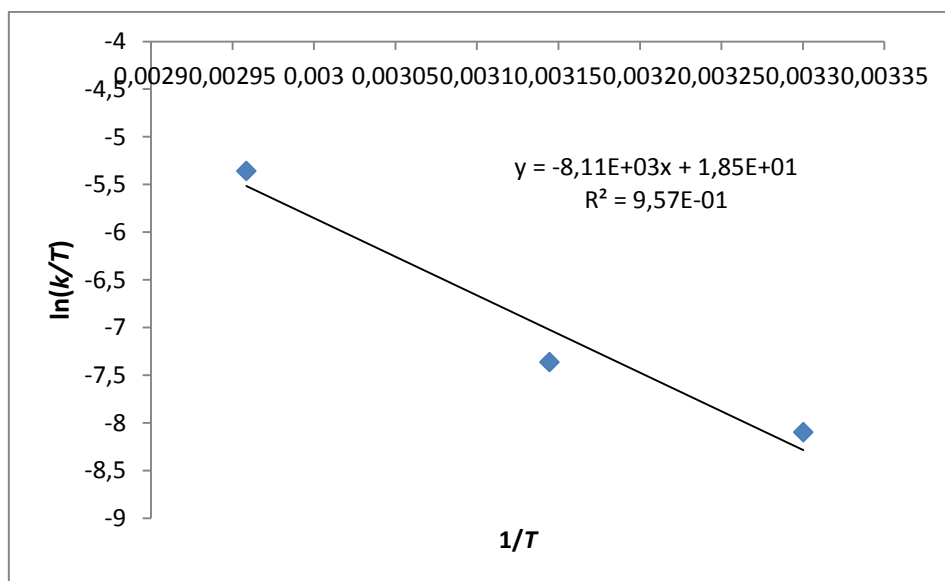
**Abbildung 102.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.2** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



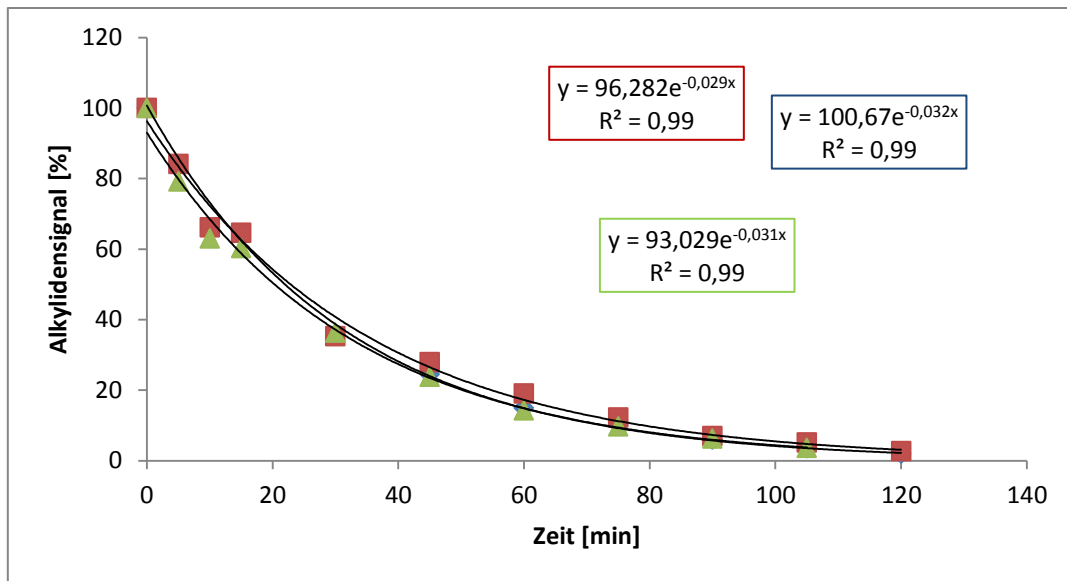
**Abbildung 103.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.2** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>



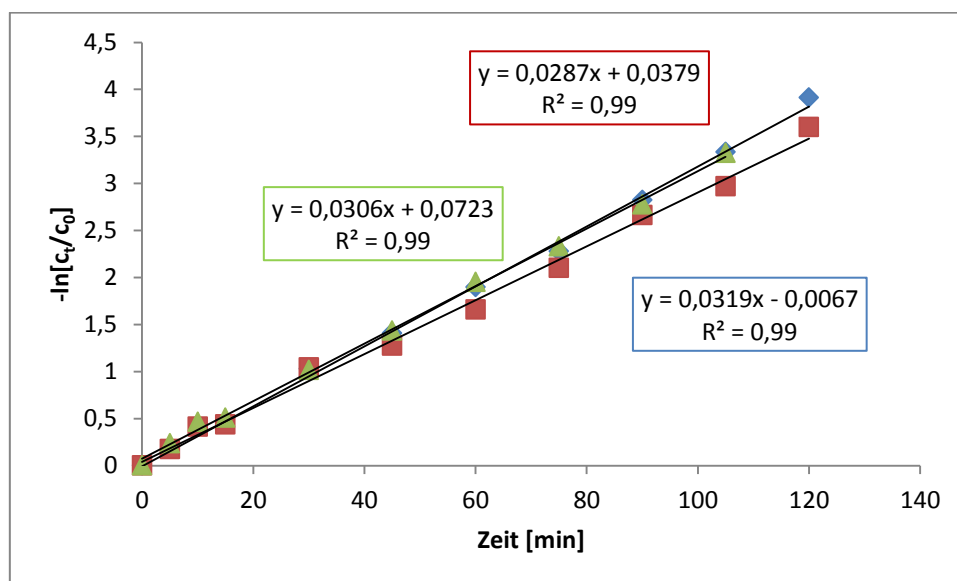
**Abbildung 104.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.2** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.



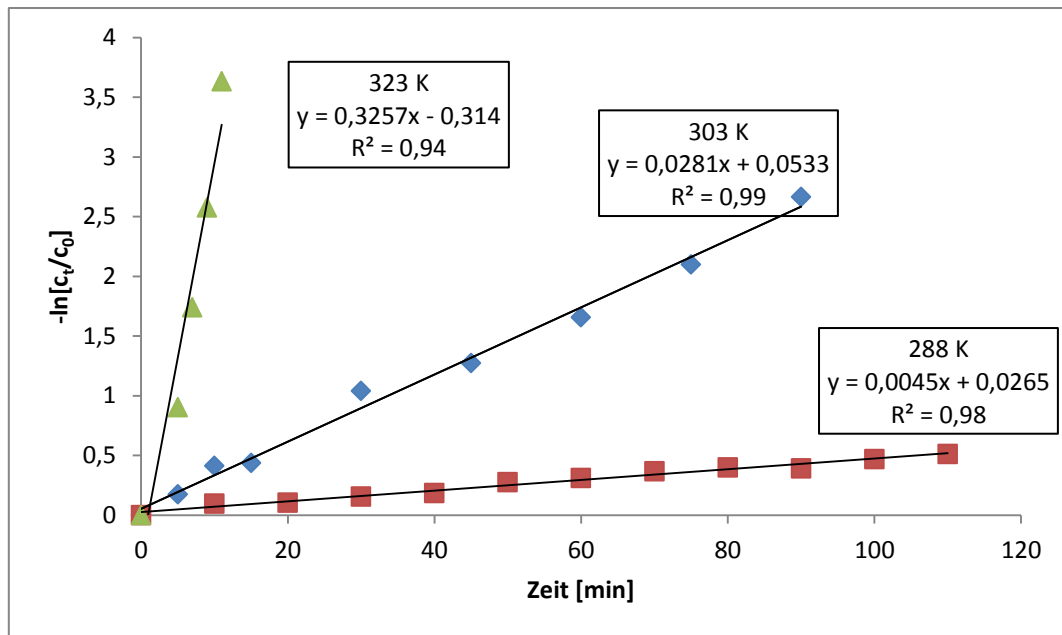
**Abbildung 105.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.2** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



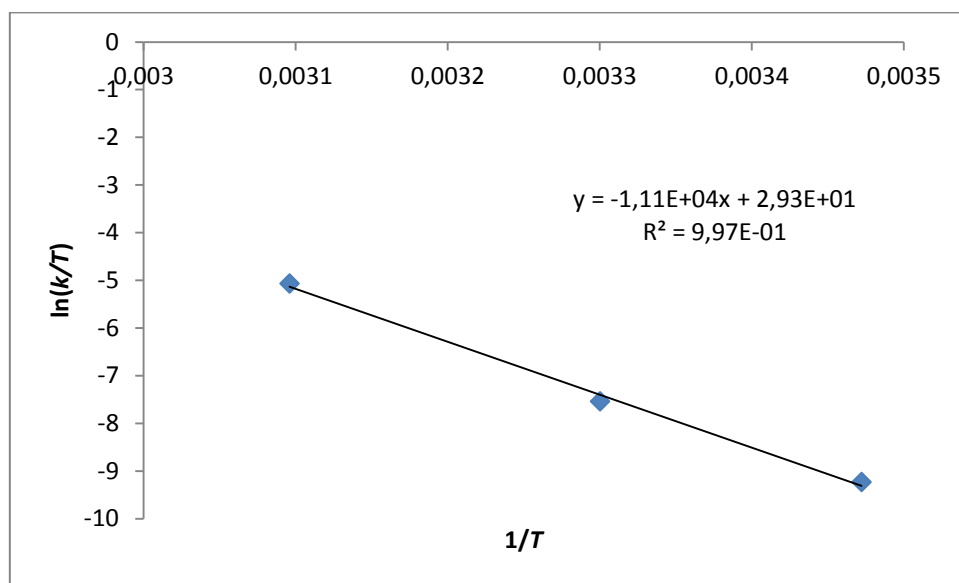
**Abbildung 106.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.3** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



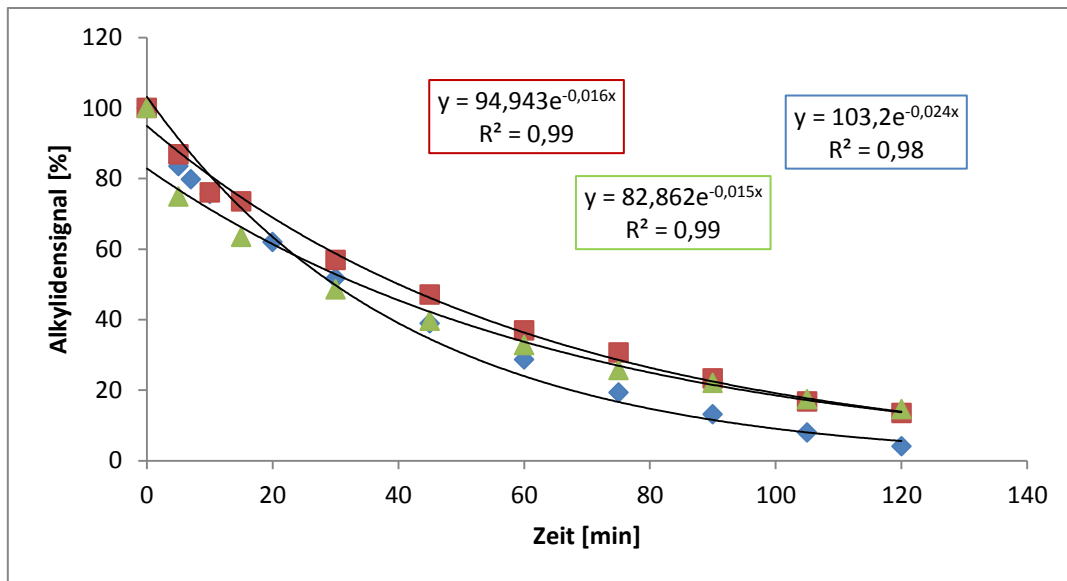
**Abbildung 107.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.3** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>.



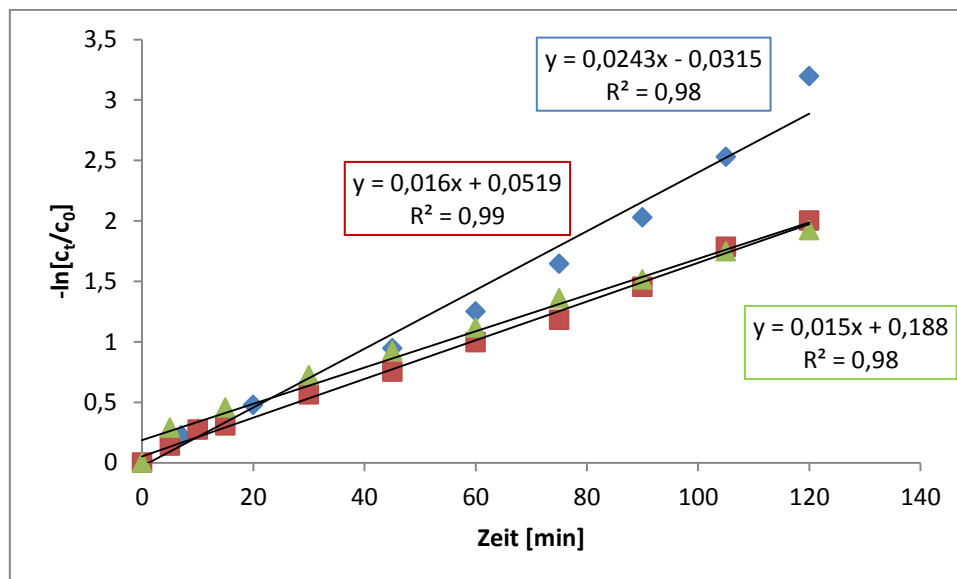
**Abbildung 108.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.3** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>.



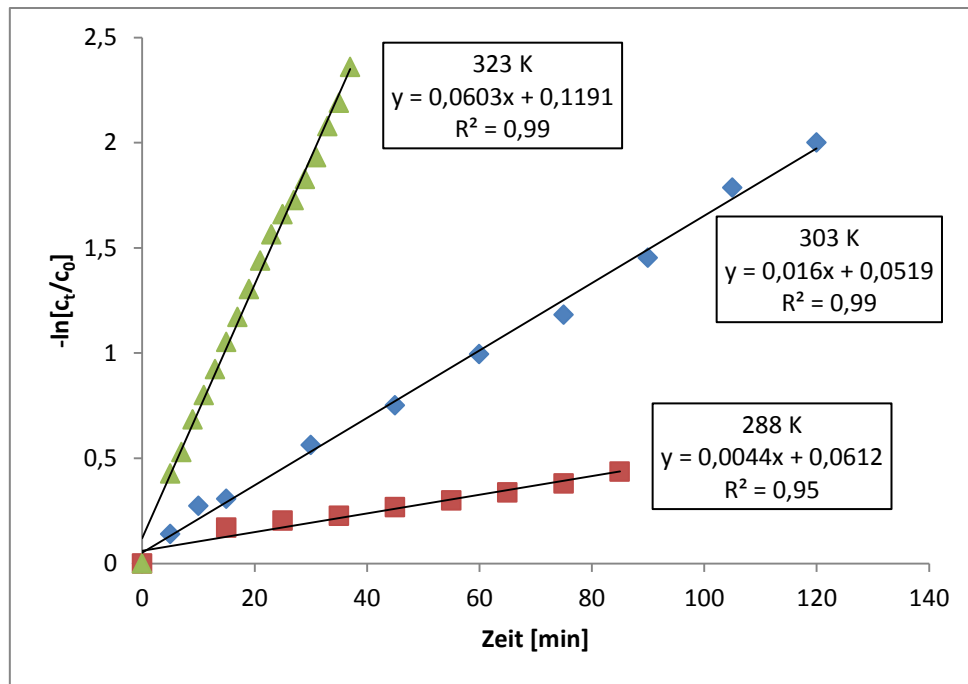
**Abbildung 109.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.3** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



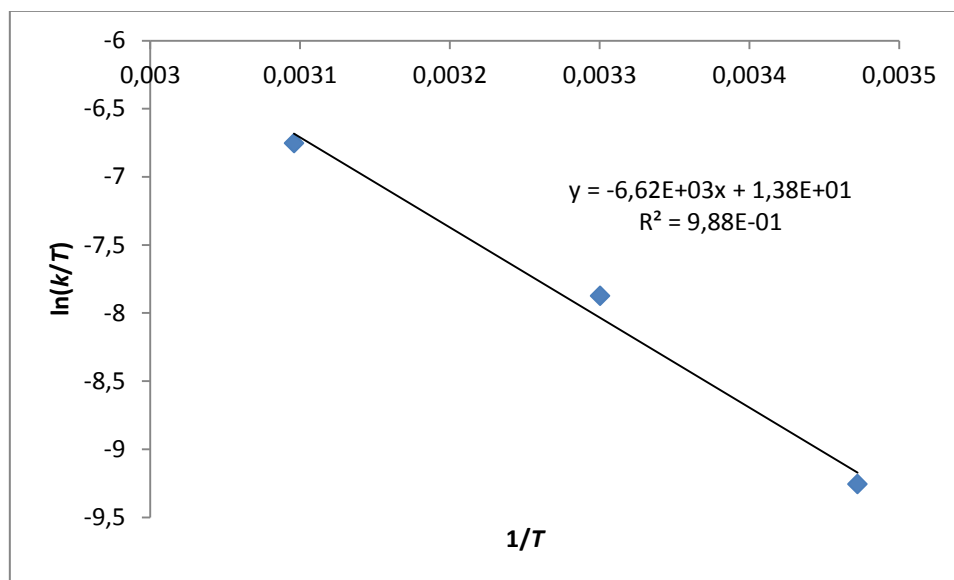
**Abbildung 110.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.4** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



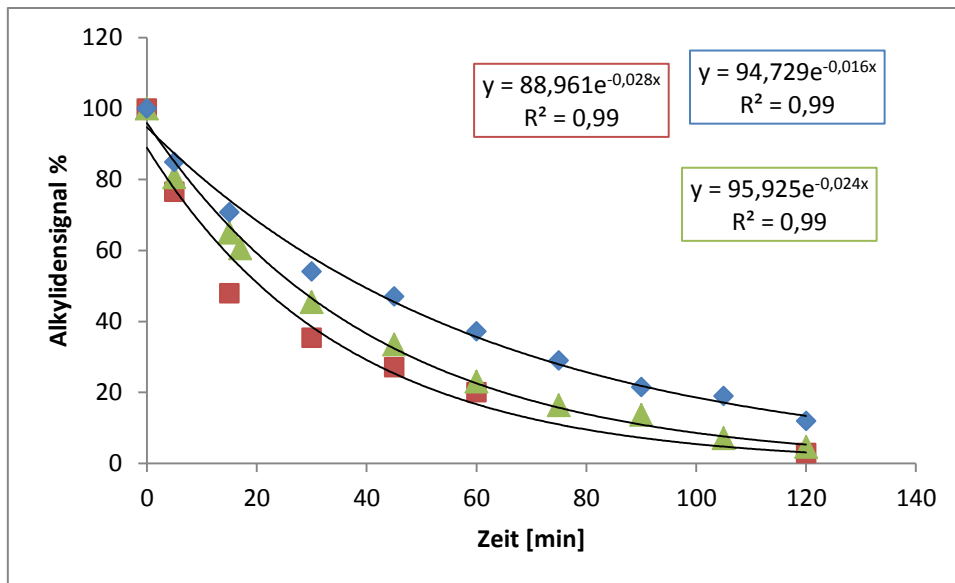
**Abbildung 111.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.4** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>.



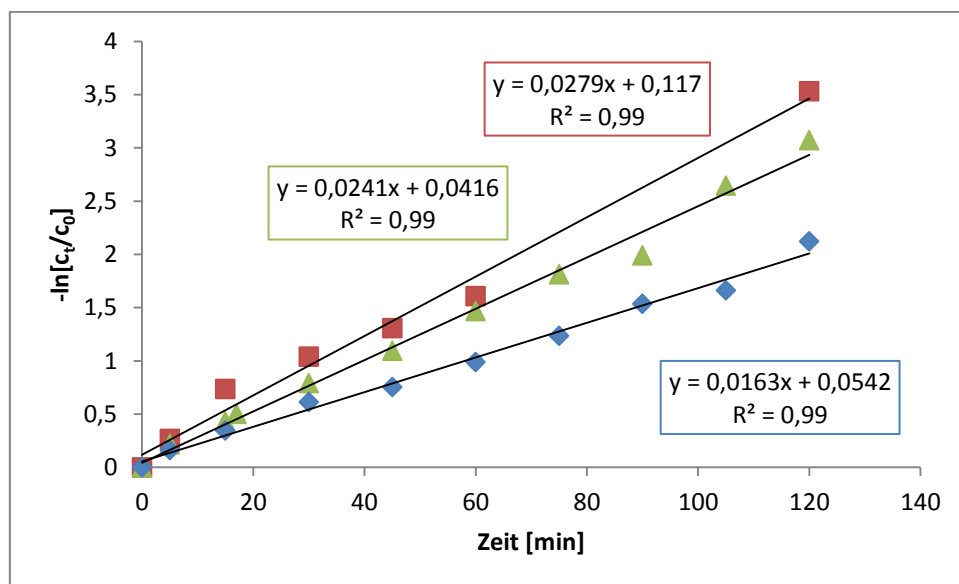
**Abbildung 112.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.4** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorbenzol-d<sub>4</sub>.



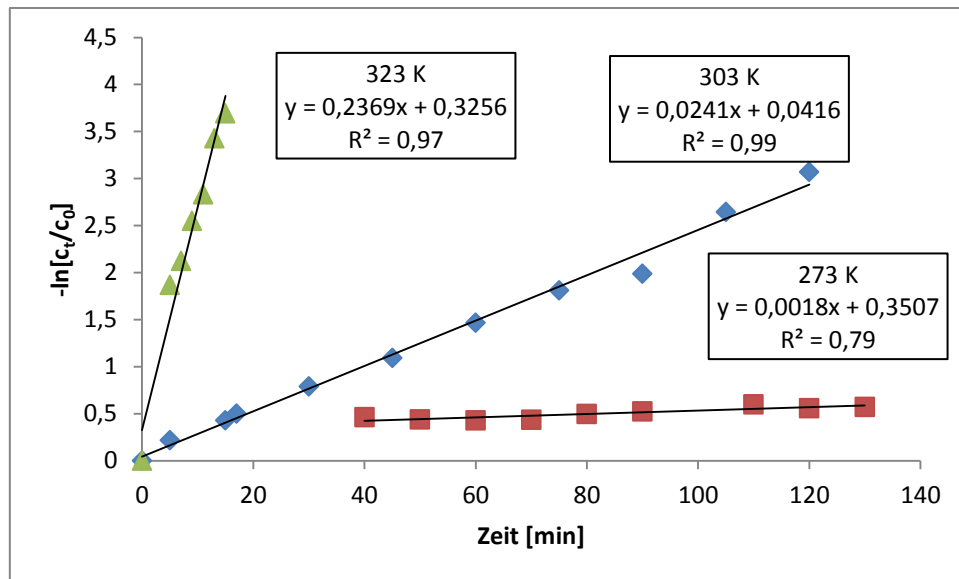
**Abbildung 113.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.4** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



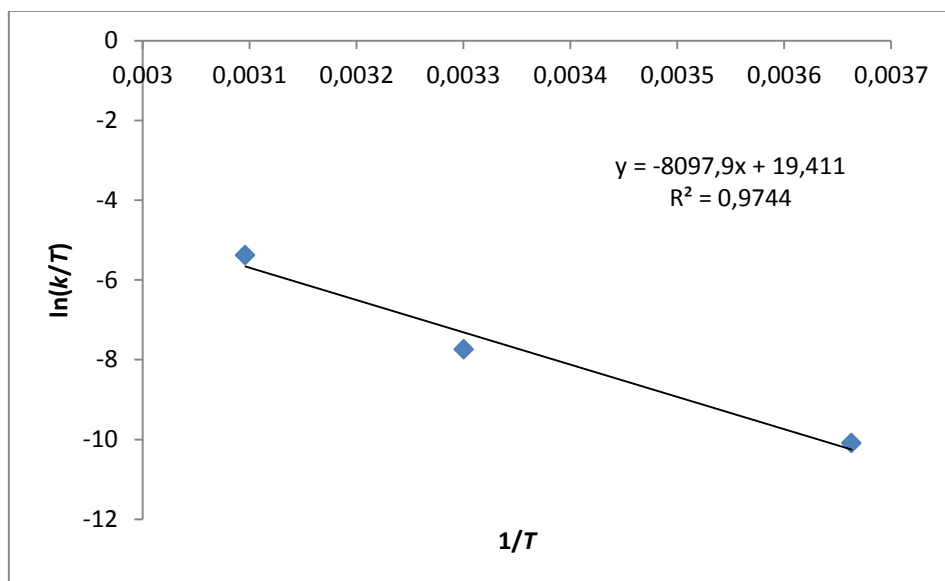
**Abbildung 114.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.5** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



**Abbildung 115.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.5** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>

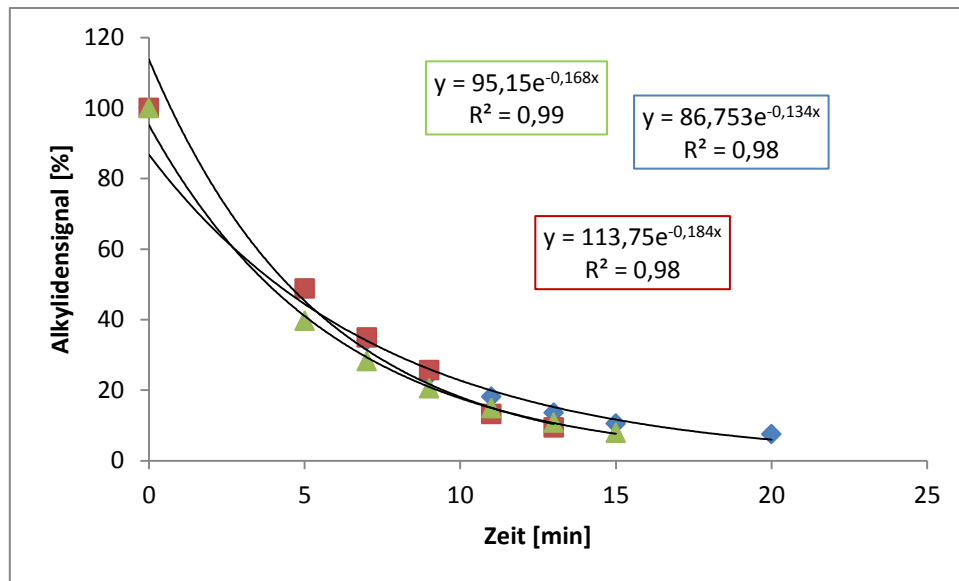


**Abbildung 116.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.5** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.

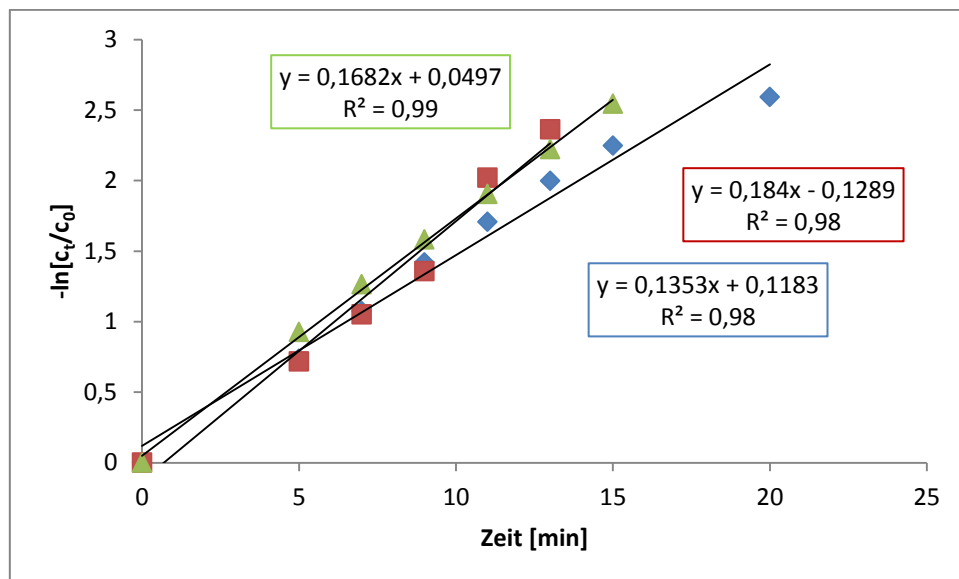


**Abbildung 117.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.5** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.

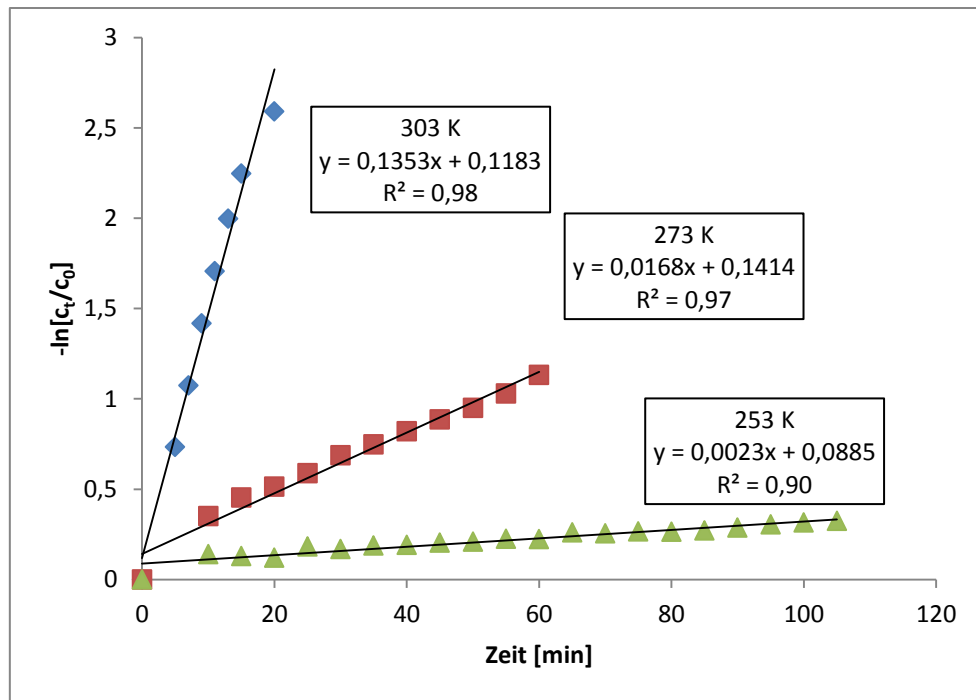




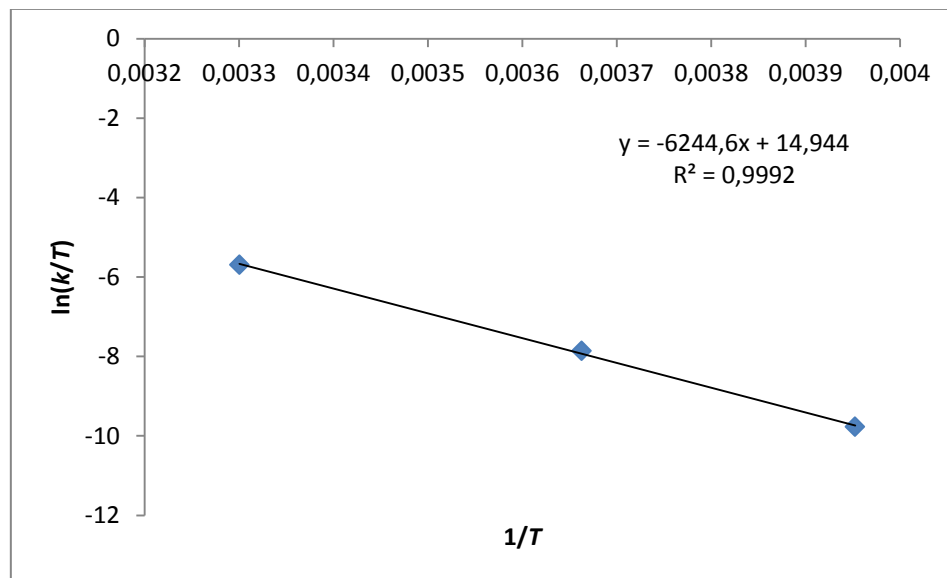
**Abbildung 118.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.6** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



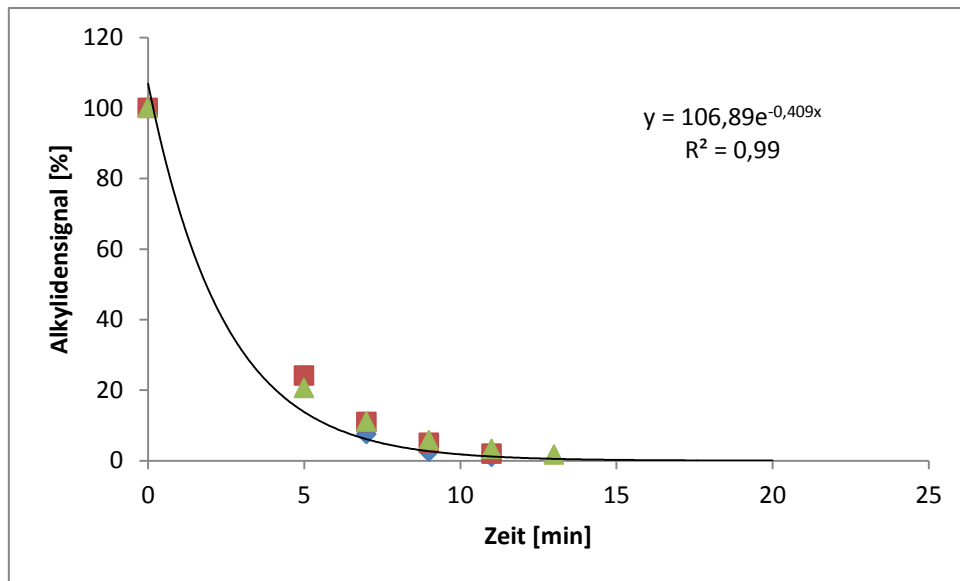
**Abbildung 119.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.6** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>



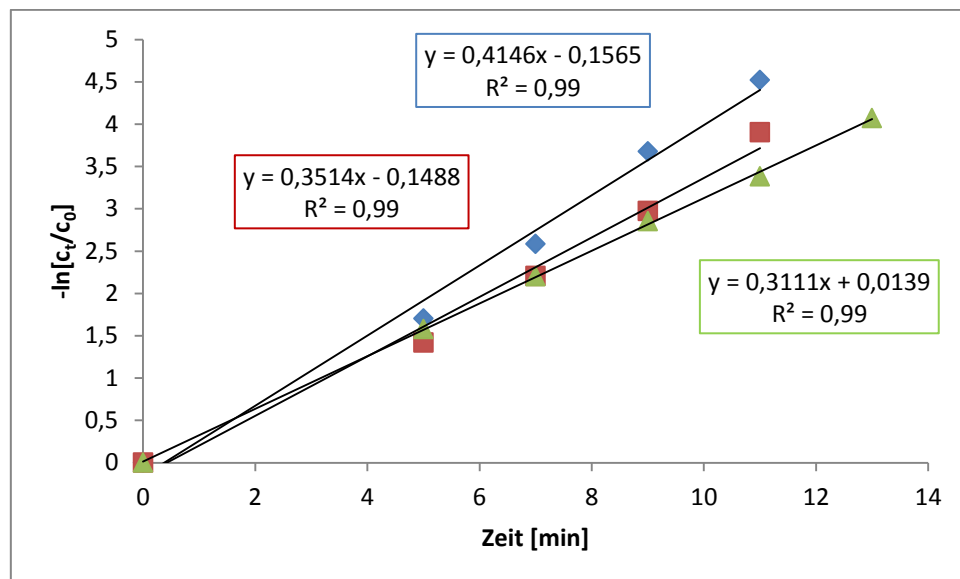
**Abbildung 120.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.6** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.



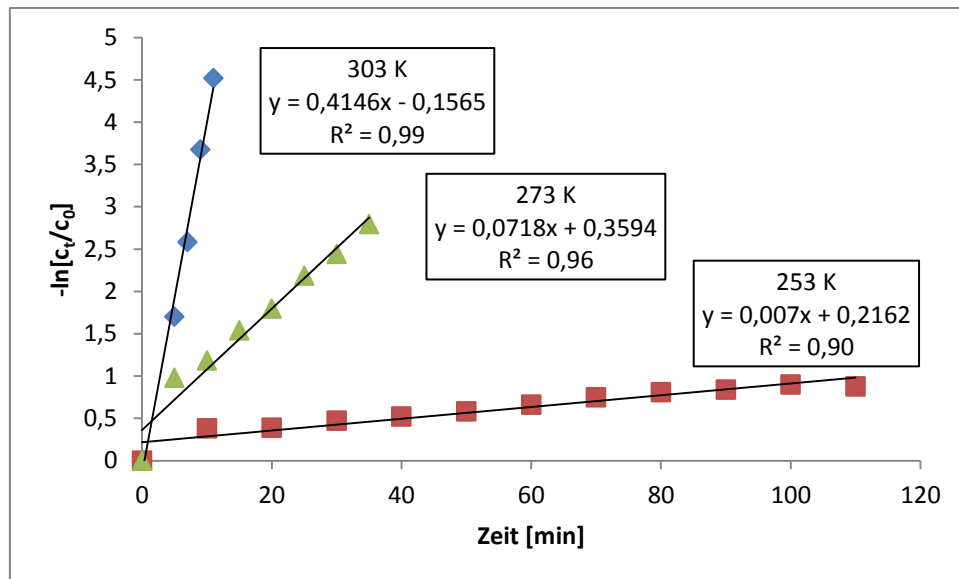
**Abbildung 121.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.6** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



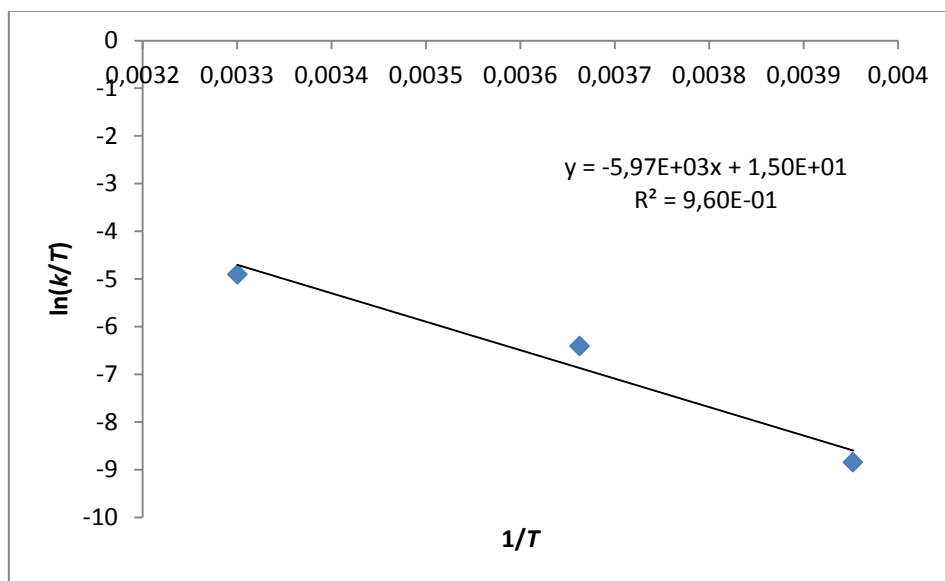
**Abbildung 122.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.7** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



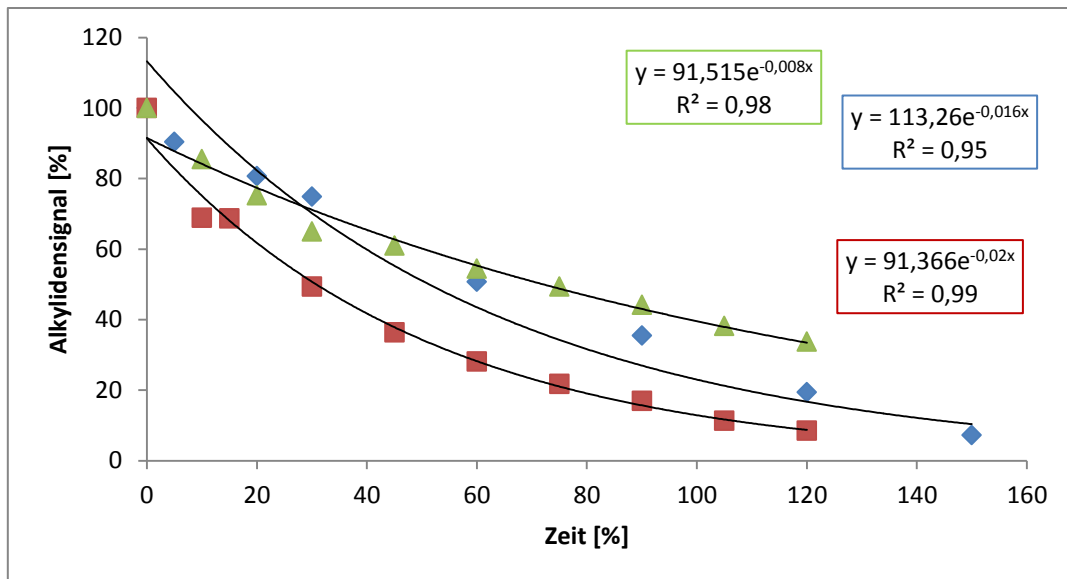
**Abbildung 123.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.7** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>.



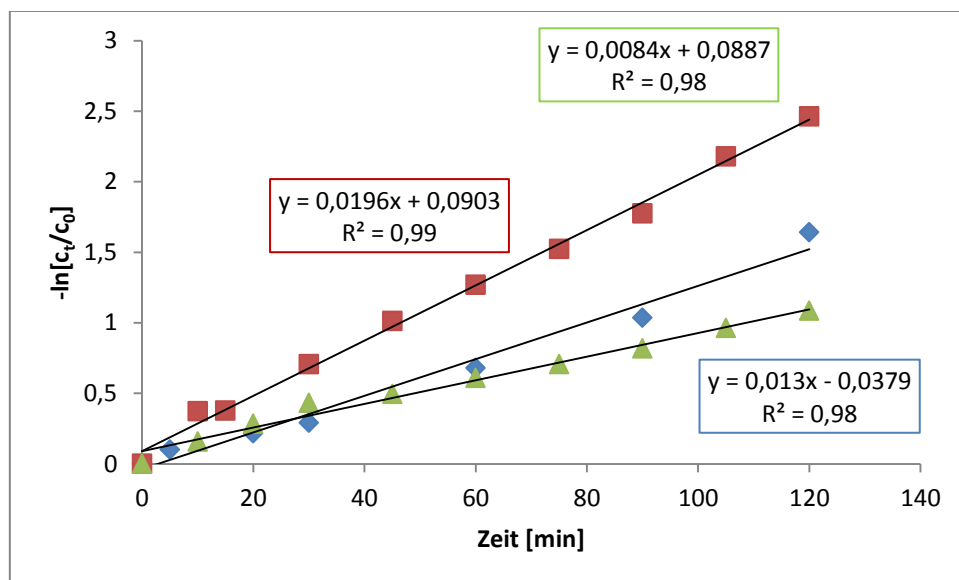
**Abbildung 124.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.7** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan- $d_4$ .



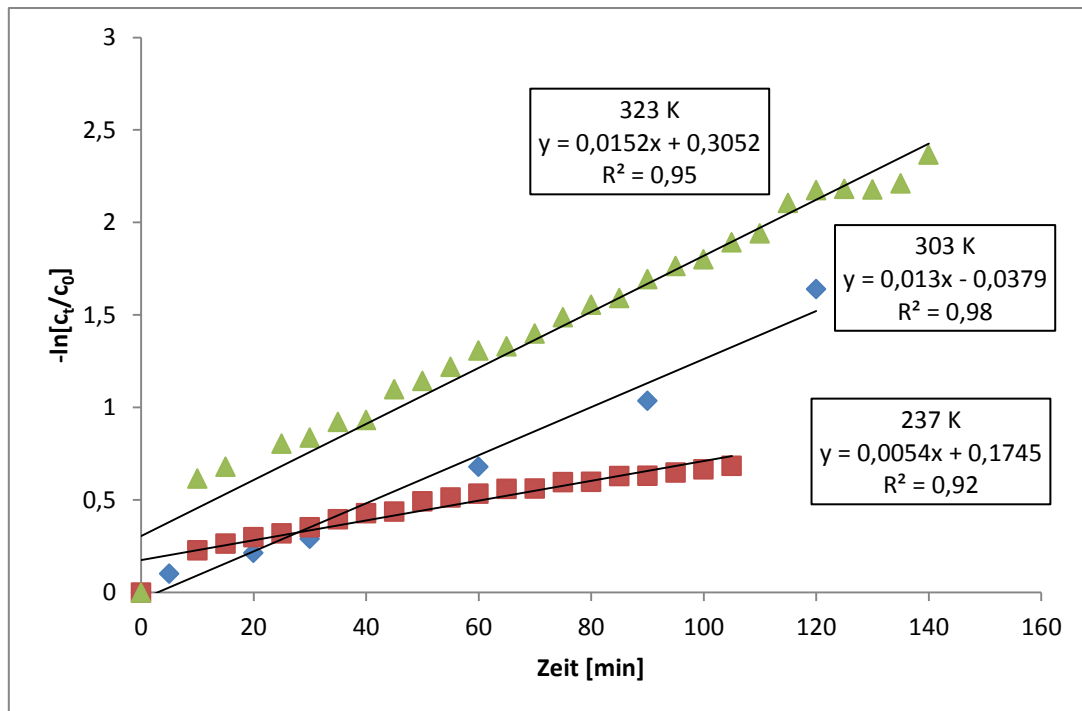
**Abbildung 125.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.7** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G_{303}^{\ddagger}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



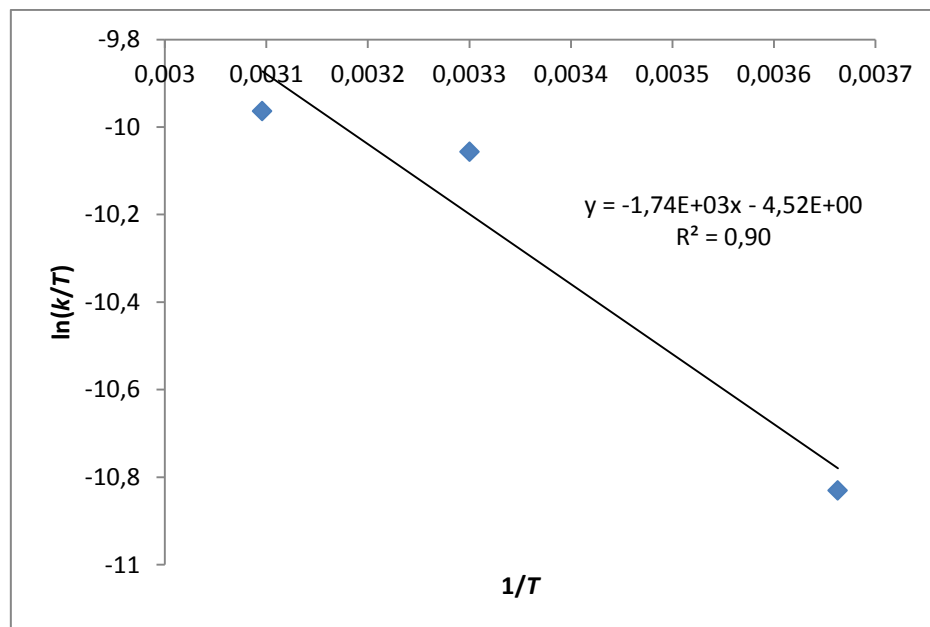
**Abbildung 126.** Auftragung der Abnahme des Startalkylids **K1.9** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub> (3 Messungen).



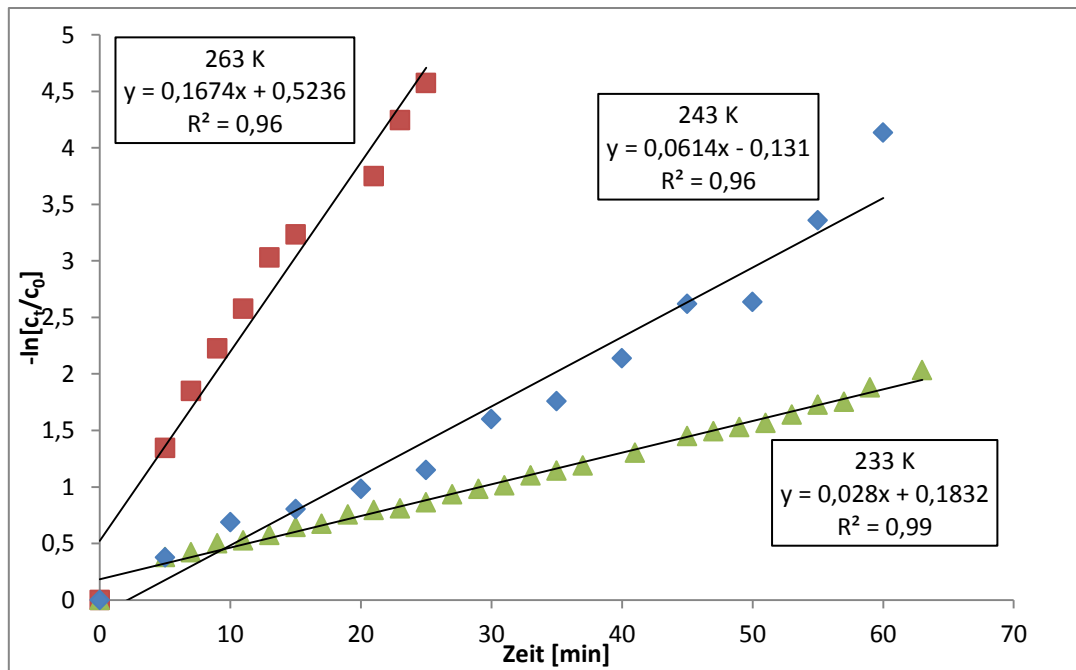
**Abbildung 127.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.9** mit der Zeit bei 30 °C in 1,2-Dichlorethan-d<sub>4</sub>



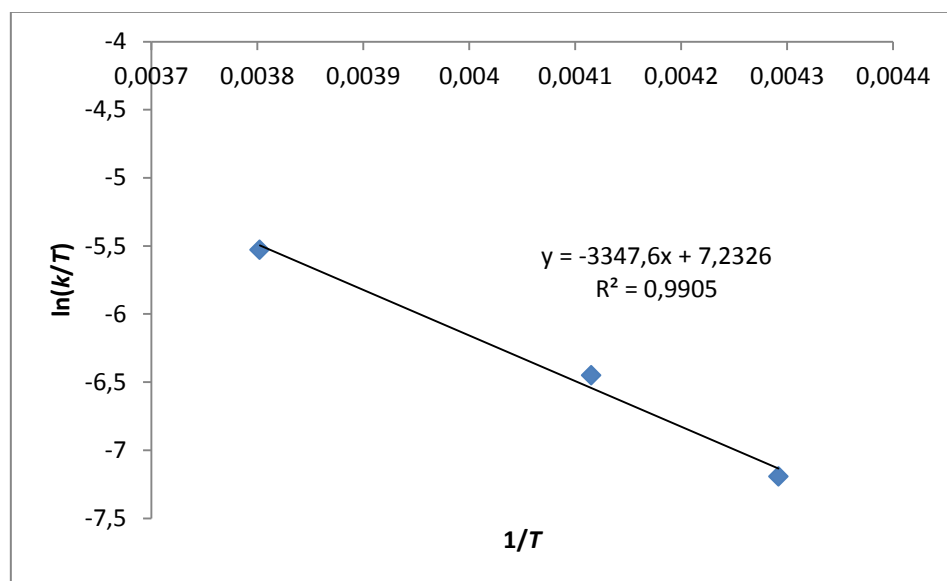
**Abbildung 128.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.9** bei unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in 1,2-Dichlorethan- $d_4$ .



**Abbildung 129.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.9** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.



**Abbildung 130.** Logarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme von **K1.10** bei unterschiedlichen Temperaturen, zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $m = k_{\text{obs}}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 131.** Logarithmische Auftragung des Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Katalysator **K1.10** und den unterschiedlichen Temperaturen zur Bestimmung von  $\Delta G^{\ddagger}_{303}$  bei der Reaktion mit 2-Methoxystyrol.

## 9.5 NMR-Spektren der Katalysatoren K1.7 - K1.10, K1.13, K1.2a, K1.6a, K1.14

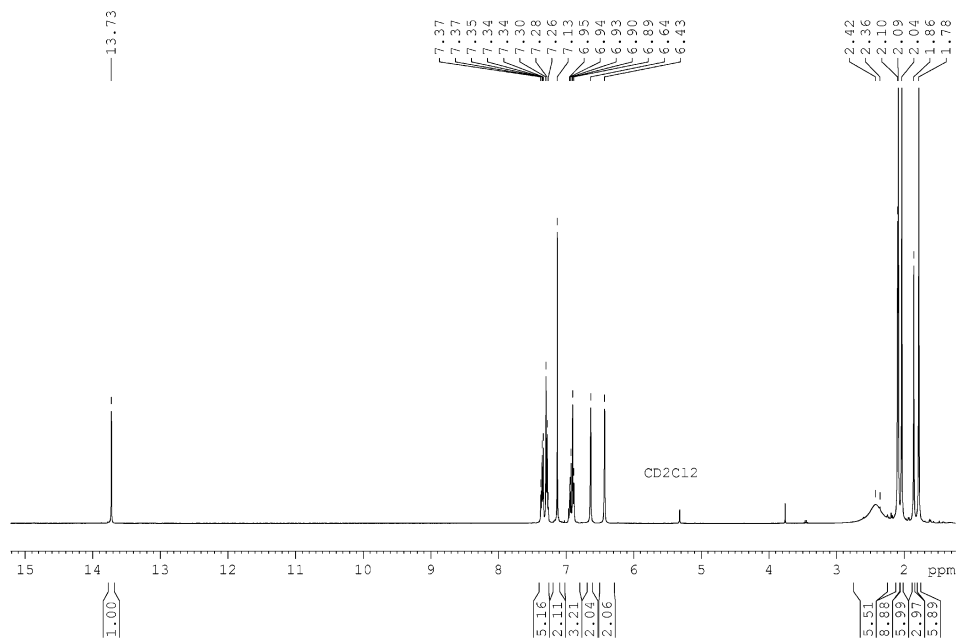


Abbildung 132. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K1.7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

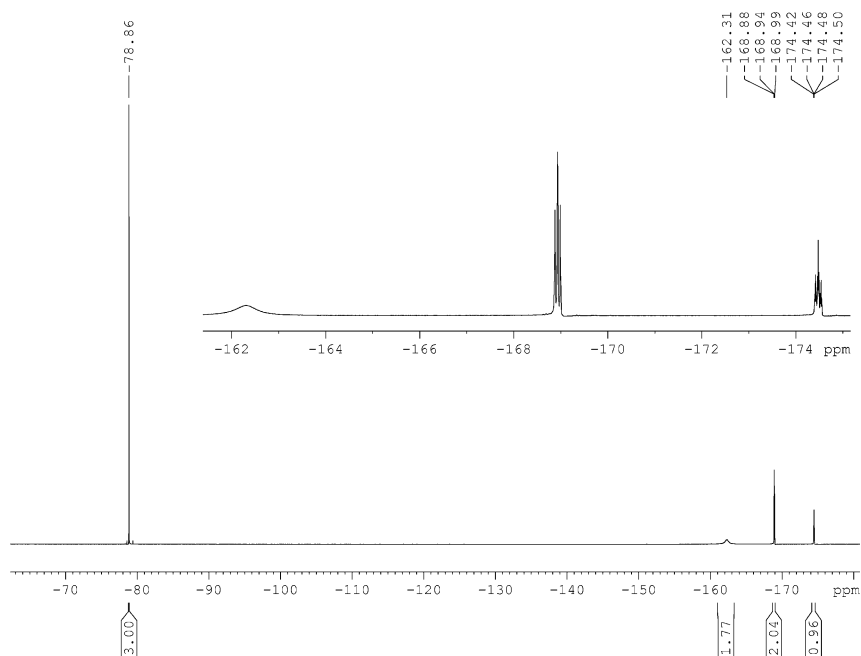


Abbildung 133. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von K1.7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.



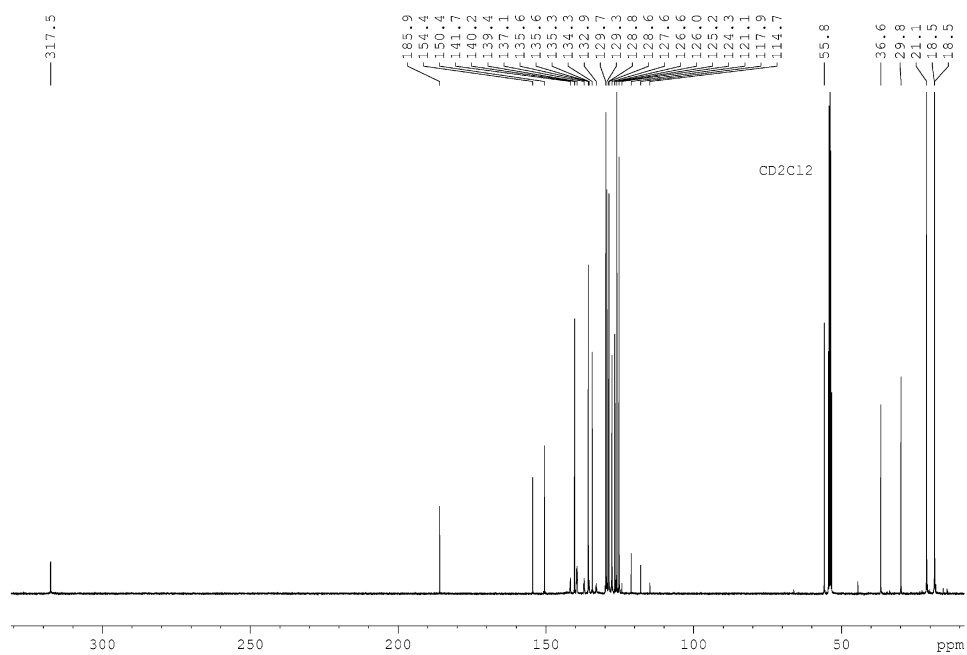


Abbildung 134. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von K1.7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz.

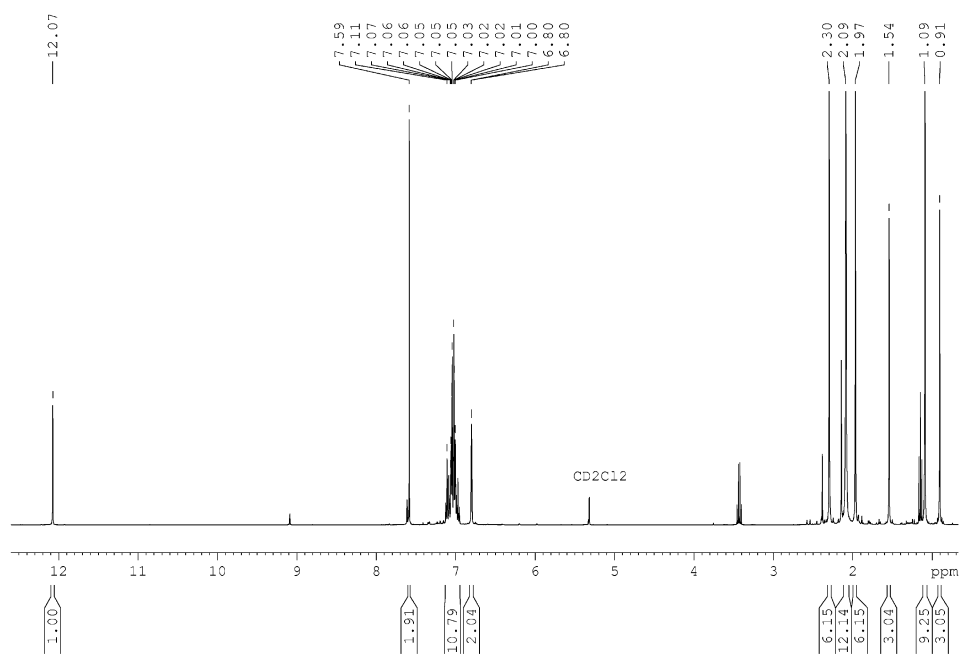


Abbildung 135. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K1.8 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

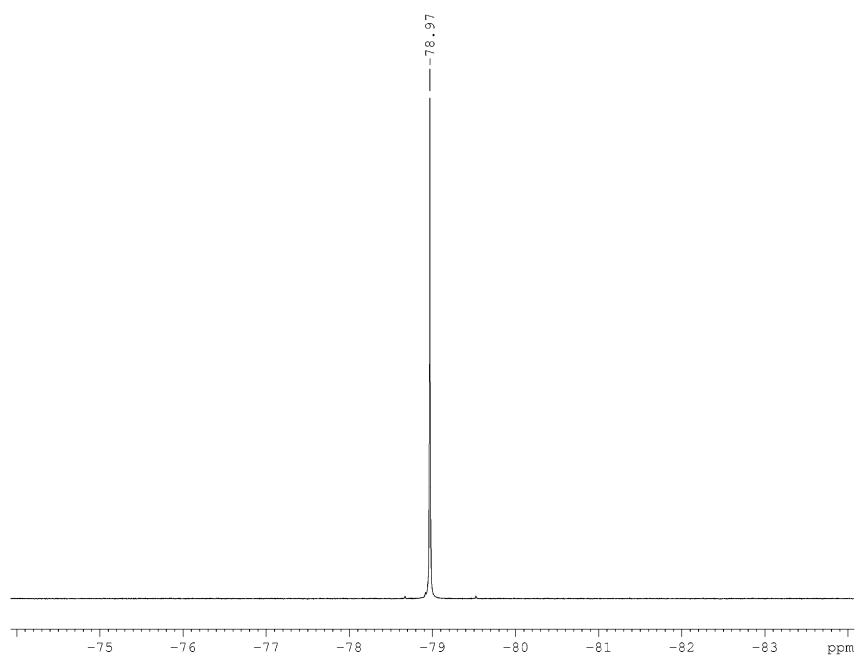


Abbildung 136.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von K1.8 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

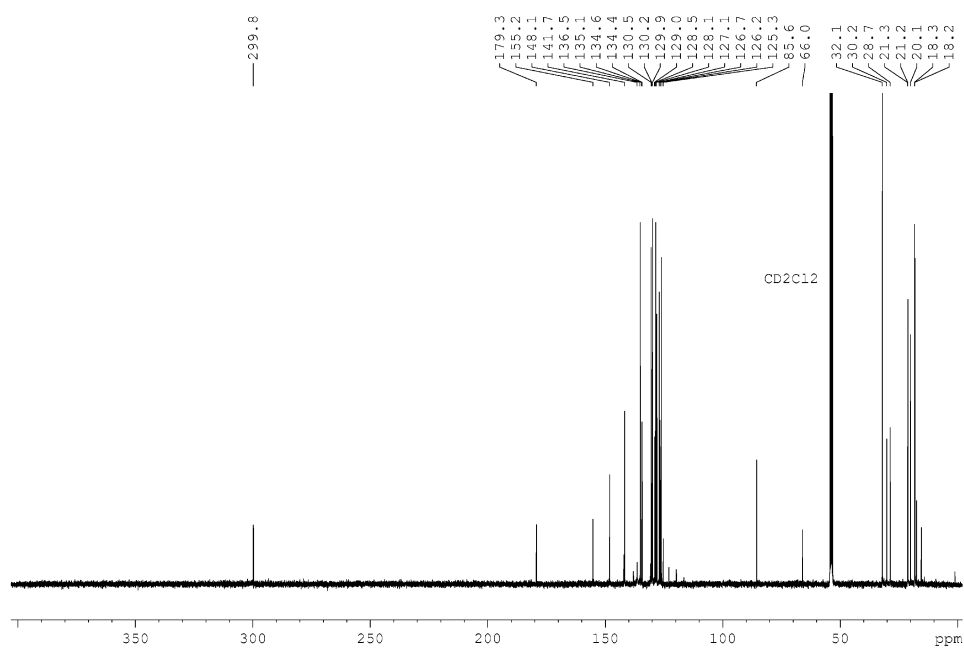


Abbildung 137.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K1.8 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

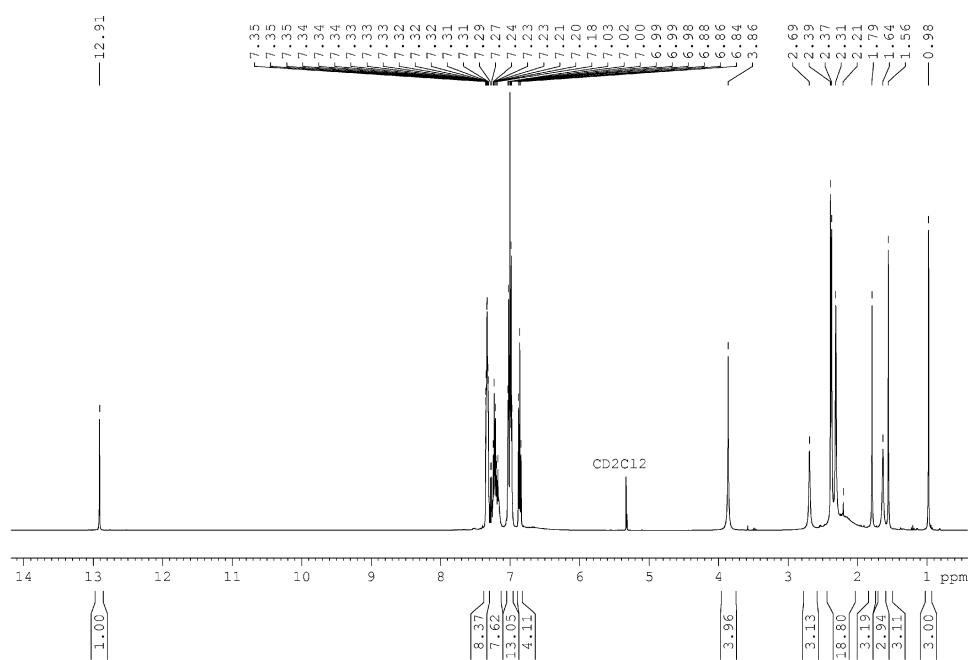


Abbildung 138. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K1.9 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

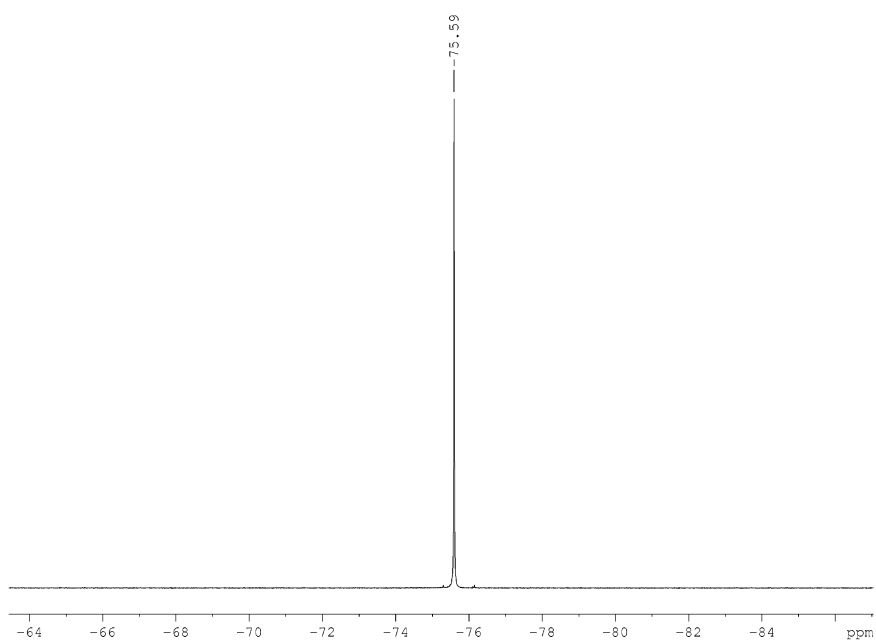


Abbildung 139. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von K1.9 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.

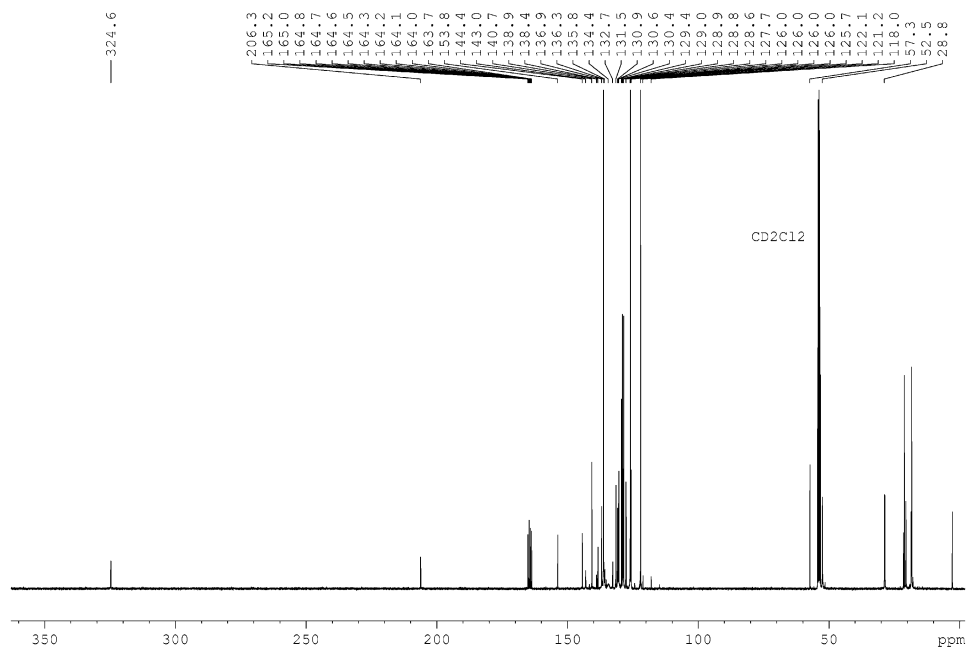


Abbildung 140.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K1.9 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

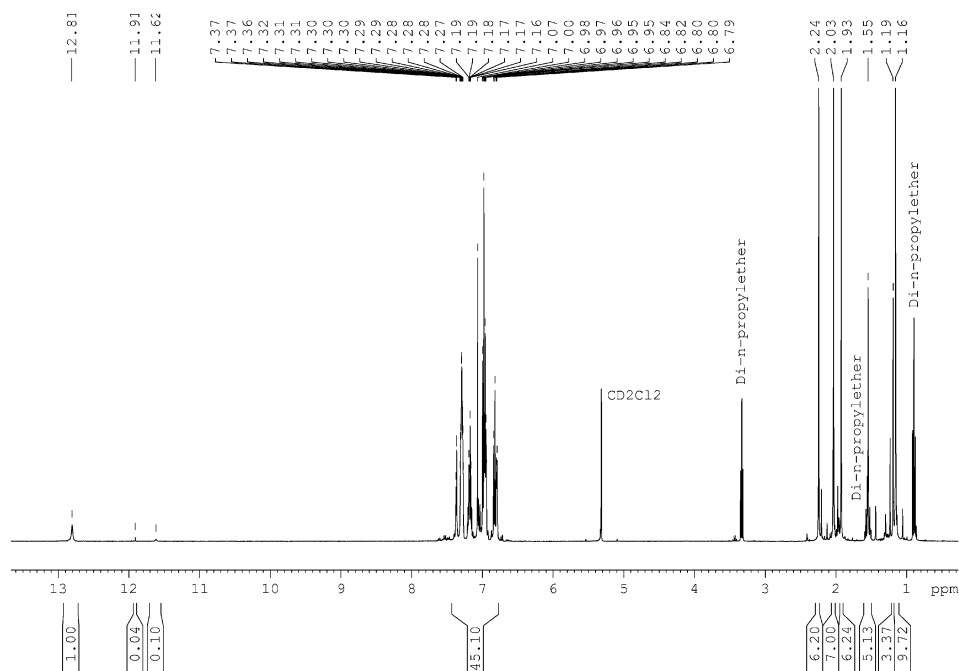


Abbildung 141.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von K1.10 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

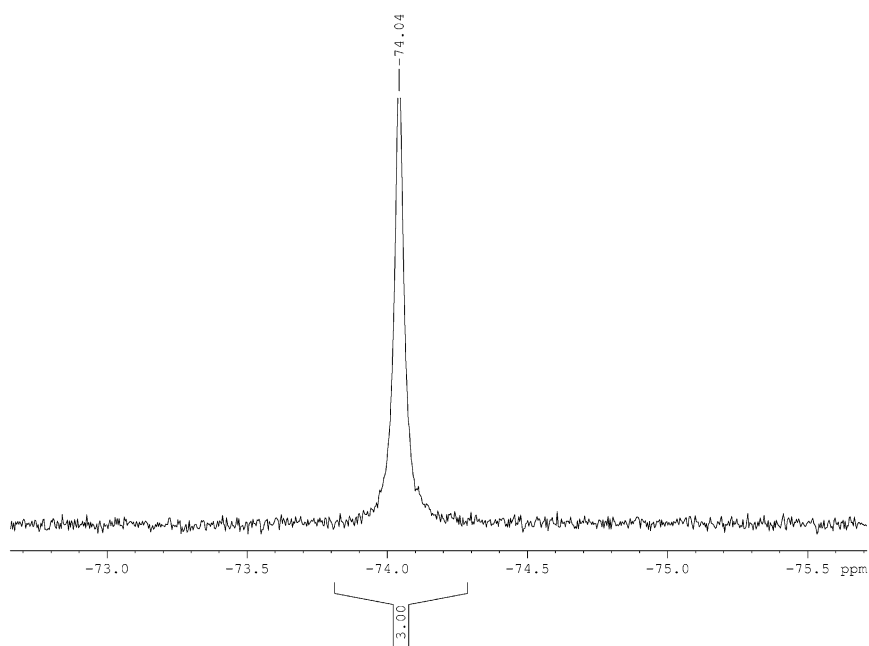


Abbildung 142.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K1.10** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

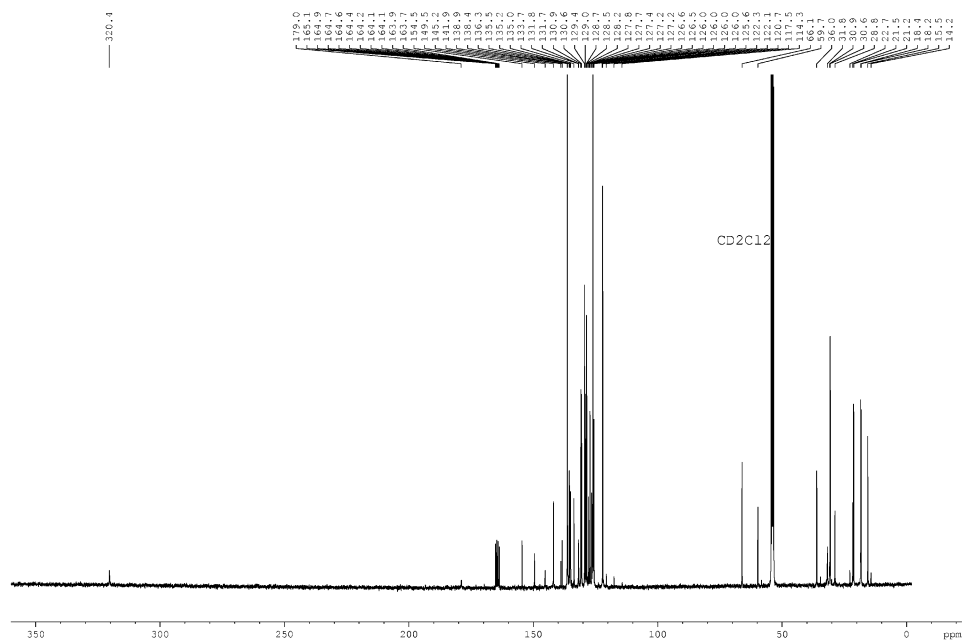


Abbildung 143.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K1.10** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

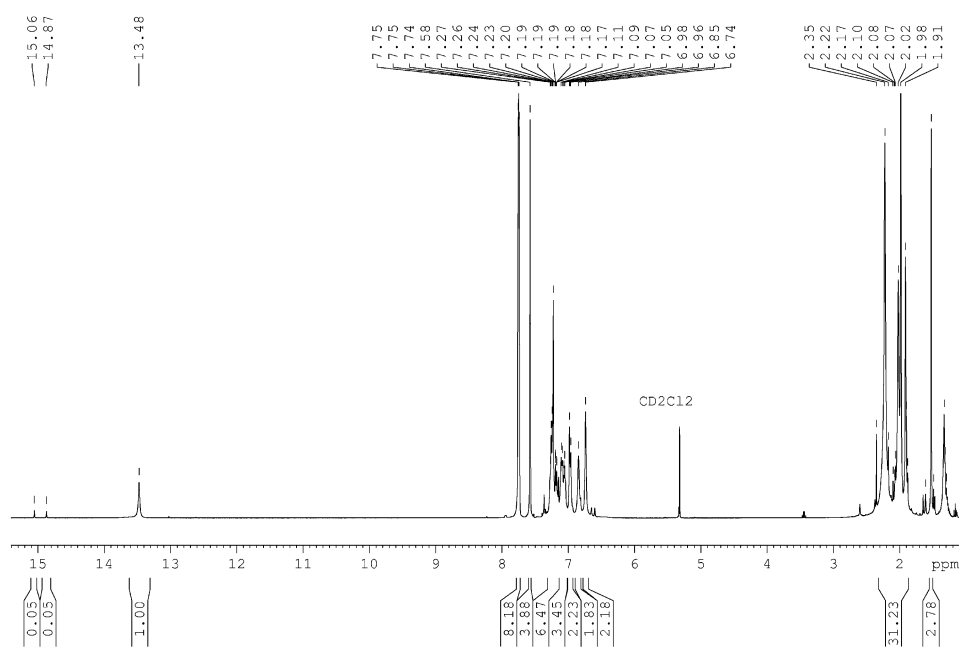


Abbildung 144. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K1.13 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

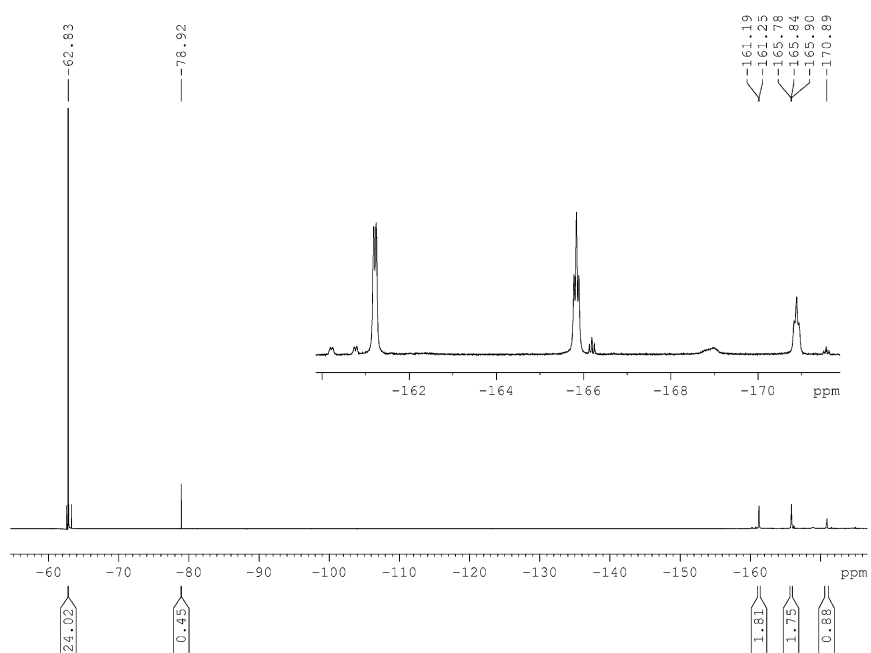


Abbildung 145. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von K1.13 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.

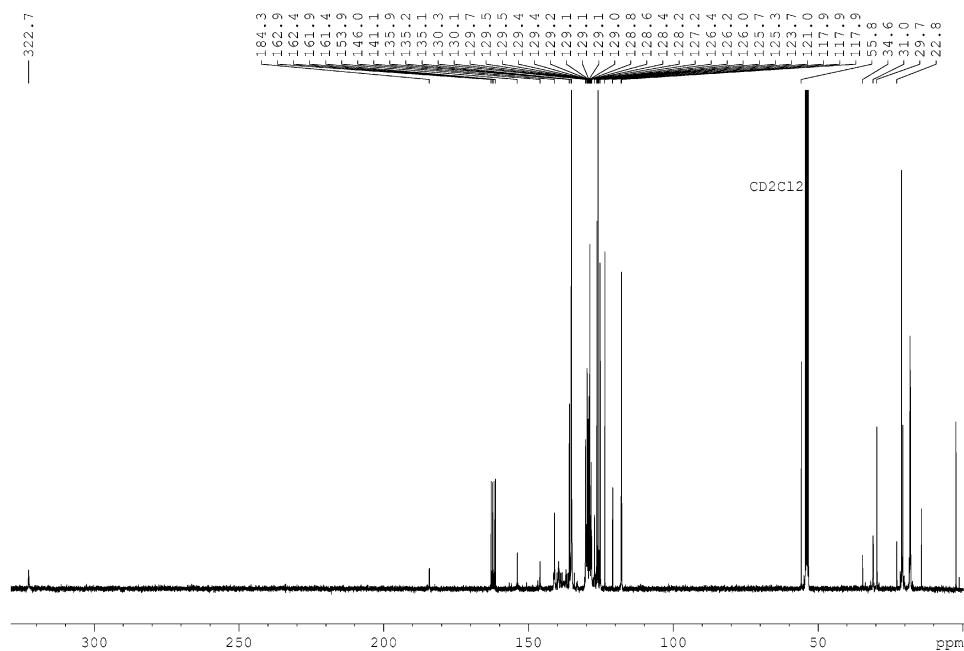


Abbildung 146.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K1.13 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

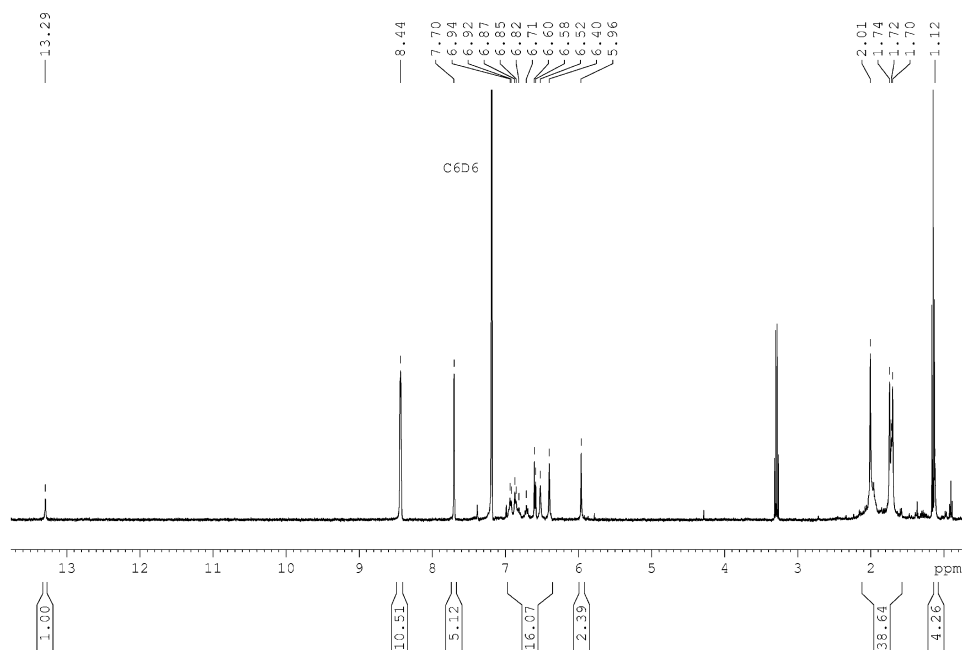
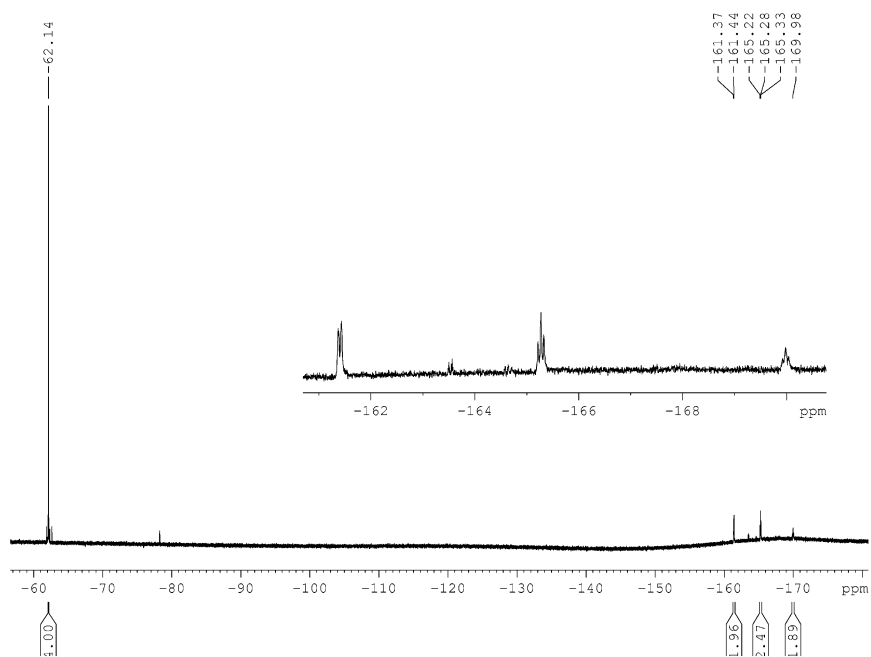
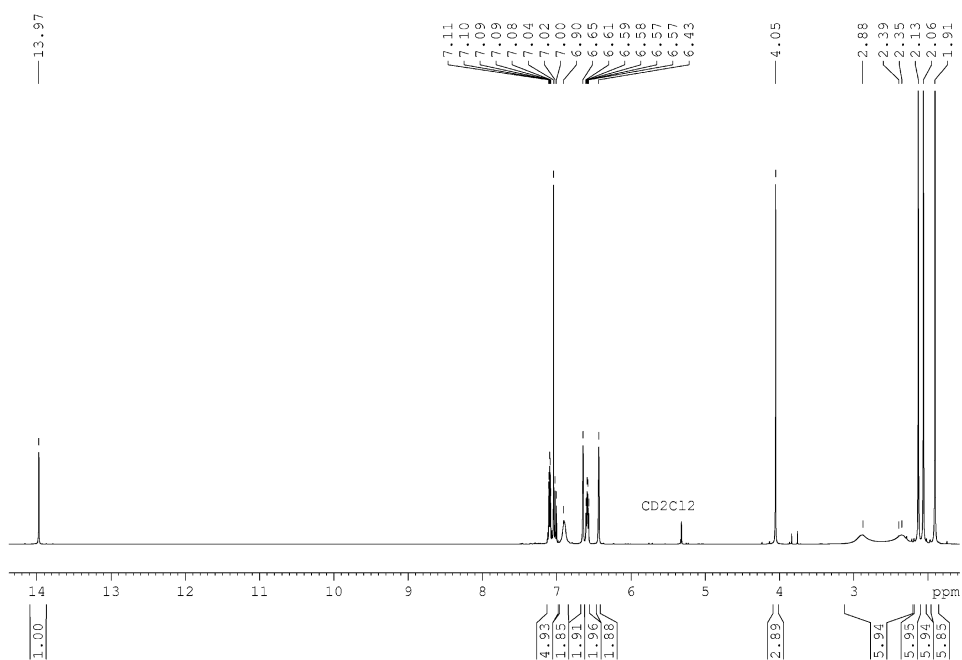


Abbildung 147.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von K1.13 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz.

Abbildung 148.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von K1.13 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 376 MHz.Abbildung 149.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von K1.2a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.



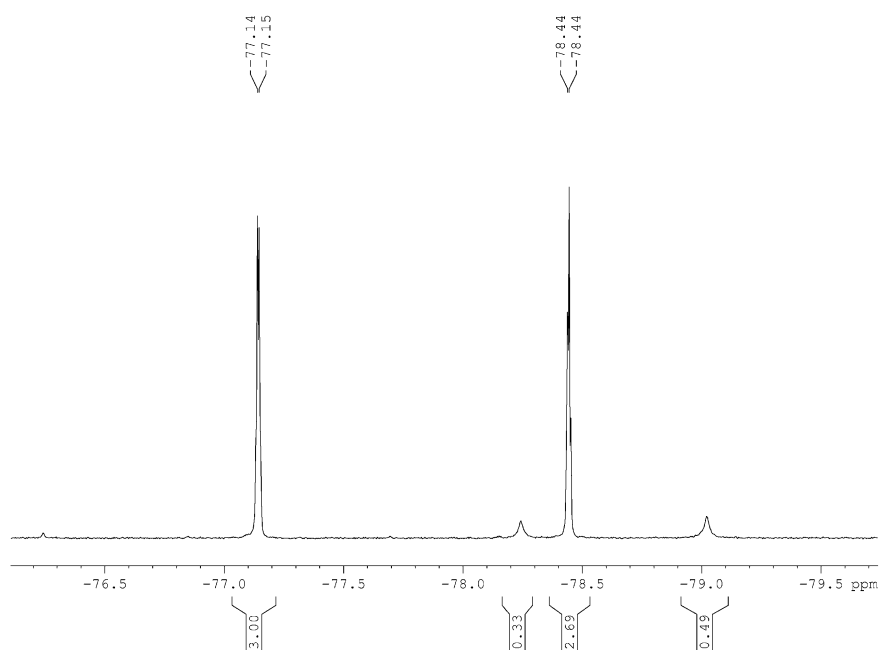


Abbildung 150. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von K1.2a in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.

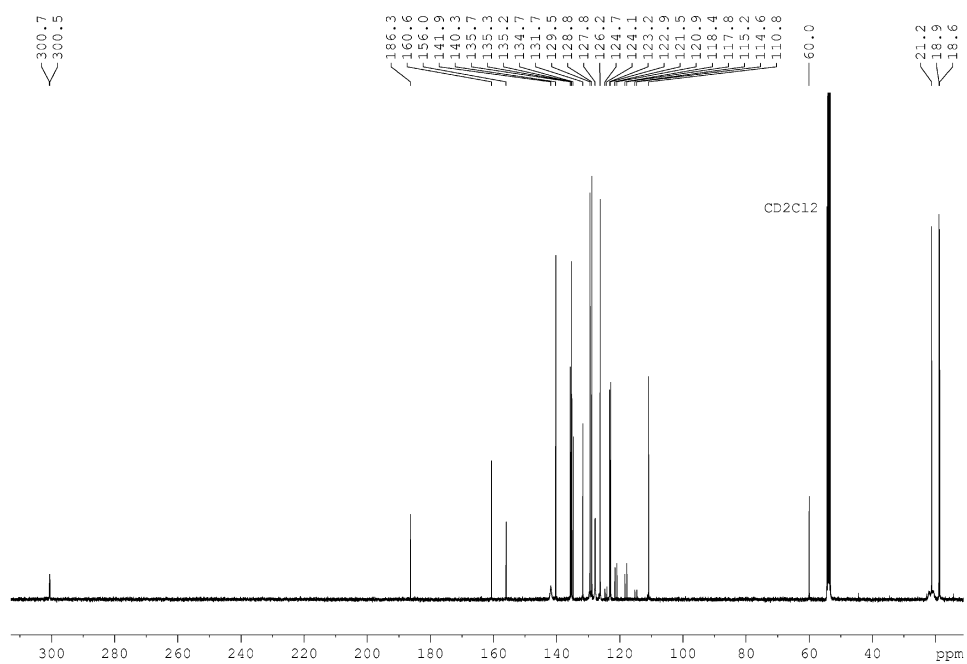


Abbildung 151. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von K1.2a in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz.

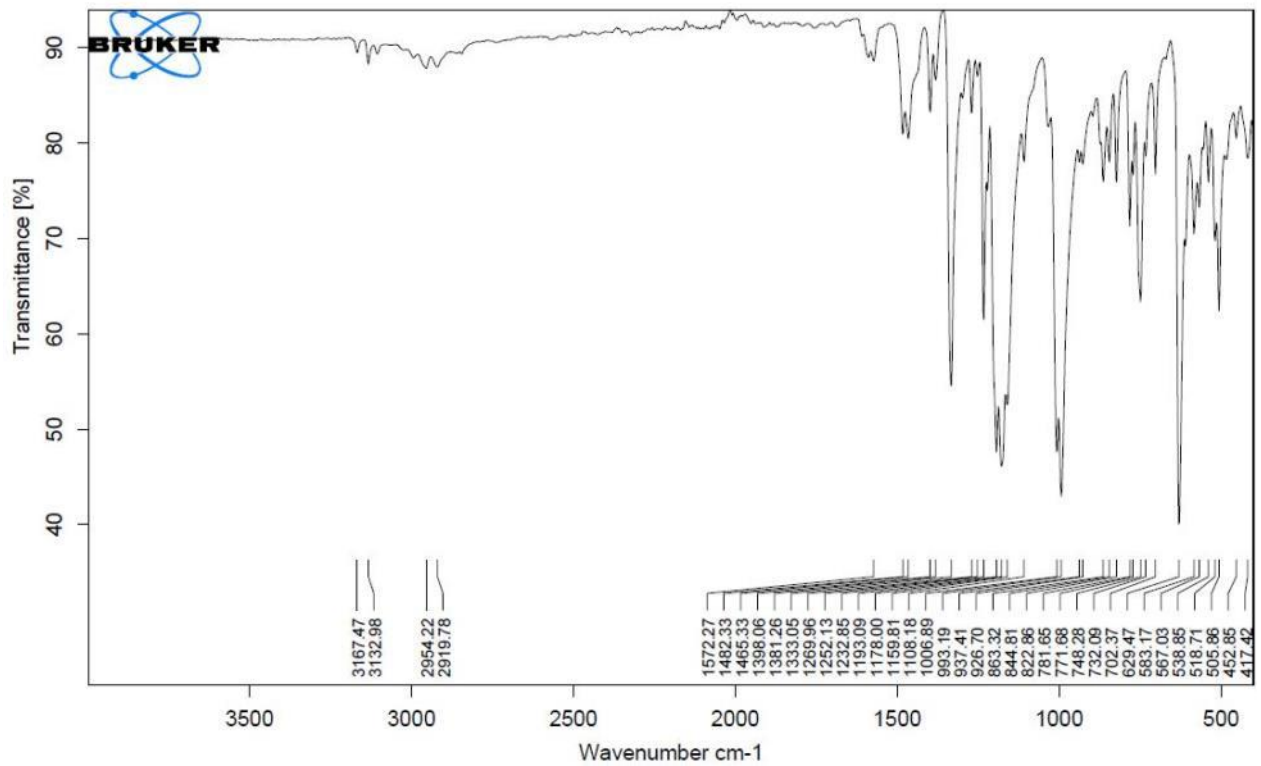


Abbildung 152. IR-Spektrum von K1.2a, unter Umgebungsbedingungen aufgenommen.

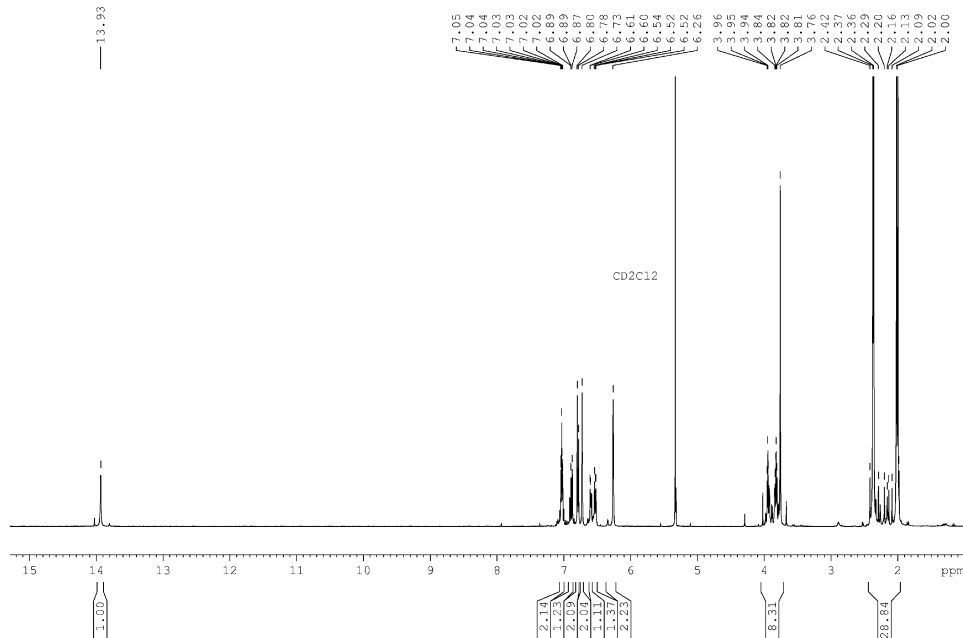


Abbildung 153.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von K1.6a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

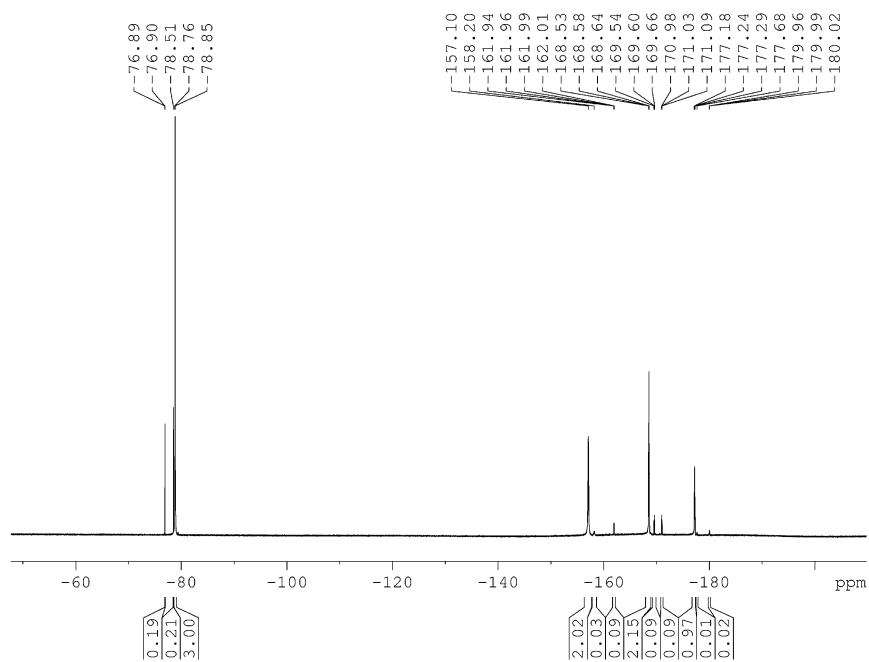


Abbildung 154.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von K1.6a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

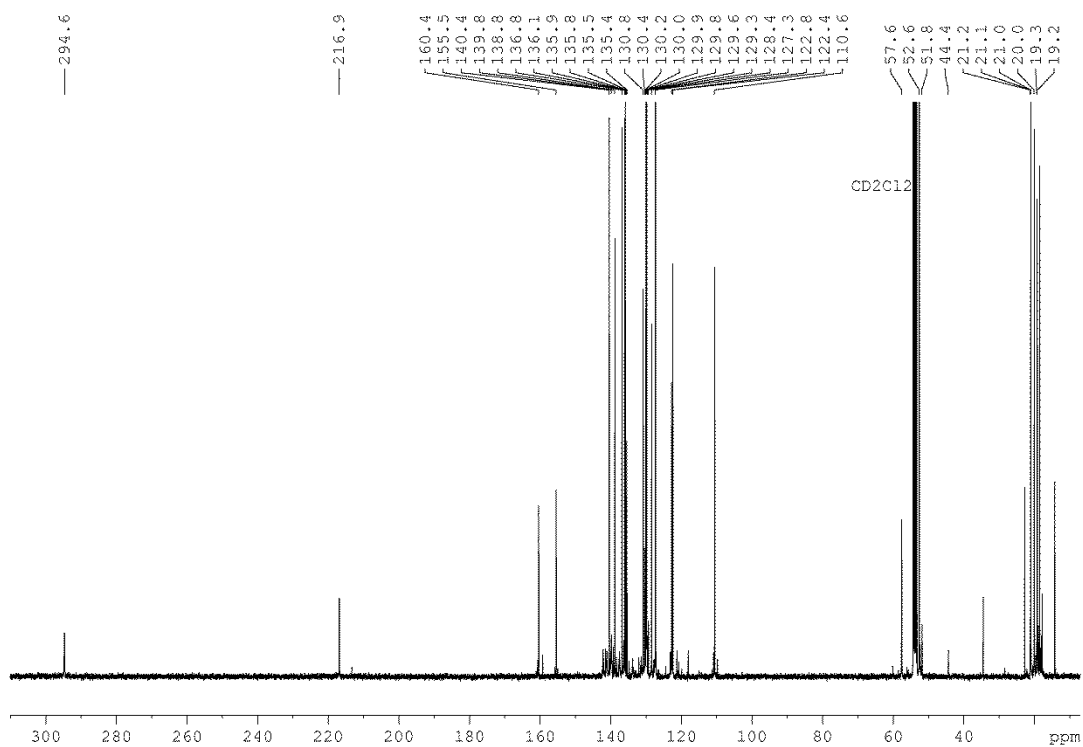


Abbildung 155.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K1.6a in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

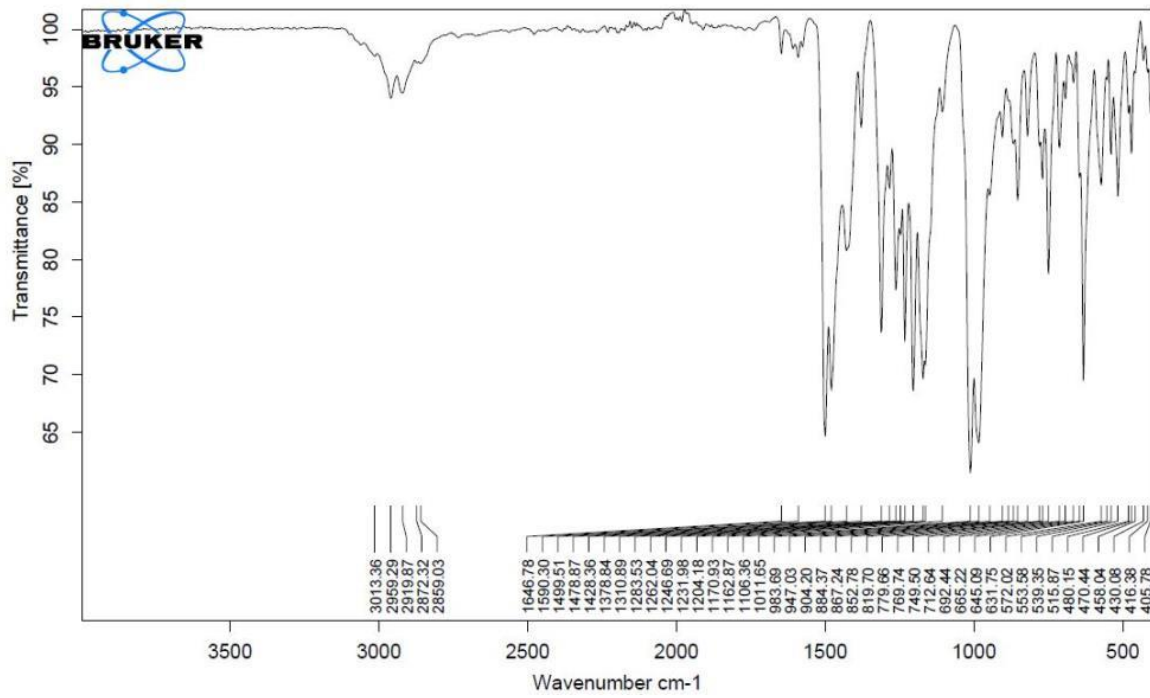


Abbildung 156. IR-Spektrum von K1.6a, unter Umgebungsbedingungen aufgenommen.

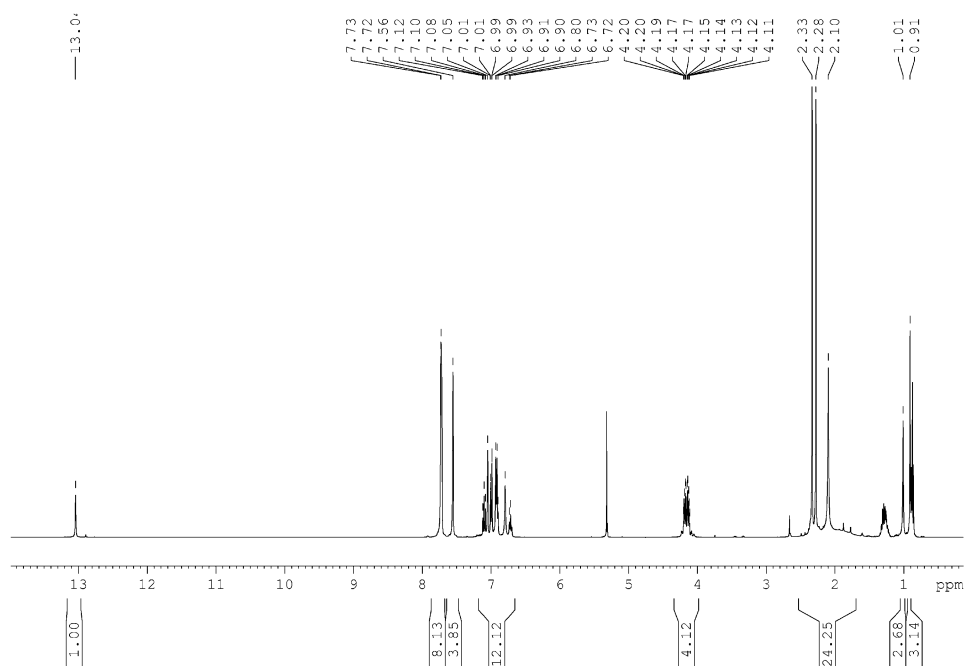


Abbildung 157. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K1.14 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

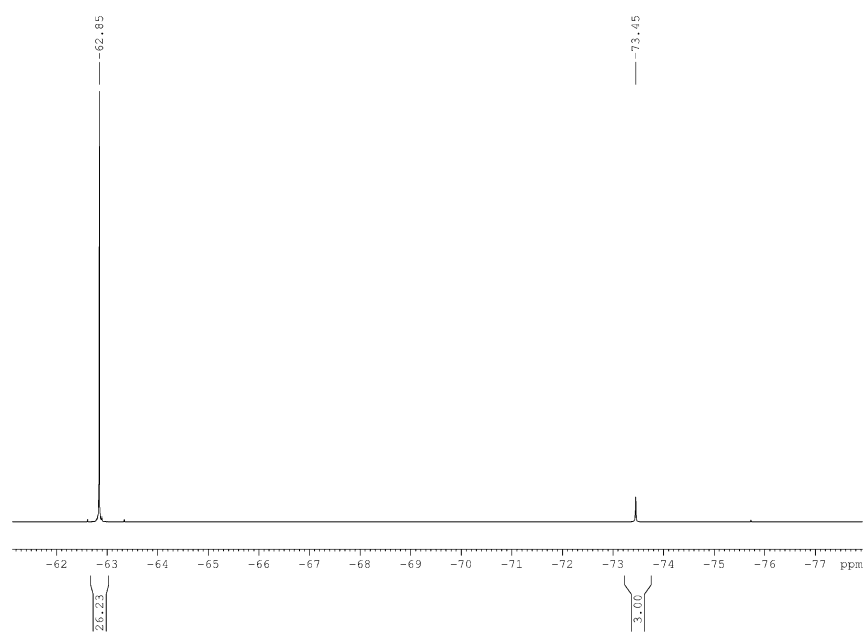


Abbildung 158.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von K1.14 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

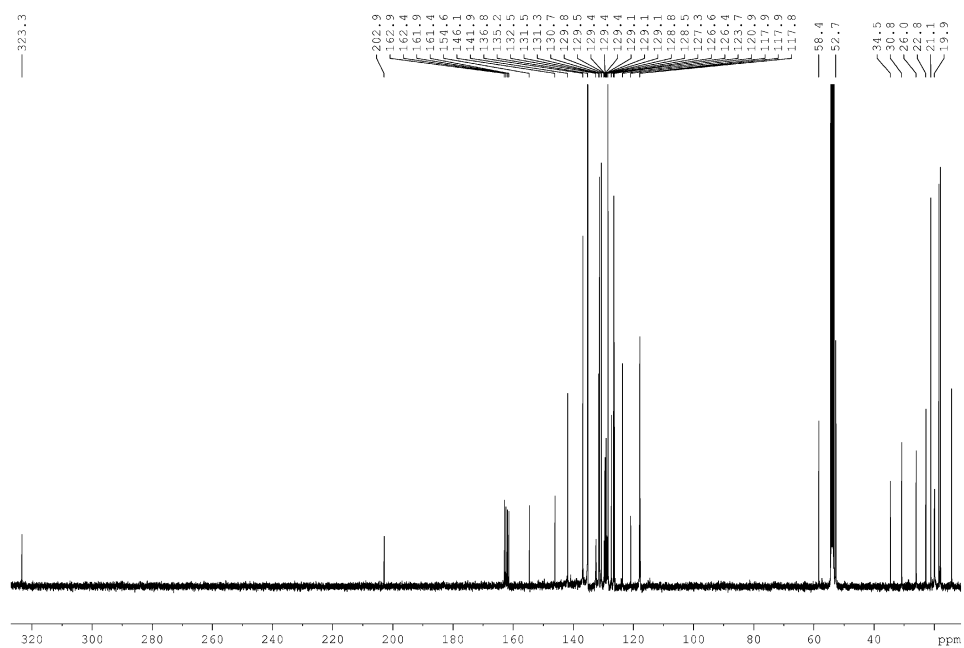
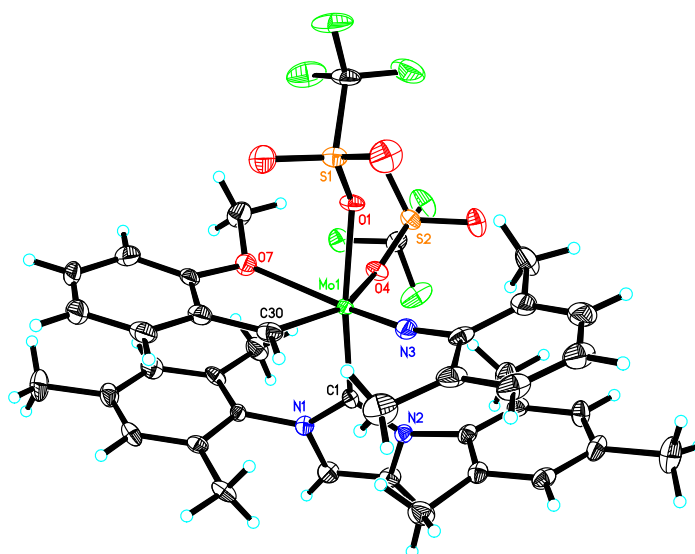


Abbildung 159.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von K1.14 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

## 9.6 Einkristallstrukturanalyse von K1.2a



**Abbildung 160.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.2a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 171.4(2), Mo(1)-C(34) 196.4(3), Mo(1)-O(4) 221.0(2), Mo(1)-O(1) 213.73(18), Mo(1)-C(1) 222.1(3), Mo(1)-O(7) 243.7(2), N(3)-Mo(1)-C(30) 93.70(14), N(3)-Mo(1)-O(1) 94.17(9), N(3)-Mo(1)-O(7) 161.49(11), C(30)-Mo(1)-O(1) 100.58(10), N(3)-Mo(1)-O(4) 117.01(12), C(30)-Mo(1)-O(4) 149.29(11), O(4)-Mo(1)-O(1) 78.74(7), N(3)-Mo(1)-C(1) 94.62(11), C(30)-Mo(1)-C(1) 97.53(12), O(4)-Mo(1)-C(1) 80.55(9), O(1)-Mo(1)-C(1) 159.28(9).

**Tabelle 21.** Kristalldaten von **K1.2a**.

Formel	$C_{39} H_{41} F_6 Mo N_3 O_7 S_2$	
Molekulargewicht	937.81	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $Pna2_1$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 19.1070(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.1469(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17.3938(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4036.9(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	4, 1.543 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.509$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1920	
Kristallgröße	0.26 x 0.15 x 0.11 mm	
Thetabereich	1.99 bis 28.33°	
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25$ , $-16 \leq k \leq 15$ , $-23 \leq l \leq 21$	
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	38104 / 9187 [R(int) = 0.0583]	
Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	

Max. und min. Transmission	0.7457 and 0.6912
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	9187 / 1 / 532
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0587
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0630
Absoluter Strukturparameter	-0.02(2)
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.506 und -0.365 e.A <sup>-3</sup>

**Tabelle 22.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **K1.2a**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2043(1)	-640(1)	2968(1)	11(1)
S(1)	1522(1)	-2991(1)	3772(1)	19(1)
F(1)	2431(1)	-4513(2)	3396(1)	41(1)
N(1)	3055(1)	1421(2)	2511(1)	15(1)
O(1)	1849(1)	-2356(2)	3138(1)	18(1)
C(1)	2424(1)	895(2)	2413(2)	13(1)
S(2)	2557(1)	-2332(1)	1431(1)	17(1)
C(2)	3152(2)	2246(3)	1978(2)	21(1)
O(2)	1870(1)	-2859(2)	4496(1)	31(1)
F(2)	1496(1)	-5119(2)	3942(1)	42(1)
N(2)	2134(1)	1454(2)	1803(1)	15(1)
N(3)	1175(1)	-310(2)	2878(2)	19(1)
F(3)	1468(1)	-4587(2)	2766(1)	44(1)
O(3)	775(1)	-2953(2)	3760(2)	36(1)
C(3)	2575(2)	2270(2)	1530(2)	21(1)
F(4)	3909(1)	-2010(2)	1269(1)	25(1)
O(4)	2563(1)	-1357(2)	1949(1)	18(1)
C(4)	3552(1)	1260(2)	3121(2)	14(1)
C(5)	4159(1)	649(2)	2976(3)	19(1)
O(5)	1987(1)	-2332(2)	904(1)	26(1)
F(5)	3418(1)	-2804(2)	307(1)	33(1)
F(6)	3278(1)	-1062(2)	484(1)	35(1)
O(6)	2736(1)	-3347(2)	1797(1)	24(1)
C(6)	4641(2)	556(3)	3573(2)	23(1)
O(7)	3146(1)	-1302(2)	3500(1)	22(1)
C(7)	4546(2)	1077(3)	4275(2)	22(1)
C(8)	3947(2)	1707(3)	4384(2)	21(1)
C(9)	3448(2)	1817(2)	3810(2)	17(1)
C(10)	4286(2)	111(3)	2206(2)	27(1)
C(11)	5087(2)	977(3)	4900(2)	34(1)
C(12)	2812(2)	2533(3)	3931(2)	21(1)

C(13)	1424(2)	1384(2)	1506(2)	17(1)
C(14)	1301(2)	883(2)	796(2)	20(1)
C(15)	626(2)	929(3)	501(2)	23(1)
C(16)	82(2)	1469(3)	886(2)	23(1)
C(17)	238(2)	1991(3)	1577(2)	21(1)
C(18)	904(2)	1980(3)	1894(2)	17(1)
C(19)	1880(2)	344(3)	345(2)	27(1)
C(20)	-648(2)	1493(3)	546(2)	37(1)
C(21)	1074(2)	2667(3)	2591(2)	26(1)
C(22)	444(2)	-230(2)	2808(2)	18(1)
C(23)	115(2)	-795(3)	2214(2)	27(1)
C(24)	-599(2)	-656(3)	2132(2)	32(1)
C(25)	-979(2)	-1(3)	2637(2)	31(1)
C(26)	-657(2)	524(3)	3235(2)	30(1)
C(27)	67(2)	422(3)	3349(2)	26(1)
C(28)	532(2)	-1546(3)	1691(2)	31(1)
C(29)	403(2)	977(3)	4020(2)	34(1)
C(30)	2098(2)	-134(2)	4038(2)	20(1)
C(31)	2684(2)	-359(2)	4544(2)	21(1)
C(32)	3230(2)	-1002(2)	4264(2)	18(1)
C(33)	3797(2)	-1314(3)	4719(2)	28(1)
C(34)	3813(2)	-933(3)	5472(2)	31(1)
C(35)	3284(2)	-283(3)	5769(2)	31(1)
C(36)	2708(2)	-10(3)	5307(2)	27(1)
C(37)	3597(2)	-2211(3)	3244(2)	31(1)
C(38)	1744(2)	-4379(3)	3448(2)	26(1)
C(39)	3326(2)	-2025(3)	845(2)	19(1)

**Tabelle 23.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K1.2a**.

Mo(1)-N(3)	1.714(2)
Mo(1)-C(30)	1.964(3)
Mo(1)-O(1)	2.1373(18)
Mo(1)-O(4)	2.210(2)
Mo(1)-C(1)	2.221(3)
Mo(1)-O(7)	2.437(2)
S(1)-O(3)	1.429(2)
S(1)-O(2)	1.434(2)
S(1)-O(1)	1.484(2)
S(1)-C(38)	1.827(3)
F(1)-C(38)	1.326(4)
N(1)-C(1)	1.376(4)
N(1)-C(2)	1.378(4)
N(1)-C(4)	1.438(4)
C(1)-N(2)	1.377(4)
S(2)-O(5)	1.423(2)



S(2)-O(6)	1.428(2)
S(2)-O(4)	1.488(2)
S(2)-C(39)	1.827(3)
C(2)-C(3)	1.350(4)
C(2)-H(2)	0.9500
F(2)-C(38)	1.331(4)
N(2)-C(3)	1.384(4)
N(2)-C(13)	1.454(4)
N(3)-C(22)	1.406(3)
F(3)-C(38)	1.322(4)
C(3)-H(3)	0.9500
F(4)-C(39)	1.337(4)
C(4)-C(9)	1.391(4)
C(4)-C(5)	1.399(4)
C(5)-C(6)	1.392(5)
C(5)-C(10)	1.510(5)
F(5)-C(39)	1.342(3)
F(6)-C(39)	1.330(3)
C(6)-C(7)	1.388(4)
C(6)-H(6)	0.9500
O(7)-C(32)	1.386(4)
O(7)-C(37)	1.470(3)
C(7)-C(8)	1.389(4)
C(7)-C(11)	1.506(4)
C(8)-C(9)	1.386(4)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.509(4)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-C(14)	1.397(4)
C(13)-C(18)	1.403(4)
C(14)-C(15)	1.389(4)
C(14)-C(19)	1.506(4)
C(15)-C(16)	1.400(4)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.391(5)
C(16)-C(20)	1.515(4)
C(17)-C(18)	1.386(4)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(21)	1.508(4)

C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
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)	1.391(4)
C(22)-C(27)	1.425(4)
C(23)-C(24)	1.381(4)
C(23)-C(28)	1.515(5)
C(24)-C(25)	1.390(5)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.366(5)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.403(4)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(29)	1.493(5)
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-C(31)	1.450(4)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(32)	1.391(4)
C(31)-C(36)	1.394(4)
C(32)-C(33)	1.395(5)
C(33)-C(34)	1.388(5)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.383(5)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.402(5)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-H(37A)	0.9800
C(37)-H(37B)	0.9800
C(37)-H(37C)	0.9800
N(3)-Mo(1)-C(30)	93.70(14)
N(3)-Mo(1)-O(1)	94.17(9)
C(30)-Mo(1)-O(1)	100.58(10)
N(3)-Mo(1)-O(4)	117.01(12)
C(30)-Mo(1)-O(4)	149.29(11)

O(1)-Mo(1)-O(4)	78.74(7)
N(3)-Mo(1)-C(1)	94.62(11)
C(30)-Mo(1)-C(1)	97.53(12)
O(1)-Mo(1)-C(1)	159.28(9)
O(4)-Mo(1)-C(1)	80.55(9)
N(3)-Mo(1)-O(7)	161.49(11)
C(30)-Mo(1)-O(7)	72.36(11)
O(1)-Mo(1)-O(7)	77.06(7)
O(4)-Mo(1)-O(7)	77.68(8)
C(1)-Mo(1)-O(7)	99.15(9)
O(3)-S(1)-O(2)	118.20(15)
O(3)-S(1)-O(1)	113.24(14)
O(2)-S(1)-O(1)	113.48(13)
O(3)-S(1)-C(38)	104.91(16)
O(2)-S(1)-C(38)	105.46(16)
O(1)-S(1)-C(38)	98.78(13)
C(1)-N(1)-C(2)	111.9(3)
C(1)-N(1)-C(4)	127.4(2)
C(2)-N(1)-C(4)	120.5(2)
S(1)-O(1)-Mo(1)	133.07(12)
N(1)-C(1)-N(2)	102.6(2)
N(1)-C(1)-Mo(1)	128.6(2)
N(2)-C(1)-Mo(1)	128.1(2)
O(5)-S(2)-O(6)	118.01(14)
O(5)-S(2)-O(4)	113.34(13)
O(6)-S(2)-O(4)	114.51(13)
O(5)-S(2)-C(39)	104.85(14)
O(6)-S(2)-C(39)	103.42(14)
O(4)-S(2)-C(39)	99.74(13)
C(3)-C(2)-N(1)	107.1(3)
C(3)-C(2)-H(2)	126.5
N(1)-C(2)-H(2)	126.5
C(1)-N(2)-C(3)	111.9(2)
C(1)-N(2)-C(13)	128.3(2)
C(3)-N(2)-C(13)	119.2(2)
C(22)-N(3)-Mo(1)	170.43(19)
C(2)-C(3)-N(2)	106.5(3)
C(2)-C(3)-H(3)	126.7
N(2)-C(3)-H(3)	126.7
S(2)-O(4)-Mo(1)	142.68(12)
C(9)-C(4)-C(5)	122.1(3)
C(9)-C(4)-N(1)	118.4(3)
C(5)-C(4)-N(1)	119.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	117.2(3)
C(6)-C(5)-C(10)	121.3(3)
C(4)-C(5)-C(10)	121.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122.1(3)

C(7)-C(6)-H(6)	118.9
C(5)-C(6)-H(6)	118.9
C(32)-O(7)-C(37)	114.8(2)
C(32)-O(7)-Mo(1)	112.18(18)
C(37)-O(7)-Mo(1)	129.70(18)
C(6)-C(7)-C(8)	118.6(3)
C(6)-C(7)-C(11)	120.5(3)
C(8)-C(7)-C(11)	120.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.4(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.3
C(7)-C(8)-H(8)	119.3
C(8)-C(9)-C(4)	118.3(3)
C(8)-C(9)-C(12)	120.6(3)
C(4)-C(9)-C(12)	121.0(3)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5
C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(14)-C(13)-C(18)	122.0(3)
C(14)-C(13)-N(2)	119.9(3)
C(18)-C(13)-N(2)	117.4(3)
C(15)-C(14)-C(13)	117.8(3)
C(15)-C(14)-C(19)	120.5(3)
C(13)-C(14)-C(19)	121.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	122.1(3)
C(14)-C(15)-H(15)	118.9
C(16)-C(15)-H(15)	118.9
C(17)-C(16)-C(15)	117.9(3)
C(17)-C(16)-C(20)	121.8(3)
C(15)-C(16)-C(20)	120.4(3)
C(18)-C(17)-C(16)	122.4(3)
C(18)-C(17)-H(17)	118.8
C(16)-C(17)-H(17)	118.8

C(17)-C(18)-C(13)	117.7(3)
C(17)-C(18)-C(21)	120.8(3)
C(13)-C(18)-C(21)	121.3(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(16)-C(20)-H(20A)	109.5
C(16)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(18)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(23)-C(22)-N(3)	118.6(3)
C(23)-C(22)-C(27)	122.4(3)
N(3)-C(22)-C(27)	119.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	117.5(3)
C(24)-C(23)-C(28)	122.1(3)
C(22)-C(23)-C(28)	120.4(3)
C(23)-C(24)-C(25)	121.4(3)
C(23)-C(24)-H(24)	119.3
C(25)-C(24)-H(24)	119.3
C(26)-C(25)-C(24)	120.9(3)
C(26)-C(25)-H(25)	119.6
C(24)-C(25)-H(25)	119.6
C(25)-C(26)-C(27)	120.6(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(27)-C(26)-H(26)	119.7
C(26)-C(27)-C(22)	117.0(3)
C(26)-C(27)-C(29)	119.7(3)
C(22)-C(27)-C(29)	123.3(3)
C(23)-C(28)-H(28A)	109.5
C(23)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(23)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5

H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(31)-C(30)-Mo(1)	123.8(2)
C(31)-C(30)-H(30)	118.1
Mo(1)-C(30)-H(30)	118.1
C(32)-C(31)-C(36)	118.6(3)
C(32)-C(31)-C(30)	118.2(3)
C(36)-C(31)-C(30)	123.1(3)
O(7)-C(32)-C(31)	113.3(3)
O(7)-C(32)-C(33)	124.2(3)
C(31)-C(32)-C(33)	122.4(3)
C(34)-C(33)-C(32)	117.5(3)
C(34)-C(33)-H(33)	121.2
C(32)-C(33)-H(33)	121.2
C(35)-C(34)-C(33)	121.7(3)
C(35)-C(34)-H(34)	119.1
C(33)-C(34)-H(34)	119.1
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(3)
C(34)-C(35)-H(35)	120.2
C(36)-C(35)-H(35)	120.2
C(31)-C(36)-C(35)	119.9(3)
C(31)-C(36)-H(36)	120.0
C(35)-C(36)-H(36)	120.0
O(7)-C(37)-H(37A)	109.5
O(7)-C(37)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
O(7)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
F(3)-C(38)-F(1)	108.1(3)
F(3)-C(38)-F(2)	108.0(3)
F(1)-C(38)-F(2)	108.2(3)
F(3)-C(38)-S(1)	111.2(3)
F(1)-C(38)-S(1)	111.3(2)
F(2)-C(38)-S(1)	110.0(2)
F(6)-C(39)-F(4)	107.8(3)
F(6)-C(39)-F(5)	107.5(3)
F(4)-C(39)-F(5)	106.6(2)
F(6)-C(39)-S(2)	112.7(2)
F(4)-C(39)-S(2)	111.4(2)
F(5)-C(39)-S(2)	110.5(2)

**Tabelle 24.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **K1.2a**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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)	11(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
S(1)	22(1)	16(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
F(1)	40(1)	28(1)	55(1)	6(1)	19(1)	12(1)
N(1)	14(1)	17(1)	14(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	27(1)	11(1)	16(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
C(1)	10(2)	16(2)	13(2)	-3(1)	1(1)	-1(1)
S(2)	18(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	15(2)	21(2)	26(2)	5(2)	2(2)	-6(1)
O(2)	47(2)	30(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
F(2)	63(2)	19(1)	44(1)	13(1)	16(1)	-5(1)
N(2)	16(1)	16(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
N(3)	18(1)	17(1)	23(2)	3(1)	-1(1)	-2(1)
F(3)	78(2)	25(1)	29(2)	-6(1)	-2(1)	-15(1)
O(3)	18(1)	41(2)	47(2)	5(1)	7(1)	1(1)
C(3)	19(2)	20(2)	23(2)	8(2)	2(2)	-5(1)
F(4)	20(1)	29(1)	25(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
O(4)	18(1)	17(1)	18(1)	-5(1)	6(1)	-1(1)
C(4)	13(1)	14(1)	15(2)	2(1)	-3(1)	-4(1)
C(5)	15(1)	17(1)	24(1)	-5(2)	2(2)	-6(1)
O(5)	22(1)	38(1)	20(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)
F(5)	31(1)	44(1)	25(1)	-19(1)	11(1)	-2(1)
F(6)	29(1)	37(1)	39(1)	17(1)	17(1)	10(1)
O(6)	32(1)	15(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
C(6)	12(2)	26(2)	32(2)	-2(2)	1(1)	-2(1)
O(7)	23(1)	22(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(7)	19(2)	26(2)	21(2)	2(2)	-3(1)	-7(1)
C(8)	21(2)	24(2)	17(2)	-5(1)	1(1)	-9(1)
C(9)	17(2)	13(2)	19(2)	0(1)	3(1)	-5(1)
C(10)	18(2)	27(2)	35(2)	-9(2)	-1(2)	0(1)
C(11)	22(2)	48(2)	30(2)	0(2)	-12(2)	-3(2)
C(12)	24(2)	18(2)	22(2)	-8(1)	4(2)	-6(1)
C(13)	17(2)	17(2)	16(2)	5(1)	0(1)	0(1)
C(14)	21(2)	17(2)	22(2)	4(1)	1(1)	0(1)
C(15)	22(2)	30(2)	16(2)	-2(1)	-4(1)	1(1)
C(16)	16(2)	28(2)	25(2)	8(2)	-3(2)	2(1)
C(17)	16(2)	20(2)	26(2)	4(2)	2(1)	3(1)
C(18)	17(2)	19(2)	15(2)	5(1)	0(1)	-2(1)
C(19)	26(2)	34(2)	23(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(20)	23(2)	55(3)	32(2)	1(2)	-7(2)	5(2)
C(21)	27(2)	24(2)	29(2)	-6(2)	2(2)	2(2)
C(22)	12(1)	14(1)	28(2)	8(1)	5(1)	1(1)

C(23)	26(2)	20(2)	35(2)	4(2)	-3(2)	-4(1)
C(24)	23(2)	21(2)	50(2)	3(2)	-2(2)	-4(2)
C(25)	17(2)	25(2)	49(2)	8(2)	6(2)	1(2)
C(26)	15(2)	25(2)	50(2)	8(2)	8(2)	3(2)
C(27)	26(2)	17(2)	36(2)	7(2)	4(2)	-1(1)
C(28)	27(2)	33(2)	34(2)	-11(2)	-6(2)	-6(2)
C(29)	30(2)	36(2)	36(2)	-5(2)	10(2)	8(2)
C(30)	26(2)	15(2)	20(2)	-1(1)	6(2)	0(1)
C(31)	26(2)	16(2)	20(2)	-1(1)	2(2)	-4(1)
C(32)	29(2)	13(2)	14(2)	1(1)	-2(1)	-7(1)
C(33)	31(2)	19(2)	34(2)	5(2)	-5(2)	-3(2)
C(34)	47(2)	26(2)	20(2)	8(2)	-17(2)	-9(2)
C(35)	47(2)	25(2)	21(2)	3(2)	-9(2)	-7(2)
C(36)	43(2)	17(2)	20(2)	-1(2)	3(2)	-7(2)
C(37)	40(2)	28(2)	24(2)	-9(2)	-3(2)	19(2)
C(38)	39(2)	13(2)	25(2)	4(2)	7(2)	-7(2)
C(39)	21(2)	22(2)	15(2)	1(1)	5(1)	5(1)

**Tabelle 25.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **K1.2a.**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3550	2711	1933	25
H(3)	2488	2751	1110	25
H(6)	5049	123	3496	28
H(8)	3879	2071	4861	25
H(10A)	4665	-428	2254	40
H(10B)	4418	674	1829	40
H(10C)	3858	-261	2036	40
H(11A)	5249	212	4931	50
H(11B)	4881	1193	5393	50
H(11C)	5484	1459	4783	50
H(12A)	2769	3052	3502	32
H(12B)	2862	2943	4413	32
H(12C)	2393	2070	3956	32
H(15)	530	583	23	27
H(17)	-124	2369	1842	25
H(19A)	1679	-64	-88	41
H(19B)	2136	-165	679	41
H(19C)	2200	909	151	41
H(20A)	-937	931	796	55
H(20B)	-622	1343	-6	55
H(20C)	-856	2221	630	55
H(21A)	1368	2238	2943	40
H(21B)	640	2877	2851	40



H(21C)	1327	3331	2431	40
H(24)	-835	-1017	1723	38
H(25)	-1468	84	2564	37
H(26)	-927	962	3577	36
H(28A)	232	-1806	1271	47
H(28B)	703	-2178	1986	47
H(28C)	930	-1140	1477	47
H(29A)	82	1527	4232	51
H(29B)	835	1339	3853	51
H(29C)	513	428	4415	51
H(30)	1718	283	4236	24
H(33)	4159	-1770	4522	33
H(34)	4198	-1124	5791	37
H(35)	3311	-23	6283	37
H(36)	2334	411	5515	32
H(37A)	4081	-1952	3205	46
H(37B)	3438	-2472	2740	46
H(37C)	3571	-2815	3617	46

**Tabelle 26.** Torsionswinkel [°] für **K1.2a**.

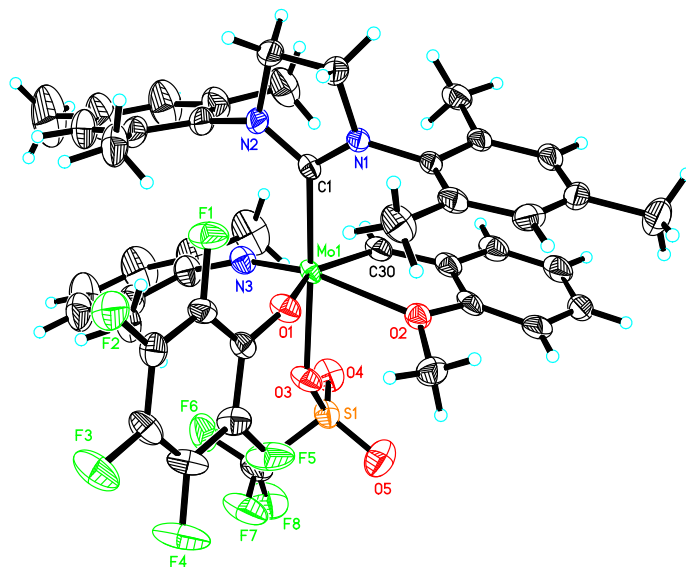
O(3)-S(1)-O(1)-Mo(1)	78.9(2)
O(2)-S(1)-O(1)-Mo(1)	-59.5(2)
C(38)-S(1)-O(1)-Mo(1)	-170.64(18)
N(3)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-68.38(19)
C(30)-Mo(1)-O(1)-S(1)	26.2(2)
O(4)-Mo(1)-O(1)-S(1)	174.90(18)
C(1)-Mo(1)-O(1)-S(1)	176.7(2)
O(7)-Mo(1)-O(1)-S(1)	95.12(17)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-1.1(3)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	173.0(3)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	169.8(2)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-16.0(4)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	154.1(3)
C(30)-Mo(1)-C(1)-N(1)	59.7(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-91.1(4)
O(4)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-89.3(2)
O(7)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-13.5(3)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-37.2(3)
C(30)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-131.5(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	77.7(4)
O(4)-Mo(1)-C(1)-N(2)	79.5(2)
O(7)-Mo(1)-C(1)-N(2)	155.2(2)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	0.7(4)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	-173.9(3)

N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	1.2(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-169.8(2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(13)	-169.9(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(13)	19.1(4)
C(30)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-107.1(15)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-6.2(16)
O(4)-Mo(1)-N(3)-C(22)	73.3(16)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	155.0(15)
O(7)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-66.9(17)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	0.1(4)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-0.9(4)
C(13)-N(2)-C(3)-C(2)	171.2(3)
O(5)-S(2)-O(4)-Mo(1)	75.1(2)
O(6)-S(2)-O(4)-Mo(1)	-64.3(2)
C(39)-S(2)-O(4)-Mo(1)	-174.0(2)
N(3)-Mo(1)-O(4)-S(2)	-63.8(2)
C(30)-Mo(1)-O(4)-S(2)	116.9(3)
O(1)-Mo(1)-O(4)-S(2)	25.1(2)
C(1)-Mo(1)-O(4)-S(2)	-154.2(2)
O(7)-Mo(1)-O(4)-S(2)	104.2(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-83.3(4)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	90.4(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	103.5(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-82.8(4)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	4.1(4)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	177.1(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-175.9(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	-3.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.4(5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	177.6(3)
N(3)-Mo(1)-O(7)-C(32)	-41.5(4)
C(30)-Mo(1)-O(7)-C(32)	1.06(19)
O(1)-Mo(1)-O(7)-C(32)	-104.64(19)
O(4)-Mo(1)-O(7)-C(32)	174.26(19)
C(1)-Mo(1)-O(7)-C(32)	96.12(19)
N(3)-Mo(1)-O(7)-C(37)	116.7(3)
C(30)-Mo(1)-O(7)-C(37)	159.2(3)
O(1)-Mo(1)-O(7)-C(37)	53.5(2)
O(4)-Mo(1)-O(7)-C(37)	-27.6(2)
C(1)-Mo(1)-O(7)-C(37)	-105.7(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	-178.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.4(5)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	179.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	1.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	-178.1(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-3.6(4)

N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-176.6(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(12)	175.7(3)
N(1)-C(4)-C(9)-C(12)	2.7(4)
C(1)-N(2)-C(13)-C(14)	-109.4(3)
C(3)-N(2)-C(13)-C(14)	80.0(4)
C(1)-N(2)-C(13)-C(18)	80.4(4)
C(3)-N(2)-C(13)-C(18)	-90.2(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-4.2(4)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-173.9(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	173.7(3)
N(2)-C(13)-C(14)-C(19)	4.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.0(5)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-176.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.4(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(20)	-179.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.8(5)
C(20)-C(16)-C(17)-C(18)	-179.7(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-2.2(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	172.5(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	4.8(4)
N(2)-C(13)-C(18)-C(17)	174.7(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(21)	-169.9(3)
N(2)-C(13)-C(18)-C(21)	0.1(4)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(23)	-55.6(16)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(27)	124.2(15)
N(3)-C(22)-C(23)-C(24)	-176.6(3)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	3.6(5)
N(3)-C(22)-C(23)-C(28)	4.4(4)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	-175.3(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.7(5)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	177.2(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.4(5)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.7(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	1.1(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(29)	-178.2(3)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-3.4(4)
N(3)-C(22)-C(27)-C(26)	176.9(3)
C(23)-C(22)-C(27)-C(29)	176.0(3)
N(3)-C(22)-C(27)-C(29)	-3.8(4)
N(3)-Mo(1)-C(30)-C(31)	168.2(3)
O(1)-Mo(1)-C(30)-C(31)	73.2(3)
O(4)-Mo(1)-C(30)-C(31)	-12.5(4)
C(1)-Mo(1)-C(30)-C(31)	-96.7(3)
O(7)-Mo(1)-C(30)-C(31)	0.6(2)
Mo(1)-C(30)-C(31)-C(32)	-2.2(4)
Mo(1)-C(30)-C(31)-C(36)	-178.7(2)
C(37)-O(7)-C(32)-C(31)	-164.0(3)

Mo(1)-O(7)-C(32)-C(31)	-2.4(3)
C(37)-O(7)-C(32)-C(33)	15.4(4)
Mo(1)-O(7)-C(32)-C(33)	177.0(2)
C(36)-C(31)-C(32)-O(7)	179.7(3)
C(30)-C(31)-C(32)-O(7)	3.0(4)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.3(5)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-176.4(3)
O(7)-C(32)-C(33)-C(34)	179.0(3)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-1.7(5)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.0(5)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	1.0(5)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	1.9(5)
C(30)-C(31)-C(36)-C(35)	178.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-2.5(5)
O(3)-S(1)-C(38)-F(3)	56.5(3)
O(2)-S(1)-C(38)-F(3)	-178.0(2)
O(1)-S(1)-C(38)-F(3)	-60.5(3)
O(3)-S(1)-C(38)-F(1)	177.1(2)
O(2)-S(1)-C(38)-F(1)	-57.4(3)
O(1)-S(1)-C(38)-F(1)	60.1(3)
O(3)-S(1)-C(38)-F(2)	-63.0(3)
O(2)-S(1)-C(38)-F(2)	62.5(3)
O(1)-S(1)-C(38)-F(2)	180.0(2)
O(5)-S(2)-C(39)-F(6)	59.3(3)
O(6)-S(2)-C(39)-F(6)	-176.5(2)
O(4)-S(2)-C(39)-F(6)	-58.2(3)
O(5)-S(2)-C(39)-F(4)	-179.4(2)
O(6)-S(2)-C(39)-F(4)	-55.1(2)
O(4)-S(2)-C(39)-F(4)	63.2(2)
O(5)-S(2)-C(39)-F(5)	-61.0(2)
O(6)-S(2)-C(39)-F(5)	63.2(2)
O(4)-S(2)-C(39)-F(5)	-178.5(2)

## 9.7 Einkristallstrukturanalyse von K1.6a



**Abbildung 161.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.6a**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 170.8(2), Mo(1)-C(30) 196.2(2), Mo(1)-O(1) 206.54(15), Mo(1)-O(3) 201.3(16), Mo(1)-C(1) 221.9(2), Mo(1)-O(2) 238.44(16), N(3)-Mo(1)-C(30) 98.08(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 113.68(8), C(30)-Mo(1)-O(1) 148.13(9), N(3)-Mo(1)-O(3) 88.26(8), C(30)-Mo(1)-O(3) 96.20(8), N(3)-Mo(1)-O(2) 160.50(8), O(1)-Mo(1)-O(3) 82.80(6), N(3)-Mo(1)-C(1) 96.61(9), C(30)-Mo(1)-C(1) 93.96(8), O(3)-Mo(1)-C(1) 168.01(7), O(1)-Mo(1)-C(1) 85.21(7).

**Tabelle 27.** Kristalldaten von **K1.6a**.

Formel	$C_{46} H_{47} Cl_2 F_8 Mo N_3 O_5 S$	
Molekulargewicht	1072.76	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 12.6134(7)$ Å	$\alpha = 85.916(3)^\circ$
	$b = 13.4666(7)$ Å	$B = 73.747(2)^\circ$
	$c = 16.8383(10)$ Å	$\gamma = 75.819(2)^\circ$
Volumen	$2662.2(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	2, 1.338 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.457$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1096	
Kristallgröße	0.337 x 0.314 x 0.240 mm	
Thetabereich	1.730 bis 26.446°.	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-21 \leq l \leq 21$	
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	42846 / 10887 [R(int) = 0.272]	

Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6914
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	10887 / 0 / 603
Goodness-of-fit on $F^2$	1.034
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0889
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0944
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.705 und -0.727 e. $\text{\AA}^{-3}$

BEMERKUNG: Stark fehlgeordnete Elektronendichte eines Lösungsmittels (Dichlorethan) komprimiert mit PLATON!

**Tabelle 28.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **K1.6a**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
MO1	6247(1)	7796(1)	2119(1)	20(1)
S(1)	4422(1)	10128(1)	2394(1)	30(1)
O(1)	5329(1)	6971(1)	1702(1)	30(1)
F(1)	5537(1)	4917(1)	1791(1)	39(1)
C(1)	7616(2)	6371(2)	1895(1)	22(1)
N(1)	8226(2)	5983(1)	1148(1)	23(1)
O(2)	6355(1)	8401(1)	739(1)	27(1)
F(2)	3739(1)	4101(1)	1957(1)	42(1)
N(2)	7872(2)	5672(2)	2464(1)	30(1)
C(2)	8874(2)	4913(2)	1185(2)	34(1)
O(3)	4691(1)	9021(1)	2246(1)	32(1)
N(3)	5983(2)	7796(2)	3171(1)	29(1)
F(3)	1657(1)	5333(1)	2021(1)	52(1)
C(3)	8782(2)	4767(2)	2100(2)	39(1)
O(4)	5126(2)	10453(1)	2807(1)	39(1)
F(4)	1401(1)	7403(1)	1944(1)	61(1)
C(4)	8430(2)	6498(2)	362(1)	21(1)
F(5)	3171(1)	8223(1)	1777(1)	53(1)
C(5)	7885(2)	6353(2)	-216(1)	28(1)
O(5)	4175(2)	10724(2)	1708(1)	50(1)
F(6)	3136(2)	9767(2)	3846(1)	64(1)
C(6)	8179(2)	6818(2)	-992(2)	33(1)
F(7)	2296(1)	10014(2)	2881(1)	66(1)
C(7)	8988(2)	7386(2)	-1191(2)	34(1)
C(8)	9543(2)	7484(2)	-610(2)	31(1)
F(8)	2642(2)	11278(1)	3382(1)	69(1)
C(9)	9290(2)	7038(2)	166(1)	24(1)
C(10)	7018(2)	5717(2)	-30(2)	40(1)
C(11)	9265(3)	7910(2)	-2024(2)	53(1)
C(12)	9960(2)	7105(2)	762(2)	33(1)
C(13)	7572(2)	5781(2)	3350(2)	35(1)

C(14)	6811(2)	5240(2)	3840(2)	39(1)
C(15)	6570(3)	5324(3)	4699(2)	51(1)
C(16)	7059(3)	5907(3)	5060(2)	67(1)
C(17)	7850(3)	6397(3)	4540(2)	69(1)
C(18)	8130(2)	6328(3)	3689(2)	47(1)
C(19)	6288(3)	4572(2)	3471(2)	48(1)
C(20)	6751(4)	6012(4)	5996(2)	103(2)
C(21)	9041(3)	6823(3)	3149(2)	54(1)
C(22)	5441(2)	7938(2)	4014(2)	34(1)
C(23)	4480(2)	7543(2)	4347(2)	38(1)
C(24)	3927(3)	7709(2)	5185(2)	51(1)
C(25)	4312(3)	8251(3)	5662(2)	67(1)
C(26)	5240(3)	8655(3)	5319(2)	67(1)
C(27)	5820(3)	8530(2)	4482(2)	50(1)
C(28)	4026(2)	7010(2)	3819(2)	42(1)
C(29)	6793(3)	9012(3)	4095(2)	64(1)
C(30)	7306(2)	8699(2)	1856(2)	29(1)
C(31)	7610(2)	9188(2)	1058(2)	30(1)
C(32)	7068(2)	9072(2)	476(2)	30(1)
C(33)	7224(2)	9573(2)	-284(2)	35(1)
C(34)	7997(2)	10204(2)	-461(2)	41(1)
C(35)	8570(2)	10318(2)	99(2)	40(1)
C(36)	8377(2)	9818(2)	854(2)	36(1)
C(37)	4432(2)	6601(2)	1792(1)	24(1)
C(38)	4515(2)	5552(2)	1832(1)	25(1)
C(39)	3602(2)	5127(2)	1916(2)	28(1)
C(40)	2550(2)	5745(2)	1953(2)	33(1)
C(41)	2423(2)	6779(2)	1907(2)	36(1)
C(42)	3343(2)	7200(2)	1829(2)	32(1)
C(43)	5575(2)	8405(2)	257(2)	36(1)
C(44)	3046(2)	10301(2)	3168(2)	44(1)
C(1X)	6166(2)	2410(2)	1920(2)	38(1)
C(2X)	6023(2)	2185(2)	1112(2)	42(1)
CL1X	7593(1)	2313(1)	1902(1)	91(1)
CL2X	6417(1)	3079(1)	333(1)	97(1)

**Tabelle 29.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K1.6a**.

MO1-N(3)	1.708(2)
MO1-C(30)	1.962(2)
MO1-O(1)	2.0654(15)
MO1-O(3)	2.2013(16)
MO1-C(1)	2.219(2)
MO1-O(2)	2.3844(16)
S(1)-O(5)	1.421(2)
S(1)-O(4)	1.4297(19)

S(1)-O(3)	1.4687(16)
S(1)-C(44)	1.829(3)
O(1)-C(37)	1.312(3)
F(1)-C(38)	1.348(3)
C(1)-N(1)	1.341(3)
C(1)-N(2)	1.343(3)
N(1)-C(4)	1.437(3)
N(1)-C(2)	1.480(3)
O(2)-C(32)	1.392(3)
O(2)-C(43)	1.440(3)
F(2)-C(39)	1.349(3)
N(2)-C(13)	1.442(3)
N(2)-C(3)	1.485(3)
C(2)-C(3)	1.514(4)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
N(3)-C(22)	1.397(3)
F(3)-C(40)	1.347(3)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
F(4)-C(41)	1.343(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)
C(4)-C(9)	1.403(3)
F(5)-C(42)	1.341(3)
C(5)-C(6)	1.401(3)
C(5)-C(10)	1.502(3)
F(6)-C(44)	1.323(3)
C(6)-C(7)	1.376(4)
C(6)-H(6)	0.9500
F(7)-C(44)	1.319(4)
C(7)-C(8)	1.383(4)
C(7)-C(11)	1.514(3)
C(8)-C(9)	1.385(3)
C(8)-H(8)	0.9500
F(8)-C(44)	1.325(3)
C(9)-C(12)	1.501(3)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-C(18)	1.379(4)
C(13)-C(14)	1.395(4)



C(14)-C(15)	1.399(4)
C(14)-C(19)	1.493(4)
C(15)-C(16)	1.372(5)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.396(5)
C(16)-C(20)	1.522(4)
C(17)-C(18)	1.382(4)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(21)	1.515(4)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
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)	1.400(4)
C(22)-C(27)	1.404(4)
C(23)-C(24)	1.395(4)
C(23)-C(28)	1.486(4)
C(24)-C(25)	1.375(5)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.374(5)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.395(4)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(29)	1.494(4)
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-C(31)	1.447(3)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(32)	1.379(4)
C(31)-C(36)	1.397(3)
C(32)-C(33)	1.391(4)
C(33)-C(34)	1.403(4)
C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.375(4)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.382(4)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500

C(37)-C(38)	1.390(3)
C(37)-C(42)	1.400(3)
C(38)-C(39)	1.376(3)
C(39)-C(40)	1.370(4)
C(40)-C(41)	1.361(4)
C(41)-C(42)	1.383(3)
C(43)-H(43A)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800
C(43)-H(43C)	0.9800
C(1X)-C(2X)	1.483(4)
C(1X)-CL1X	1.765(3)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
C(2X)-CL2X	1.767(3)
C(2X)-H(2X1)	0.9900
C(2X)-H(2X2)	0.9900
N(3)-MO1-C(30)	98.08(10)
N(3)-MO1-O(1)	113.68(8)
C(30)-MO1-O(1)	148.13(9)
N(3)-MO1-O(3)	88.26(8)
C(30)-MO1-O(3)	96.20(8)
O(1)-MO1-O(3)	82.80(6)
N(3)-MO1-C(1)	96.61(9)
C(30)-MO1-C(1)	93.96(8)
O(1)-MO1-C(1)	85.21(7)
O(3)-MO1-C(1)	168.01(7)
N(3)-MO1-O(2)	160.50(8)
C(30)-MO1-O(2)	72.62(8)
O(1)-MO1-O(2)	76.28(6)
O(3)-MO1-O(2)	76.07(6)
C(1)-MO1-O(2)	101.04(7)
O(5)-S(1)-O(4)	117.28(12)
O(5)-S(1)-O(3)	113.00(11)
O(4)-S(1)-O(3)	114.99(11)
O(5)-S(1)-C(44)	104.14(14)
O(4)-S(1)-C(44)	103.93(13)
O(3)-S(1)-C(44)	100.84(11)
C(37)-O(1)-MO1	151.97(15)
N(1)-C(1)-N(2)	107.56(18)
N(1)-C(1)-MO1	125.24(16)
N(2)-C(1)-MO1	126.57(15)
C(1)-N(1)-C(4)	128.87(18)
C(1)-N(1)-C(2)	113.11(18)
C(4)-N(1)-C(2)	117.53(17)
C(32)-O(2)-C(43)	115.81(19)
C(32)-O(2)-MO1	113.45(15)

C(43)-O(2)-MO1	128.13(14)
C(1)-N(2)-C(13)	128.7(2)
C(1)-N(2)-C(3)	112.97(18)
C(13)-N(2)-C(3)	116.83(19)
N(1)-C(2)-C(3)	102.26(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
S(1)-O(3)-MO1	133.40(10)
C(22)-N(3)-MO1	162.79(19)
N(2)-C(3)-C(2)	102.08(19)
N(2)-C(3)-H(3A)	111.4
C(2)-C(3)-H(3A)	111.4
N(2)-C(3)-H(3B)	111.4
C(2)-C(3)-H(3B)	111.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(5)-C(4)-C(9)	121.5(2)
C(5)-C(4)-N(1)	120.2(2)
C(9)-C(4)-N(1)	117.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.5(2)
C(4)-C(5)-C(10)	122.0(2)
C(6)-C(5)-C(10)	120.5(2)
C(7)-C(6)-C(5)	122.2(2)
C(7)-C(6)-H(6)	118.9
C(5)-C(6)-H(6)	118.9
C(6)-C(7)-C(8)	118.8(2)
C(6)-C(7)-C(11)	121.3(3)
C(8)-C(7)-C(11)	119.9(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.5(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119.2
C(9)-C(8)-H(8)	119.2
C(8)-C(9)-C(4)	118.4(2)
C(8)-C(9)-C(12)	120.1(2)
C(4)-C(9)-C(12)	121.5(2)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5
C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5

H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(18)-C(13)-C(14)	122.0(2)
C(18)-C(13)-N(2)	119.1(2)
C(14)-C(13)-N(2)	118.6(2)
C(13)-C(14)-C(15)	117.6(3)
C(13)-C(14)-C(19)	121.9(2)
C(15)-C(14)-C(19)	120.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(3)
C(16)-C(15)-H(15)	118.9
C(14)-C(15)-H(15)	118.9
C(15)-C(16)-C(17)	117.8(3)
C(15)-C(16)-C(20)	121.0(3)
C(17)-C(16)-C(20)	121.2(3)
C(18)-C(17)-C(16)	122.3(3)
C(18)-C(17)-H(17)	118.9
C(16)-C(17)-H(17)	118.9
C(13)-C(18)-C(17)	118.0(3)
C(13)-C(18)-C(21)	121.4(2)
C(17)-C(18)-C(21)	120.6(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(16)-C(20)-H(20A)	109.5
C(16)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(18)-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)	118.1(2)
N(3)-C(22)-C(27)	119.4(2)
C(23)-C(22)-C(27)	122.3(2)
C(24)-C(23)-C(22)	117.8(3)

C(24)-C(23)-C(28)	120.9(3)
C(22)-C(23)-C(28)	121.3(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120.8(3)
C(25)-C(24)-H(24)	119.6
C(23)-C(24)-H(24)	119.6
C(24)-C(25)-C(26)	120.6(3)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(25)-C(26)-C(27)	121.4(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.3
C(27)-C(26)-H(26)	119.3
C(26)-C(27)-C(22)	117.0(3)
C(26)-C(27)-C(29)	121.7(3)
C(22)-C(27)-C(29)	121.3(3)
C(23)-C(28)-H(28A)	109.5
C(23)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(23)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(31)-C(30)-MO1	123.09(18)
C(31)-C(30)-H(30)	118.5
MO1-C(30)-H(30)	118.5
C(32)-C(31)-C(36)	117.6(2)
C(32)-C(31)-C(30)	118.3(2)
C(36)-C(31)-C(30)	124.0(2)
C(31)-C(32)-O(2)	112.3(2)
C(31)-C(32)-C(33)	123.3(2)
O(2)-C(32)-C(33)	124.5(2)
C(32)-C(33)-C(34)	117.1(3)
C(32)-C(33)-H(33)	121.4
C(34)-C(33)-H(33)	121.4
C(35)-C(34)-C(33)	121.0(2)
C(35)-C(34)-H(34)	119.5
C(33)-C(34)-H(34)	119.5
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(2)
C(34)-C(35)-H(35)	120.0
C(36)-C(35)-H(35)	120.0
C(35)-C(36)-C(31)	120.9(3)
C(35)-C(36)-H(36)	119.5
C(31)-C(36)-H(36)	119.5

O(1)-C(37)-C(38)	121.06(19)
O(1)-C(37)-C(42)	124.3(2)
C(38)-C(37)-C(42)	114.6(2)
F(1)-C(38)-C(39)	118.2(2)
F(1)-C(38)-C(37)	118.52(19)
C(39)-C(38)-C(37)	123.2(2)
F(2)-C(39)-C(40)	119.7(2)
F(2)-C(39)-C(38)	120.2(2)
C(40)-C(39)-C(38)	120.1(2)
F(3)-C(40)-C(41)	120.4(2)
F(3)-C(40)-C(39)	120.4(2)
C(41)-C(40)-C(39)	119.2(2)
F(4)-C(41)-C(40)	120.4(2)
F(4)-C(41)-C(42)	119.2(2)
C(40)-C(41)-C(42)	120.4(2)
F(5)-C(42)-C(41)	117.8(2)
F(5)-C(42)-C(37)	119.6(2)
C(41)-C(42)-C(37)	122.5(2)
O(2)-C(43)-H(43A)	109.5
O(2)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
O(2)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
F(7)-C(44)-F(6)	108.3(3)
F(7)-C(44)-F(8)	107.9(2)
F(6)-C(44)-F(8)	107.6(2)
F(7)-C(44)-S(1)	111.3(2)
F(6)-C(44)-S(1)	111.24(19)
F(8)-C(44)-S(1)	110.3(2)
C(2X)-C(1X)-CL1X	113.5(2)
C(2X)-C(1X)-H(1X1)	108.9
CL1X-C(1X)-H(1X1)	108.9
C(2X)-C(1X)-H(1X2)	108.9
CL1X-C(1X)-H(1X2)	108.9
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	107.7
C(1X)-C(2X)-CL2X	113.12(19)
C(1X)-C(2X)-H(2X1)	109.0
CL2X-C(2X)-H(2X1)	109.0
C(1X)-C(2X)-H(2X2)	109.0
CL2X-C(2X)-H(2X2)	109.0
H(2X1)-C(2X)-H(2X2)	107.8

**Tabelle 30.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **K1.6a**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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
MO1	18(1)	18(1)	22(1)	-4(1)	0(1)	-6(1)
S(1)	32(1)	22(1)	30(1)	-5(1)	1(1)	-5(1)
O(1)	24(1)	24(1)	41(1)	-6(1)	-6(1)	-9(1)
F(1)	30(1)	24(1)	66(1)	-1(1)	-18(1)	-4(1)
C(1)	19(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
N(1)	24(1)	18(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	25(1)	25(1)	31(1)	1(1)	-5(1)	-6(1)
F(2)	46(1)	27(1)	59(1)	4(1)	-18(1)	-18(1)
N(2)	31(1)	27(1)	20(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(2)	39(1)	22(1)	29(1)	2(1)	3(1)	2(1)
O(3)	21(1)	26(1)	46(1)	-9(1)	-2(1)	-4(1)
N(3)	30(1)	28(1)	28(1)	-5(1)	-3(1)	-6(1)
F(3)	29(1)	56(1)	76(1)	-18(1)	-8(1)	-21(1)
C(3)	38(1)	31(1)	30(1)	5(1)	4(1)	7(1)
O(4)	46(1)	33(1)	39(1)	-12(1)	-6(1)	-12(1)
F(4)	29(1)	49(1)	110(2)	-26(1)	-33(1)	6(1)
C(4)	20(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
F(5)	43(1)	23(1)	99(1)	-5(1)	-36(1)	-1(1)
C(5)	23(1)	26(1)	28(1)	-9(1)	-2(1)	1(1)
O(5)	69(1)	38(1)	41(1)	6(1)	-15(1)	-11(1)
F(6)	55(1)	66(1)	46(1)	8(1)	15(1)	-3(1)
C(6)	34(1)	36(1)	26(1)	-6(1)	-11(1)	5(1)
F(7)	28(1)	66(1)	94(2)	-16(1)	-6(1)	1(1)
C(7)	36(1)	27(1)	25(1)	3(1)	0(1)	5(1)
C(8)	28(1)	22(1)	32(1)	2(1)	4(1)	0(1)
F(8)	59(1)	44(1)	77(1)	-25(1)	4(1)	16(1)
C(9)	21(1)	18(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(10)	37(1)	48(2)	35(2)	-11(1)	-4(1)	-14(1)
C(11)	64(2)	47(2)	34(2)	14(1)	-6(1)	0(2)
C(12)	23(1)	34(1)	42(2)	-1(1)	-6(1)	-7(1)
C(13)	36(1)	39(1)	22(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
C(14)	45(2)	37(1)	25(1)	6(1)	-2(1)	-3(1)
C(15)	58(2)	64(2)	25(1)	9(1)	-1(1)	-18(2)
C(16)	73(2)	111(3)	21(2)	9(2)	-8(2)	-37(2)
C(17)	72(2)	115(3)	33(2)	2(2)	-16(2)	-48(2)
C(18)	43(2)	68(2)	30(2)	5(1)	-6(1)	-16(2)
C(19)	65(2)	39(2)	31(2)	1(1)	6(1)	-18(1)
C(20)	130(4)	178(5)	22(2)	9(2)	-17(2)	-85(4)
C(21)	43(2)	86(2)	39(2)	-1(2)	-8(1)	-29(2)
C(22)	39(1)	38(1)	23(1)	-9(1)	-2(1)	-7(1)
C(23)	43(2)	36(1)	29(1)	0(1)	-4(1)	-7(1)
C(24)	57(2)	54(2)	33(2)	1(1)	4(1)	-16(2)

C(25)	83(3)	80(2)	26(2)	-14(2)	9(2)	-23(2)
C(26)	82(3)	88(3)	33(2)	-28(2)	-2(2)	-30(2)
C(27)	59(2)	57(2)	34(2)	-14(1)	-4(1)	-21(2)
C(28)	44(2)	50(2)	32(1)	5(1)	-2(1)	-22(1)
C(29)	71(2)	81(2)	51(2)	-29(2)	-7(2)	-39(2)
C(30)	22(1)	26(1)	36(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
C(31)	23(1)	19(1)	40(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(32)	19(1)	16(1)	44(2)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(33)	24(1)	30(1)	41(2)	-2(1)	-3(1)	4(1)
C(34)	30(1)	29(1)	47(2)	14(1)	4(1)	1(1)
C(35)	25(1)	28(1)	61(2)	9(1)	-1(1)	-10(1)
C(36)	26(1)	25(1)	51(2)	-2(1)	-4(1)	-5(1)
C(37)	21(1)	28(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	-6(1)
C(38)	20(1)	29(1)	26(1)	-2(1)	-8(1)	-5(1)
C(39)	34(1)	25(1)	29(1)	1(1)	-8(1)	-15(1)
C(40)	23(1)	42(1)	38(1)	-9(1)	-5(1)	-16(1)
C(41)	23(1)	39(1)	48(2)	-13(1)	-14(1)	2(1)
C(42)	33(1)	23(1)	42(2)	-5(1)	-14(1)	-4(1)
C(43)	34(1)	41(1)	37(2)	4(1)	-16(1)	-9(1)
C(44)	33(1)	36(2)	52(2)	-6(1)	0(1)	3(1)
C(1X)	33(1)	31(1)	51(2)	5(1)	-10(1)	-8(1)
C(2X)	45(2)	27(1)	52(2)	-1(1)	-8(1)	-12(1)
CL1X	37(1)	107(1)	132(1)	-77(1)	-21(1)	-4(1)
CL2X	192(1)	72(1)	40(1)	7(1)	-15(1)	-74(1)

**Tabelle 31.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für

**K1.6a.**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9676	4823	856	41
H(2B)	8529	4429	985	41
H(3A)	8561	4120	2307	46
H(3B)	9505	4772	2221	46
H(6)	7807	6739	-1394	40
H(8)	10111	7866	-746	37
H(10A)	7399	5002	-175	60
H(10B)	6471	5972	-355	60
H(10C)	6618	5764	561	60
H(11A)	8946	7635	-2404	79
H(11B)	10091	7785	-2248	79
H(11C)	8937	8648	-1958	79
H(12A)	10572	7446	493	50
H(12B)	10286	6413	933	50
H(12C)	9458	7498	1249	50
H(15)	6050	4965	5043	61
H(17)	8209	6793	4781	82



H(19A)	5986	4948	3031	72
H(19B)	5670	4375	3900	72
H(19C)	6865	3957	3240	72
H(20A)	7182	6455	6138	154
H(20B)	5936	6315	6205	154
H(20C)	6937	5335	6246	154
H(21A)	9673	6293	2838	81
H(21B)	9317	7196	3498	81
H(21C)	8722	7301	2762	81
H(24)	3277	7444	5429	61
H(25)	3933	8347	6234	80
H(26)	5492	9028	5659	80
H(28A)	3411	6720	4168	63
H(28B)	4635	6458	3513	63
H(28C)	3734	7500	3428	63
H(29A)	7456	8484	3818	96
H(29B)	6976	9340	4524	96
H(29C)	6585	9526	3689	96
H(30)	7635	8822	2272	35
H(33)	6824	9492	-668	42
H(34)	8126	10557	-975	49
H(35)	9098	10740	-33	48
H(36)	8773	9905	1238	43
H(43A)	5075	9091	268	54
H(43B)	5116	7909	490	54
H(43C)	6001	8218	-316	54
H(1X1)	5854	1928	2340	46
H(1X2)	5720	3112	2091	46
H(2X1)	5218	2181	1183	50
H(2X2)	6489	1492	931	50

**Tabelle 32.** Torsionswinkel [°] für **K1.6a.**

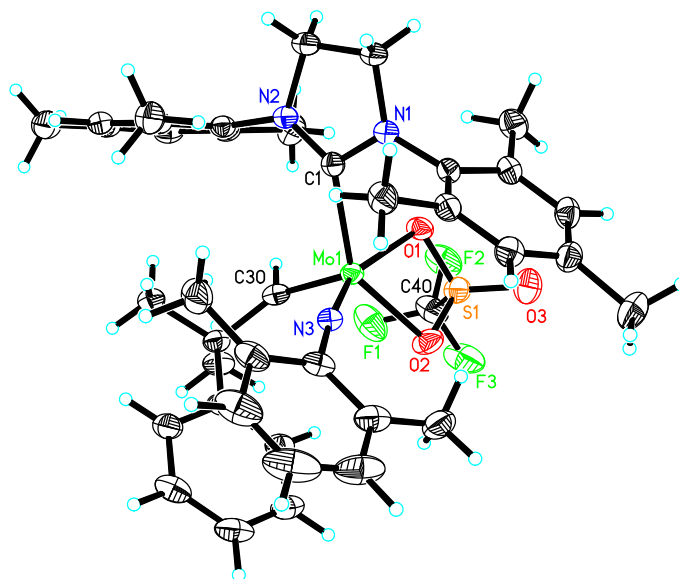
N(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-166.3(2)
MO1-C(1)-N(1)-C(4)	22.4(3)
N(2)-C(1)-N(1)-C(2)	5.4(3)
MO1-C(1)-N(1)-C(2)	-165.94(16)
N(1)-C(1)-N(2)-C(13)	170.0(2)
MO1-C(1)-N(2)-C(13)	-18.8(4)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	4.5(3)
MO1-C(1)-N(2)-C(3)	175.71(17)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-12.4(3)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	160.3(2)
O(5)-S(1)-O(3)-MO1	113.26(16)
O(4)-S(1)-O(3)-MO1	-25.08(19)
C(44)-S(1)-O(3)-MO1	-136.15(16)
C(30)-MO1-N(3)-C(22)	116.0(6)

O(1)-MO1-N(3)-C(22)	-61.4(6)
O(3)-MO1-N(3)-C(22)	20.0(6)
C(1)-MO1-N(3)-C(22)	-149.0(6)
O(2)-MO1-N(3)-C(22)	56.2(7)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-11.9(3)
C(13)-N(2)-C(3)-C(2)	-179.2(2)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	13.4(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-106.1(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	82.5(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	81.7(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	-89.7(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-3.7(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-175.60(19)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	175.8(2)
N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	3.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.1(3)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	-178.0(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.0(3)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	178.3(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	176.2(2)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	3.9(3)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	176.02(18)
C(5)-C(4)-C(9)-C(12)	-173.7(2)
N(1)-C(4)-C(9)-C(12)	-1.6(3)
C(1)-N(2)-C(13)-C(18)	-74.6(3)
C(3)-N(2)-C(13)-C(18)	90.4(3)
C(1)-N(2)-C(13)-C(14)	112.1(3)
C(3)-N(2)-C(13)-C(14)	-82.9(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	4.2(4)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	177.3(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	-174.3(3)
N(2)-C(13)-C(14)-C(19)	-1.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.4(5)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	178.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.2(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(20)	178.0(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.3(6)
C(20)-C(16)-C(17)-C(18)	-178.9(4)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-5.1(5)
N(2)-C(13)-C(18)-C(17)	-178.2(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(21)	173.7(3)
N(2)-C(13)-C(18)-C(21)	0.7(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	2.3(6)
C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	-176.6(4)

MO1-N(3)-C(22)-C(23)	55.2(7)
MO1-N(3)-C(22)-C(27)	-120.2(6)
N(3)-C(22)-C(23)-C(24)	-178.5(2)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-3.3(4)
N(3)-C(22)-C(23)-C(28)	-1.6(4)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	173.6(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.6(5)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-176.4(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.0(6)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.0(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-2.5(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(29)	176.9(4)
N(3)-C(22)-C(27)-C(26)	179.4(3)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	4.2(5)
N(3)-C(22)-C(27)-C(29)	0.0(5)
C(23)-C(22)-C(27)-C(29)	-175.2(3)
MO1-C(30)-C(31)-C(32)	4.8(3)
MO1-C(30)-C(31)-C(36)	-178.84(18)
C(36)-C(31)-C(32)-O(2)	178.05(19)
C(30)-C(31)-C(32)-O(2)	-5.4(3)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-2.0(3)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	174.6(2)
C(43)-O(2)-C(32)-C(31)	166.97(19)
MO1-O(2)-C(32)-C(31)	3.7(2)
C(43)-O(2)-C(32)-C(33)	-12.9(3)
MO1-O(2)-C(32)-C(33)	-176.17(17)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.7(3)
O(2)-C(32)-C(33)-C(34)	-178.4(2)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.2(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.9(4)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.5(4)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	0.9(3)
C(30)-C(31)-C(36)-C(35)	-175.5(2)
MO1-O(1)-C(37)-C(38)	-115.2(3)
MO1-O(1)-C(37)-C(42)	67.0(4)
O(1)-C(37)-C(38)-F(1)	1.2(3)
C(42)-C(37)-C(38)-F(1)	179.3(2)
O(1)-C(37)-C(38)-C(39)	-179.1(2)
C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.1(3)
F(1)-C(38)-C(39)-F(2)	0.1(3)
C(37)-C(38)-C(39)-F(2)	-179.5(2)
F(1)-C(38)-C(39)-C(40)	-179.5(2)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	0.9(4)
F(2)-C(39)-C(40)-F(3)	-0.8(4)
C(38)-C(39)-C(40)-F(3)	178.9(2)
F(2)-C(39)-C(40)-C(41)	-179.7(2)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-0.1(4)

F(3)-C(40)-C(41)-F(4)	1.2(4)
C(39)-C(40)-C(41)-F(4)	-179.9(2)
F(3)-C(40)-C(41)-C(42)	-179.4(2)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-0.4(4)
F(4)-C(41)-C(42)-F(5)	-1.3(4)
C(40)-C(41)-C(42)-F(5)	179.3(2)
F(4)-C(41)-C(42)-C(37)	179.6(2)
C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	0.2(4)
O(1)-C(37)-C(42)-F(5)	-0.6(4)
C(38)-C(37)-C(42)-F(5)	-178.5(2)
O(1)-C(37)-C(42)-C(41)	178.5(2)
C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	0.6(4)
O(5)-S(1)-C(44)-F(7)	57.7(2)
O(4)-S(1)-C(44)-F(7)	-178.95(19)
O(3)-S(1)-C(44)-F(7)	-59.6(2)
O(5)-S(1)-C(44)-F(6)	178.7(2)
O(4)-S(1)-C(44)-F(6)	-58.0(2)
O(3)-S(1)-C(44)-F(6)	61.4(2)
O(5)-S(1)-C(44)-F(8)	-62.0(2)
O(4)-S(1)-C(44)-F(8)	61.3(2)
O(3)-S(1)-C(44)-F(8)	-179.3(2)
CL1X-C(1X)-C(2X)-CL2X	-64.6(2)

## 9.8 Einkristallstrukturanalyse von K1.14



**Abbildung 162.** Einkristallröntgenstruktur von **K1.14**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°):

Mo(1)-N(3) 172.4(2), Mo(1)-C(30) 187.3(3), Mo(1)-O(1) 225.66(17), Mo(1)-O(2) 222.60(19), Mo(1)-C(1) 220.0(2), Mo(1)-S(1) 282.11(7), N(3)-Mo(1)-C(30) 99.20(10), N(3)-Mo(1)-C(1) 101.45(9), C(30)-Mo(1)-C(1) 103.27(9), N(3)-Mo(1)-O(2) 102.31(8), C(30)-Mo(1)-O(2) 100.14(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 156.50(8), C(1)-Mo(1)-O(2) 143.25(8), C(30)-Mo(1)-C(1) 101.32(9), C(1)-Mo(1)-O(1) 84.88(7).

**Tabelle 33.** Kristalldaten von **K1.14**.

Formel	$C_{75}H_{66}BCl_2F_{27}MoN_3O_{3.50}S$	
Molekulargewicht	1788.02	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Dimension der Elementarzelle	a = 13.0905(9) Å	$\alpha = 102.024(3)^\circ$
	b = 15.3569(10) Å	$\beta = 90.800(3)^\circ$
	c = 20.3208(13) Å	$\gamma = 102.380(2)^\circ$
Volumen	3895.2(4) Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	2, 1.524 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.378 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1810	
Kristallgröße	0.78 x 0.36 x 0.35 mm	
Thetabereich	1.60 bis 28.39°	

Indexbereich	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -17<=l<=27
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	81984 / 19232 [R(int) = 0.0185]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	98.3 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.6628
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	19232 / 144 / 1109
Goodness-of-fit on $F^2$	1.054
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1326
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1391
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	1.825 and -1.955 e.A <sup>-3</sup>

**BEMERKUNG:** Ein Dichlormethan-Molekül und ein halbes Diethylether-Molekül befindet sich fehlgeordnet im Kristallsystem!

**Tabelle 34.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **K1.14**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5336(1)	7244(1)	2711(1)	21(1)
N(1)	7529(2)	8287(1)	3194(1)	24(1)
C(1)	7046(2)	7452(2)	2857(1)	21(1)
N(2)	7728(2)	6919(1)	2762(1)	23(1)
C(2)	8667(2)	8381(2)	3327(1)	29(1)
N(3)	5225(2)	7713(1)	2020(1)	23(1)
C(3)	8782(2)	7397(2)	3089(1)	29(1)
C(4)	7002(2)	9026(2)	3373(1)	23(1)
C(5)	6650(2)	9220(2)	4026(1)	26(1)
C(6)	6057(2)	9879(2)	4165(1)	31(1)
C(7)	5828(2)	10349(2)	3686(1)	30(1)
C(8)	6276(2)	10197(2)	3065(1)	29(1)
C(9)	6874(2)	9545(2)	2899(1)	25(1)
C(10)	6943(2)	8774(2)	4575(1)	33(1)
C(11)	5102(3)	10999(2)	3831(2)	42(1)
C(12)	7404(2)	9444(2)	2243(1)	31(1)
C(13)	7572(2)	5971(2)	2429(1)	22(1)
C(14)	7159(2)	5293(2)	2779(1)	26(1)
C(15)	7126(2)	4386(2)	2463(1)	29(1)
C(16)	7525(2)	4153(2)	1838(1)	28(1)
C(17)	7931(2)	4845(2)	1509(1)	27(1)
C(18)	7960(2)	5759(2)	1794(1)	24(1)
C(19)	6797(3)	5511(2)	3487(1)	36(1)
C(20)	7536(2)	3173(2)	1521(2)	39(1)

C(21)	8417(2)	6482(2)	1414(1)	32(1)
C(22)	5042(2)	8134(2)	1503(1)	27(1)
C(23)	4336(2)	8720(2)	1598(2)	34(1)
C(24)	4134(3)	9110(2)	1063(2)	48(1)
C(25)	4611(3)	8928(3)	463(2)	55(1)
C(26)	5311(3)	8374(3)	384(2)	47(1)
C(27)	5550(2)	7960(2)	899(1)	32(1)
C(28)	3806(2)	8894(2)	2243(2)	41(1)
C(29)	6334(2)	7371(2)	809(2)	39(1)
C(30)	4912(2)	6005(2)	2294(1)	24(1)
C(31)	4362(2)	5337(2)	1667(1)	25(1)
C(32)	3557(2)	4580(2)	1900(2)	32(1)
C(33)	5190(2)	4893(2)	1279(1)	31(1)
C(34)	3777(2)	5818(2)	1247(1)	25(1)
C(35)	3030(2)	6274(2)	1540(1)	28(1)
C(36)	2478(2)	6716(2)	1171(2)	34(1)
C(37)	2660(2)	6698(2)	501(2)	38(1)
C(38)	3388(2)	6240(2)	201(2)	38(1)
C(39)	3937(2)	5797(2)	569(1)	32(1)
S(1)	4271(1)	7365(1)	3913(1)	32(1)
O(1)	5328(1)	7180(1)	3810(1)	28(1)
O(2)	3902(2)	7450(2)	3241(1)	37(1)
O(3)	4157(2)	8059(2)	4471(1)	46(1)
C(40)	3490(2)	6295(3)	4076(2)	42(1)
F(1)	3427(2)	5625(2)	3536(1)	53(1)
F(2)	3953(2)	6098(2)	4587(1)	51(1)
F(3)	2542(2)	6395(2)	4228(1)	62(1)
B(1)	626(2)	2195(2)	2402(1)	22(1)
C(41)	1876(2)	2321(2)	2610(1)	23(1)
C(42)	2333(2)	2775(2)	3253(1)	27(1)
C(43)	3407(2)	2942(2)	3405(1)	30(1)
C(44)	4073(2)	2662(2)	2921(2)	32(1)
C(45)	3644(2)	2217(2)	2282(1)	29(1)
C(46)	2568(2)	2053(2)	2130(1)	25(1)
C(47)	3855(2)	3404(2)	4106(2)	41(1)
F(47A)	3264(5)	3948(6)	4439(4)	75(2)
F(47B)	4792(5)	3961(7)	4135(2)	83(2)
F(47C)	3939(9)	2841(6)	4493(5)	85(3)
F(47D)	3470(20)	2917(15)	4531(9)	98(7)
F(47E)	3657(16)	4168(7)	4300(9)	75(4)
F(47F)	4861(9)	3415(16)	4144(7)	89(5)
C(48)	4359(2)	1937(2)	1749(2)	37(1)
F(48A)	3869(2)	1313(2)	1219(1)	54(1)
F(48B)	4850(2)	2636(2)	1492(2)	77(1)
F(48C)	5107(2)	1591(2)	1975(1)	79(1)
C(49)	589(2)	3079(2)	2076(1)	23(1)
C(50)	547(2)	3934(2)	2471(1)	24(1)

C(51)	576(2)	4695(2)	2194(1)	25(1)
C(52)	662(2)	4642(2)	1510(1)	27(1)
C(53)	743(2)	3809(2)	1111(1)	26(1)
C(54)	707(2)	3051(2)	1388(1)	25(1)
C(55)	552(2)	5588(2)	2648(2)	34(1)
F(55A)	474(2)	6240(1)	2316(1)	44(1)
F(55B)	-262(2)	5526(1)	3041(1)	54(1)
F(55C)	1417(2)	5913(2)	3052(1)	73(1)
C(56)	851(3)	3739(2)	371(1)	35(1)
F(56A)	1287(2)	3056(2)	87(1)	66(1)
F(56B)	-69(2)	3548(2)	28(1)	76(1)
F(56C)	1372(3)	4493(2)	220(1)	91(1)
C(57)	171(2)	1230(2)	1857(1)	24(1)
C(58)	543(2)	442(2)	1863(1)	26(1)
C(59)	149(2)	-386(2)	1411(1)	30(1)
C(60)	-648(2)	-466(2)	931(1)	36(1)
C(61)	-1045(2)	295(2)	922(1)	35(1)
C(62)	-659(2)	1119(2)	1381(1)	30(1)
C(63)	595(3)	-1188(2)	1466(2)	40(1)
F(63A)	1631(2)	-988(1)	1521(1)	60(1)
F(63B)	314(2)	-1888(1)	941(1)	66(1)
F(63C)	279(2)	-1517(2)	2010(1)	64(1)
C(64)	-1914(3)	250(3)	413(2)	52(1)
F(64A)	-1681(2)	891(3)	68(2)	100(1)
F(64B)	-2791(2)	361(3)	700(2)	89(1)
F(64C)	-2156(3)	-531(2)	-27(2)	117(1)
C(65)	-94(2)	2140(2)	3051(1)	23(1)
C(66)	-970(2)	2526(2)	3156(1)	24(1)
C(67)	-1593(2)	2431(2)	3700(1)	25(1)
C(68)	-1378(2)	1935(2)	4161(1)	29(1)
C(69)	-528(2)	1527(2)	4057(1)	30(1)
C(70)	97(2)	1627(2)	3518(1)	27(1)
C(71)	-2485(2)	2899(2)	3790(1)	32(1)
F(71A)	-3191(1)	2609(1)	3260(1)	35(1)
F(71B)	-2165(2)	3805(1)	3850(1)	48(1)
F(71C)	-3011(2)	2769(2)	4332(1)	55(1)
C(72)	-259(2)	997(2)	4549(2)	40(1)
F(72A)	468(4)	1446(3)	4998(2)	66(2)
F(72B)	123(5)	249(3)	4227(2)	69(1)
F(72C)	-1087(3)	584(3)	4825(2)	75(2)
F(72D)	-662(7)	1296(6)	5178(3)	54(2)
F(72E)	757(7)	1249(8)	4746(5)	57(3)
F(72F)	-531(10)	187(5)	4395(5)	66(3)
C(1Y)	2423(3)	9203(3)	3795(3)	74(1)
CI(1Y)	2189(1)	10117(1)	3442(1)	109(1)
CI(2Y)	1532(1)	8183(1)	3491(2)	158(1)
O(1X)	0	5000	5000	170(4)



C(1X1)	678(7)	4340(5)	4835(5)	61(2)
C(2X1)	811(9)	3624(6)	5255(5)	69(2)
C(1X2)	210(8)	4356(6)	5285(5)	74(3)
C(2X2)	993(9)	3890(9)	4939(6)	82(3)

**Tabelle 35.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K1.14**.

Mo(1)-N(3)	1.724(2)
Mo(1)-C(30)	1.873(3)
Mo(1)-C(1)	2.200(2)
Mo(1)-O(2)	2.2260(19)
Mo(1)-O(1)	2.2566(17)
Mo(1)-S(1)	2.8211(7)
N(1)-C(1)	1.337(3)
N(1)-C(4)	1.438(3)
N(1)-C(2)	1.480(3)
C(1)-N(2)	1.325(3)
N(2)-C(13)	1.442(3)
N(2)-C(3)	1.489(3)
C(2)-C(3)	1.528(4)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
N(3)-C(22)	1.386(3)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(9)	1.401(3)
C(4)-C(5)	1.406(3)
C(5)-C(6)	1.389(4)
C(5)-C(10)	1.510(4)
C(6)-C(7)	1.391(4)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.396(4)
C(7)-C(11)	1.509(4)
C(8)-C(9)	1.390(4)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.507(3)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-C(18)	1.394(3)
C(13)-C(14)	1.399(3)

C(14)-C(15)	1.398(4)
C(14)-C(19)	1.515(4)
C(15)-C(16)	1.388(4)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.385(4)
C(16)-C(20)	1.512(4)
C(17)-C(18)	1.395(3)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(21)	1.507(3)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
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)	1.406(4)
C(22)-C(23)	1.411(4)
C(23)-C(24)	1.394(4)
C(23)-C(28)	1.493(5)
C(24)-C(25)	1.382(6)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.368(6)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.397(4)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(29)	1.497(4)
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-C(31)	1.519(3)
C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(34)	1.533(3)
C(31)-C(33)	1.542(4)
C(31)-C(32)	1.550(4)
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(39)	1.392(4)

C(34)-C(35)	1.393(4)
C(35)-C(36)	1.397(4)
C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.381(5)
C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.378(5)
C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-C(39)	1.394(4)
C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-H(39)	0.9500
S(1)-O(3)	1.419(2)
S(1)-O(1)	1.4807(19)
S(1)-O(2)	1.481(2)
S(1)-C(40)	1.836(3)
C(40)-F(3)	1.315(4)
C(40)-F(2)	1.316(4)
C(40)-F(1)	1.327(4)
B(1)-C(49)	1.638(4)
B(1)-C(65)	1.639(4)
B(1)-C(57)	1.643(4)
B(1)-C(41)	1.645(3)
C(41)-C(46)	1.400(3)
C(41)-C(42)	1.404(3)
C(42)-C(43)	1.393(4)
C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.386(4)
C(43)-C(47)	1.501(4)
C(44)-C(45)	1.383(4)
C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.395(3)
C(45)-C(48)	1.497(4)
C(46)-H(46)	0.9500
C(47)-F(47E)	1.240(10)
C(47)-F(47D)	1.295(12)
C(47)-F(47C)	1.304(7)
C(47)-F(47F)	1.315(9)
C(47)-F(47B)	1.330(5)
C(47)-F(47A)	1.345(5)
C(48)-F(48C)	1.329(4)
C(48)-F(48A)	1.333(4)
C(48)-F(48B)	1.337(4)
C(49)-C(50)	1.400(3)
C(49)-C(54)	1.401(3)
C(50)-C(51)	1.394(3)
C(50)-H(50)	0.9500
C(51)-C(52)	1.382(4)
C(51)-C(55)	1.491(4)

C(52)-C(53)	1.391(4)
C(52)-H(52)	0.9500
C(53)-C(54)	1.387(4)
C(53)-C(56)	1.497(4)
C(54)-H(54)	0.9500
C(55)-F(55C)	1.329(3)
C(55)-F(55A)	1.340(3)
C(55)-F(55B)	1.340(4)
C(56)-F(56C)	1.310(4)
C(56)-F(56B)	1.327(4)
C(56)-F(56A)	1.331(4)
C(57)-C(58)	1.399(4)
C(57)-C(62)	1.402(3)
C(58)-C(59)	1.394(4)
C(58)-H(58)	0.9500
C(59)-C(60)	1.386(4)
C(59)-C(63)	1.495(4)
C(60)-C(61)	1.381(5)
C(60)-H(60)	0.9500
C(61)-C(62)	1.395(4)
C(61)-C(64)	1.507(4)
C(62)-H(62)	0.9500
C(63)-F(63A)	1.322(4)
C(63)-F(63B)	1.330(4)
C(63)-F(63C)	1.343(4)
C(64)-F(64C)	1.311(5)
C(64)-F(64A)	1.311(4)
C(64)-F(64B)	1.322(5)
C(65)-C(66)	1.400(3)
C(65)-C(70)	1.405(3)
C(66)-C(67)	1.397(3)
C(66)-H(66)	0.9500
C(67)-C(68)	1.384(3)
C(67)-C(71)	1.492(4)
C(68)-C(69)	1.388(4)
C(68)-H(68)	0.9500
C(69)-C(70)	1.390(4)
C(69)-C(72)	1.496(3)
C(70)-H(70)	0.9500
C(71)-F(71C)	1.334(3)
C(71)-F(71B)	1.343(3)
C(71)-F(71A)	1.345(3)
C(72)-F(72F)	1.190(8)
C(72)-F(72A)	1.283(4)
C(72)-F(72E)	1.334(9)
C(72)-F(72C)	1.326(4)
C(72)-F(72B)	1.393(5)

C(72)-F(72D)	1.414(7)
C(1Y)-Cl(2Y)	1.729(5)
C(1Y)-Cl(1Y)	1.782(6)
C(1Y)-H(1Y1)	0.9900
C(1Y)-H(1Y2)	0.9900
O(1X)-C(1X2)	1.318(8)
O(1X)-C(1X2)#1	1.318(8)
O(1X)-C(1X1)	1.476(7)
O(1X)-C(1X1)#1	1.476(7)
C(1X1)-C(2X1)	1.561(9)
C(1X1)-H(1X1)	0.9900
C(1X1)-H(1X2)	0.9900
C(2X1)-H(2X1)	0.9800
C(2X1)-H(2X2)	0.9800
C(2X1)-H(2X3)	0.9800
C(1X2)-C(2X2)	1.477(9)
C(1X2)-H(1X3)	0.9900
C(1X2)-H(1X4)	0.9900
C(2X2)-H(2X4)	0.9800
C(2X2)-H(2X5)	0.9800
C(2X2)-H(2X6)	0.9800
N(3)-Mo(1)-C(30)	99.20(10)
N(3)-Mo(1)-C(1)	101.45(9)
C(30)-Mo(1)-C(1)	103.27(9)
N(3)-Mo(1)-O(2)	102.31(8)
C(30)-Mo(1)-O(2)	100.14(10)
C(1)-Mo(1)-O(2)	143.25(8)
N(3)-Mo(1)-O(1)	156.50(8)
C(30)-Mo(1)-O(1)	101.32(9)
C(1)-Mo(1)-O(1)	84.88(7)
O(2)-Mo(1)-O(1)	62.87(7)
N(3)-Mo(1)-S(1)	131.24(7)
C(30)-Mo(1)-S(1)	103.06(8)
C(1)-Mo(1)-S(1)	114.54(6)
O(2)-Mo(1)-S(1)	31.40(5)
O(1)-Mo(1)-S(1)	31.48(5)
C(1)-N(1)-C(4)	123.1(2)
C(1)-N(1)-C(2)	113.0(2)
C(4)-N(1)-C(2)	123.8(2)
N(2)-C(1)-N(1)	109.4(2)
N(2)-C(1)-Mo(1)	135.47(17)
N(1)-C(1)-Mo(1)	114.51(16)
C(1)-N(2)-C(13)	129.6(2)
C(1)-N(2)-C(3)	112.1(2)
C(13)-N(2)-C(3)	118.29(19)
N(1)-C(2)-C(3)	101.74(19)

N(1)-C(2)-H(2A)	111.4
C(3)-C(2)-H(2A)	111.4
N(1)-C(2)-H(2B)	111.4
C(3)-C(2)-H(2B)	111.4
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.3
C(22)-N(3)-Mo(1)	173.17(19)
N(2)-C(3)-C(2)	102.94(19)
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)	121.8(2)
C(9)-C(4)-N(1)	119.4(2)
C(5)-C(4)-N(1)	118.8(2)
C(6)-C(5)-C(4)	117.5(2)
C(6)-C(5)-C(10)	120.3(2)
C(4)-C(5)-C(10)	122.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)	122.1(2)
C(5)-C(6)-H(6)	118.9
C(7)-C(6)-H(6)	118.9
C(6)-C(7)-C(8)	118.4(2)
C(6)-C(7)-C(11)	120.8(3)
C(8)-C(7)-C(11)	120.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.7(2)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2
C(7)-C(8)-H(8)	119.2
C(8)-C(9)-C(4)	117.9(2)
C(8)-C(9)-C(12)	120.1(2)
C(4)-C(9)-C(12)	121.9(2)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5
C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5

H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(18)-C(13)-C(14)	121.7(2)
C(18)-C(13)-N(2)	118.2(2)
C(14)-C(13)-N(2)	119.6(2)
C(15)-C(14)-C(13)	117.7(2)
C(15)-C(14)-C(19)	119.7(2)
C(13)-C(14)-C(19)	122.6(2)
C(16)-C(15)-C(14)	122.1(2)
C(16)-C(15)-H(15)	119.0
C(14)-C(15)-H(15)	119.0
C(17)-C(16)-C(15)	118.4(2)
C(17)-C(16)-C(20)	120.3(3)
C(15)-C(16)-C(20)	121.3(3)
C(16)-C(17)-C(18)	121.9(2)
C(16)-C(17)-H(17)	119.1
C(18)-C(17)-H(17)	119.1
C(13)-C(18)-C(17)	118.2(2)
C(13)-C(18)-C(21)	122.3(2)
C(17)-C(18)-C(21)	119.5(2)
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(16)-C(20)-H(20A)	109.5
C(16)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(18)-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(27)	119.6(2)
N(3)-C(22)-C(23)	118.4(2)
C(27)-C(22)-C(23)	122.0(2)
C(24)-C(23)-C(22)	117.5(3)
C(24)-C(23)-C(28)	121.5(3)
C(22)-C(23)-C(28)	121.0(3)
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(3)
C(25)-C(24)-H(24)	119.5
C(23)-C(24)-H(24)	119.5
C(26)-C(25)-C(24)	120.8(3)

C(26)-C(25)-H(25)	119.6
C(24)-C(25)-H(25)	119.6
C(25)-C(26)-C(27)	121.2(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.4
C(27)-C(26)-H(26)	119.4
C(26)-C(27)-C(22)	117.5(3)
C(26)-C(27)-C(29)	120.5(3)
C(22)-C(27)-C(29)	121.9(2)
C(23)-C(28)-H(28A)	109.5
C(23)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(23)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(27)-C(29)-H(29A)	109.5
C(27)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(27)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(31)-C(30)-Mo(1)	144.33(18)
C(31)-C(30)-H(30)	107.8
Mo(1)-C(30)-H(30)	107.8
C(30)-C(31)-C(34)	110.6(2)
C(30)-C(31)-C(33)	107.8(2)
C(34)-C(31)-C(33)	113.4(2)
C(30)-C(31)-C(32)	107.8(2)
C(34)-C(31)-C(32)	108.8(2)
C(33)-C(31)-C(32)	108.3(2)
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(39)-C(34)-C(35)	117.8(2)
C(39)-C(34)-C(31)	122.6(2)
C(35)-C(34)-C(31)	119.6(2)
C(34)-C(35)-C(36)	121.2(3)
C(34)-C(35)-H(35)	119.4
C(36)-C(35)-H(35)	119.4



C(37)-C(36)-C(35)	120.0(3)
C(37)-C(36)-H(36)	120.0
C(35)-C(36)-H(36)	120.0
C(38)-C(37)-C(36)	119.5(3)
C(38)-C(37)-H(37)	120.2
C(36)-C(37)-H(37)	120.2
C(37)-C(38)-C(39)	120.4(3)
C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(34)-C(39)-C(38)	121.0(3)
C(34)-C(39)-H(39)	119.5
C(38)-C(39)-H(39)	119.5
O(3)-S(1)-O(1)	117.77(13)
O(3)-S(1)-O(2)	116.80(14)
O(1)-S(1)-O(2)	104.26(11)
O(3)-S(1)-C(40)	105.79(15)
O(1)-S(1)-C(40)	103.85(14)
O(2)-S(1)-C(40)	107.27(14)
O(3)-S(1)-Mo(1)	137.33(11)
O(1)-S(1)-Mo(1)	52.73(7)
O(2)-S(1)-Mo(1)	51.54(8)
C(40)-S(1)-Mo(1)	116.88(10)
S(1)-O(1)-Mo(1)	95.79(9)
S(1)-O(2)-Mo(1)	97.06(10)
F(3)-C(40)-F(2)	109.5(2)
F(3)-C(40)-F(1)	109.5(3)
F(2)-C(40)-F(1)	109.5(3)
F(3)-C(40)-S(1)	109.9(3)
F(2)-C(40)-S(1)	108.3(2)
F(1)-C(40)-S(1)	110.13(19)
C(49)-B(1)-C(65)	113.3(2)
C(49)-B(1)-C(57)	111.63(19)
C(65)-B(1)-C(57)	105.06(19)
C(49)-B(1)-C(41)	103.98(19)
C(65)-B(1)-C(41)	111.79(19)
C(57)-B(1)-C(41)	111.28(19)
C(46)-C(41)-C(42)	115.9(2)
C(46)-C(41)-B(1)	121.1(2)
C(42)-C(41)-B(1)	122.7(2)
C(43)-C(42)-C(41)	122.0(2)
C(43)-C(42)-H(42)	119.0
C(41)-C(42)-H(42)	119.0
C(44)-C(43)-C(42)	120.9(2)
C(44)-C(43)-C(47)	119.1(2)
C(42)-C(43)-C(47)	120.1(3)
C(45)-C(44)-C(43)	118.3(2)
C(45)-C(44)-H(44)	120.9

C(43)-C(44)-H(44)	120.9
C(44)-C(45)-C(46)	120.8(2)
C(44)-C(45)-C(48)	118.8(2)
C(46)-C(45)-C(48)	120.3(3)
C(45)-C(46)-C(41)	122.1(2)
C(45)-C(46)-H(46)	118.9
C(41)-C(46)-H(46)	118.9
F(47E)-C(47)-F(47D)	106.9(13)
F(47E)-C(47)-F(47C)	125.0(9)
F(47D)-C(47)-F(47C)	28.9(12)
F(47E)-C(47)-F(47F)	113.4(9)
F(47D)-C(47)-F(47F)	103.5(11)
F(47C)-C(47)-F(47F)	75.4(10)
F(47E)-C(47)-F(47B)	77.5(8)
F(47D)-C(47)-F(47B)	128.6(9)
F(47C)-C(47)-F(47B)	106.6(5)
F(47F)-C(47)-F(47B)	38.3(8)
F(47E)-C(47)-F(47A)	29.0(9)
F(47D)-C(47)-F(47A)	80.7(12)
F(47C)-C(47)-F(47A)	104.7(6)
F(47F)-C(47)-F(47A)	133.3(6)
F(47B)-C(47)-F(47A)	103.4(4)
F(47E)-C(47)-C(43)	113.2(7)
F(47D)-C(47)-C(43)	110.3(9)
F(47C)-C(47)-C(43)	113.9(5)
F(47F)-C(47)-C(43)	109.1(5)
F(47B)-C(47)-C(43)	114.5(3)
F(47A)-C(47)-C(43)	112.7(4)
F(48C)-C(48)-F(48A)	106.2(3)
F(48C)-C(48)-F(48B)	106.0(3)
F(48A)-C(48)-F(48B)	104.9(3)
F(48C)-C(48)-C(45)	112.9(3)
F(48A)-C(48)-C(45)	113.8(2)
F(48B)-C(48)-C(45)	112.4(2)
C(50)-C(49)-C(54)	115.5(2)
C(50)-C(49)-B(1)	122.6(2)
C(54)-C(49)-B(1)	121.6(2)
C(51)-C(50)-C(49)	122.3(2)
C(51)-C(50)-H(50)	118.9
C(49)-C(50)-H(50)	118.9
C(52)-C(51)-C(50)	121.1(2)
C(52)-C(51)-C(55)	119.7(2)
C(50)-C(51)-C(55)	119.2(2)
C(51)-C(52)-C(53)	117.7(2)
C(51)-C(52)-H(52)	121.1
C(53)-C(52)-H(52)	121.1
C(54)-C(53)-C(52)	121.0(2)

C(54)-C(53)-C(56)	120.3(2)
C(52)-C(53)-C(56)	118.7(2)
C(53)-C(54)-C(49)	122.4(2)
C(53)-C(54)-H(54)	118.8
C(49)-C(54)-H(54)	118.8
F(55C)-C(55)-F(55A)	106.0(3)
F(55C)-C(55)-F(55B)	107.3(3)
F(55A)-C(55)-F(55B)	105.7(2)
F(55C)-C(55)-C(51)	111.7(2)
F(55A)-C(55)-C(51)	113.3(2)
F(55B)-C(55)-C(51)	112.3(2)
F(56C)-C(56)-F(56B)	105.2(3)
F(56C)-C(56)-F(56A)	108.6(3)
F(56B)-C(56)-F(56A)	103.3(3)
F(56C)-C(56)-C(53)	113.5(2)
F(56B)-C(56)-C(53)	112.4(3)
F(56A)-C(56)-C(53)	113.0(2)
C(58)-C(57)-C(62)	115.2(2)
C(58)-C(57)-B(1)	122.2(2)
C(62)-C(57)-B(1)	122.6(2)
C(59)-C(58)-C(57)	122.7(2)
C(59)-C(58)-H(58)	118.6
C(57)-C(58)-H(58)	118.6
C(60)-C(59)-C(58)	120.7(3)
C(60)-C(59)-C(63)	120.9(3)
C(58)-C(59)-C(63)	118.3(3)
C(61)-C(60)-C(59)	117.9(3)
C(61)-C(60)-H(60)	121.1
C(59)-C(60)-H(60)	121.1
C(60)-C(61)-C(62)	121.1(3)
C(60)-C(61)-C(64)	120.3(3)
C(62)-C(61)-C(64)	118.6(3)
C(61)-C(62)-C(57)	122.3(3)
C(61)-C(62)-H(62)	118.9
C(57)-C(62)-H(62)	118.9
F(63A)-C(63)-F(63B)	106.5(3)
F(63A)-C(63)-F(63C)	106.3(3)
F(63B)-C(63)-F(63C)	105.7(3)
F(63A)-C(63)-C(59)	112.8(2)
F(63B)-C(63)-C(59)	113.3(3)
F(63C)-C(63)-C(59)	111.7(3)
F(64C)-C(64)-F(64A)	106.8(4)
F(64C)-C(64)-F(64B)	106.0(3)
F(64A)-C(64)-F(64B)	105.7(4)
F(64C)-C(64)-C(61)	113.3(4)
F(64A)-C(64)-C(61)	112.3(3)
F(64B)-C(64)-C(61)	112.2(3)

C(66)-C(65)-C(70)	115.5(2)
C(66)-C(65)-B(1)	123.8(2)
C(70)-C(65)-B(1)	120.6(2)
C(67)-C(66)-C(65)	122.2(2)
C(67)-C(66)-H(66)	118.9
C(65)-C(66)-H(66)	118.9
C(68)-C(67)-C(66)	121.3(2)
C(68)-C(67)-C(71)	120.1(2)
C(66)-C(67)-C(71)	118.6(2)
C(67)-C(68)-C(69)	117.5(2)
C(67)-C(68)-H(68)	121.2
C(69)-C(68)-H(68)	121.2
C(68)-C(69)-C(70)	121.2(2)
C(68)-C(69)-C(72)	119.2(2)
C(70)-C(69)-C(72)	119.5(2)
C(69)-C(70)-C(65)	122.3(2)
C(69)-C(70)-H(70)	118.9
C(65)-C(70)-H(70)	118.9
F(71C)-C(71)-F(71B)	107.2(2)
F(71C)-C(71)-F(71A)	106.4(2)
F(71B)-C(71)-F(71A)	105.8(2)
F(71C)-C(71)-C(67)	113.1(2)
F(71B)-C(71)-C(67)	111.8(2)
F(71A)-C(71)-C(67)	112.1(2)
F(72F)-C(72)-F(72A)	125.5(5)
F(72F)-C(72)-F(72E)	110.7(8)
F(72A)-C(72)-F(72E)	30.9(4)
F(72F)-C(72)-F(72C)	61.1(7)
F(72A)-C(72)-F(72C)	111.5(4)
F(72E)-C(72)-F(72C)	132.3(5)
F(72F)-C(72)-F(72B)	40.7(6)
F(72A)-C(72)-F(72B)	104.2(4)
F(72E)-C(72)-F(72B)	77.5(5)
F(72C)-C(72)-F(72B)	100.8(4)
F(72F)-C(72)-F(72D)	108.2(7)
F(72A)-C(72)-F(72D)	67.9(5)
F(72E)-C(72)-F(72D)	98.0(6)
F(72C)-C(72)-F(72D)	51.5(4)
F(72B)-C(72)-F(72D)	137.6(4)
F(72F)-C(72)-C(69)	117.4(5)
F(72A)-C(72)-C(69)	114.3(3)
F(72E)-C(72)-C(69)	111.1(5)
F(72C)-C(72)-C(69)	113.6(3)
F(72B)-C(72)-C(69)	111.2(3)
F(72D)-C(72)-C(69)	109.7(4)
CI(2Y)-C(1Y)-CI(1Y)	113.3(3)
CI(2Y)-C(1Y)-H(1Y1)	108.9

Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y1)	108.9
Cl(2Y)-C(1Y)-H(1Y2)	108.9
Cl(1Y)-C(1Y)-H(1Y2)	108.9
H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	107.7
C(1X2)-O(1X)-C(1X2)#1	180.0(8)
C(1X2)-O(1X)-C(1X1)	46.2(5)
C(1X2)#1-O(1X)-C(1X1)	133.8(5)
C(1X2)-O(1X)-C(1X1)#1	133.8(5)
C(1X2)#1-O(1X)-C(1X1) #1	46.2(5)
C(1X1)-O(1X)-C(1X1)#1	180.0(5)
O(1X)-C(1X1)-C(2X1)	125.1(7)
O(1X)-C(1X1)-H(1X1)	106.1
C(2X1)-C(1X1)-H(1X1)	106.1
O(1X)-C(1X1)-H(1X2)	106.1
C(2X1)-C(1X1)-H(1X2)	106.1
H(1X1)-C(1X1)-H(1X2)	106.3
O(1X)-C(1X2)-C(2X2)	113.6(9)
O(1X)-C(1X2)-H(1X3)	108.8
C(2X2)-C(1X2)-H(1X3)	108.8
O(1X)-C(1X2)-H(1X4)	108.8
C(2X2)-C(1X2)-H(1X4)	108.8
H(1X3)-C(1X2)-H(1X4)	107.7
C(1X2)-C(2X2)-H(2X4)	109.5
C(1X2)-C(2X2)-H(2X5)	109.5
H(2X4)-C(2X2)-H(2X5)	109.5
C(1X2)-C(2X2)-H(2X6)	109.5
H(2X4)-C(2X2)-H(2X6)	109.5
H(2X5)-C(2X2)-H(2X6)	109.5

**Tabelle 36.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **K1.14**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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)	28(1)	18(1)	5(1)	1(1)	8(1)
N(1)	21(1)	25(1)	25(1)	3(1)	0(1)	5(1)
C(1)	22(1)	24(1)	16(1)	6(1)	3(1)	5(1)
N(2)	20(1)	25(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	6(1)
C(2)	19(1)	29(1)	34(1)	0(1)	-3(1)	4(1)
N(3)	19(1)	25(1)	23(1)	3(1)	-1(1)	6(1)
C(3)	21(1)	31(1)	33(1)	3(1)	-4(1)	5(1)
C(4)	22(1)	21(1)	22(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(5)	29(1)	25(1)	22(1)	3(1)	2(1)	4(1)
C(6)	33(1)	31(1)	26(1)	2(1)	8(1)	7(1)
C(7)	28(1)	24(1)	36(1)	2(1)	5(1)	7(1)
C(8)	31(1)	24(1)	32(1)	7(1)	1(1)	5(1)
C(9)	24(1)	26(1)	23(1)	4(1)	3(1)	2(1)

C(10)	40(2)	38(1)	23(1)	9(1)	0(1)	8(1)
C(11)	44(2)	33(1)	52(2)	7(1)	10(1)	18(1)
C(12)	32(1)	36(1)	24(1)	8(1)	6(1)	5(1)
C(13)	20(1)	22(1)	25(1)	5(1)	-2(1)	5(1)
C(14)	23(1)	31(1)	27(1)	11(1)	1(1)	9(1)
C(15)	26(1)	28(1)	37(1)	14(1)	-2(1)	8(1)
C(16)	22(1)	26(1)	36(1)	5(1)	-7(1)	8(1)
C(17)	22(1)	33(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	10(1)
C(18)	19(1)	26(1)	26(1)	6(1)	-2(1)	5(1)
C(19)	45(2)	40(2)	31(1)	16(1)	9(1)	17(1)
C(20)	39(2)	28(1)	49(2)	2(1)	-5(1)	11(1)
C(21)	35(1)	33(1)	29(1)	11(1)	7(1)	7(1)
C(22)	23(1)	26(1)	30(1)	11(1)	-6(1)	0(1)
C(23)	28(1)	26(1)	47(2)	13(1)	-8(1)	2(1)
C(24)	37(2)	39(2)	75(2)	34(2)	-13(2)	2(1)
C(25)	46(2)	62(2)	65(2)	48(2)	-15(2)	-6(2)
C(26)	43(2)	60(2)	37(2)	27(2)	-6(1)	-8(2)
C(27)	31(1)	38(1)	26(1)	12(1)	-3(1)	-2(1)
C(28)	33(1)	33(1)	57(2)	3(1)	-5(1)	14(1)
C(29)	39(2)	49(2)	28(1)	6(1)	7(1)	7(1)
C(30)	19(1)	29(1)	28(1)	11(1)	1(1)	7(1)
C(31)	22(1)	24(1)	31(1)	8(1)	-2(1)	6(1)
C(32)	26(1)	27(1)	44(2)	13(1)	-4(1)	1(1)
C(33)	29(1)	33(1)	33(1)	4(1)	-4(1)	13(1)
C(34)	22(1)	23(1)	30(1)	7(1)	-7(1)	2(1)
C(35)	22(1)	26(1)	35(1)	8(1)	-3(1)	2(1)
C(36)	23(1)	27(1)	50(2)	9(1)	-7(1)	5(1)
C(37)	31(1)	34(1)	48(2)	15(1)	-15(1)	2(1)
C(38)	38(2)	44(2)	32(1)	13(1)	-10(1)	3(1)
C(39)	28(1)	34(1)	32(1)	5(1)	-5(1)	7(1)
S(1)	27(1)	47(1)	22(1)	7(1)	6(1)	12(1)
O(1)	22(1)	42(1)	20(1)	6(1)	1(1)	6(1)
O(2)	30(1)	62(1)	27(1)	14(1)	8(1)	23(1)
O(3)	48(1)	60(1)	31(1)	3(1)	15(1)	17(1)
C(40)	30(1)	63(2)	25(1)	9(1)	3(1)	-4(1)
F(1)	52(1)	60(1)	32(1)	5(1)	6(1)	-13(1)
F(2)	51(1)	65(1)	34(1)	20(1)	-1(1)	0(1)
F(3)	27(1)	116(2)	35(1)	16(1)	7(1)	-2(1)
B(1)	20(1)	26(1)	21(1)	6(1)	0(1)	6(1)
C(41)	21(1)	22(1)	27(1)	8(1)	0(1)	6(1)
C(42)	27(1)	27(1)	27(1)	8(1)	-2(1)	5(1)
C(43)	29(1)	29(1)	32(1)	9(1)	-9(1)	3(1)
C(44)	21(1)	31(1)	44(2)	15(1)	-5(1)	3(1)
C(45)	23(1)	27(1)	38(1)	12(1)	2(1)	6(1)
C(46)	22(1)	25(1)	28(1)	7(1)	-1(1)	4(1)
C(47)	37(2)	45(2)	36(2)	7(1)	-14(1)	2(1)
F(47A)	64(3)	85(4)	58(3)	-27(3)	-21(2)	16(3)

F(47B)	57(3)	106(5)	49(2)	0(3)	-12(2)	-46(3)
F(47C)	147(7)	58(3)	48(3)	15(2)	-40(4)	19(4)
F(47D)	142(15)	98(11)	31(5)	32(6)	-30(8)	-40(9)
F(47E)	118(10)	27(4)	68(7)	-18(4)	-58(7)	19(5)
F(47F)	49(5)	125(10)	67(6)	-40(7)	-42(4)	25(6)
C(48)	25(1)	38(2)	50(2)	11(1)	7(1)	9(1)
F(48A)	40(1)	62(1)	51(1)	-3(1)	13(1)	10(1)
F(48B)	74(2)	51(1)	105(2)	21(1)	59(2)	6(1)
F(48C)	59(1)	126(2)	68(2)	14(2)	7(1)	65(2)
C(49)	17(1)	28(1)	24(1)	9(1)	0(1)	5(1)
C(50)	19(1)	30(1)	23(1)	6(1)	1(1)	6(1)
C(51)	18(1)	27(1)	30(1)	5(1)	0(1)	6(1)
C(52)	23(1)	29(1)	30(1)	11(1)	-3(1)	5(1)
C(53)	23(1)	33(1)	23(1)	8(1)	0(1)	0(1)
C(54)	23(1)	29(1)	23(1)	6(1)	2(1)	5(1)
C(55)	31(1)	34(1)	36(1)	3(1)	-3(1)	13(1)
F(55A)	55(1)	30(1)	50(1)	10(1)	8(1)	17(1)
F(55B)	72(1)	47(1)	49(1)	11(1)	29(1)	28(1)
F(55C)	67(2)	51(1)	86(2)	-29(1)	-48(1)	27(1)
C(56)	50(2)	30(1)	25(1)	9(1)	1(1)	2(1)
F(56A)	96(2)	88(2)	34(1)	24(1)	26(1)	51(2)
F(56B)	75(2)	120(2)	32(1)	3(1)	-14(1)	31(2)
F(56C)	149(2)	60(1)	38(1)	13(1)	19(1)	-33(1)
C(57)	19(1)	30(1)	23(1)	8(1)	1(1)	2(1)
C(58)	21(1)	28(1)	26(1)	6(1)	1(1)	1(1)
C(59)	28(1)	28(1)	30(1)	4(1)	6(1)	-2(1)
C(60)	34(1)	37(2)	27(1)	3(1)	2(1)	-9(1)
C(61)	25(1)	47(2)	26(1)	11(1)	-5(1)	-8(1)
C(62)	21(1)	39(1)	30(1)	13(1)	-1(1)	1(1)
C(63)	44(2)	25(1)	45(2)	2(1)	5(1)	-3(1)
F(63A)	41(1)	36(1)	104(2)	13(1)	5(1)	12(1)
F(63B)	89(2)	33(1)	64(2)	-12(1)	-7(1)	10(1)
F(63C)	92(2)	44(1)	65(1)	26(1)	24(1)	20(1)
C(64)	35(2)	70(2)	42(2)	19(2)	-17(1)	-13(2)
F(64A)	76(2)	138(3)	82(2)	76(2)	-43(2)	-32(2)
F(64B)	37(1)	160(3)	76(2)	48(2)	-15(1)	15(2)
F(64C)	120(3)	107(3)	96(2)	-24(2)	-81(2)	14(2)
C(65)	22(1)	27(1)	20(1)	7(1)	0(1)	5(1)
C(66)	24(1)	29(1)	22(1)	11(1)	-1(1)	6(1)
C(67)	23(1)	30(1)	24(1)	9(1)	1(1)	8(1)
C(68)	28(1)	36(1)	23(1)	13(1)	2(1)	5(1)
C(69)	29(1)	35(1)	29(1)	17(1)	-3(1)	5(1)
C(70)	23(1)	30(1)	32(1)	14(1)	-2(1)	8(1)
C(71)	32(1)	41(2)	30(1)	13(1)	7(1)	14(1)
F(71A)	24(1)	48(1)	39(1)	17(1)	1(1)	11(1)
F(71B)	45(1)	37(1)	63(1)	4(1)	-4(1)	18(1)
F(71C)	53(1)	93(2)	38(1)	28(1)	24(1)	42(1)

C(72)	36(2)	52(2)	41(2)	31(1)	1(1)	11(1)
F(72A)	93(3)	48(2)	52(2)	24(2)	-46(2)	-2(2)
F(72B)	113(4)	49(2)	61(2)	30(2)	2(2)	35(2)
F(72C)	45(2)	110(4)	99(3)	91(3)	11(2)	11(2)
F(72D)	64(3)	65(3)	45(3)	28(2)	11(2)	28(2)
F(72E)	60(3)	63(4)	54(4)	26(3)	-11(2)	15(2)
F(72F)	88(7)	32(3)	74(6)	34(4)	-29(6)	-13(4)
C(1Y)	47(2)	81(3)	74(3)	-19(2)	3(2)	7(2)
Cl(1Y)	107(1)	130(1)	96(1)	-25(1)	-32(1)	88(1)
Cl(2Y)	52(1)	91(1)	273(3)	-86(1)	-30(1)	14(1)
O(1X)	135(6)	163(6)	180(7)	-25(5)	-29(5)	27(5)
C(1X1)	64(5)	50(4)	64(5)	-6(3)	6(4)	15(4)
C(2X1)	69(5)	66(5)	61(5)	-1(4)	-8(4)	3(4)
C(1X2)	77(5)	75(5)	63(5)	13(4)	10(4)	4(4)
C(2X2)	72(6)	91(6)	67(5)	-5(5)	8(5)	6(5)

**Tabelle 37.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **K1.14.**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	8878	8615	3812	34
H(2B)	9085	8791	3064	34
H(3A)	9334	7358	2763	35
H(3B)	8951	7138	3473	35
H(6)	5799	10013	4601	37
H(8)	6169	10548	2747	34
H(10A)	7590	9148	4823	50
H(10B)	7051	8165	4373	50
H(10C)	6378	8719	4886	50
H(11A)	4389	10653	3864	62
H(11B)	5107	11328	3466	62
H(11C)	5337	11436	4258	62
H(12A)	7029	9670	1917	46
H(12B)	7400	8799	2066	46
H(12C)	8130	9798	2318	46
H(15)	6820	3914	2684	35
H(17)	8197	4692	1078	33
H(19A)	6083	5156	3501	54
H(19B)	6806	6164	3617	54
H(19C)	7267	5354	3800	54
H(20A)	7405	2803	1863	58
H(20B)	8222	3144	1342	58
H(20C)	6990	2938	1154	58
H(21A)	8330	7079	1663	48
H(21B)	8053	6340	967	48
H(21C)	9164	6499	1365	48
H(24)	3660	9506	1111	58



H(25)	4451	9191	102	66
H(26)	5642	8268	-30	56
H(28A)	3458	9401	2253	61
H(28B)	4327	9050	2624	61
H(28C)	3284	8344	2275	61
H(29A)	6241	6993	350	59
H(29B)	6231	6975	1135	59
H(29C)	7043	7758	882	59
H(30)	5124	5662	2588	29
H(32A)	3921	4276	2177	49
H(32B)	3198	4132	1504	49
H(32C)	3041	4854	2166	49
H(33A)	5698	5360	1120	47
H(33B)	4845	4420	893	47
H(33C)	5553	4618	1579	47
H(35)	2893	6285	1999	33
H(36)	1977	7030	1382	40
H(37)	2286	6998	249	45
H(38)	3516	6226	-260	45
H(39)	4428	5476	353	38
H(42)	1896	2975	3595	32
H(44)	4806	2774	3025	38
H(46)	2296	1749	1686	30
H(50)	498	3996	2944	29
H(52)	666	5158	1319	32
H(54)	764	2492	1101	30
H(58)	1086	473	2187	31
H(60)	-911	-1026	618	44
H(62)	-969	1622	1371	36
H(66)	-1147	2864	2846	29
H(68)	-1797	1877	4534	34
H(70)	673	1338	3464	32
H(1Y1)	3137	9116	3696	89
H(1Y2)	2395	9372	4291	89
H(1X1)	1391	4707	4809	74
H(1X2)	447	3989	4372	74
H(2X1)	1106	3942	5709	104
H(2X2)	1284	3254	5034	104
H(2X3)	127	3228	5285	104
H(1X3)	-447	3897	5291	88
H(1X4)	471	4631	5758	88
H(2X4)	753	3633	4466	123
H(2X5)	1081	3397	5159	123
H(2X6)	1664	4329	4965	123

**Tabelle 38.** Torsionswinkel [°] für **K1.14.**

C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	179.7(2)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	3.1(3)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-7.7(3)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	175.76(16)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-107.9(2)
C(30)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-5.5(3)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(2)	122.7(2)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	95.0(2)
S(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	105.8(2)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	81.98(18)
C(30)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-175.58(17)
O(2)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-47.4(2)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-75.13(17)
S(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-64.31(17)
N(1)-C(1)-N(2)-C(13)	179.7(2)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(13)	9.3(4)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	3.1(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-167.41(19)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-7.5(3)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	176.0(2)
C(30)-Mo(1)-N(3)-C(22)	114.7(15)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-139.6(15)
O(2)-Mo(1)-N(3)-C(22)	12.1(16)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-35.9(17)
S(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-1.8(16)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-7.5(3)
C(13)-N(2)-C(3)-C(2)	175.4(2)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	8.3(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-83.5(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	92.7(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	97.9(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-85.9(3)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	7.4(4)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-174.0(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-169.4(2)
N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	9.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.2(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	175.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-4.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	174.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	4.8(4)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	-174.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	1.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	-175.9(2)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-7.4(4)

N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	174.0(2)
C(5)-C(4)-C(9)-C(12)	169.6(2)
N(1)-C(4)-C(9)-C(12)	-9.0(4)
C(1)-N(2)-C(13)-C(18)	106.0(3)
C(3)-N(2)-C(13)-C(18)	-77.5(3)
C(1)-N(2)-C(13)-C(14)	-81.8(3)
C(3)-N(2)-C(13)-C(14)	94.7(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.3(4)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-173.3(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	176.0(2)
N(2)-C(13)-C(14)-C(19)	4.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.7(4)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-174.7(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.5(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(20)	176.6(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.9(4)
C(20)-C(16)-C(17)-C(18)	-178.2(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.2(3)
N(2)-C(13)-C(18)-C(17)	171.9(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(21)	-179.5(2)
N(2)-C(13)-C(18)-C(21)	-7.4(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.4(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	179.7(2)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(27)	-172.5(14)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(23)	6.8(17)
N(3)-C(22)-C(23)-C(24)	-177.7(2)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	1.6(4)
N(3)-C(22)-C(23)-C(28)	0.6(4)
C(27)-C(22)-C(23)-C(28)	179.9(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(4)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-178.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.3(5)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.3(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.0(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(29)	-178.7(3)
N(3)-C(22)-C(27)-C(26)	177.8(2)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-1.5(4)
N(3)-C(22)-C(27)-C(29)	-3.5(4)
C(23)-C(22)-C(27)-C(29)	177.2(3)
N(3)-Mo(1)-C(30)-C(31)	-16.3(3)
C(1)-Mo(1)-C(30)-C(31)	-120.5(3)
O(2)-Mo(1)-C(30)-C(31)	88.0(3)
O(1)-Mo(1)-C(30)-C(31)	152.2(3)
S(1)-Mo(1)-C(30)-C(31)	120.0(3)
Mo(1)-C(30)-C(31)-C(34)	-13.3(4)
Mo(1)-C(30)-C(31)-C(33)	111.2(3)
Mo(1)-C(30)-C(31)-C(32)	-132.1(3)

C(30)-C(31)-C(34)-C(39)	125.3(3)
C(33)-C(31)-C(34)-C(39)	4.1(3)
C(32)-C(31)-C(34)-C(39)	-116.5(3)
C(30)-C(31)-C(34)-C(35)	-56.7(3)
C(33)-C(31)-C(34)-C(35)	-177.9(2)
C(32)-C(31)-C(34)-C(35)	61.5(3)
C(39)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.6(4)
C(31)-C(34)-C(35)-C(36)	-179.7(2)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	0.7(4)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.0(4)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	0.1(4)
C(35)-C(34)-C(39)-C(38)	1.7(4)
C(31)-C(34)-C(39)-C(38)	179.7(2)
C(37)-C(38)-C(39)-C(34)	-1.0(4)
N(3)-Mo(1)-S(1)-O(3)	-62.46(19)
C(30)-Mo(1)-S(1)-O(3)	-177.40(18)
C(1)-Mo(1)-S(1)-O(3)	71.20(18)
O(2)-Mo(1)-S(1)-O(3)	-89.3(2)
O(1)-Mo(1)-S(1)-O(3)	92.19(19)
N(3)-Mo(1)-S(1)-O(1)	-154.65(13)
C(30)-Mo(1)-S(1)-O(1)	90.41(12)
C(1)-Mo(1)-S(1)-O(1)	-20.99(12)
O(2)-Mo(1)-S(1)-O(1)	178.51(16)
N(3)-Mo(1)-S(1)-O(2)	26.84(15)
C(30)-Mo(1)-S(1)-O(2)	-88.10(14)
C(1)-Mo(1)-S(1)-O(2)	160.50(14)
O(1)-Mo(1)-S(1)-O(2)	-178.51(16)
N(3)-Mo(1)-S(1)-C(40)	118.12(15)
C(30)-Mo(1)-S(1)-C(40)	3.19(14)
C(1)-Mo(1)-S(1)-C(40)	-108.22(14)
O(2)-Mo(1)-S(1)-C(40)	91.29(17)
O(1)-Mo(1)-S(1)-C(40)	-87.22(16)
O(3)-S(1)-O(1)-Mo(1)	-130.06(13)
O(2)-S(1)-O(1)-Mo(1)	1.21(13)
C(40)-S(1)-O(1)-Mo(1)	113.42(11)
N(3)-Mo(1)-O(1)-S(1)	53.8(2)
C(30)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-96.56(11)
C(1)-Mo(1)-O(1)-S(1)	160.90(11)
O(2)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-0.87(9)
O(3)-S(1)-O(2)-Mo(1)	130.60(13)
O(1)-S(1)-O(2)-Mo(1)	-1.23(13)
C(40)-S(1)-O(2)-Mo(1)	-110.96(14)
N(3)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-159.67(12)
C(30)-Mo(1)-O(2)-S(1)	98.49(13)
C(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	-30.5(2)
O(1)-Mo(1)-O(2)-S(1)	0.88(10)
O(3)-S(1)-C(40)-F(3)	50.5(2)

O(1)-S(1)-C(40)-F(3)	175.17(19)
O(2)-S(1)-C(40)-F(3)	-74.8(2)
Mo(1)-S(1)-C(40)-F(3)	-129.88(18)
O(3)-S(1)-C(40)-F(2)	-69.0(3)
O(1)-S(1)-C(40)-F(2)	55.6(2)
O(2)-S(1)-C(40)-F(2)	165.7(2)
Mo(1)-S(1)-C(40)-F(2)	110.6(2)
O(3)-S(1)-C(40)-F(1)	171.2(2)
O(1)-S(1)-C(40)-F(1)	-64.1(2)
O(2)-S(1)-C(40)-F(1)	45.9(3)
Mo(1)-S(1)-C(40)-F(1)	-9.2(3)
C(49)-B(1)-C(41)-C(46)	-81.3(3)
C(65)-B(1)-C(41)-C(46)	156.1(2)
C(57)-B(1)-C(41)-C(46)	39.0(3)
C(49)-B(1)-C(41)-C(42)	92.4(3)
C(65)-B(1)-C(41)-C(42)	-30.2(3)
C(57)-B(1)-C(41)-C(42)	-147.3(2)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-0.6(4)
B(1)-C(41)-C(42)-C(43)	-174.6(2)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.1(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(47)	-178.1(2)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.2(4)
C(47)-C(43)-C(44)-C(45)	178.4(2)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	0.0(4)
C(43)-C(44)-C(45)-C(48)	178.1(2)
C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-0.5(4)
C(48)-C(45)-C(46)-C(41)	-178.6(2)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	0.8(4)
B(1)-C(41)-C(46)-C(45)	174.9(2)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47E)	123.6(12)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47E)	-58.2(12)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47D)	-116.7(15)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47D)	61.5(15)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47C)	-85.7(6)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47C)	92.5(6)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47F)	-3.7(13)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47F)	174.5(13)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47B)	37.3(7)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47B)	-144.5(6)
C(44)-C(43)-C(47)-F(47A)	155.1(5)
C(42)-C(43)-C(47)-F(47A)	-26.7(6)
C(44)-C(45)-C(48)-F(48C)	41.8(4)
C(46)-C(45)-C(48)-F(48C)	-140.0(3)
C(44)-C(45)-C(48)-F(48A)	163.0(3)
C(46)-C(45)-C(48)-F(48A)	-18.8(4)
C(44)-C(45)-C(48)-F(48B)	-78.0(4)
C(46)-C(45)-C(48)-F(48B)	100.2(3)

C(65)-B(1)-C(49)-C(50)	37.0(3)
C(57)-B(1)-C(49)-C(50)	155.4(2)
C(41)-B(1)-C(49)-C(50)	-84.5(3)
C(65)-B(1)-C(49)-C(54)	-149.7(2)
C(57)-B(1)-C(49)-C(54)	-31.4(3)
C(41)-B(1)-C(49)-C(54)	88.7(3)
C(54)-C(49)-C(50)-C(51)	2.6(3)
B(1)-C(49)-C(50)-C(51)	176.3(2)
C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	-0.9(4)
C(49)-C(50)-C(51)-C(55)	-178.6(2)
C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	-1.4(4)
C(55)-C(51)-C(52)-C(53)	176.3(2)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	1.8(4)
C(51)-C(52)-C(53)-C(56)	-179.2(2)
C(52)-C(53)-C(54)-C(49)	0.0(4)
C(56)-C(53)-C(54)-C(49)	-178.9(2)
C(50)-C(49)-C(54)-C(53)	-2.2(3)
B(1)-C(49)-C(54)-C(53)	-175.9(2)
C(52)-C(51)-C(55)-F(55C)	-110.9(3)
C(50)-C(51)-C(55)-F(55C)	66.8(3)
C(52)-C(51)-C(55)-F(55A)	8.8(4)
C(50)-C(51)-C(55)-F(55A)	-173.5(2)
C(52)-C(51)-C(55)-F(55B)	128.5(3)
C(50)-C(51)-C(55)-F(55B)	-53.8(3)
C(54)-C(53)-C(56)-F(56C)	-148.0(3)
C(52)-C(53)-C(56)-F(56C)	33.0(4)
C(54)-C(53)-C(56)-F(56B)	92.7(3)
C(52)-C(53)-C(56)-F(56B)	-86.3(3)
C(54)-C(53)-C(56)-F(56A)	-23.8(4)
C(52)-C(53)-C(56)-F(56A)	157.3(3)
C(49)-B(1)-C(57)-C(58)	148.8(2)
C(65)-B(1)-C(57)-C(58)	-88.0(3)
C(41)-B(1)-C(57)-C(58)	33.2(3)
C(49)-B(1)-C(57)-C(62)	-35.2(3)
C(65)-B(1)-C(57)-C(62)	88.0(3)
C(41)-B(1)-C(57)-C(62)	-150.9(2)
C(62)-C(57)-C(58)-C(59)	2.5(4)
B(1)-C(57)-C(58)-C(59)	178.7(2)
C(57)-C(58)-C(59)-C(60)	-0.4(4)
C(57)-C(58)-C(59)-C(63)	-179.4(2)
C(58)-C(59)-C(60)-C(61)	-0.9(4)
C(63)-C(59)-C(60)-C(61)	178.1(3)
C(59)-C(60)-C(61)-C(62)	0.0(4)
C(59)-C(60)-C(61)-C(64)	-179.8(3)
C(60)-C(61)-C(62)-C(57)	2.4(4)
C(64)-C(61)-C(62)-C(57)	-177.9(3)
C(58)-C(57)-C(62)-C(61)	-3.5(4)

B(1)-C(57)-C(62)-C(61)	-179.7(2)
C(60)-C(59)-C(63)-F(63A)	133.9(3)
C(58)-C(59)-C(63)-F(63A)	-47.0(4)
C(60)-C(59)-C(63)-F(63B)	12.9(4)
C(58)-C(59)-C(63)-F(63B)	-168.0(3)
C(60)-C(59)-C(63)-F(63C)	-106.4(3)
C(58)-C(59)-C(63)-F(63C)	72.7(3)
C(60)-C(61)-C(64)-F(64C)	-5.4(5)
C(62)-C(61)-C(64)-F(64C)	174.8(3)
C(60)-C(61)-C(64)-F(64A)	-126.6(4)
C(62)-C(61)-C(64)-F(64A)	53.6(5)
C(60)-C(61)-C(64)-F(64B)	114.5(4)
C(62)-C(61)-C(64)-F(64B)	-65.2(4)
C(49)-B(1)-C(65)-C(66)	25.8(3)
C(57)-B(1)-C(65)-C(66)	-96.3(3)
C(41)-B(1)-C(65)-C(66)	142.9(2)
C(49)-B(1)-C(65)-C(70)	-159.2(2)
C(57)-B(1)-C(65)-C(70)	78.7(3)
C(41)-B(1)-C(65)-C(70)	-42.1(3)
C(70)-C(65)-C(66)-C(67)	1.9(4)
B(1)-C(65)-C(66)-C(67)	177.1(2)
C(65)-C(66)-C(67)-C(68)	-0.9(4)
C(65)-C(66)-C(67)-C(71)	177.4(2)
C(66)-C(67)-C(68)-C(69)	-0.7(4)
C(71)-C(67)-C(68)-C(69)	-179.0(3)
C(67)-C(68)-C(69)-C(70)	1.2(4)
C(67)-C(68)-C(69)-C(72)	179.1(3)
C(68)-C(69)-C(70)-C(65)	-0.1(4)
C(72)-C(69)-C(70)-C(65)	-178.0(3)
C(66)-C(65)-C(70)-C(69)	-1.4(4)
B(1)-C(65)-C(70)-C(69)	-176.8(2)
C(68)-C(67)-C(71)-F(71C)	-0.7(4)
C(66)-C(67)-C(71)-F(71C)	-179.0(2)
C(68)-C(67)-C(71)-F(71B)	120.4(3)
C(66)-C(67)-C(71)-F(71B)	-57.9(3)
C(68)-C(67)-C(71)-F(71A)	-121.0(3)
C(66)-C(67)-C(71)-F(71A)	60.7(3)
C(68)-C(69)-C(72)-F(72F)	100.7(9)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72F)	-81.4(9)
C(68)-C(69)-C(72)-F(72A)	-97.2(5)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72A)	80.7(5)
C(68)-C(69)-C(72)-F(72E)	-130.6(6)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72E)	47.4(7)
C(68)-C(69)-C(72)-F(72C)	32.2(5)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72C)	-149.8(4)
C(68)-C(69)-C(72)-F(72B)	145.1(4)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72B)	-37.0(5)

C(68)-C(69)-C(72)-F(72D)	-23.3(5)
C(70)-C(69)-C(72)-F(72D)	154.6(5)
C(1X2)-O(1X)-C(1X1)-C(2X1)	-0.2(9)
C(1X2)#1-O(1X)-C(1X1)-C(2X1)	179.8(9)
C(1X1)#1-O(1X)-C(1X1)-C(2X1)	-105(33)
C(1X2)#1-O(1X)-C(1X2)-C(2X2)	62(3)
C(1X1)-O(1X)-C(1X2)-C(2X2)	2.5(8)
C(1X1)#1-O(1X)-C(1X2)-C(2X2)	-177.5(8)



## 10. Zweites Kapitel

### 10.1 Kinetik und Selektivität einzelner Katalysatoren in der ROMP mit PMN

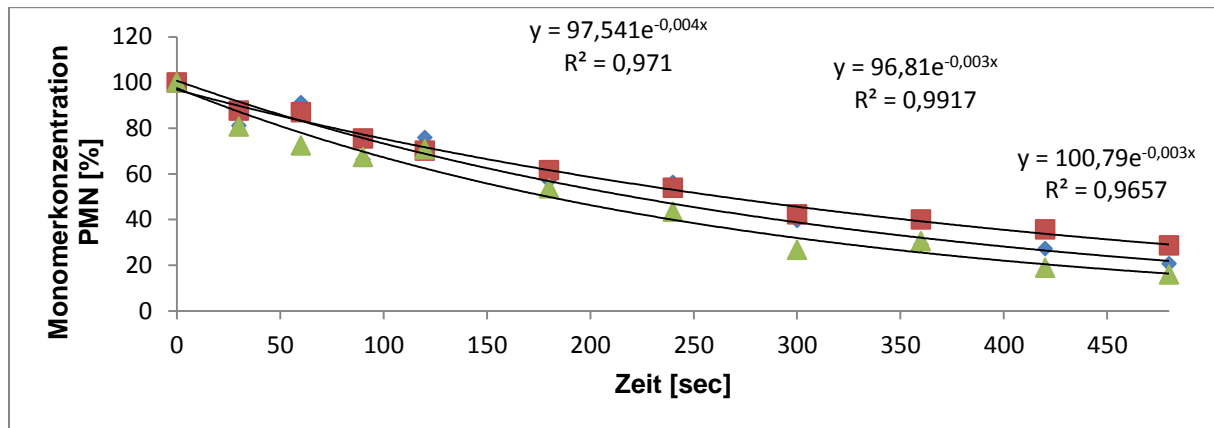


Abbildung 163. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.1** mit **PMN**.

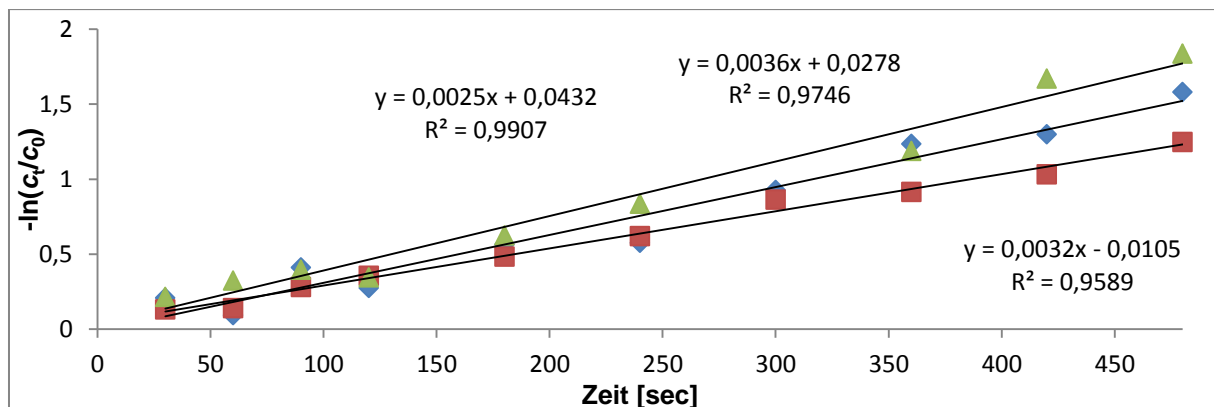


Abbildung 164. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.1** mit **PMN**.

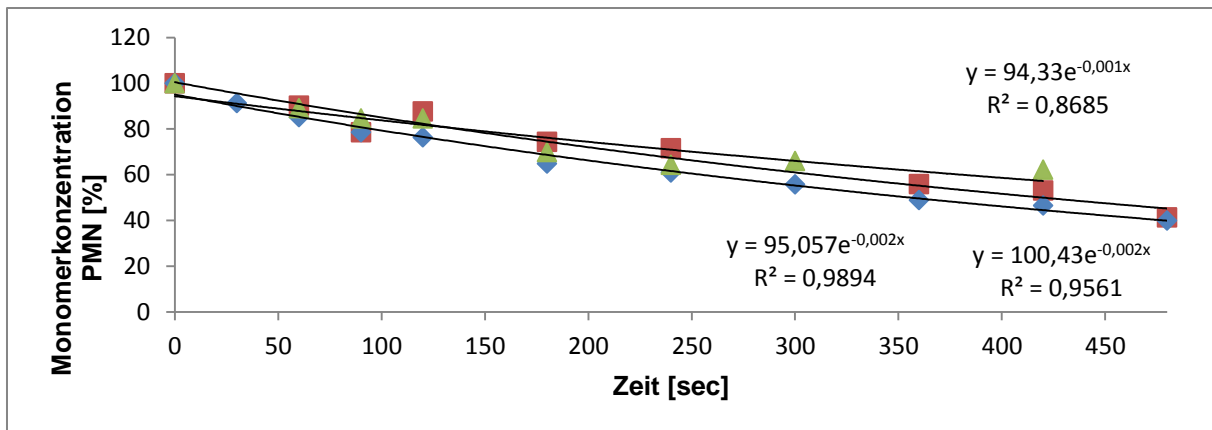


Abbildung 165. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.2** mit **PMN**.

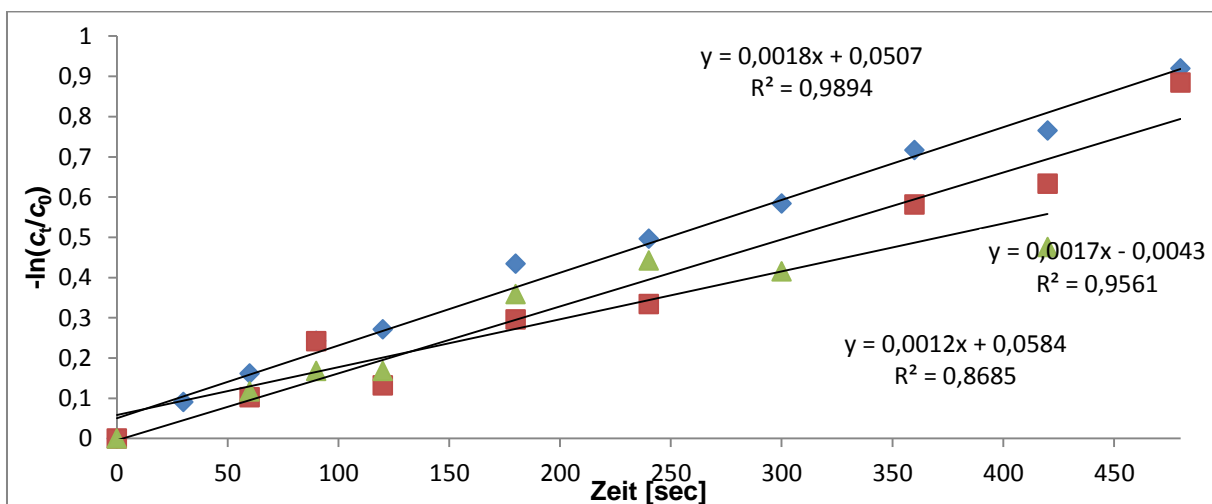


Abbildung 166. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.2** mit **PMN**.

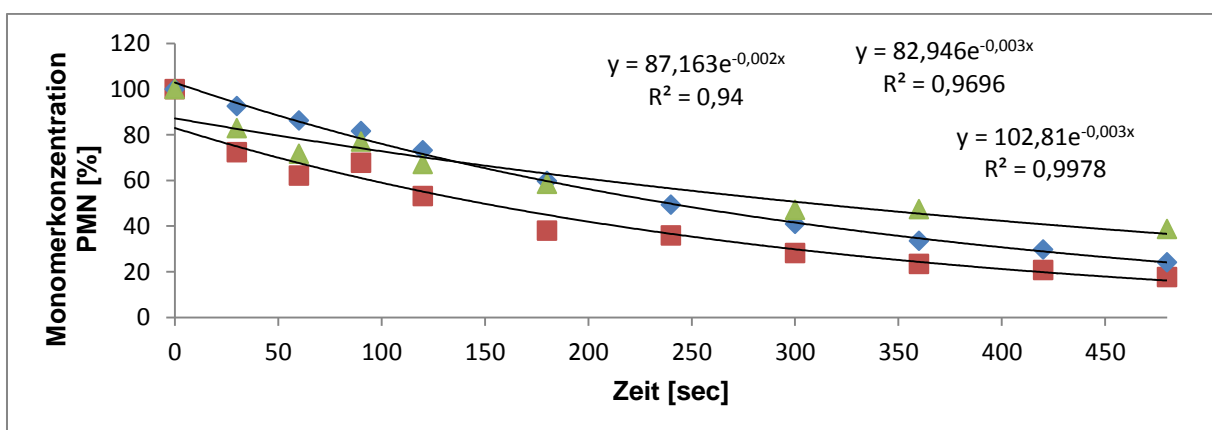


Abbildung 167. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.3** mit **PMN**.

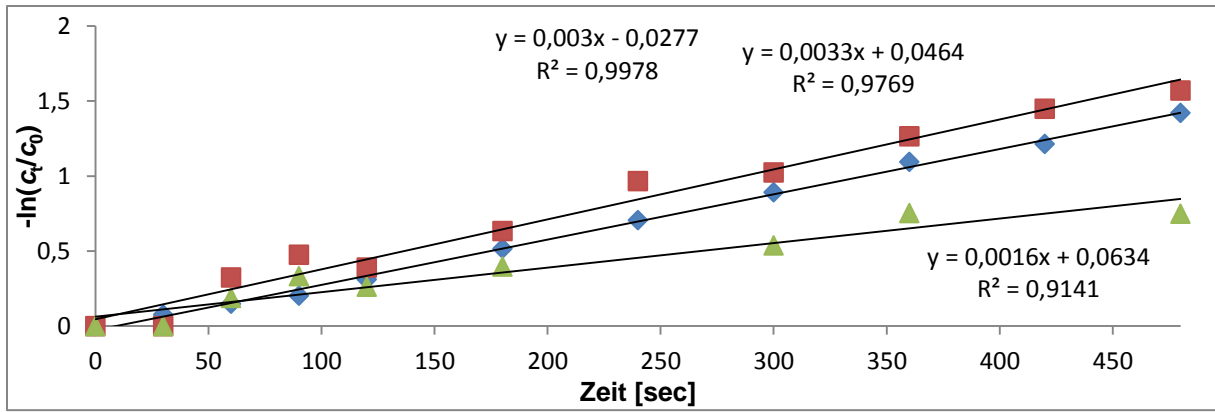


Abbildung 168. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.3 mit PMN.

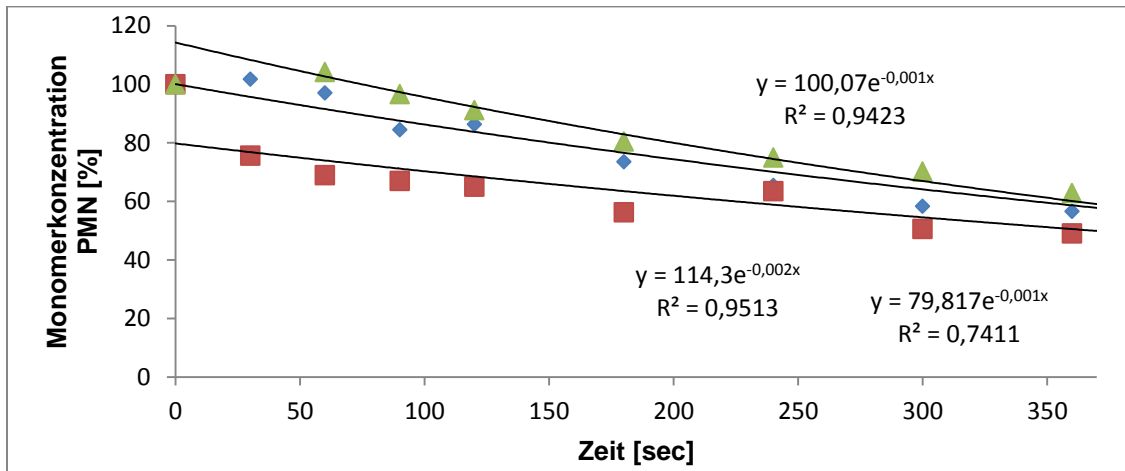


Abbildung 169. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von K2.4 mit PMN.

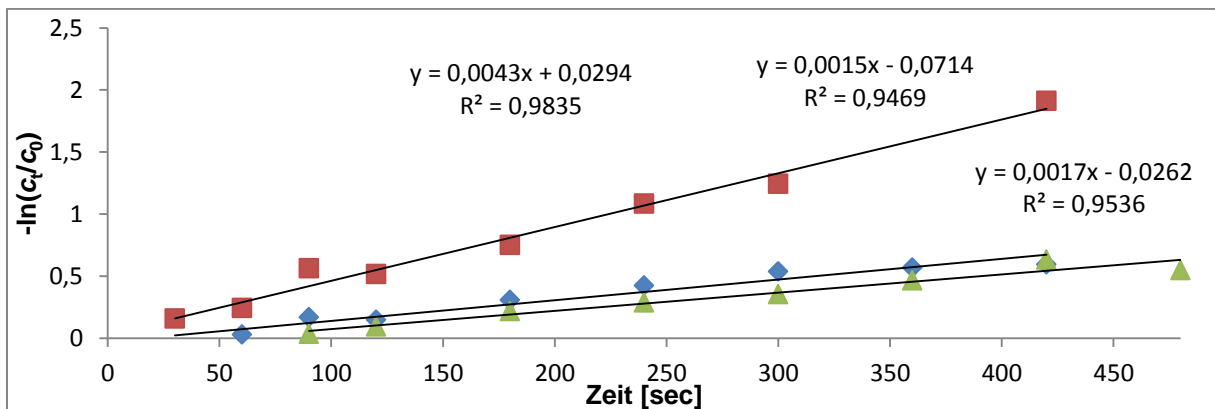


Abbildung 170. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.4 mit PMN.

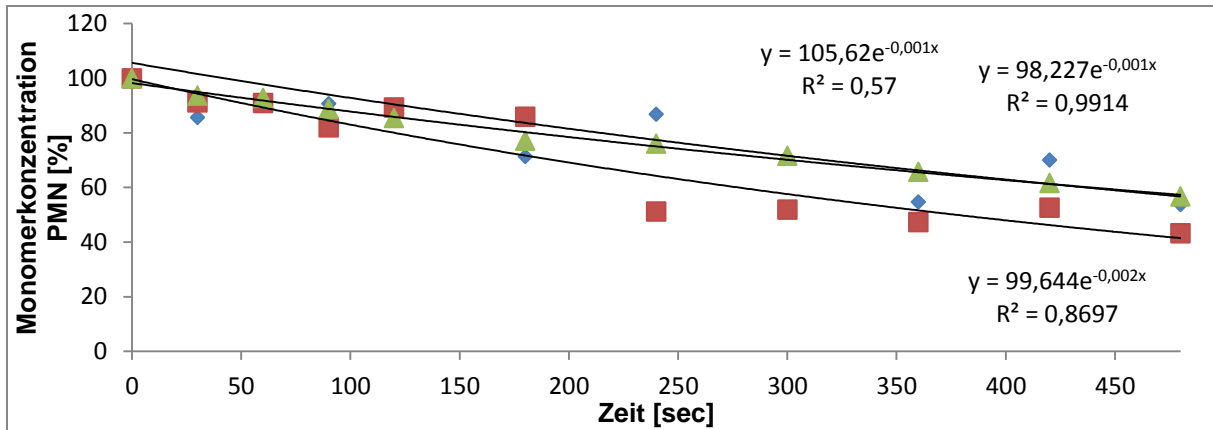


Abbildung 171. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.5** mit **PMN**.

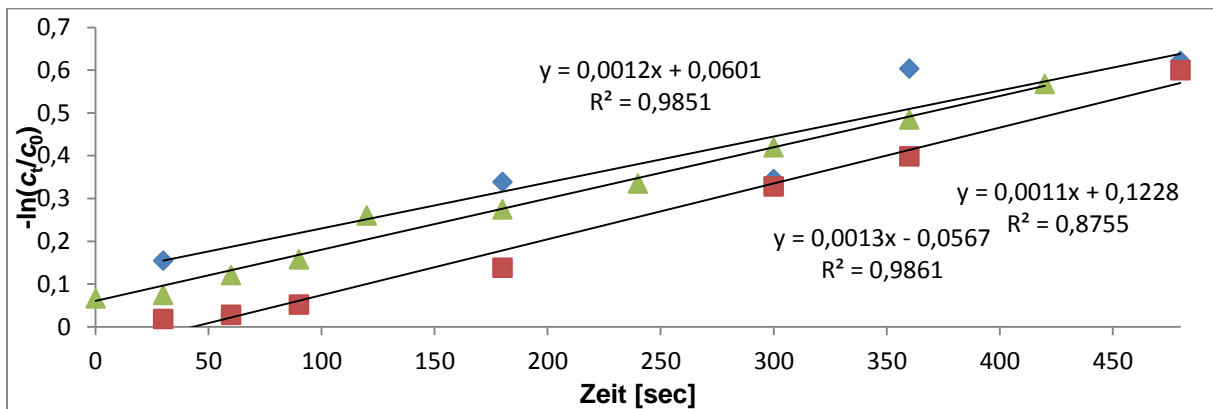


Abbildung 172. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.5** mit **PMN**.

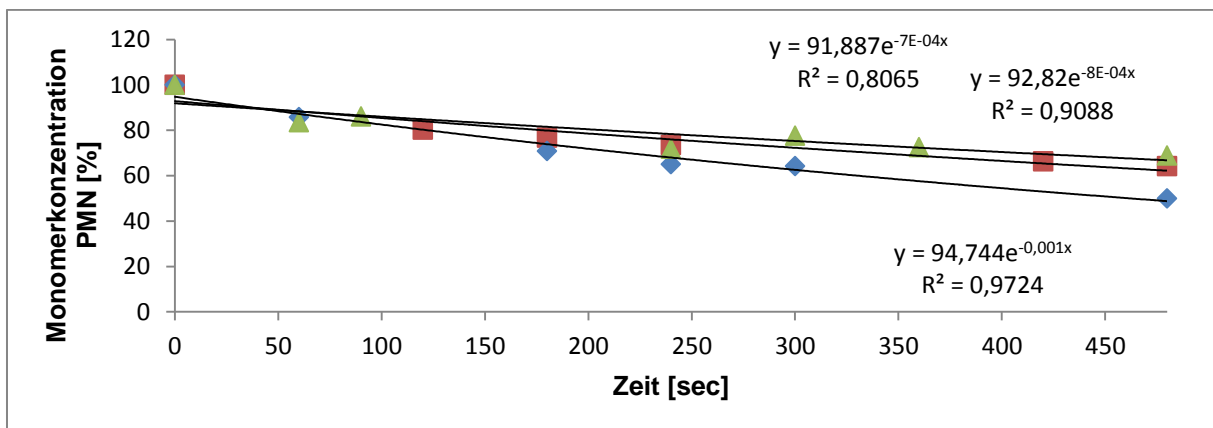


Abbildung 173. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.6** mit **PMN**.

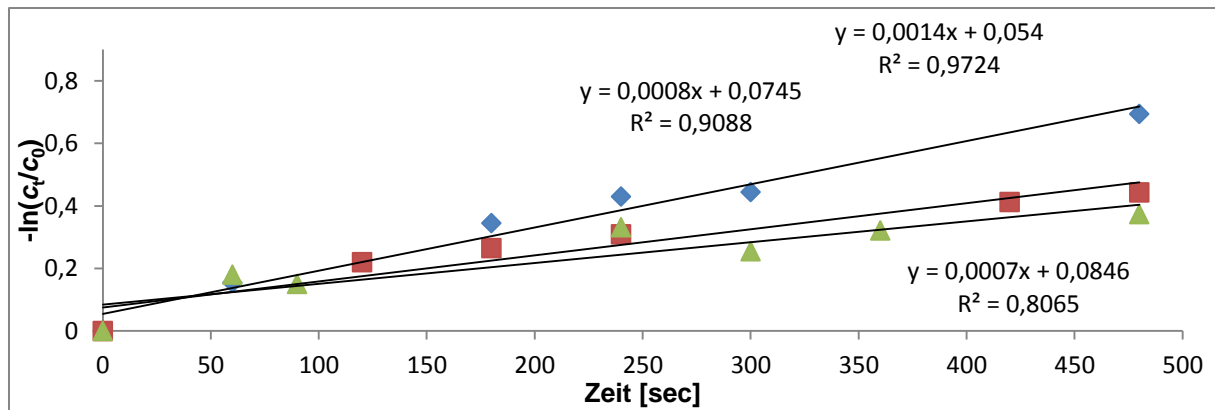


Abbildung 174. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.6 mit PMN.

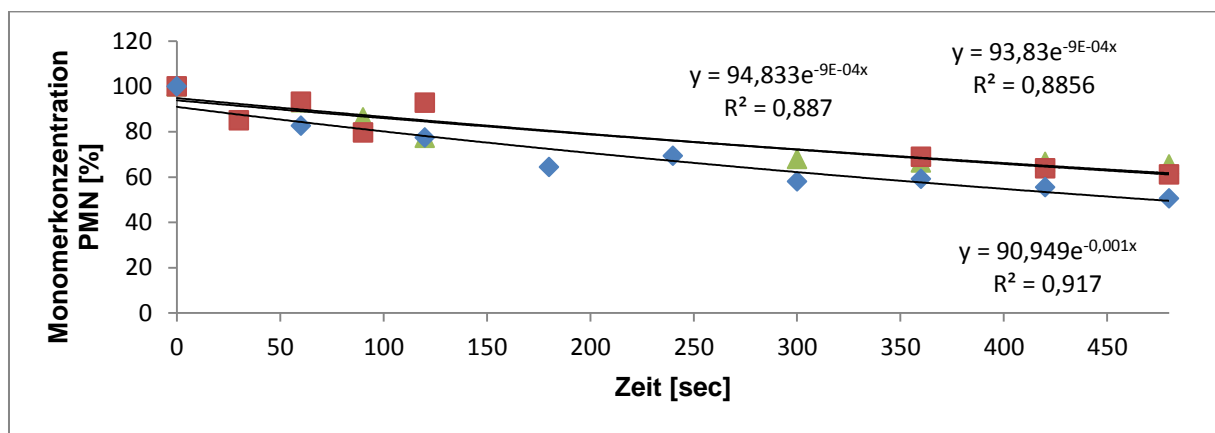


Abbildung 175. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von K2.7 mit PMN.

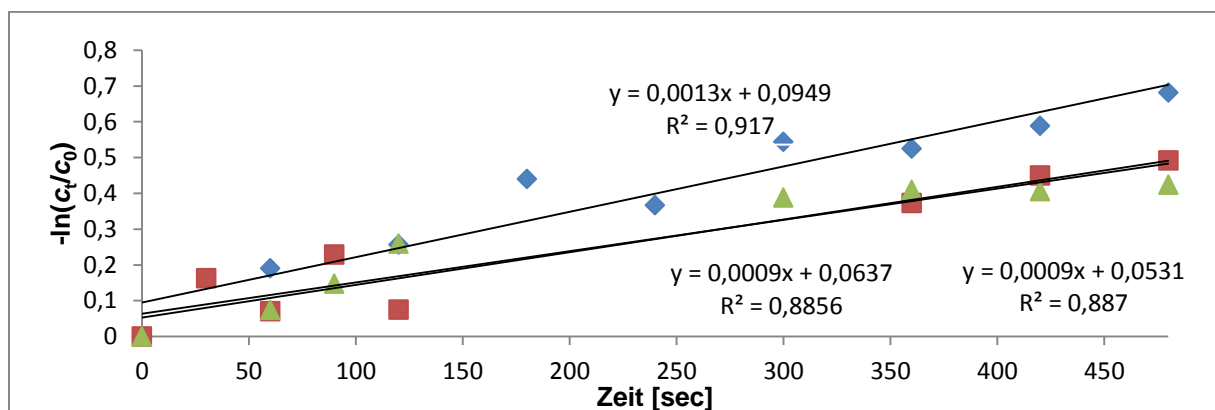


Abbildung 176. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.7 mit PMN.

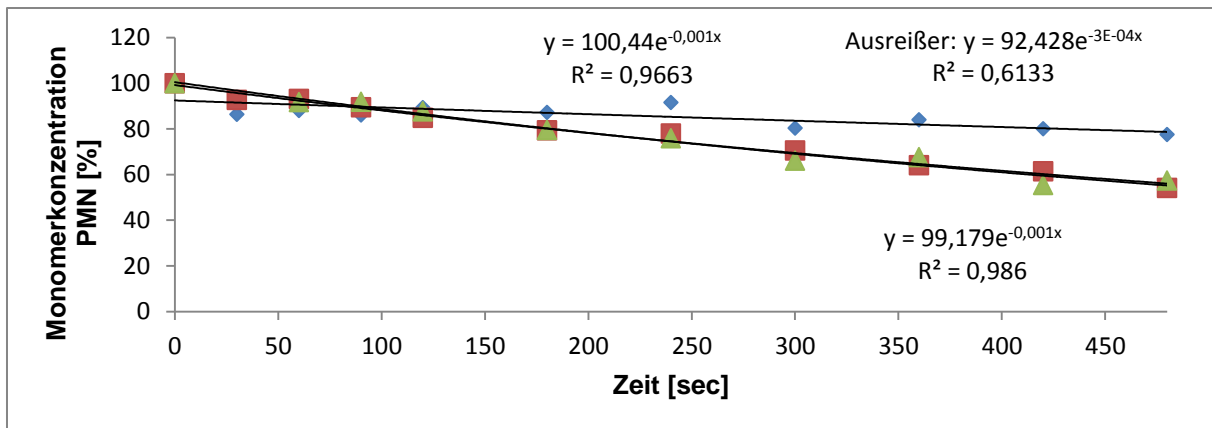


Abbildung 177. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.9** mit **PMN**.

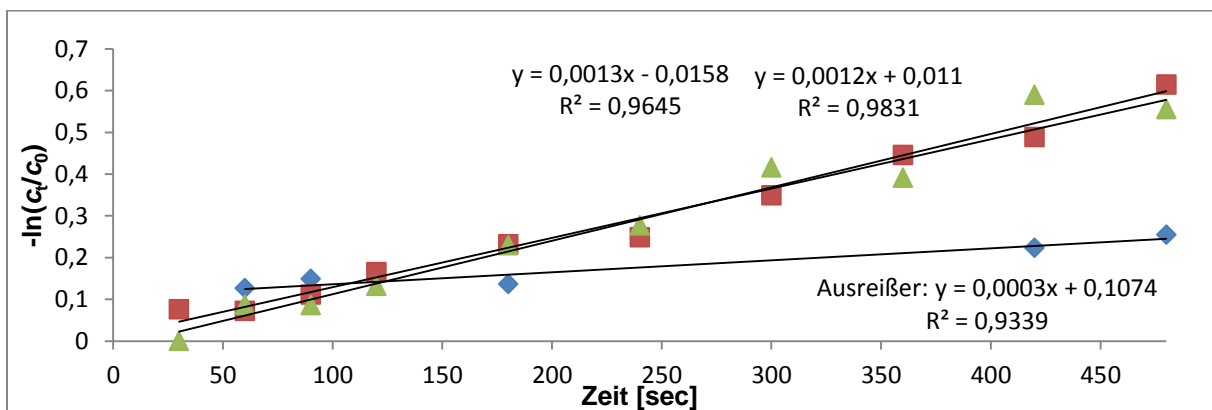


Abbildung 178. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.9** mit **PMN**.

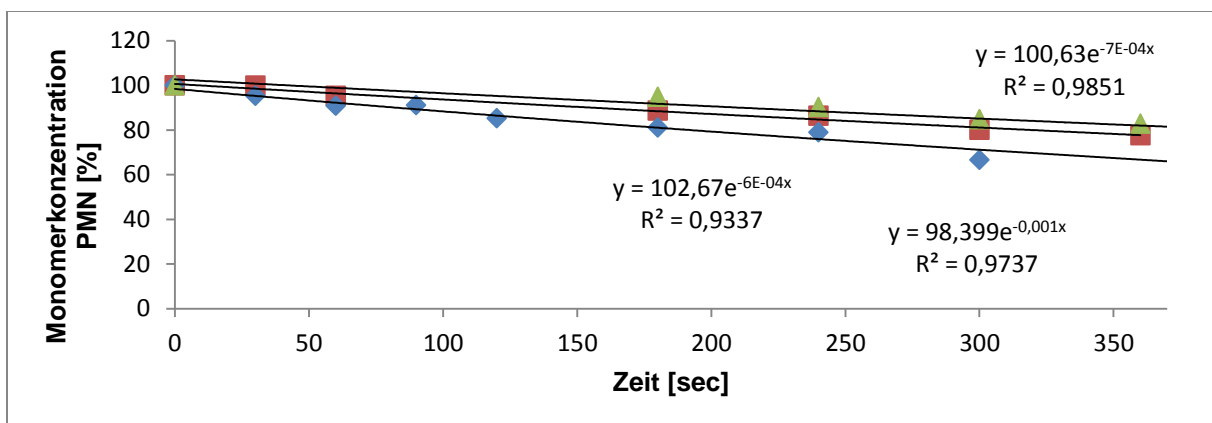


Abbildung 179. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.11** mit **PMN**.

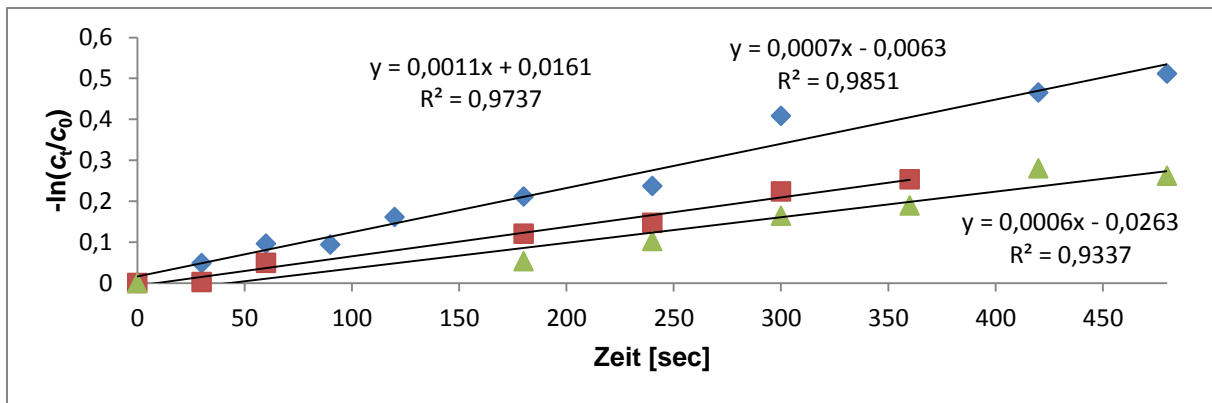


Abbildung 180. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.11** mit **PMN**.

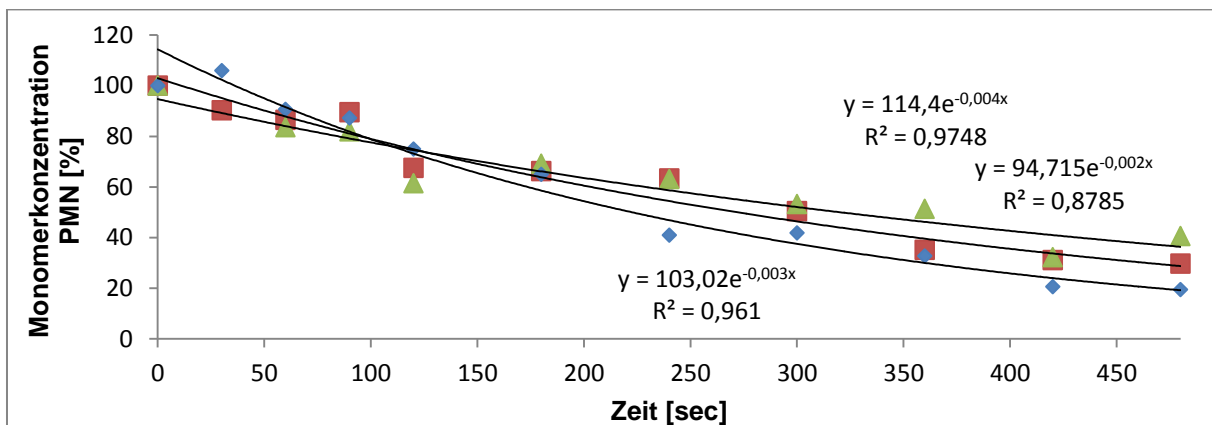


Abbildung 181. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.12** mit **PMN**.

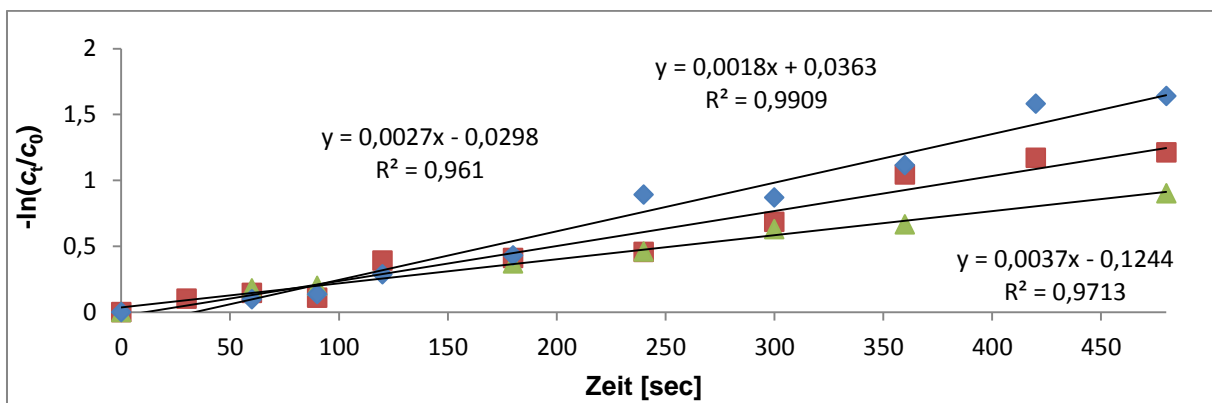
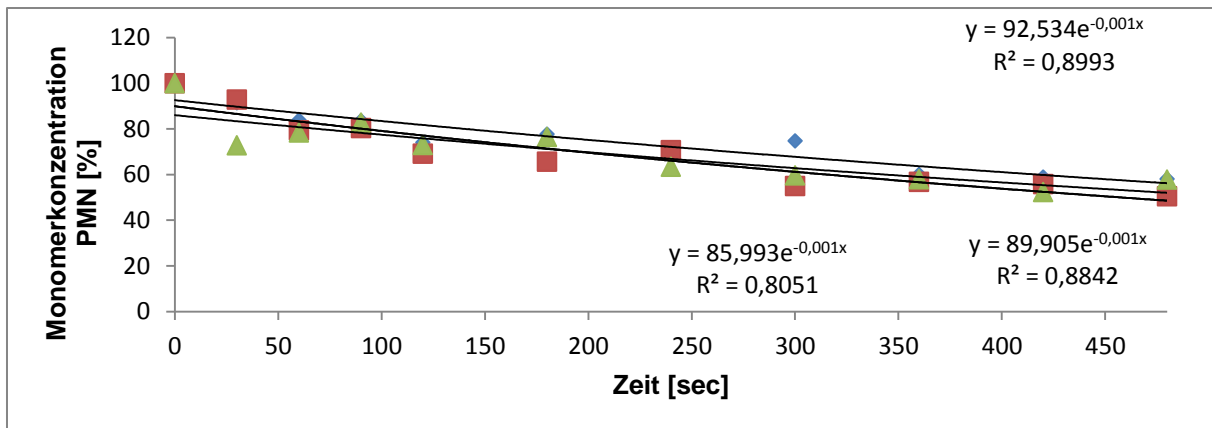
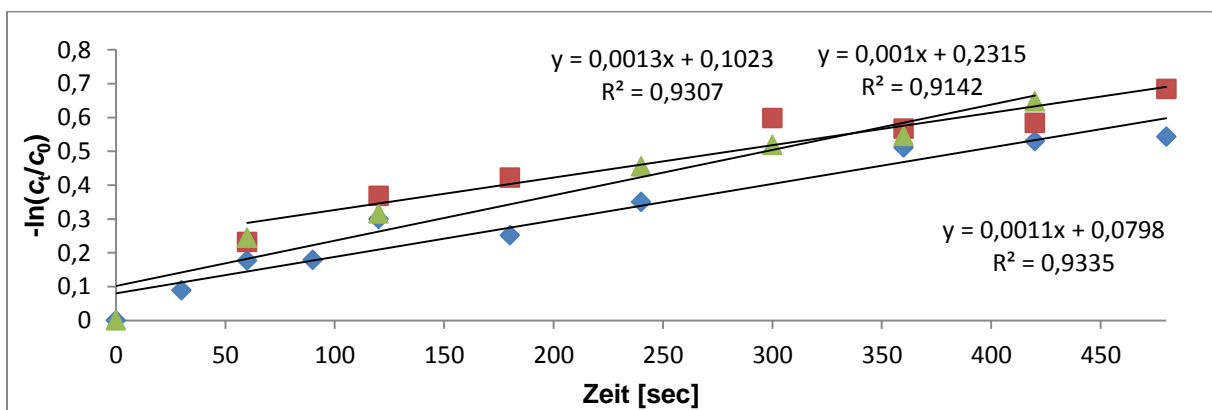


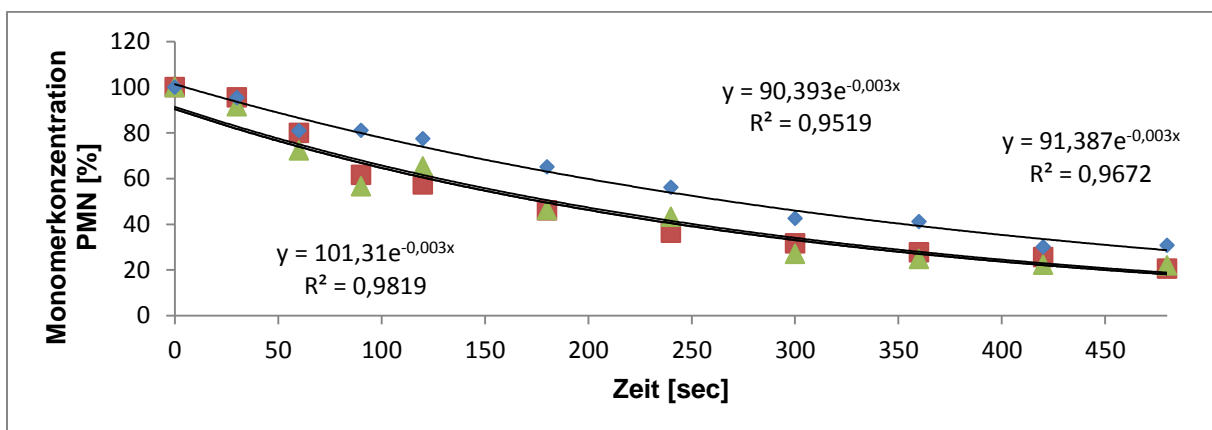
Abbildung 182. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.12** mit **PMN**.



**Abbildung 183.** Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.13** mit **PMN**.



**Abbildung 184.** Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.13** mit **PMN**.



**Abbildung 185.** Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.14** mit **PMN**.



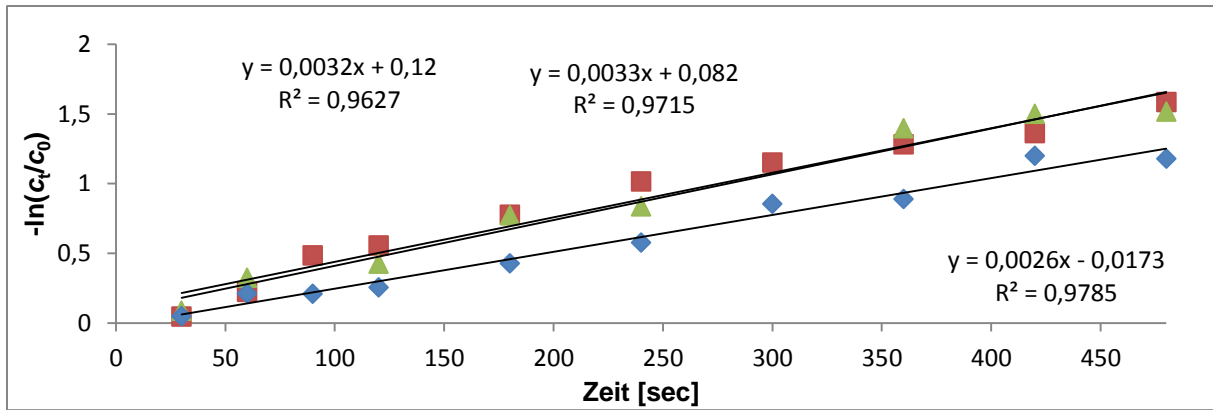


Abbildung 186. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.14 mit PMN.

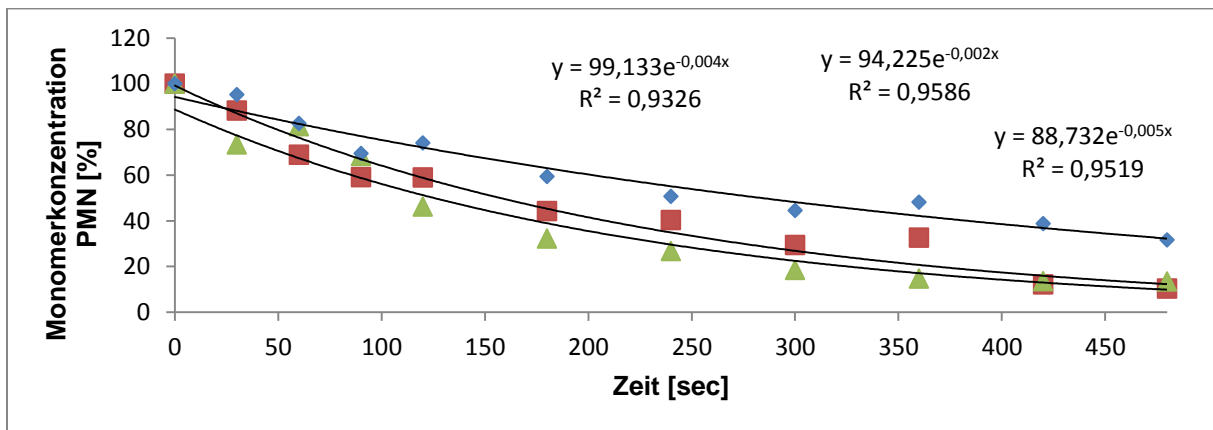


Abbildung 187. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von K2.17 mit PMN.

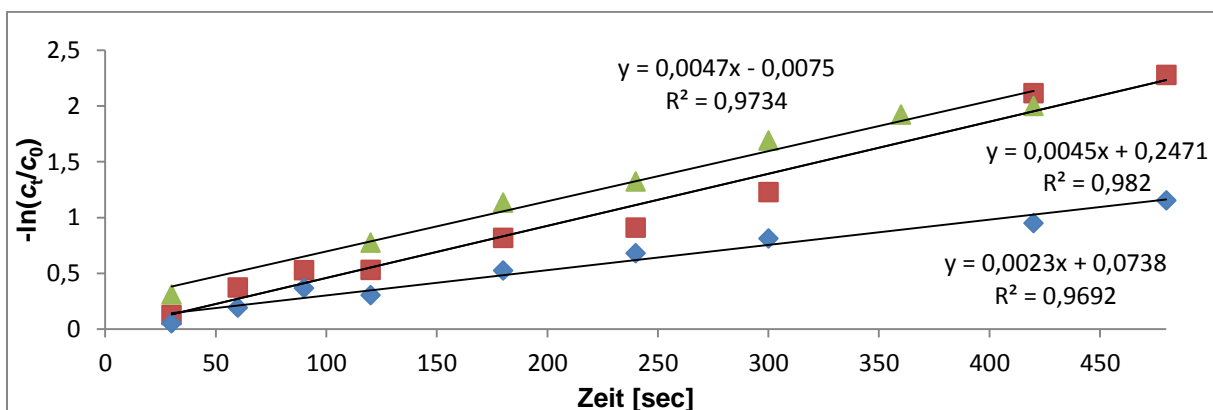
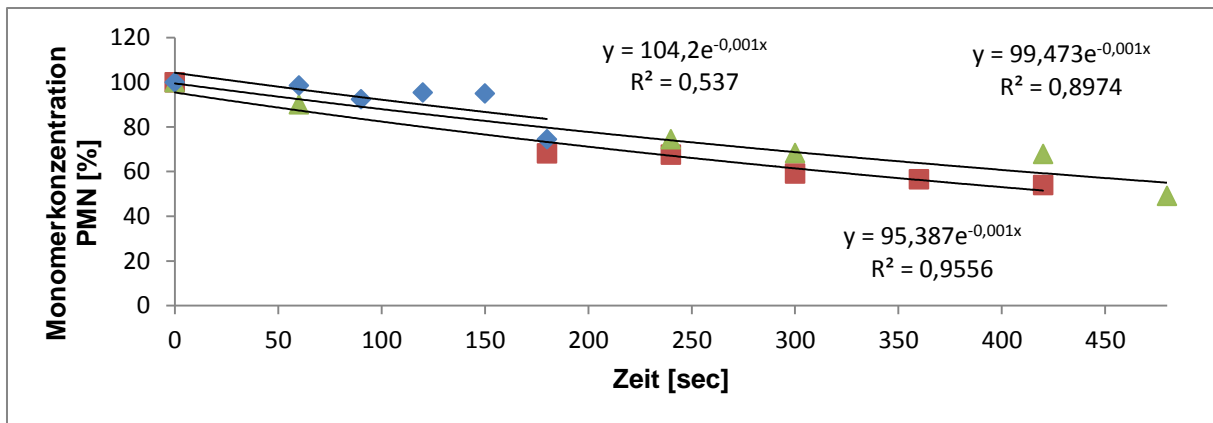
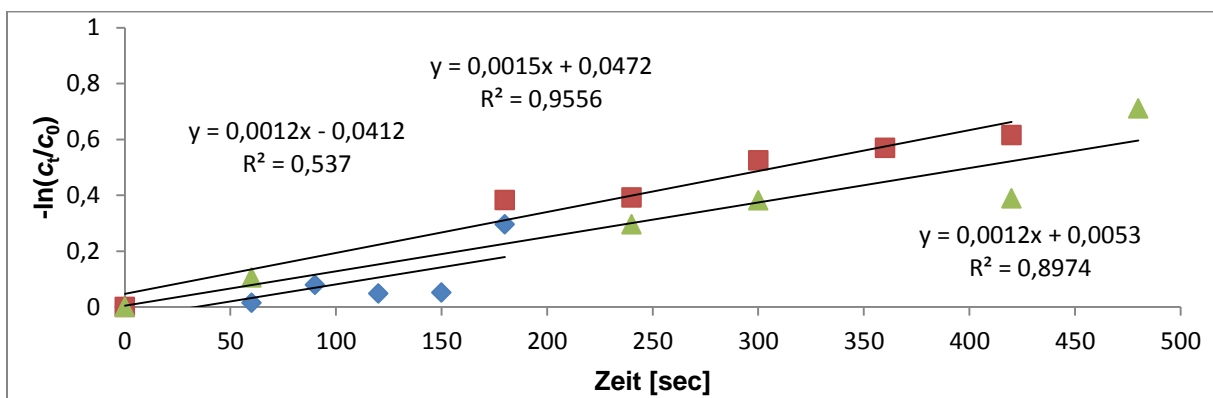


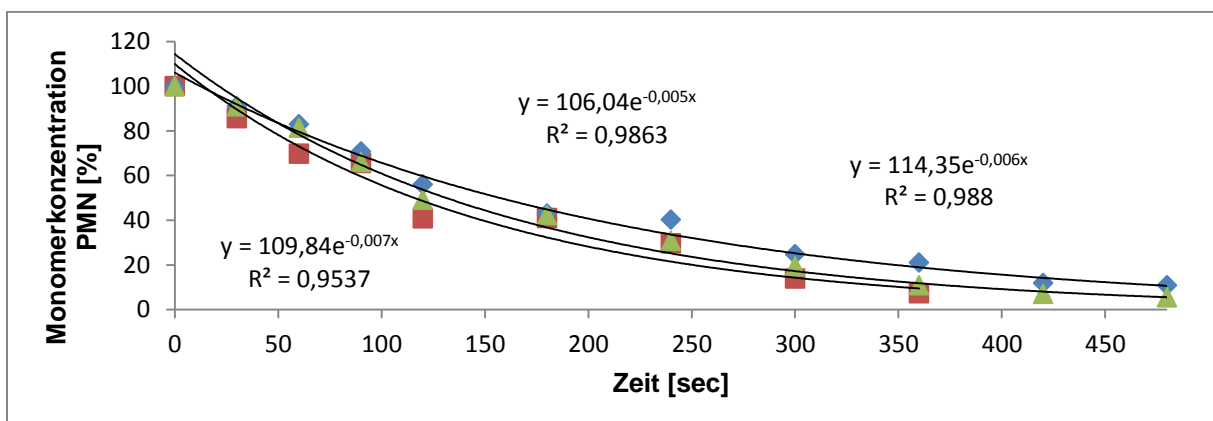
Abbildung 188. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.17 mit PMN.



**Abbildung 189.** Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.18** mit **PMN**.



**Abbildung 190.** Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.18** mit **PMN**.



**Abbildung 191.** Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.19** mit **PMN**.

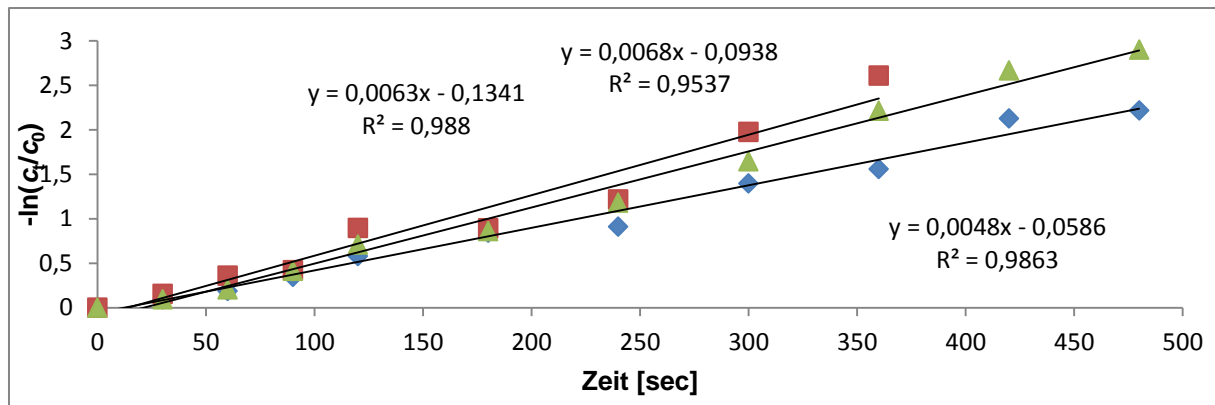


Abbildung 192. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.19 mit PMN.

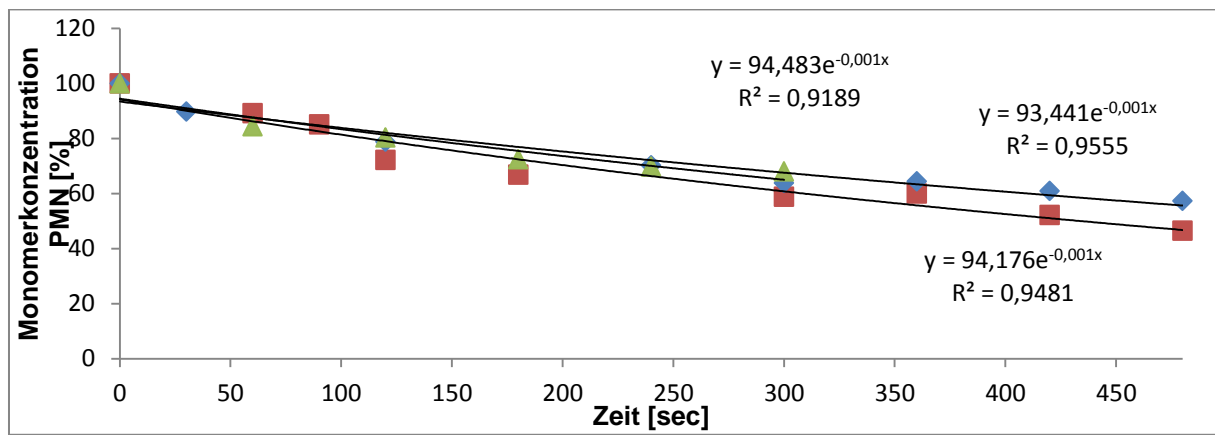


Abbildung 193. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von K2.20 mit PMN.

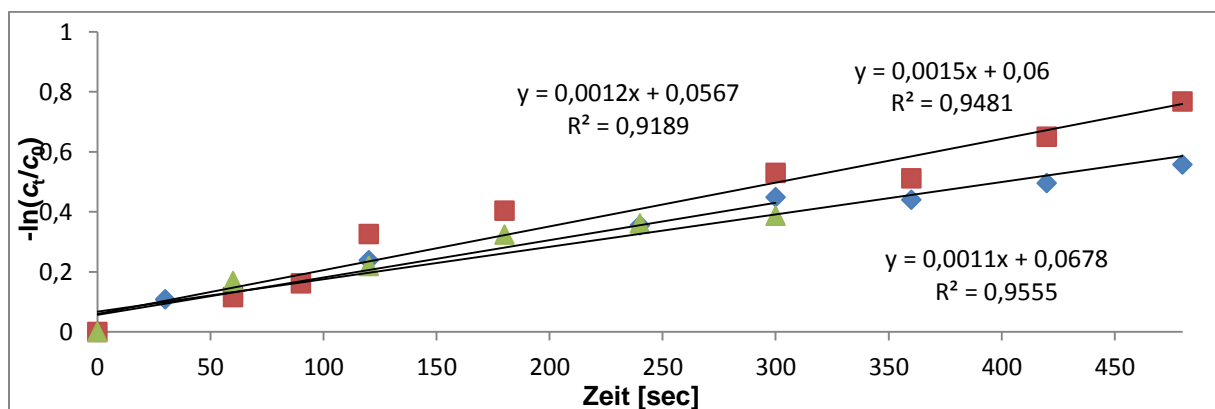


Abbildung 194. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.20 mit PMN.

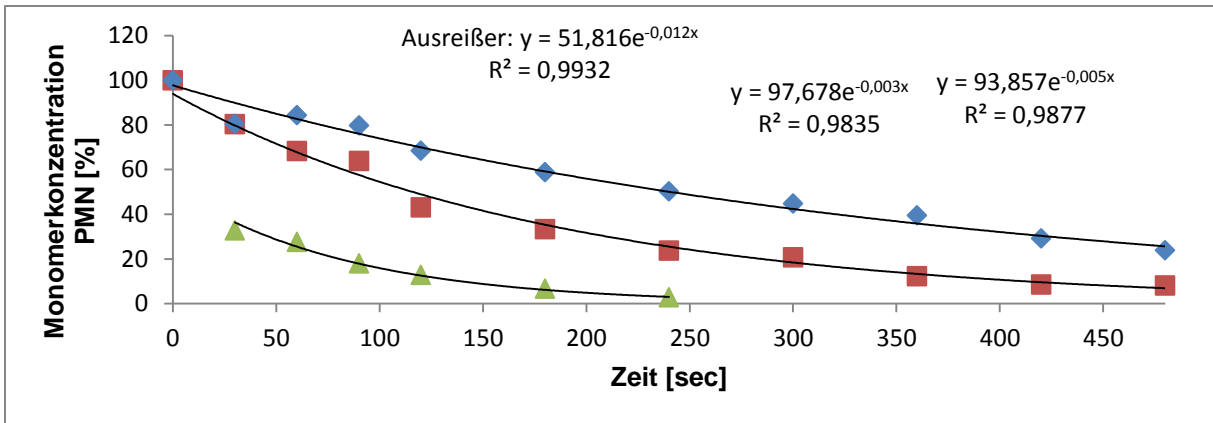


Abbildung 195. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.21** mit **PMN**.

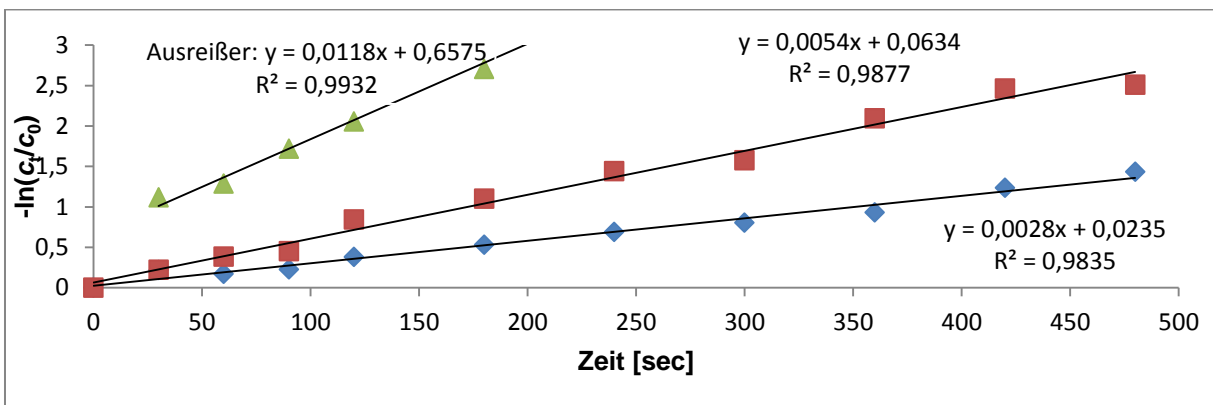


Abbildung 196. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.21** mit **PMN**.

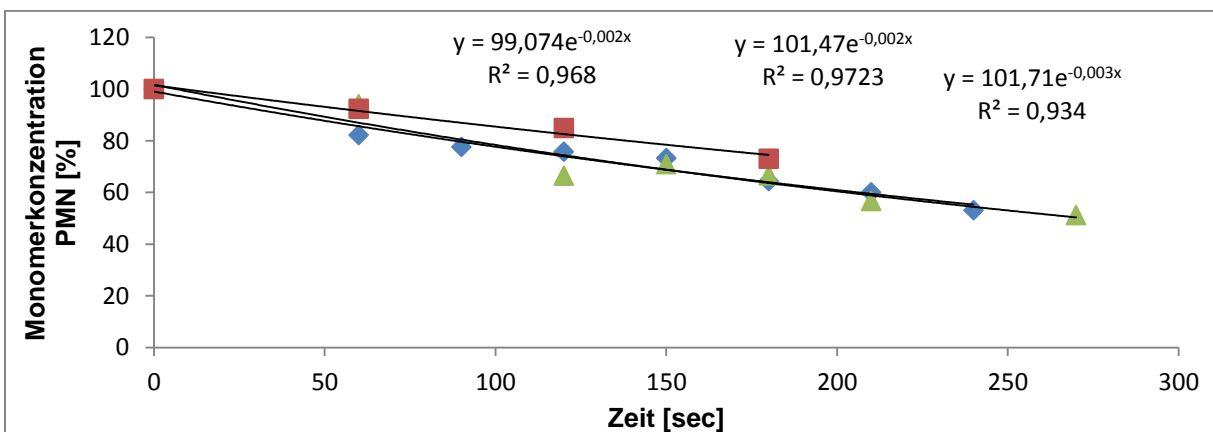


Abbildung 197. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.22** mit **PMN**.

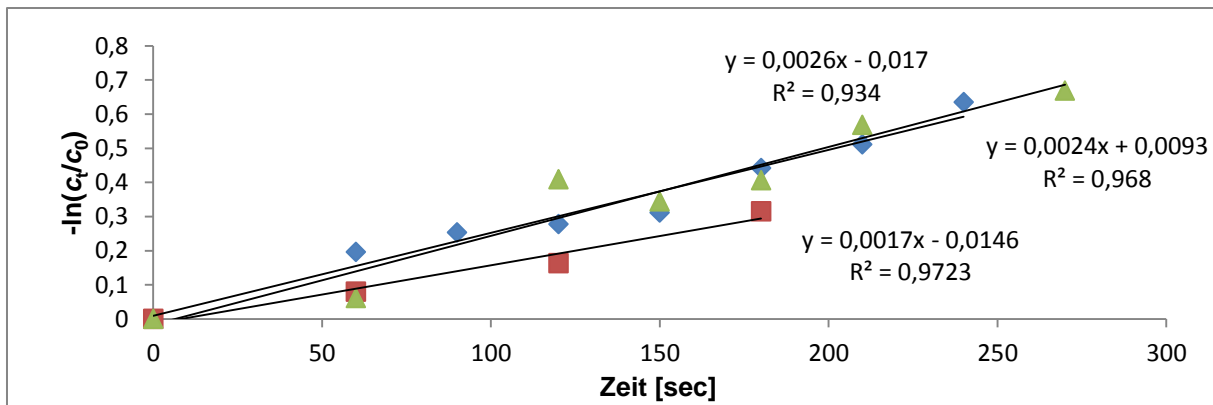


Abbildung 198. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.22 mit PMN.

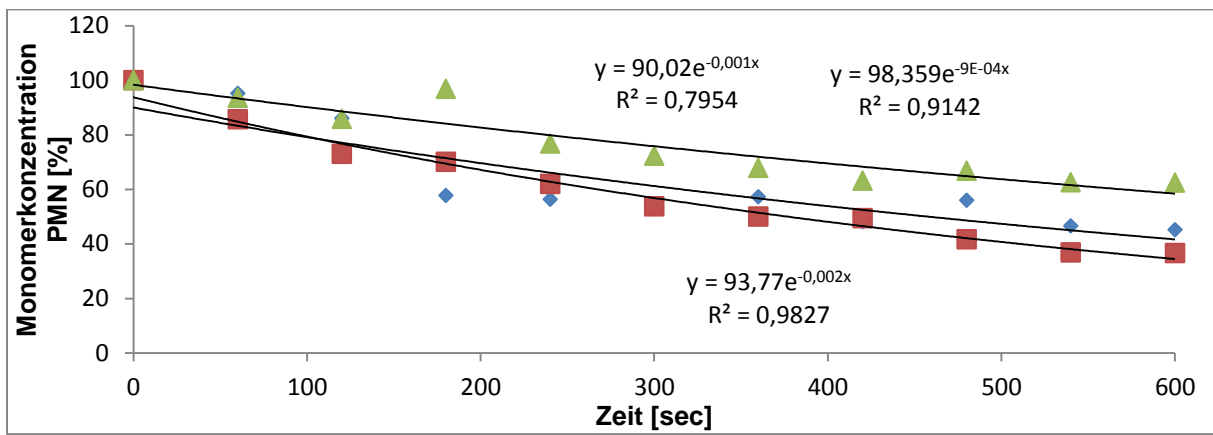


Abbildung 199. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von K2.23 mit PMN.

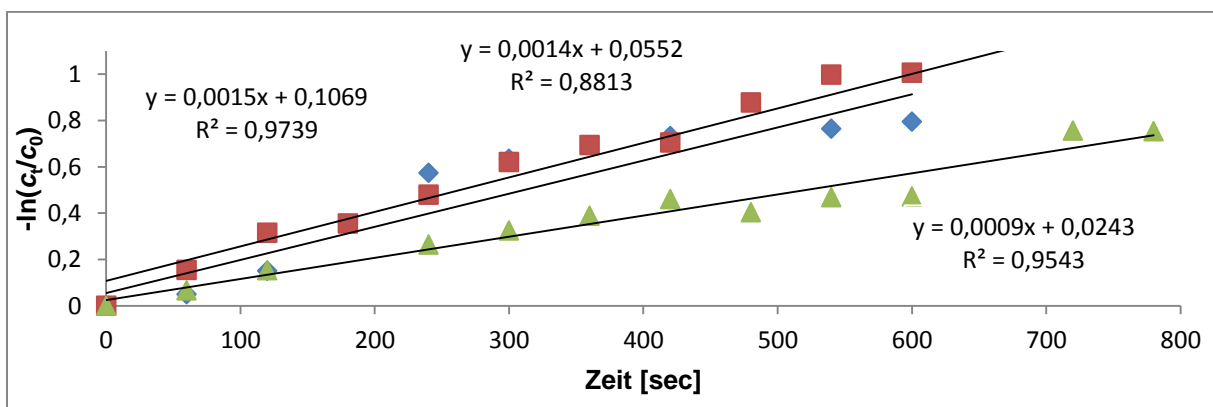


Abbildung 200. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von K2.23 mit PMN.

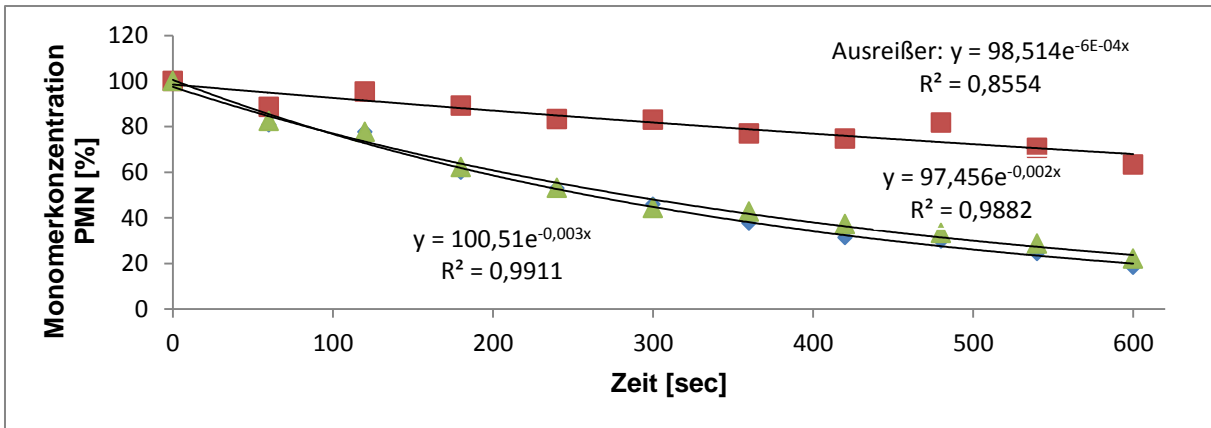


Abbildung 201. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.24** mit **PMN**.

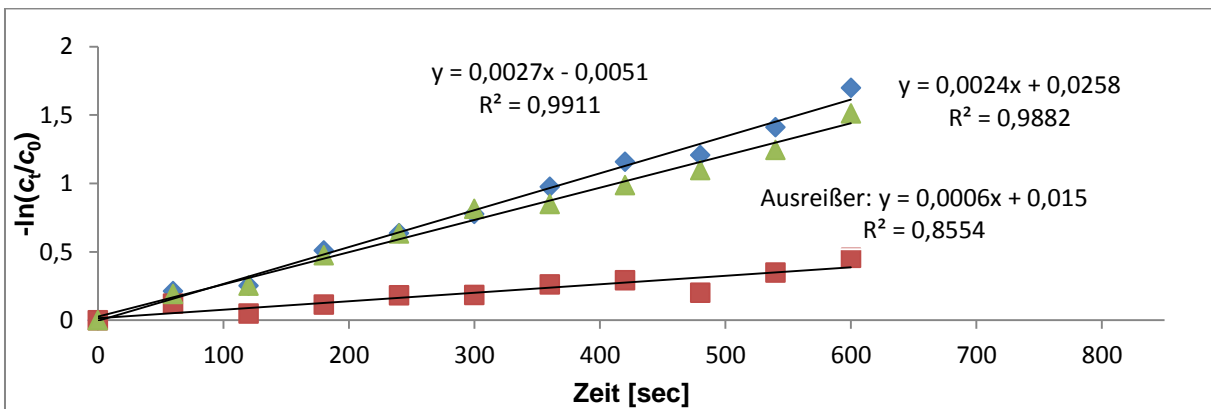


Abbildung 202. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.24** mit **PMN**.

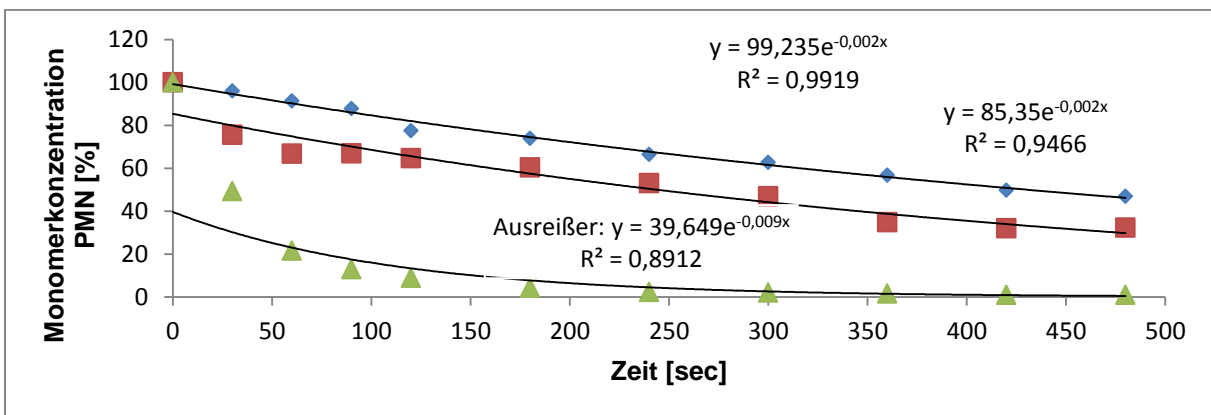


Abbildung 203. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.25** mit **PMN**.

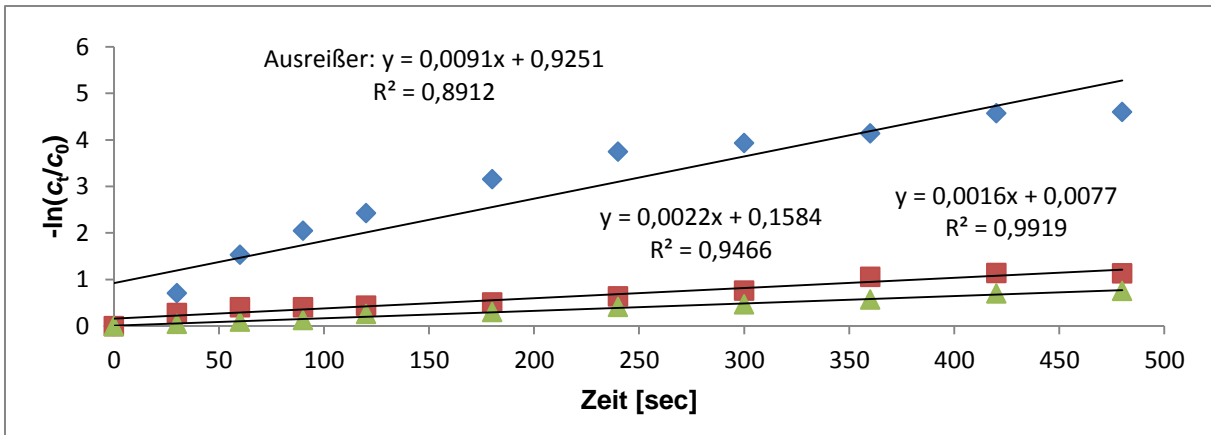


Abbildung 204. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.25** mit **PMN**.

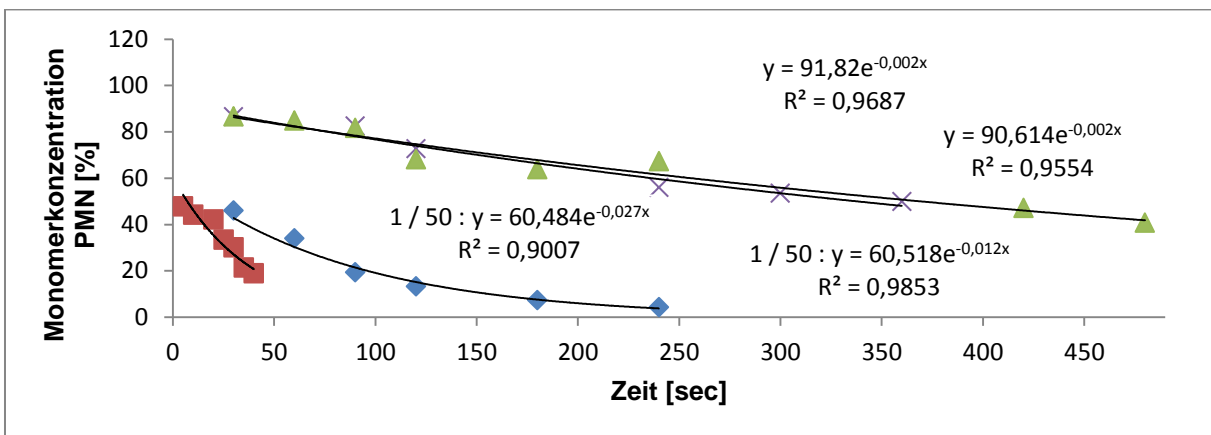


Abbildung 205. Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit bei der Reaktion von **K2.26** mit **PMN**.

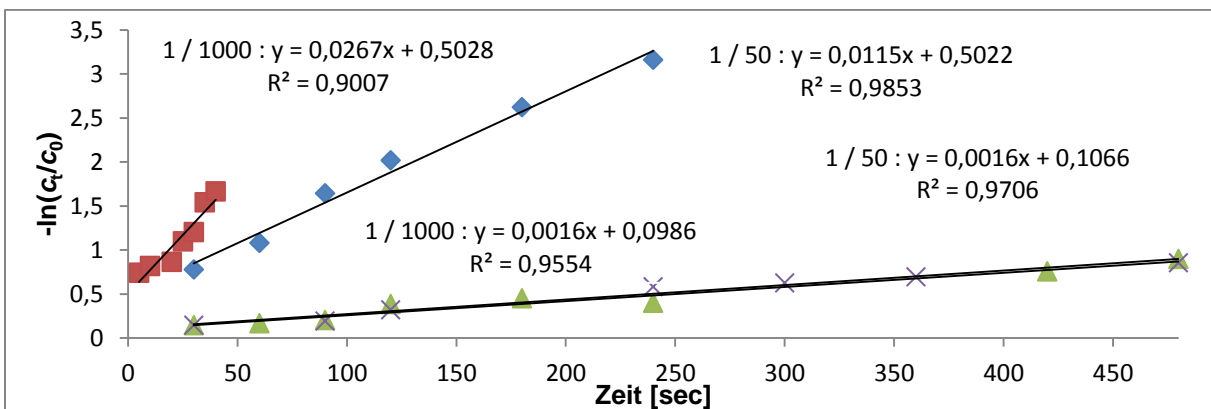


Abbildung 206. Auftragung der Kinetik erster Ordnung der Reaktion von **K2.26** mit **PMN**.

## 10.2 Spektren zur Selektivitätsbestimmung in der ROMP

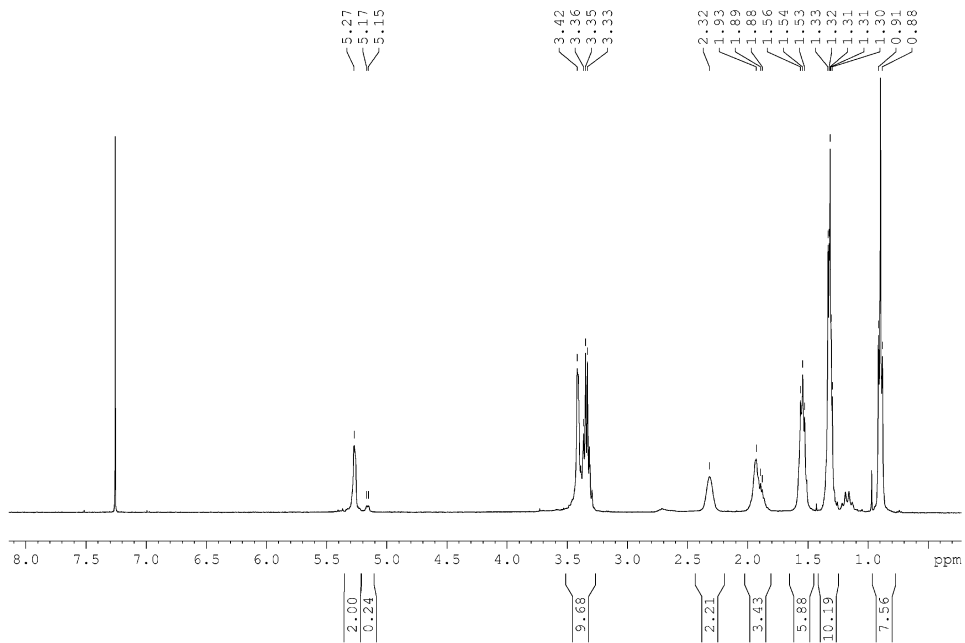


Abbildung 207.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly-PMN-(K2.1) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

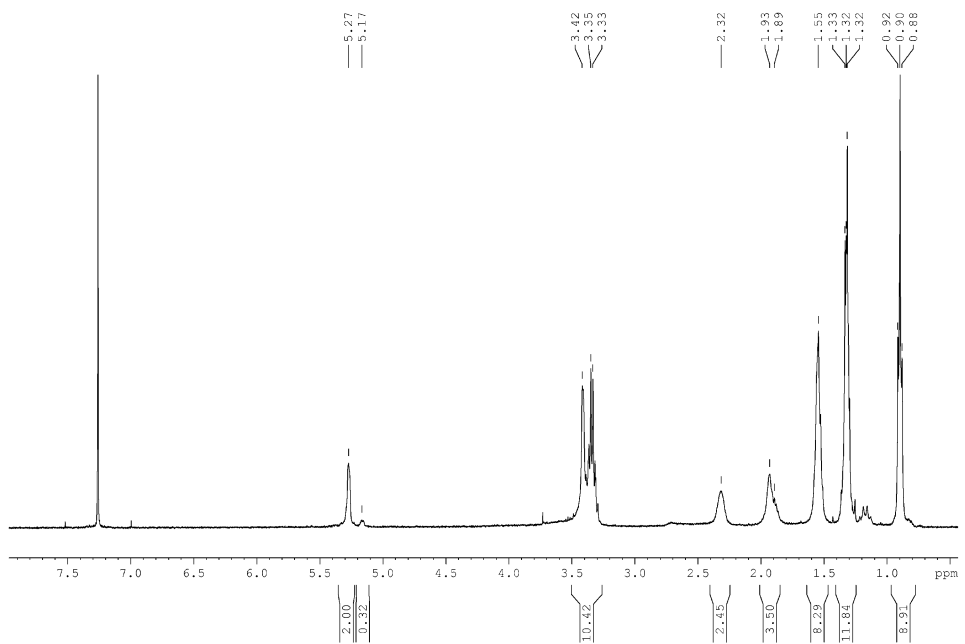


Abbildung 208.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly-PMN-(K2.2) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.



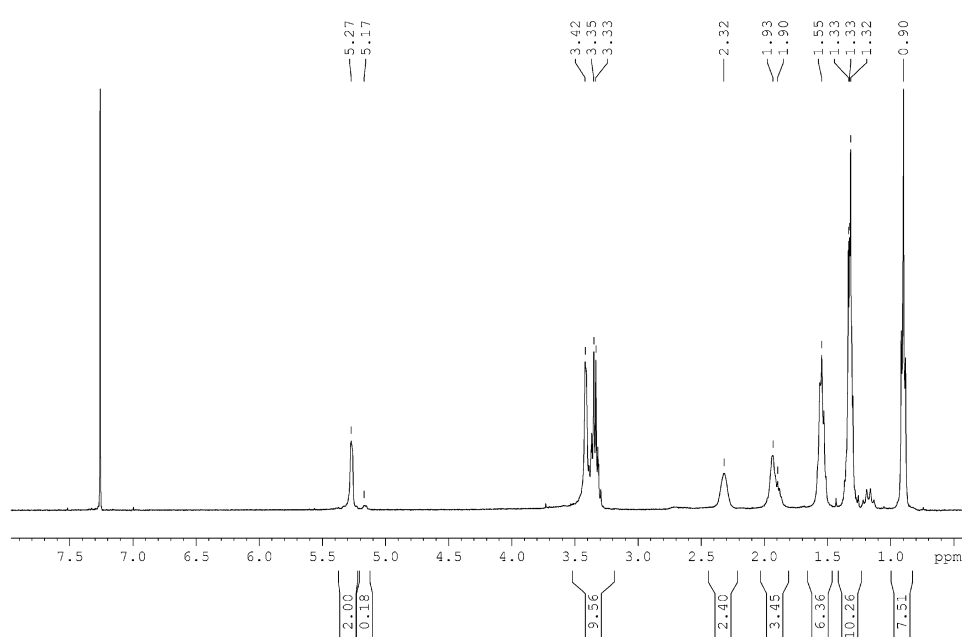


Abbildung 209.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.3) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

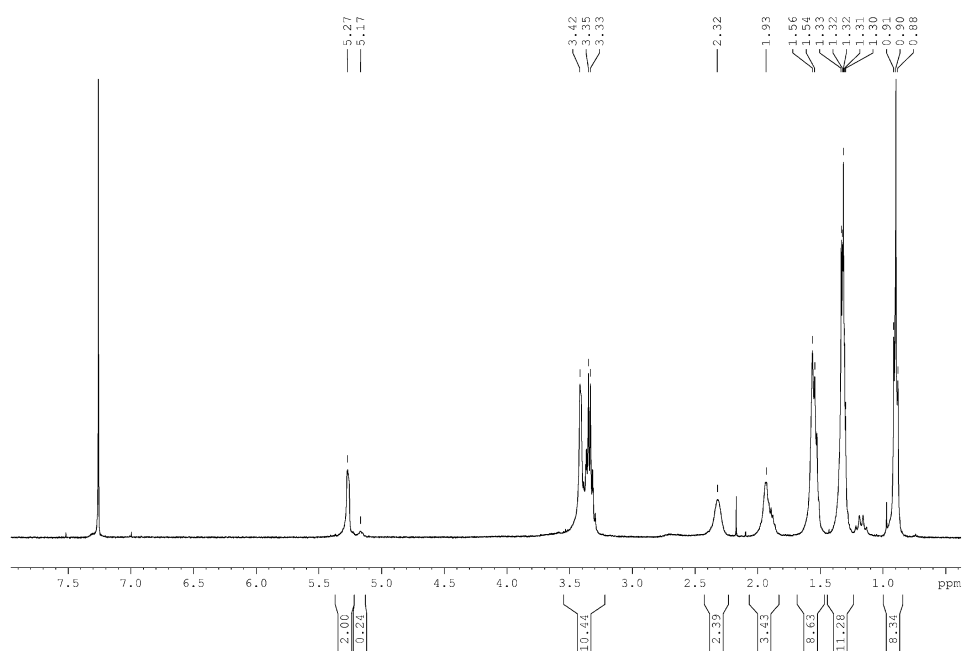


Abbildung 210.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.4) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

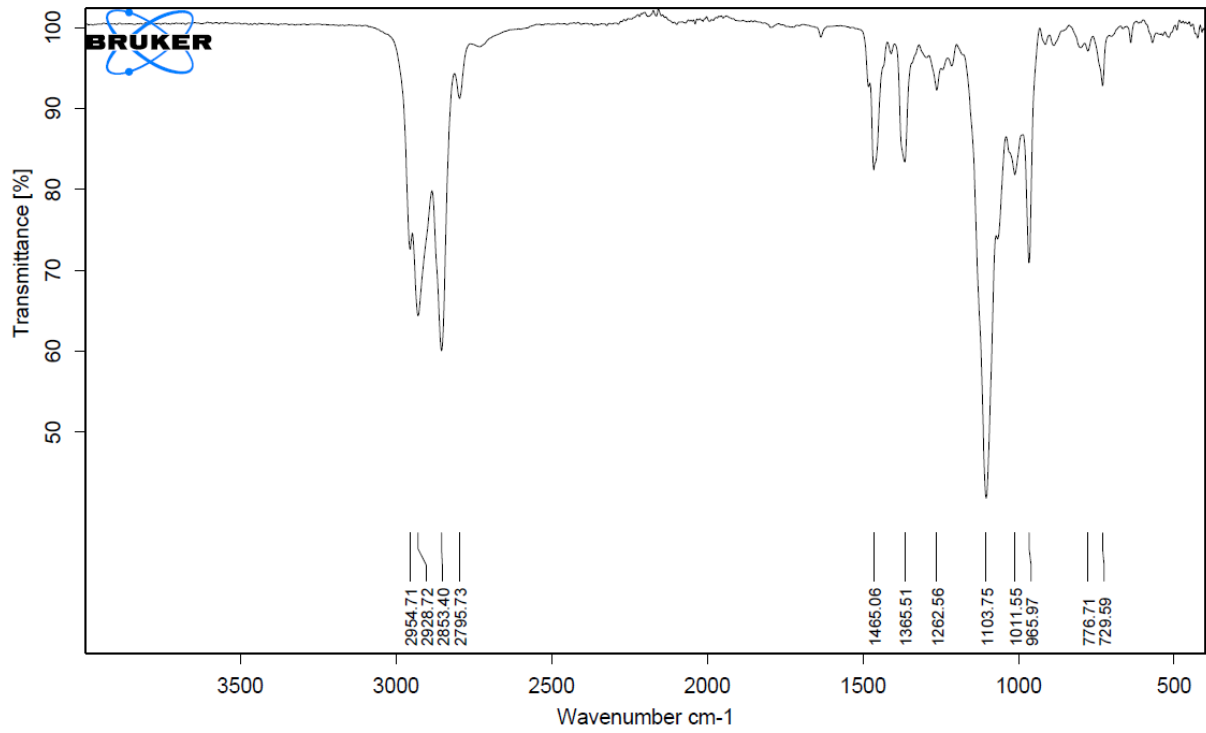
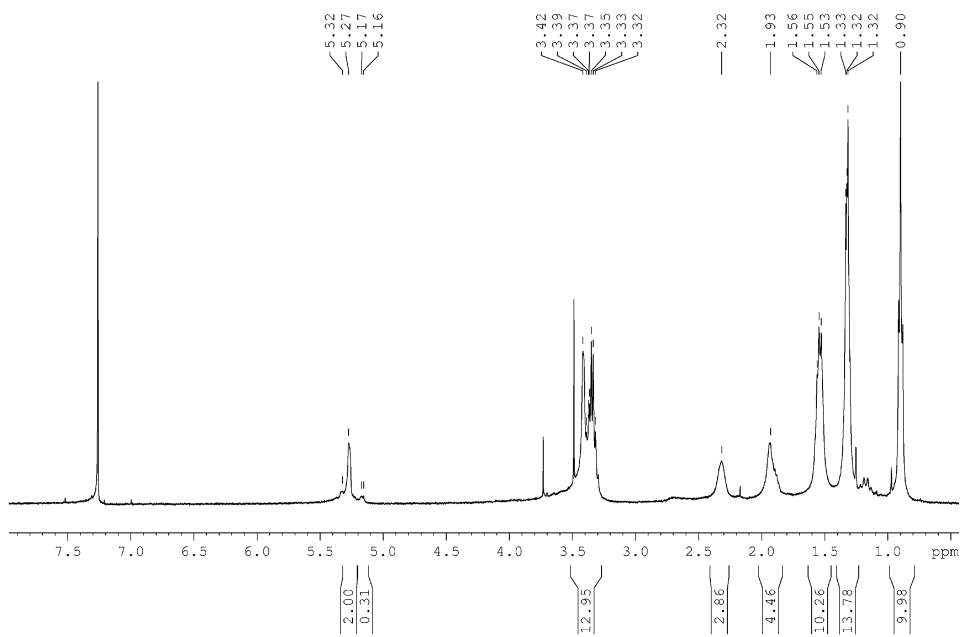


Abbildung 211. IR-Spektrum von Poly-PMN-K2.4.

Abbildung 212. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.5) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

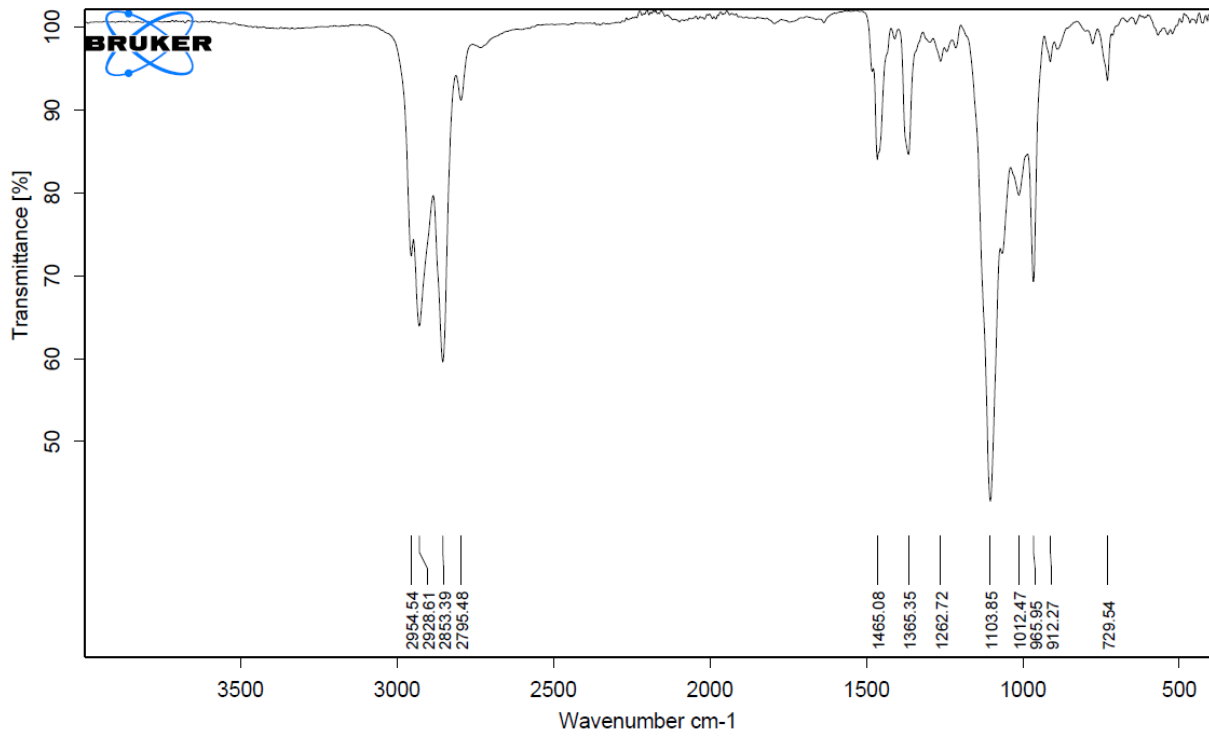
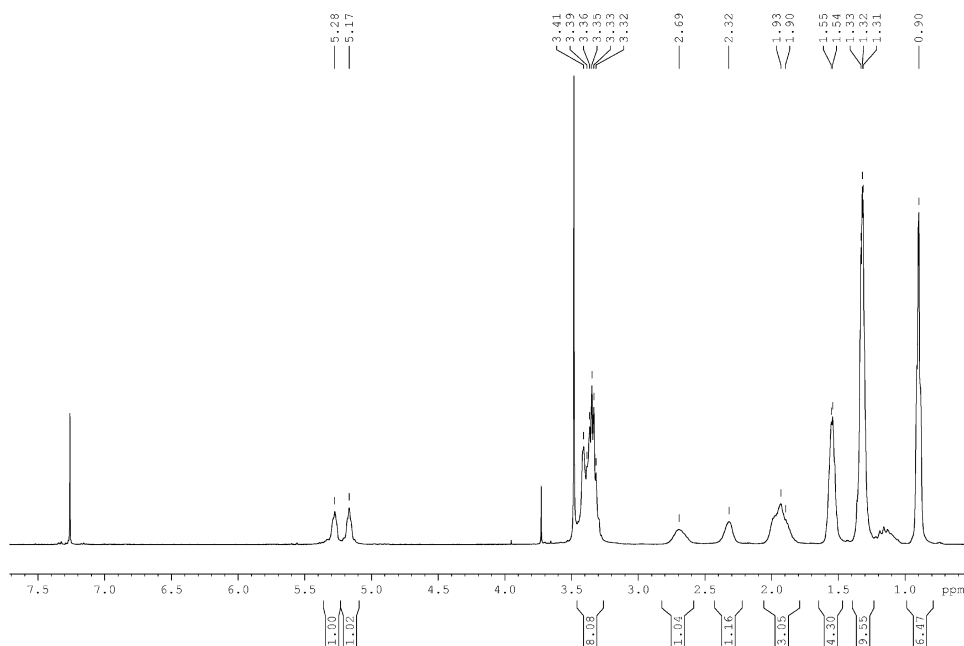


Abbildung 213. IR-Spektrum von Poly-PMN-K2.5.

Abbildung 214.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.6) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

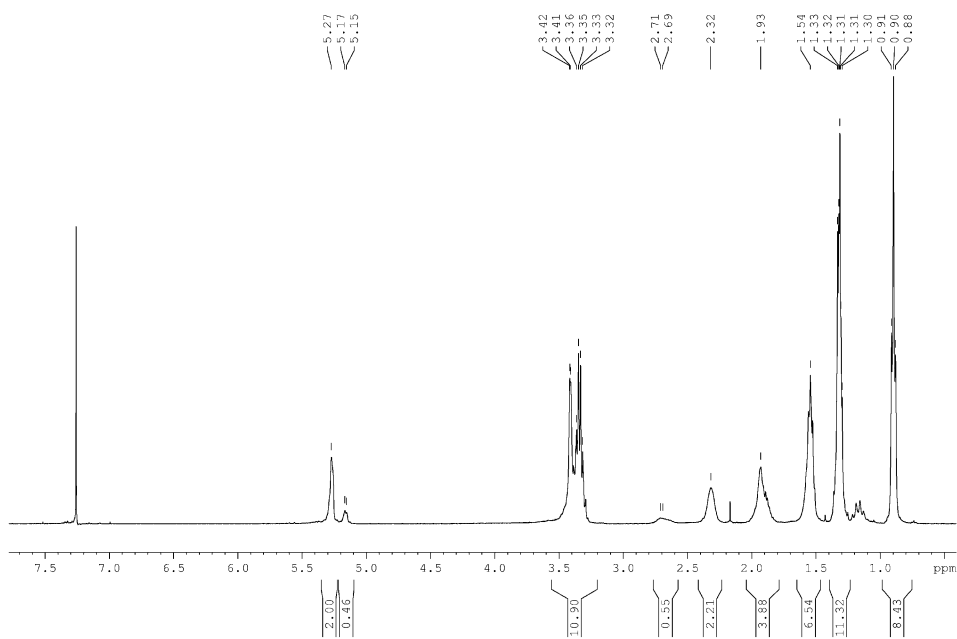


Abbildung 215.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.9) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

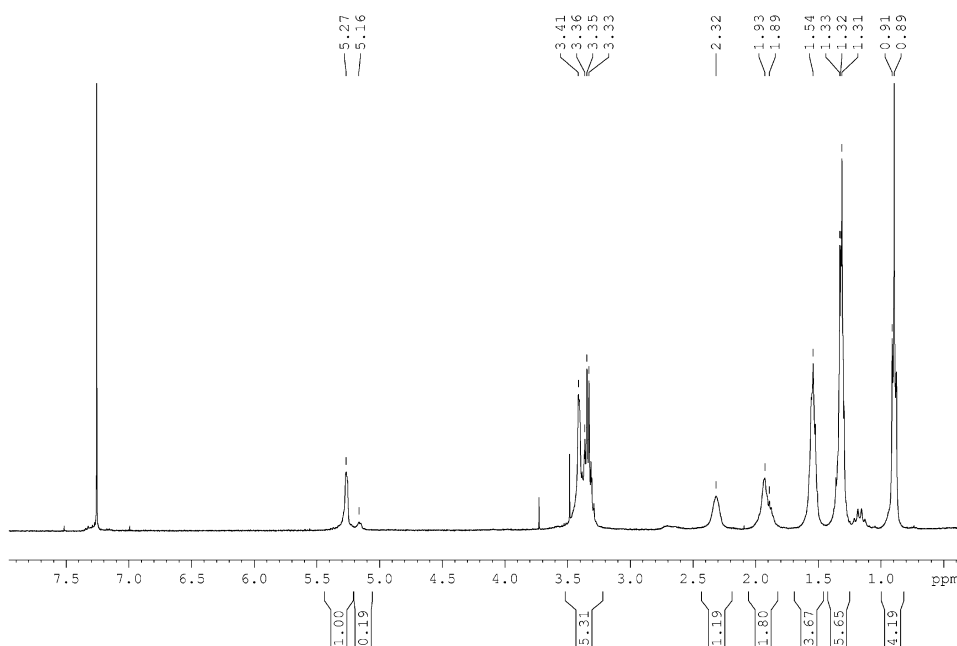


Abbildung 216.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.13) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

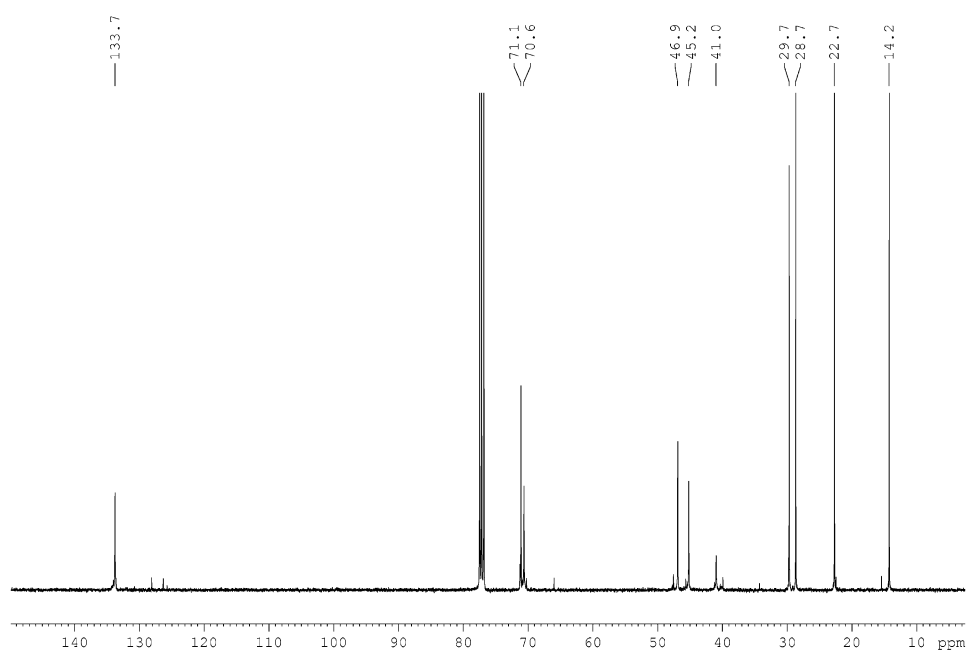


Abbildung 217.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.3) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

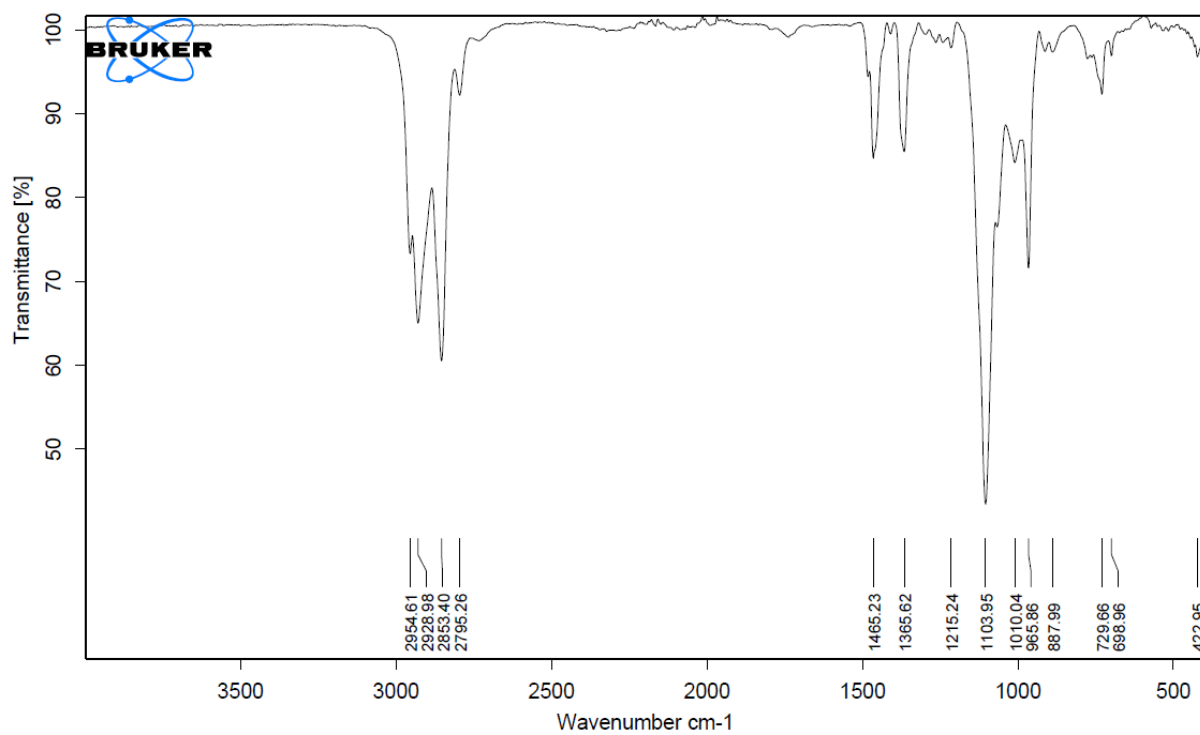


Abbildung 218. IR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.13).

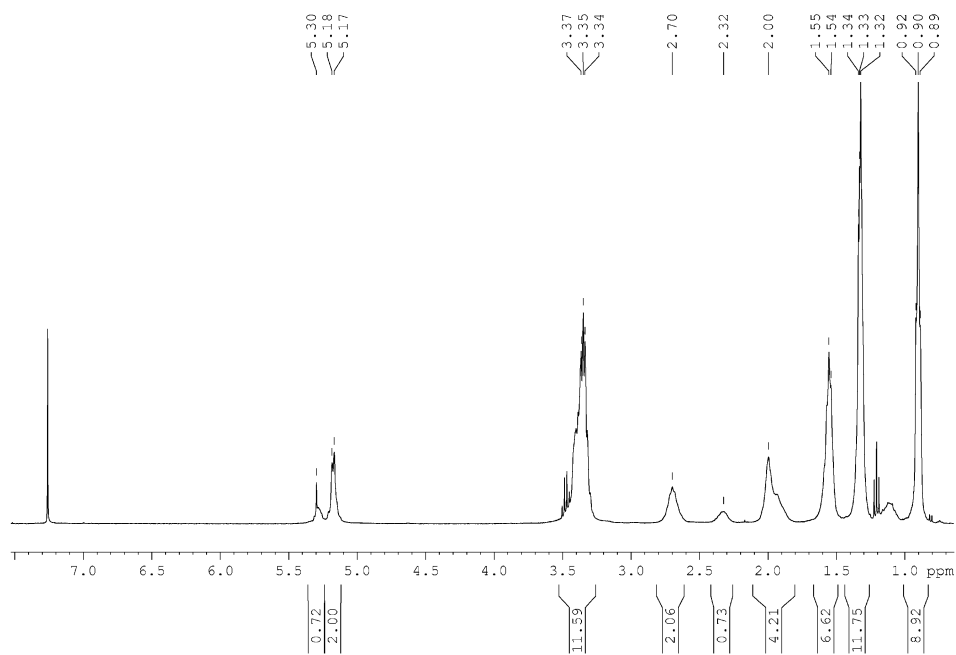


Abbildung 219.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.17) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

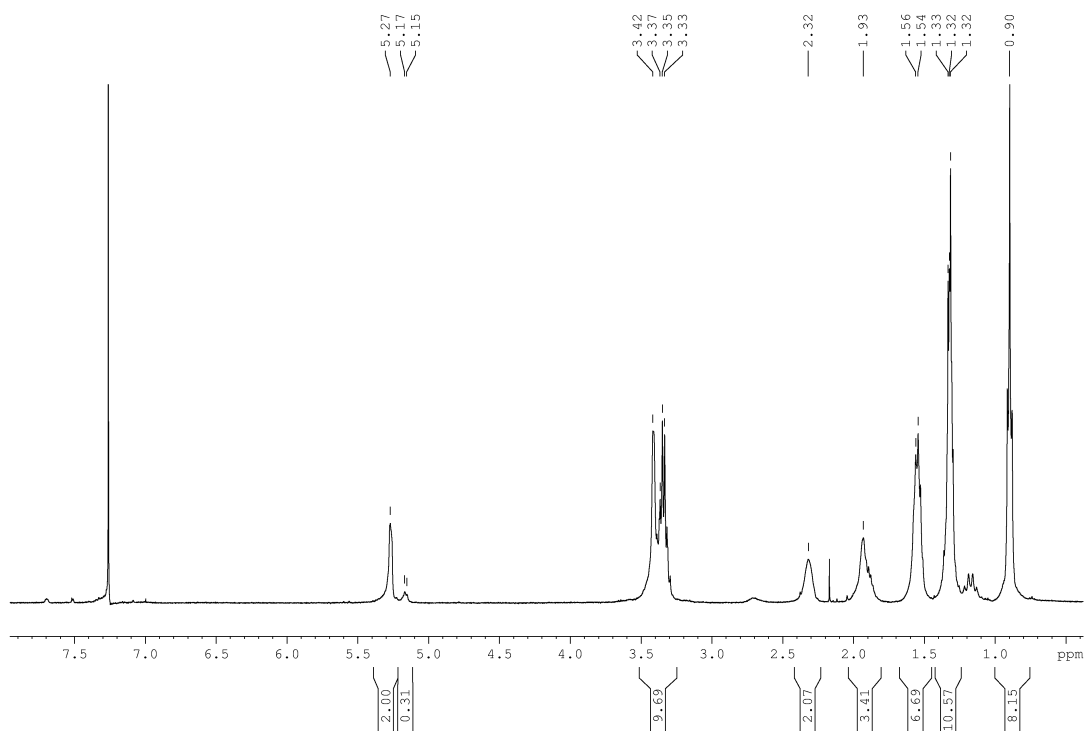


Abbildung 220.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.20) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

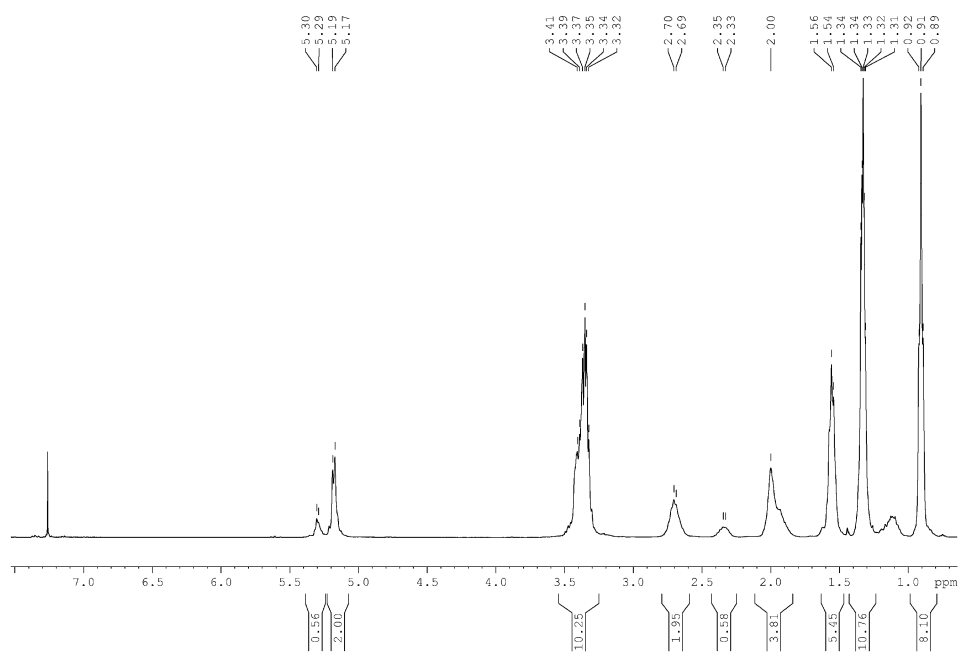


Abbildung 221.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.26) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

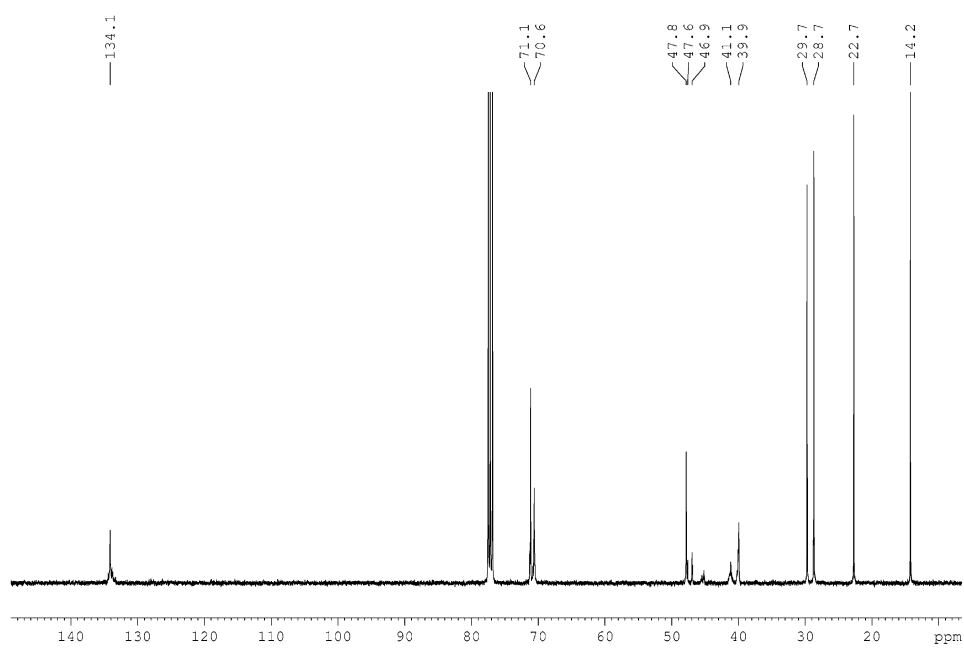


Abbildung 222.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.26) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

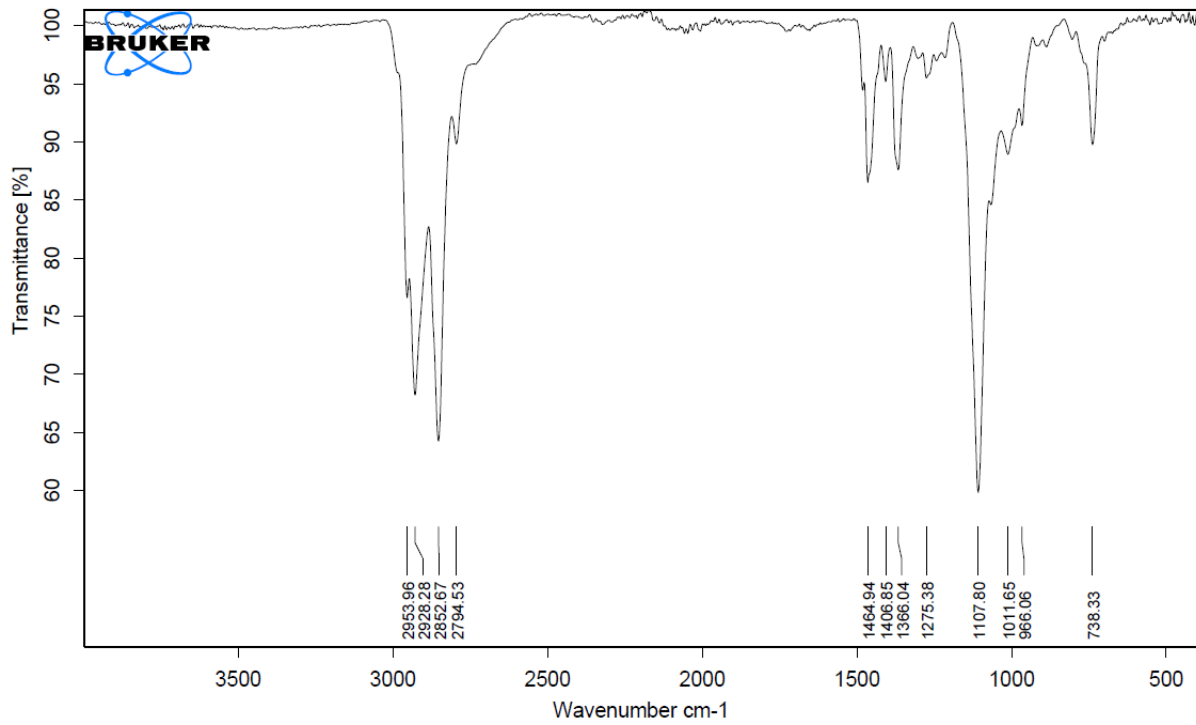
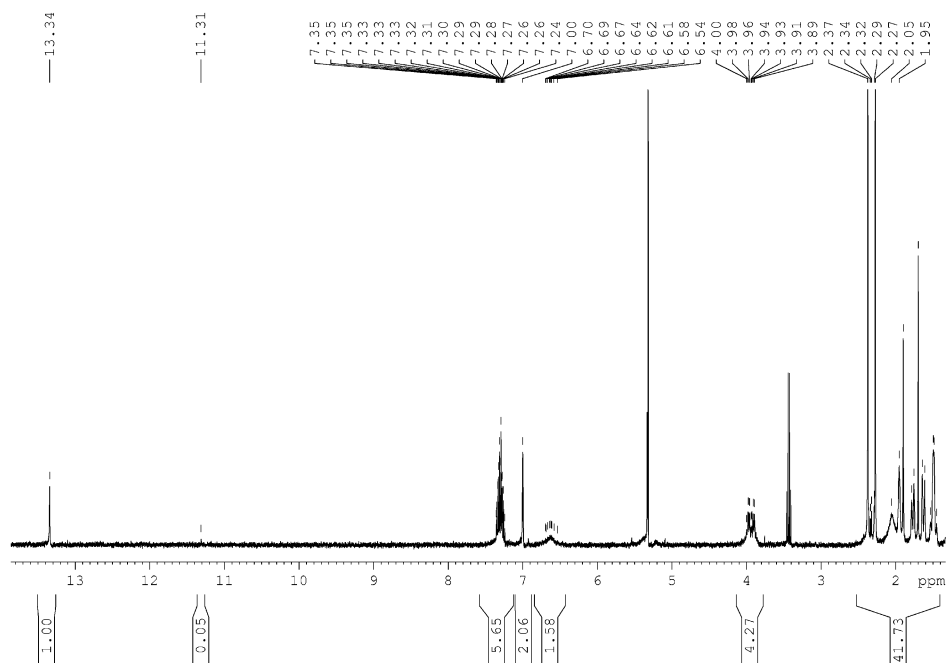


Abbildung 223. IR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.26).

### 10.3 NMR-Spektren von K2.27 - K2.28

Abbildung 224.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von K2.27 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.



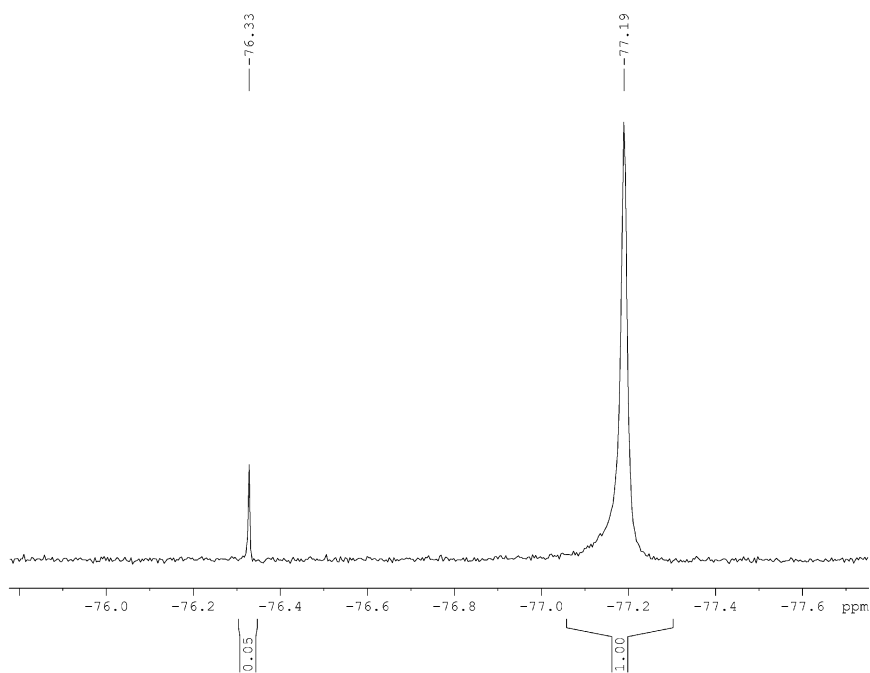


Abbildung 225. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von K2.27 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.

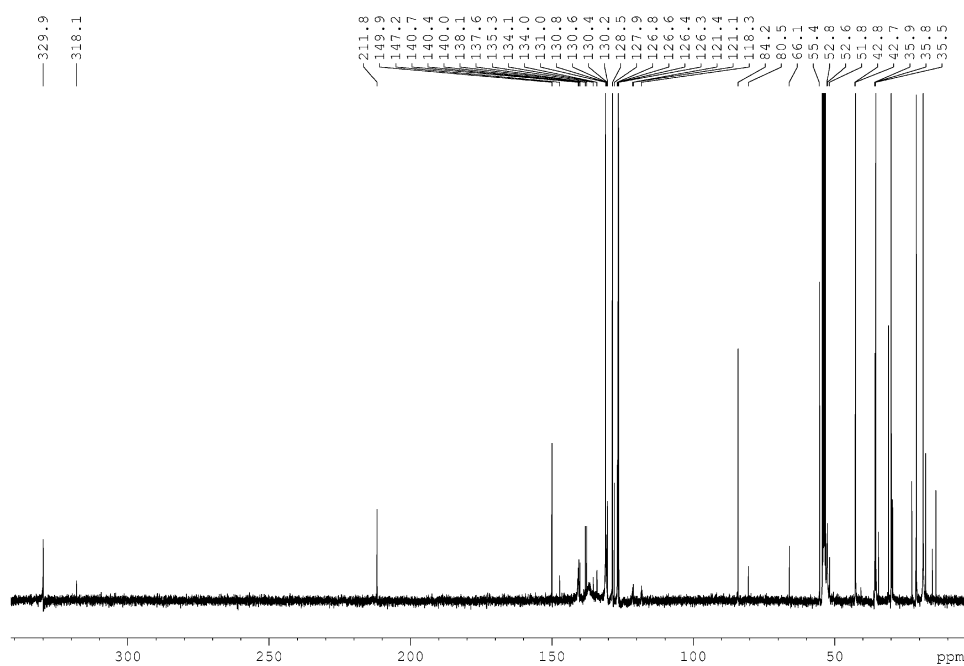


Abbildung 226. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von K2.27 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 101 MHz.

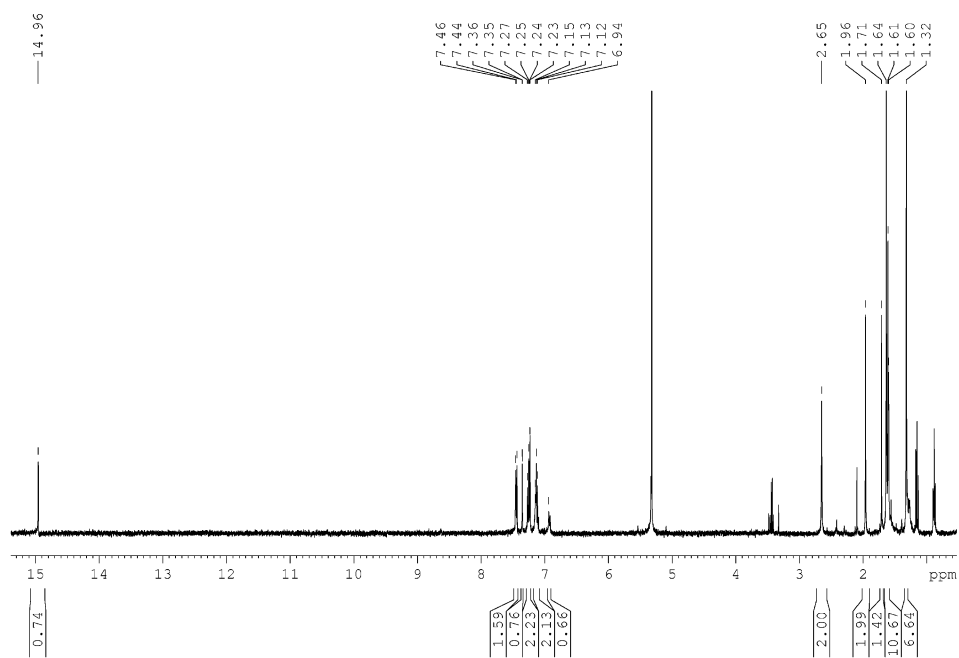


Abbildung 227.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K2.28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

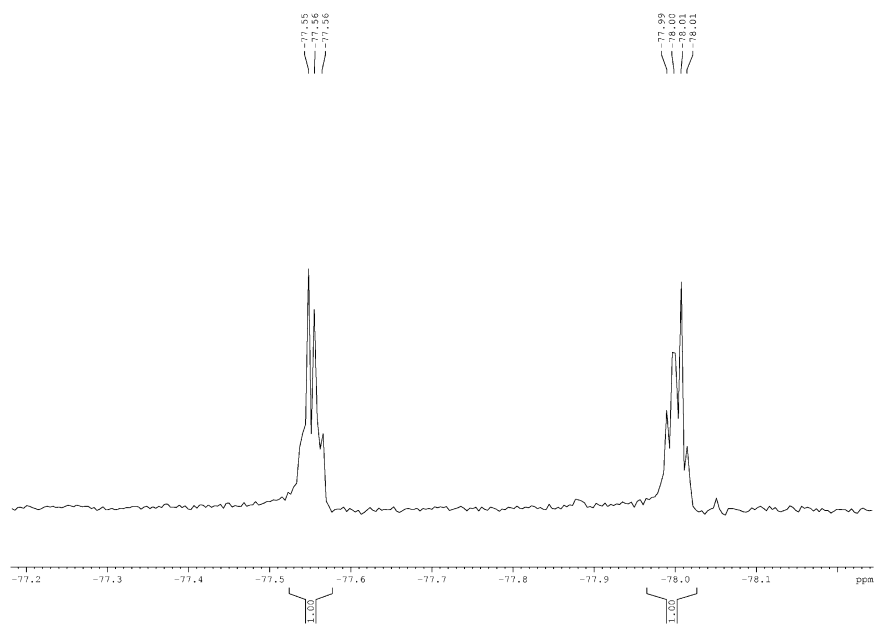


Abbildung 228.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

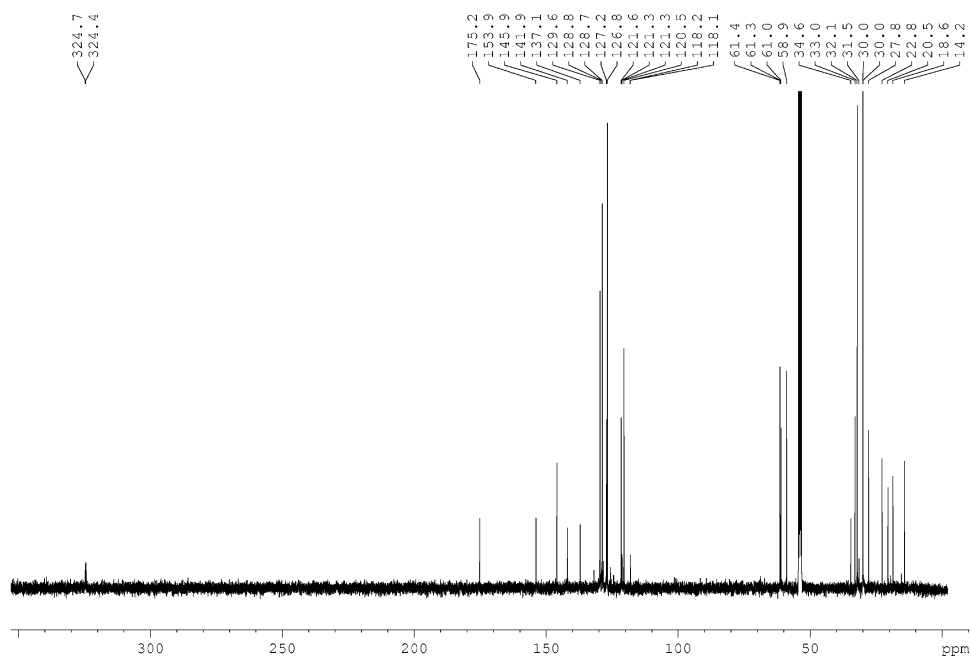


Abbildung 229.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K2.28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

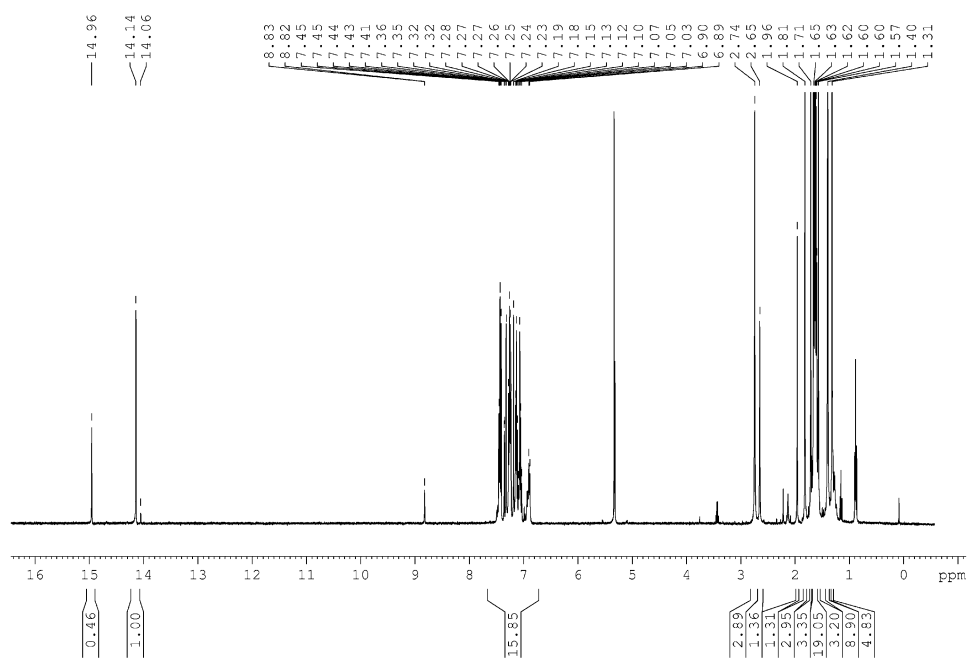
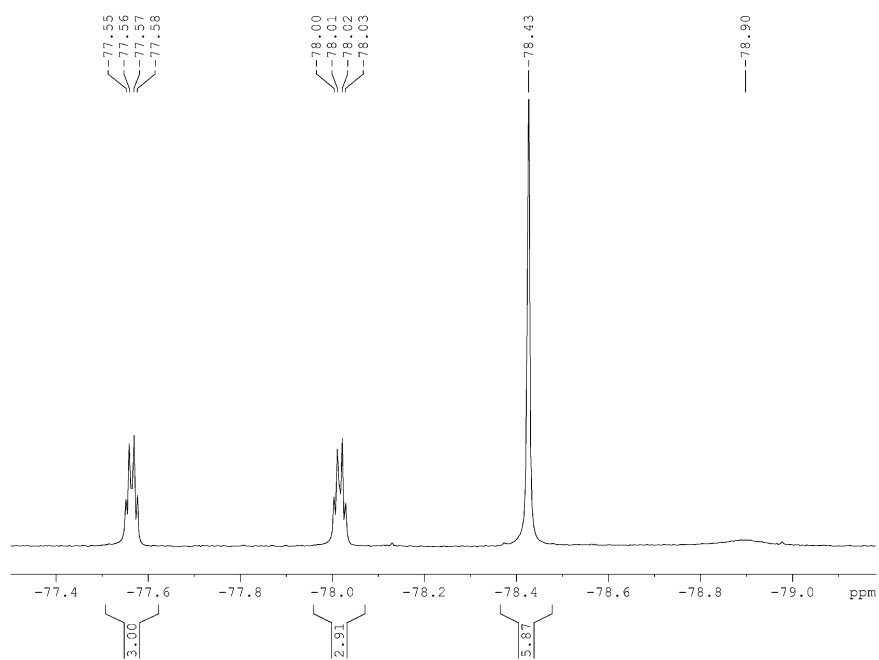
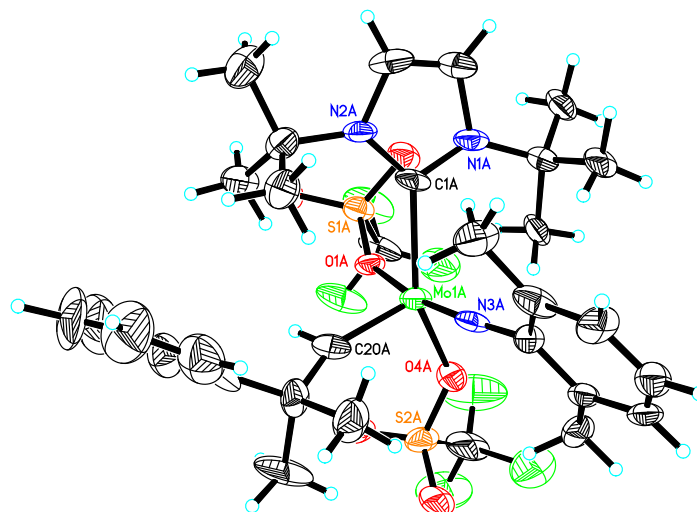


Abbildung 230.  $^1\text{H}$ -NMR-Rohspektrum der Reaktion von **K2.28** mit  $\text{LiOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 231.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Rohspektrum der Reaktion von **K2.28** mit  $\text{LiOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

## 10.4 Einkristallstrukturanalyse von K2.28



**Abbildung 232.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.28**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1A)-N(3A) 172.0(12), Mo(1A)-C(20A) 189.7(15), Mo(1A)-O(4A) 215.7(9), Mo(1A)-O(1A) 219.1(8), Mo(1A)-C(1A) 225.9(11), N(3A)-Mo(1A)-O(1A) 167.6(4), N(3A)-Mo(1A)-O(4A) 97.2(4), C(20A)-Mo(1A)-O(1A) 95.6(6), C(20A)-Mo(1A)-O(4A) 98.7(5), O(4A)-Mo(1A)-O(1A) 78.7(3), N(3A)-Mo(1A)-C(1A) 93.6(4), C(20A)-Mo(1A)-C(1A) 110.7(5), O(4A)-Mo(1A)-C(1A) 147.2(4), O(1A)-Mo(1A)-C(1A) 84.0(4).

**Tabelle 39.** Kristalldaten von **K2.28**.

Formel	$C_{31}H_{41}F_6MoN_3O_6S_2$	
Molekulargewicht	825.73	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P 2_1/n$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 19.3882(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.5080(18)$ Å	$\beta = 102.007(7)^\circ$
	$c = 21.689(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$8023.9(13)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	8, 1.367 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$4.256$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3392	
Kristallgröße	0.19 x 0.13 x 0.03 mm	
Thetabereich	2.78 bis 65.14 °	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 21, -24 \leq l \leq 23$	
Gesammelte Reflexe / unabhängige	35000 / 12022 [R(int) = 0.1051]	

Reflexe	0
Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	87.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7528 und 0.4263
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	12022 / 36 / 903
Goodness-of-fit on $F^2$	1.058
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1173, wR2 = 0.2769
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.1631, wR2 = 0.2969
Absoluter Strukturparameter	2.631 und -1.544 e. $\text{\AA}^{-3}$

**Bemerkung:** Schlechte Kristallqualität!

Mehr als 12 % der Reflektionen wurden weggelassen während der Integration!

Datenqualität ist nur ausreichend (siehe auch R-Werte)!

Durchschnittsgenauigkeit der C-C-Bindung nur 2.2 pm!

Nur mit dem Bezug auf diese Fakten sind diese Daten für eine Publikation geeignet!

**Tabelle 40.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **K2.28**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1A)	6946(1)	5666(1)	2042(1)	33(1)
S(1A)	5448(2)	4714(2)	1362(2)	36(1)
S(2A)	7922(2)	4681(2)	1289(2)	43(1)
N(1A)	5637(5)	6649(5)	1868(5)	35(3)
C(1A)	5989(6)	6182(6)	2273(6)	30(3)
O(1A)	6188(4)	4882(4)	1611(4)	33(2)
F(1A)	5919(5)	3695(5)	769(5)	72(3)
O(2A)	5027(4)	5286(5)	1159(5)	41(2)
F(2A)	5744(5)	4649(6)	238(4)	70(3)
N(2A)	5603(5)	6098(6)	2734(5)	34(2)
C(2A)	5033(7)	6882(8)	2078(7)	44(3)
O(3A)	5182(5)	4208(5)	1728(5)	48(3)
F(3A)	4854(5)	4043(5)	369(5)	77(3)
C(3A)	5042(7)	6564(9)	2609(7)	47(4)
N(3A)	7474(5)	6377(6)	2230(5)	37(3)
O(4A)	7451(4)	5268(5)	1320(4)	39(2)
C(4A)	5759(7)	6938(7)	1248(7)	40(3)
F(4A)	8142(6)	5092(7)	215(6)	97(4)
O(5A)	8644(5)	4839(5)	1500(5)	51(3)
C(5A)	6228(7)	6452(7)	956(6)	38(3)

F(5A)	8099(6)	3999(7)	326(6)	100(4)
O(6A)	7680(5)	4069(5)	1505(7)	71(4)
C(6A)	6125(7)	7633(6)	1397(7)	41(3)
F(6A)	7152(6)	4587(8)	159(6)	105(5)
C(7A)	5060(7)	7013(8)	789(7)	48(4)
C(8A)	5740(7)	5677(8)	3323(7)	42(3)
C(9A)	6414(7)	5908(8)	3741(7)	44(3)
C(10A)	5135(9)	5782(9)	3680(8)	58(4)
C(11A)	5754(7)	4909(7)	3153(7)	45(4)
C(12A)	7869(6)	6981(6)	2306(7)	35(3)
C(13A)	7800(7)	7470(7)	2755(7)	41(3)
C(14A)	8231(7)	8055(8)	2819(7)	45(4)
C(15A)	8670(7)	8165(7)	2420(7)	40(3)
C(16A)	8742(6)	7699(7)	1964(7)	41(3)
C(17A)	8350(6)	7087(7)	1889(6)	33(3)
C(18A)	7285(7)	7367(8)	3182(7)	50(4)
C(19A)	8446(7)	6583(7)	1411(7)	42(3)
C(20A)	7404(7)	5111(8)	2724(7)	48(4)
C(21A)	7993(7)	5005(7)	3252(6)	38(3)
C(22A)	8441(8)	5675(9)	3360(8)	55(4)
C(23A)	8501(9)	4467(10)	3051(10)	80(6)
C(24A)	7803(8)	4769(8)	3856(7)	49(4)
C(25A)	7427(8)	4154(8)	3852(8)	55(4)
C(26A)	7190(13)	3984(14)	4395(12)	101(8)
C(27A)	7355(13)	4253(14)	4916(10)	97(8)
C(28A)	7712(13)	4904(14)	4932(10)	94(7)
C(29A)	7921(10)	5147(11)	4410(9)	72(5)
C(30A)	5504(8)	4257(9)	625(8)	55(4)
C(31A)	7798(9)	4560(8)	465(11)	75(6)
Mo(1B)	1877(1)	7019(1)	1890(1)	40(1)
S(1B)	393(2)	7992(2)	1127(2)	45(1)
S(2B)	2859(2)	7875(2)	1026(2)	47(1)
N(1B)	613(5)	6014(6)	1817(6)	41(3)
O(1B)	1126(5)	7808(5)	1421(5)	48(2)
C(1B)	918(6)	6562(6)	2162(7)	35(3)
F(1B)	774(6)	7951(8)	59(5)	102(4)
O(2B)	-53(5)	7410(5)	950(5)	53(3)
N(2B)	599(6)	6624(6)	2656(5)	42(3)
C(2B)	108(7)	5720(8)	2112(7)	45(4)
F(2B)	912(6)	8929(7)	491(7)	106(4)
N(3B)	2383(5)	6318(6)	2138(5)	40(3)
O(3B)	120(5)	8532(5)	1455(6)	59(3)
F(3B)	-129(6)	8577(8)	60(6)	113(5)
C(3B)	97(8)	6101(9)	2626(8)	56(4)
O(4B)	2375(4)	7333(5)	1147(5)	43(2)
F(4B)	3075(5)	7100(5)	111(5)	69(3)
C(4B)	719(8)	5711(8)	1207(7)	47(4)

O(5B)	3576(4)	7755(5)	1328(5)	48(3)
C(5B)	1145(7)	6162(8)	874(7)	48(4)
F(5B)	3253(6)	8148(6)	-22(6)	91(3)
O(6B)	2614(6)	8551(5)	1049(7)	70(3)
C(6B)	-25(7)	5657(8)	770(8)	52(4)
F(6B)	2189(6)	7760(7)	-155(5)	95(4)
C(7B)	1056(9)	5026(9)	1339(9)	65(5)
C(8B)	689(7)	7145(8)	3171(7)	46(4)
C(9B)	670(7)	7854(8)	2901(8)	52(4)
C(10B)	71(8)	7090(9)	3529(8)	58(4)
C(11B)	1382(8)	7001(10)	3652(8)	62(5)
C(12B)	2808(6)	5705(7)	2315(7)	38(3)
C(13B)	2693(7)	5305(8)	2815(7)	45(4)
C(14B)	3133(8)	4747(8)	2986(7)	51(4)
C(15B)	3684(7)	4618(9)	2674(8)	54(4)
C(16B)	3752(7)	5015(7)	2175(7)	44(4)
C(17B)	3321(7)	5563(7)	1963(7)	40(3)
C(18B)	2097(9)	5429(11)	3155(9)	70(5)
C(19B)	3402(7)	5987(8)	1409(7)	48(4)
C(20B)	2301(7)	7647(8)	2529(8)	55(4)
C(21B)	2967(8)	7758(9)	3006(7)	50(4)
C(22B)	3388(9)	8356(13)	2780(10)	90(7)
C(23B)	3419(8)	7120(12)	3123(10)	86(7)
C(24B)	2761(7)	8026(8)	3642(8)	50(4)
C(25B)	2985(9)	7726(9)	4212(9)	65(5)
C(26B)	2814(13)	7977(12)	4750(9)	90(7)
C(27B)	2389(9)	8548(12)	4722(9)	71(5)
C(28B)	2178(8)	8883(8)	4135(8)	54(4)
C(29B)	2346(9)	8624(9)	3601(8)	58(4)
C(30B)	487(9)	8388(12)	393(9)	73(5)
C(31B)	2827(8)	7719(9)	200(9)	63(5)

**Tabelle 41.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K2.28**.

Mo(1A)-N(3A)	1.720(12)
Mo(1A)-C(20A)	1.897(15)
Mo(1A)-O(4A)	2.157(9)
Mo(1A)-O(1A)	2.191(8)
Mo(1A)-C(1A)	2.259(11)
S(1A)-O(2A)	1.399(9)
S(1A)-O(3A)	1.428(10)
S(1A)-O(1A)	1.463(8)
S(1A)-C(30A)	1.853(16)
S(2A)-O(6A)	1.398(11)
S(2A)-O(5A)	1.415(10)
S(2A)-O(4A)	1.474(9)
S(2A)-C(31A)	1.77(2)



N(1A)-C(1A)	1.349(16)
N(1A)-C(2A)	1.418(17)
N(1A)-C(4A)	1.520(18)
C(1A)-N(2A)	1.376(16)
F(1A)-C(30A)	1.359(17)
F(2A)-C(30A)	1.29(2)
N(2A)-C(3A)	1.400(17)
N(2A)-C(8A)	1.497(18)
C(2A)-C(3A)	1.30(2)
C(2A)-H(2A)	0.9500
F(3A)-C(30A)	1.336(18)
C(3A)-H(3A)	0.9500
N(3A)-C(12A)	1.398(16)
C(4A)-C(7A)	1.513(19)
C(4A)-C(6A)	1.533(19)
C(4A)-C(5A)	1.539(18)
F(4A)-C(31A)	1.40(2)
C(5A)-H(5A1)	0.9800
C(5A)-H(5A2)	0.9800
C(5A)-H(5A3)	0.9800
F(5A)-C(31A)	1.305(19)
C(6A)-H(6A1)	0.9800
C(6A)-H(6A2)	0.9800
C(6A)-H(6A3)	0.9800
F(6A)-C(31A)	1.29(2)
C(7A)-H(7A1)	0.9800
C(7A)-H(7A2)	0.9800
C(7A)-H(7A3)	0.9800
C(8A)-C(9A)	1.496(19)
C(8A)-C(11A)	1.54(2)
C(8A)-C(10A)	1.55(2)
C(9A)-H(9A1)	0.9800
C(9A)-H(9A2)	0.9800
C(9A)-H(9A3)	0.9800
C(10A)-H(10A)	0.9800
C(10A)-H(10B)	0.9800
C(10A)-H(10C)	0.9800
C(11A)-H(11A)	0.9800
C(11A)-H(11B)	0.9800
C(11A)-H(11C)	0.9800
C(12A)-C(13A)	1.390(18)
C(12A)-C(17A)	1.443(18)
C(13A)-C(14A)	1.403(19)
C(13A)-C(18A)	1.51(2)
C(14A)-C(15A)	1.35(2)
C(14A)-H(14A)	0.9500
C(15A)-C(16A)	1.37(2)

C(15A)-H(15A)	0.9500
C(16A)-C(17A)	1.406(18)
C(16A)-H(16A)	0.9500
C(17A)-C(19A)	1.468(19)
C(18A)-H(18A)	0.9800
C(18A)-H(18B)	0.9800
C(18A)-H(18C)	0.9800
C(19A)-H(19A)	0.9800
C(19A)-H(19B)	0.9800
C(19A)-H(19C)	0.9800
C(20A)-C(21A)	1.46(2)
C(20A)-H(20A)	0.9500
C(21A)-C(24A)	1.50(2)
C(21A)-C(22A)	1.560(19)
C(21A)-C(23A)	1.56(2)
C(22A)-H(22A)	0.9800
C(22A)-H(22B)	0.9800
C(22A)-H(22C)	0.9800
C(23A)-H(23A)	0.9800
C(23A)-H(23B)	0.9800
C(23A)-H(23C)	0.9800
C(24A)-C(29A)	1.39(2)
C(24A)-C(25A)	1.40(2)
C(25A)-C(26A)	1.39(3)
C(25A)-H(25A)	0.9500
C(26A)-C(27A)	1.23(3)
C(26A)-H(26A)	0.9500
C(27A)-C(28A)	1.44(3)
C(27A)-H(27A)	0.9500
C(28A)-C(29A)	1.36(3)
C(28A)-H(28A)	0.9500
C(29A)-H(29A)	0.9500
Mo(1B)-N(3B)	1.703(12)
Mo(1B)-C(20B)	1.905(16)
Mo(1B)-O(4B)	2.133(9)
Mo(1B)-O(1B)	2.215(9)
Mo(1B)-C(1B)	2.248(12)
S(1B)-O(2B)	1.430(10)
S(1B)-O(3B)	1.433(11)
S(1B)-O(1B)	1.476(9)
S(1B)-C(30B)	1.81(2)
S(2B)-O(6B)	1.407(11)
S(2B)-O(5B)	1.427(10)
S(2B)-O(4B)	1.474(10)
S(2B)-C(31B)	1.81(2)
N(1B)-C(1B)	1.366(17)
N(1B)-C(2B)	1.399(18)

N(1B)-C(4B)	1.502(19)
C(1B)-N(2B)	1.349(17)
F(1B)-C(30B)	1.31(2)
N(2B)-C(3B)	1.402(19)
N(2B)-C(8B)	1.495(19)
C(2B)-C(3B)	1.34(2)
C(2B)-H(2B)	0.9500
F(2B)-C(30B)	1.33(2)
N(3B)-C(12B)	1.458(17)
F(3B)-C(30B)	1.313(19)
C(3B)-H(3B)	0.9500
F(4B)-C(31B)	1.328(19)
C(4B)-C(7B)	1.49(2)
C(4B)-C(5B)	1.49(2)
C(4B)-C(6B)	1.56(2)
C(5B)-H(5B1)	0.9800
C(5B)-H(5B2)	0.9800
C(5B)-H(5B3)	0.9800
F(5B)-C(31B)	1.335(19)
C(6B)-H(6B1)	0.9800
C(6B)-H(6B2)	0.9800
C(6B)-H(6B3)	0.9800
F(6B)-C(31B)	1.316(19)
C(7B)-H(7B1)	0.9800
C(7B)-H(7B2)	0.9800
C(7B)-H(7B3)	0.9800
C(8B)-C(9B)	1.50(2)
C(8B)-C(11B)	1.55(2)
C(8B)-C(10B)	1.56(2)
C(9B)-H(9B1)	0.9800
C(9B)-H(9B2)	0.9800
C(9B)-H(9B3)	0.9800
C(10B)-H(10D)	0.9800
C(10B)-H(10E)	0.9800
C(10B)-H(10F)	0.9800
C(11B)-H(11D)	0.9800
C(11B)-H(11E)	0.9800
C(11B)-H(11F)	0.9800
C(12B)-C(13B)	1.39(2)
C(12B)-C(17B)	1.401(19)
C(13B)-C(14B)	1.39(2)
C(13B)-C(18B)	1.51(2)
C(14B)-C(15B)	1.40(2)
C(14B)-H(14B)	0.9500
C(15B)-C(16B)	1.36(2)
C(15B)-H(15B)	0.9500
C(16B)-C(17B)	1.377(19)

C(16B)-H(16B)	0.9500
C(17B)-C(19B)	1.49(2)
C(18B)-H(18D)	0.9800
C(18B)-H(18E)	0.9800
C(18B)-H(18F)	0.9800
C(19B)-H(19D)	0.9800
C(19B)-H(19E)	0.9800
C(19B)-H(19F)	0.9800
C(20B)-C(21B)	1.49(2)
C(20B)-H(20B)	0.9500
C(21B)-C(23B)	1.51(3)
C(21B)-C(22B)	1.56(3)
C(21B)-C(24B)	1.60(2)
C(22B)-H(22D)	0.9800
C(22B)-H(22E)	0.9800
C(22B)-H(22F)	0.9800
C(23B)-H(23D)	0.9800
C(23B)-H(23E)	0.9800
C(23B)-H(23F)	0.9800
C(24B)-C(25B)	1.36(2)
C(24B)-C(29B)	1.41(2)
C(25B)-C(26B)	1.37(3)
C(25B)-H(25B)	0.9500
C(26B)-C(27B)	1.38(3)
C(26B)-H(26B)	0.9500
C(27B)-C(28B)	1.41(3)
C(27B)-H(27B)	0.9500
C(28B)-C(29B)	1.36(2)
C(28B)-H(28B)	0.9500
C(29B)-H(29B)	0.9500
N(3A)-Mo(1A)-C(20A)	96.7(6)
N(3A)-Mo(1A)-O(4A)	97.2(4)
C(20A)-Mo(1A)-O(4A)	98.7(5)
N(3A)-Mo(1A)-O(1A)	167.6(4)
C(20A)-Mo(1A)-O(1A)	95.6(6)
O(4A)-Mo(1A)-O(1A)	78.7(3)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)	93.6(4)
C(20A)-Mo(1A)-C(1A)	110.7(5)
O(4A)-Mo(1A)-C(1A)	147.2(4)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)	84.0(4)
O(2A)-S(1A)-O(3A)	118.2(6)
O(2A)-S(1A)-O(1A)	113.6(5)
O(3A)-S(1A)-O(1A)	112.9(5)
O(2A)-S(1A)-C(30A)	104.3(6)
O(3A)-S(1A)-C(30A)	103.9(8)
O(1A)-S(1A)-C(30A)	101.4(6)

O(6A)-S(2A)-O(5A)	117.1(7)
O(6A)-S(2A)-O(4A)	113.2(6)
O(5A)-S(2A)-O(4A)	113.4(6)
O(6A)-S(2A)-C(31A)	104.0(8)
O(5A)-S(2A)-C(31A)	105.8(8)
O(4A)-S(2A)-C(31A)	101.2(6)
C(1A)-N(1A)-C(2A)	110.2(11)
C(1A)-N(1A)-C(4A)	132.6(10)
C(2A)-N(1A)-C(4A)	117.2(10)
N(1A)-C(1A)-N(2A)	106.1(10)
N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	118.9(9)
N(2A)-C(1A)-Mo(1A)	134.7(9)
S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	146.6(5)
C(1A)-N(2A)-C(3A)	107.4(11)
C(1A)-N(2A)-C(8A)	131.2(10)
C(3A)-N(2A)-C(8A)	120.9(10)
C(3A)-C(2A)-N(1A)	105.8(12)
C(3A)-C(2A)-H(2A)	127.1
N(1A)-C(2A)-H(2A)	127.1
C(2A)-C(3A)-N(2A)	110.3(12)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	124.9
N(2A)-C(3A)-H(3A)	124.9
C(12A)-N(3A)-Mo(1A)	172.8(10)
S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	133.7(6)
C(7A)-C(4A)-N(1A)	109.6(11)
C(7A)-C(4A)-C(6A)	111.4(11)
N(1A)-C(4A)-C(6A)	107.0(11)
C(7A)-C(4A)-C(5A)	108.3(12)
N(1A)-C(4A)-C(5A)	110.5(10)
C(6A)-C(4A)-C(5A)	110.2(11)
C(4A)-C(5A)-H(5A1)	109.5
C(4A)-C(5A)-H(5A2)	109.5
H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	109.5
C(4A)-C(5A)-H(5A3)	109.5
H(5A1)-C(5A)-H(5A3)	109.5
H(5A2)-C(5A)-H(5A3)	109.5
C(4A)-C(6A)-H(6A1)	109.5
C(4A)-C(6A)-H(6A2)	109.5
H(6A1)-C(6A)-H(6A2)	109.5
C(4A)-C(6A)-H(6A3)	109.5
H(6A1)-C(6A)-H(6A3)	109.5
H(6A2)-C(6A)-H(6A3)	109.5
C(4A)-C(7A)-H(7A1)	109.5
C(4A)-C(7A)-H(7A2)	109.5
H(7A1)-C(7A)-H(7A2)	109.5
C(4A)-C(7A)-H(7A3)	109.5
H(7A1)-C(7A)-H(7A3)	109.5

H(7A2)-C(7A)-H(7A3)	109.5
C(9A)-C(8A)-N(2A)	109.2(11)
C(9A)-C(8A)-C(11A)	112.3(12)
N(2A)-C(8A)-C(11A)	109.7(11)
C(9A)-C(8A)-C(10A)	108.3(12)
N(2A)-C(8A)-C(10A)	109.6(12)
C(11A)-C(8A)-C(10A)	107.5(12)
C(8A)-C(9A)-H(9A1)	109.5
C(8A)-C(9A)-H(9A2)	109.5
H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	109.5
C(8A)-C(9A)-H(9A3)	109.5
H(9A1)-C(9A)-H(9A3)	109.5
H(9A2)-C(9A)-H(9A3)	109.5
C(8A)-C(10A)-H(10A)	109.5
C(8A)-C(10A)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5
C(8A)-C(10A)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5
C(8A)-C(11A)-H(11A)	109.5
C(8A)-C(11A)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11A)-H(11B)	109.5
C(8A)-C(11A)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11A)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11A)-H(11C)	109.5
C(13A)-C(12A)-N(3A)	122.1(12)
C(13A)-C(12A)-C(17A)	120.7(12)
N(3A)-C(12A)-C(17A)	117.2(11)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	119.0(14)
C(12A)-C(13A)-C(18A)	120.7(12)
C(14A)-C(13A)-C(18A)	120.3(13)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	120.5(14)
C(15A)-C(14A)-H(14A)	119.8
C(13A)-C(14A)-H(14A)	119.8
C(14A)-C(15A)-C(16A)	121.8(13)
C(14A)-C(15A)-H(15A)	119.1
C(16A)-C(15A)-H(15A)	119.1
C(15A)-C(16A)-C(17A)	120.9(13)
C(15A)-C(16A)-H(16A)	119.5
C(17A)-C(16A)-H(16A)	119.5
C(16A)-C(17A)-C(12A)	116.9(12)
C(16A)-C(17A)-C(19A)	120.4(12)
C(12A)-C(17A)-C(19A)	122.8(11)
C(13A)-C(18A)-H(18A)	109.5
C(13A)-C(18A)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18A)-H(18B)	109.5
C(13A)-C(18A)-H(18C)	109.5

H(18A)-C(18A)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18A)-H(18C)	109.5
C(17A)-C(19A)-H(19A)	109.5
C(17A)-C(19A)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19A)-H(19B)	109.5
C(17A)-C(19A)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19A)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19A)-H(19C)	109.5
C(21A)-C(20A)-Mo(1A)	149.2(12)
C(21A)-C(20A)-H(20A)	105.4
Mo(1A)-C(20A)-H(20A)	105.4
C(20A)-C(21A)-C(24A)	115.8(12)
C(20A)-C(21A)-C(22A)	108.7(12)
C(24A)-C(21A)-C(22A)	110.8(12)
C(20A)-C(21A)-C(23A)	108.2(13)
C(24A)-C(21A)-C(23A)	108.7(13)
C(22A)-C(21A)-C(23A)	104.0(13)
C(21A)-C(22A)-H(22A)	109.5
C(21A)-C(22A)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22A)-H(22B)	109.5
C(21A)-C(22A)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22A)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22A)-H(22C)	109.5
C(21A)-C(23A)-H(23A)	109.5
C(21A)-C(23A)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23A)-H(23B)	109.5
C(21A)-C(23A)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23A)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23A)-H(23C)	109.5
C(29A)-C(24A)-C(25A)	116.8(17)
C(29A)-C(24A)-C(21A)	124.5(16)
C(25A)-C(24A)-C(21A)	118.5(14)
C(26A)-C(25A)-C(24A)	117.5(18)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	121.3
C(24A)-C(25A)-H(25A)	121.3
C(27A)-C(26A)-C(25A)	128(2)
C(27A)-C(26A)-H(26A)	116.2
C(25A)-C(26A)-H(26A)	116.2
C(26A)-C(27A)-C(28A)	115.6(19)
C(26A)-C(27A)-H(27A)	122.2
C(28A)-C(27A)-H(27A)	122.2
C(29A)-C(28A)-C(27A)	121(2)
C(29A)-C(28A)-H(28A)	119.7
C(27A)-C(28A)-H(28A)	119.7
C(28A)-C(29A)-C(24A)	121(2)
C(28A)-C(29A)-H(29A)	119.6
C(24A)-C(29A)-H(29A)	119.6

F(2A)-C(30A)-F(3A)	110.7(13)
F(2A)-C(30A)-F(1A)	110.6(13)
F(3A)-C(30A)-F(1A)	107.8(14)
F(2A)-C(30A)-S(1A)	111.7(12)
F(3A)-C(30A)-S(1A)	106.7(11)
F(1A)-C(30A)-S(1A)	109.2(10)
F(6A)-C(31A)-F(5A)	110.3(16)
F(6A)-C(31A)-F(4A)	105.1(17)
F(5A)-C(31A)-F(4A)	105.1(16)
F(6A)-C(31A)-S(2A)	115.3(14)
F(5A)-C(31A)-S(2A)	111.8(14)
F(4A)-C(31A)-S(2A)	108.5(13)
N(3B)-Mo(1B)-C(20B)	98.8(6)
N(3B)-Mo(1B)-O(4B)	98.5(4)
C(20B)-Mo(1B)-O(4B)	99.8(6)
N(3B)-Mo(1B)-O(1B)	169.5(5)
C(20B)-Mo(1B)-O(1B)	91.7(6)
O(4B)-Mo(1B)-O(1B)	79.1(3)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)	93.0(5)
C(20B)-Mo(1B)-C(1B)	108.6(6)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)	147.3(4)
O(1B)-Mo(1B)-C(1B)	84.0(4)
O(2B)-S(1B)-O(3B)	116.8(6)
O(2B)-S(1B)-O(1B)	113.3(6)
O(3B)-S(1B)-O(1B)	112.7(6)
O(2B)-S(1B)-C(30B)	105.7(9)
O(3B)-S(1B)-C(30B)	103.8(9)
O(1B)-S(1B)-C(30B)	102.7(7)
O(6B)-S(2B)-O(5B)	116.2(7)
O(6B)-S(2B)-O(4B)	115.6(6)
O(5B)-S(2B)-O(4B)	113.3(6)
O(6B)-S(2B)-C(31B)	104.6(8)
O(5B)-S(2B)-C(31B)	105.0(7)
O(4B)-S(2B)-C(31B)	99.5(7)
C(1B)-N(1B)-C(2B)	109.5(12)
C(1B)-N(1B)-C(4B)	131.9(11)
C(2B)-N(1B)-C(4B)	118.6(12)
S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	148.1(6)
N(2B)-C(1B)-N(1B)	106.7(11)
N(2B)-C(1B)-Mo(1B)	135.6(10)
N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	116.9(9)
C(1B)-N(2B)-C(3B)	109.1(12)
C(1B)-N(2B)-C(8B)	130.7(12)
C(3B)-N(2B)-C(8B)	120.1(12)
C(3B)-C(2B)-N(1B)	106.7(13)
C(3B)-C(2B)-H(2B)	126.7
N(1B)-C(2B)-H(2B)	126.7



C(12B)-N(3B)-Mo(1B)	176.8(10)
C(2B)-C(3B)-N(2B)	108.0(14)
C(2B)-C(3B)-H(3B)	126.0
N(2B)-C(3B)-H(3B)	126.0
S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	138.4(6)
C(7B)-C(4B)-C(5B)	111.0(13)
C(7B)-C(4B)-N(1B)	108.6(13)
C(5B)-C(4B)-N(1B)	112.7(12)
C(7B)-C(4B)-C(6B)	111.6(13)
C(5B)-C(4B)-C(6B)	106.4(13)
N(1B)-C(4B)-C(6B)	106.5(11)
C(4B)-C(5B)-H(5B1)	109.5
C(4B)-C(5B)-H(5B2)	109.5
H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	109.5
C(4B)-C(5B)-H(5B3)	109.5
H(5B1)-C(5B)-H(5B3)	109.5
H(5B2)-C(5B)-H(5B3)	109.5
C(4B)-C(6B)-H(6B1)	109.5
C(4B)-C(6B)-H(6B2)	109.5
H(6B1)-C(6B)-H(6B2)	109.5
C(4B)-C(6B)-H(6B3)	109.5
H(6B1)-C(6B)-H(6B3)	109.5
H(6B2)-C(6B)-H(6B3)	109.5
C(4B)-C(7B)-H(7B1)	109.5
C(4B)-C(7B)-H(7B2)	109.5
H(7B1)-C(7B)-H(7B2)	109.5
C(4B)-C(7B)-H(7B3)	109.5
H(7B1)-C(7B)-H(7B3)	109.5
H(7B2)-C(7B)-H(7B3)	109.5
N(2B)-C(8B)-C(9B)	110.2(12)
N(2B)-C(8B)-C(11B)	109.3(12)
C(9B)-C(8B)-C(11B)	112.2(13)
N(2B)-C(8B)-C(10B)	110.0(12)
C(9B)-C(8B)-C(10B)	107.4(12)
C(11B)-C(8B)-C(10B)	107.6(13)
C(8B)-C(9B)-H(9B1)	109.5
C(8B)-C(9B)-H(9B2)	109.5
H(9B1)-C(9B)-H(9B2)	109.5
C(8B)-C(9B)-H(9B3)	109.5
H(9B1)-C(9B)-H(9B3)	109.5
H(9B2)-C(9B)-H(9B3)	109.5
C(8B)-C(10B)-H(10D)	109.5
C(8B)-C(10B)-H(10E)	109.5
H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5
C(8B)-C(10B)-H(10F)	109.5
H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5
H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5

C(8B)-C(11B)-H(11D)	109.5
C(8B)-C(11B)-H(11E)	109.5
H(11D)-C(11B)-H(11E)	109.5
C(8B)-C(11B)-H(11F)	109.5
H(11D)-C(11B)-H(11F)	109.5
H(11E)-C(11B)-H(11F)	109.5
C(13B)-C(12B)-C(17B)	124.2(12)
C(13B)-C(12B)-N(3B)	119.4(12)
C(17B)-C(12B)-N(3B)	116.4(12)
C(14B)-C(13B)-C(12B)	117.4(13)
C(14B)-C(13B)-C(18B)	119.0(14)
C(12B)-C(13B)-C(18B)	123.6(13)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	120.0(14)
C(13B)-C(14B)-H(14B)	120.0
C(15B)-C(14B)-H(14B)	120.0
C(16B)-C(15B)-C(14B)	119.5(14)
C(16B)-C(15B)-H(15B)	120.2
C(14B)-C(15B)-H(15B)	120.2
C(15B)-C(16B)-C(17B)	123.8(14)
C(15B)-C(16B)-H(16B)	118.1
C(17B)-C(16B)-H(16B)	118.1
C(16B)-C(17B)-C(12B)	114.9(14)
C(16B)-C(17B)-C(19B)	122.7(12)
C(12B)-C(17B)-C(19B)	122.3(12)
C(13B)-C(18B)-H(18D)	109.5
C(13B)-C(18B)-H(18E)	109.5
H(18D)-C(18B)-H(18E)	109.5
C(13B)-C(18B)-H(18F)	109.5
H(18D)-C(18B)-H(18F)	109.5
H(18E)-C(18B)-H(18F)	109.5
C(17B)-C(19B)-H(19D)	109.5
C(17B)-C(19B)-H(19E)	109.5
H(19D)-C(19B)-H(19E)	109.5
C(17B)-C(19B)-H(19F)	109.5
H(19D)-C(19B)-H(19F)	109.5
H(19E)-C(19B)-H(19F)	109.5
C(21B)-C(20B)-Mo(1B)	141.1(11)
C(21B)-C(20B)-H(20B)	109.5
Mo(1B)-C(20B)-H(20B)	109.5
C(20B)-C(21B)-C(23B)	112.6(14)
C(20B)-C(21B)-C(22B)	109.0(14)
C(23B)-C(21B)-C(22B)	110.2(14)
C(20B)-C(21B)-C(24B)	108.0(12)
C(23B)-C(21B)-C(24B)	111.3(14)
C(22B)-C(21B)-C(24B)	105.4(13)
C(21B)-C(22B)-H(22D)	109.5
C(21B)-C(22B)-H(22E)	109.5

H(22D)-C(22B)-H(22E)	109.5
C(21B)-C(22B)-H(22F)	109.5
H(22D)-C(22B)-H(22F)	109.5
H(22E)-C(22B)-H(22F)	109.5
C(21B)-C(23B)-H(23D)	109.5
C(21B)-C(23B)-H(23E)	109.5
H(23D)-C(23B)-H(23E)	109.5
C(21B)-C(23B)-H(23F)	109.5
H(23D)-C(23B)-H(23F)	109.5
H(23E)-C(23B)-H(23F)	109.5
C(25B)-C(24B)-C(29B)	119.1(16)
C(25B)-C(24B)-C(21B)	123.7(15)
C(29B)-C(24B)-C(21B)	117.2(14)
C(24B)-C(25B)-C(26B)	122.3(18)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	118.9
C(26B)-C(25B)-H(25B)	118.9
C(25B)-C(26B)-C(27B)	120.0(18)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	120.0
C(27B)-C(26B)-H(26B)	120.0
C(26B)-C(27B)-C(28B)	118.2(17)
C(26B)-C(27B)-H(27B)	120.9
C(28B)-C(27B)-H(27B)	120.9
C(29B)-C(28B)-C(27B)	121.2(17)
C(29B)-C(28B)-H(28B)	119.4
C(27B)-C(28B)-H(28B)	119.4
C(28B)-C(29B)-C(24B)	119.1(16)
C(28B)-C(29B)-H(29B)	120.5
C(24B)-C(29B)-H(29B)	120.4
F(3B)-C(30B)-F(1B)	108.7(17)
F(3B)-C(30B)-F(2B)	109.2(18)
F(1B)-C(30B)-F(2B)	106.5(16)
F(3B)-C(30B)-S(1B)	110.8(13)
F(1B)-C(30B)-S(1B)	109.8(15)
F(2B)-C(30B)-S(1B)	111.7(14)
F(6B)-C(31B)-F(4B)	107.2(16)
F(6B)-C(31B)-F(5B)	109.2(15)
F(4B)-C(31B)-F(5B)	104.3(14)
F(6B)-C(31B)-S(2B)	113.9(13)
F(4B)-C(31B)-S(2B)	110.9(11)
F(5B)-C(31B)-S(2B)	110.8(14)

**Tabelle 42.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **K2.28**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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(1A)	20(1)	23(1)	58(1)	-1(1)	12(1)	2(1)

S(1A)	26(2)	26(2)	56(2)	-3(1)	7(1)	1(1)
S(2A)	31(2)	26(2)	78(3)	-3(2)	23(2)	2(1)
N(1A)	16(5)	25(6)	63(7)	-7(5)	8(5)	1(4)
C(1A)	21(6)	15(7)	54(8)	-12(6)	6(5)	4(5)
O(1A)	16(4)	27(5)	56(6)	1(4)	10(3)	-1(3)
F(1A)	55(5)	50(6)	103(8)	-28(5)	-3(5)	26(5)
O(2A)	32(5)	28(5)	62(6)	0(4)	6(4)	0(4)
F(2A)	69(6)	90(8)	53(6)	4(5)	18(5)	26(6)
N(2A)	25(5)	32(7)	47(7)	-3(5)	16(5)	8(4)
C(2A)	36(5)	46(6)	53(6)	-3(5)	12(4)	15(4)
O(3A)	38(5)	30(6)	76(7)	21(5)	10(5)	-4(4)
F(3A)	53(6)	63(7)	98(8)	-31(6)	-22(5)	3(5)
C(3A)	25(7)	70(11)	47(9)	-10(8)	12(6)	9(7)
N(3A)	27(5)	37(7)	49(7)	4(5)	12(5)	19(5)
O(4A)	39(5)	26(5)	52(6)	2(4)	12(4)	4(4)
C(4A)	30(7)	35(8)	57(9)	9(7)	12(6)	12(6)
F(4A)	86(8)	117(11)	99(9)	19(7)	43(6)	17(7)
O(5A)	44(6)	24(6)	89(8)	6(5)	19(5)	12(4)
C(5A)	48(8)	26(8)	40(8)	11(6)	10(6)	14(6)
F(5A)	89(8)	91(9)	130(10)	-36(8)	48(7)	25(7)
O(6A)	44(6)	28(6)	155(12)	12(6)	53(7)	10(5)
C(6A)	34(7)	13(7)	77(11)	-4(6)	10(6)	1(5)
F(6A)	64(7)	148(13)	96(8)	-56(8)	2(6)	21(7)
C(7A)	43(8)	25(8)	74(11)	11(7)	11(7)	10(6)
C(8A)	40(7)	40(9)	52(9)	4(7)	21(6)	-1(6)
C(9A)	46(8)	43(9)	45(9)	0(6)	11(6)	-8(7)
C(10A)	62(10)	57(12)	62(10)	-2(8)	28(8)	-13(8)
C(11A)	31(7)	27(8)	76(11)	-2(7)	11(7)	-3(6)
C(12A)	26(6)	11(7)	69(9)	-1(6)	13(6)	-5(5)
C(13A)	35(7)	26(8)	55(9)	-16(6)	-5(6)	8(6)
C(14A)	28(7)	38(9)	67(10)	-12(7)	5(6)	-17(6)
C(15A)	35(5)	30(5)	54(6)	-1(4)	7(4)	-1(4)
C(16A)	17(6)	30(8)	77(10)	3(7)	13(6)	3(5)
C(17A)	18(6)	27(8)	51(8)	4(6)	4(5)	3(5)
C(18A)	41(8)	47(10)	67(10)	-12(8)	19(7)	-3(7)
C(19A)	32(7)	34(9)	63(10)	0(7)	14(6)	-10(6)
C(20A)	38(8)	46(10)	66(10)	4(7)	22(7)	21(7)
C(21A)	41(5)	27(5)	42(5)	4(4)	3(4)	-15(4)
C(22A)	50(6)	54(6)	59(6)	10(5)	7(5)	-19(5)
C(23A)	53(10)	62(13)	122(17)	-16(11)	10(10)	41(9)
C(24A)	49(9)	35(9)	55(10)	2(7)	-12(7)	20(7)
C(25A)	58(6)	44(6)	56(6)	8(5)	-1(5)	-11(5)
C(26A)	98(17)	130(20)	68(16)	35(14)	-7(12)	-9(15)
C(27A)	111(17)	140(20)	45(12)	49(13)	23(11)	-9(16)
C(28A)	110(18)	120(20)	50(12)	-4(12)	16(11)	-8(15)
C(29A)	68(12)	82(15)	60(12)	8(10)	-5(9)	-1(10)
C(30A)	43(9)	61(11)	52(10)	-12(8)	-10(7)	29(8)

C(31A)	48(10)	20(9)	160(20)	-5(10)	25(11)	12(7)
Mo(1B)	25(1)	32(1)	67(1)	-1(1)	17(1)	4(1)
S(1B)	31(2)	39(2)	65(2)	0(2)	12(2)	5(2)
S(2B)	35(2)	33(2)	76(3)	4(2)	19(2)	4(2)
N(1B)	30(6)	26(7)	71(8)	0(6)	18(5)	2(5)
O(1B)	32(5)	48(7)	65(7)	1(5)	13(4)	6(4)
C(1B)	12(6)	16(7)	81(10)	4(6)	16(6)	6(5)
F(1B)	87(8)	147(12)	80(8)	27(8)	39(6)	43(8)
O(2B)	28(5)	34(6)	96(8)	-2(5)	11(5)	-4(4)
N(2B)	35(6)	44(8)	46(7)	-1(5)	8(5)	12(5)
C(2B)	32(7)	45(10)	55(9)	8(7)	6(6)	1(6)
F(2B)	74(8)	97(10)	146(11)	63(9)	24(7)	0(7)
N(3B)	25(5)	50(8)	48(7)	-2(5)	16(5)	-3(5)
O(3B)	45(6)	41(7)	89(8)	-13(6)	10(5)	9(5)
F(3B)	63(7)	178(14)	95(9)	64(9)	12(6)	37(8)
C(3B)	34(8)	70(12)	64(11)	-7(9)	11(7)	-20(8)
O(4B)	29(5)	37(6)	68(7)	1(5)	22(4)	2(4)
F(4B)	62(6)	72(7)	78(7)	-12(5)	28(5)	-7(5)
C(4B)	51(9)	29(8)	61(10)	-9(7)	16(7)	5(7)
O(5B)	21(4)	43(6)	85(7)	-9(5)	20(4)	2(4)
C(5B)	34(7)	51(10)	59(10)	-5(7)	11(6)	2(7)
F(5B)	99(8)	69(8)	118(9)	22(6)	57(7)	-6(6)
O(6B)	64(7)	15(6)	134(11)	3(6)	28(7)	8(5)
C(6B)	43(8)	44(10)	71(11)	-20(8)	16(7)	0(7)
F(6B)	74(7)	139(12)	72(7)	11(7)	14(6)	23(7)
C(7B)	48(9)	50(11)	101(14)	-10(9)	22(9)	13(8)
C(8B)	40(8)	46(10)	55(9)	-1(7)	15(6)	8(7)
C(9B)	31(7)	52(11)	74(11)	-13(8)	11(7)	7(7)
C(10B)	47(9)	58(11)	79(12)	-8(9)	34(8)	1(8)
C(11B)	51(9)	82(13)	52(10)	-14(9)	6(7)	0(9)
C(12B)	29(7)	17(7)	69(10)	2(6)	11(6)	8(6)
C(13B)	38(8)	38(9)	61(10)	2(7)	12(7)	3(7)
C(14B)	48(9)	49(10)	58(10)	16(8)	14(7)	-4(7)
C(15B)	20(7)	50(10)	91(13)	-2(9)	8(7)	9(6)
C(16B)	29(7)	30(9)	74(11)	-1(7)	11(6)	2(6)
C(17B)	30(7)	30(8)	65(9)	-16(7)	18(6)	-1(6)
C(18B)	58(10)	88(15)	72(12)	26(10)	29(9)	35(10)
C(19B)	29(7)	43(10)	74(11)	-8(8)	17(7)	6(6)
C(20B)	35(8)	49(10)	86(12)	-16(8)	25(7)	11(7)
C(21B)	41(5)	54(6)	54(6)	-3(5)	8(4)	-6(5)
C(22B)	41(10)	140(20)	98(15)	-38(14)	36(10)	-21(11)
C(23B)	29(8)	119(19)	99(15)	-26(13)	-12(9)	-12(10)
C(24B)	33(7)	49(10)	65(11)	-8(8)	8(7)	-7(7)
C(25B)	67(11)	46(11)	73(13)	-14(9)	-6(9)	13(8)
C(26B)	130(20)	77(16)	47(12)	14(11)	-9(11)	-25(15)
C(27B)	56(10)	103(17)	56(12)	-16(11)	13(8)	3(11)
C(28B)	52(9)	41(10)	72(12)	-12(8)	16(8)	5(7)

C(29B)	64(10)	52(11)	58(11)	-13(8)	10(8)	2(8)
C(30B)	39(9)	100(17)	80(13)	4(11)	12(9)	14(10)
C(31B)	43(9)	46(11)	102(14)	24(9)	16(9)	10(8)

**Tabelle 43.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für

**K2.28.**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4692	7203	1875	53
H(3A)	4715	6637	2873	56
H(5A1)	6710	6463	1208	57
H(5A2)	6230	6599	524	57
H(5A3)	6042	5984	949	57
H(6A1)	5795	7959	1524	62
H(6A2)	6274	7806	1021	62
H(6A3)	6538	7579	1740	62
H(7A1)	4800	6580	763	72
H(7A2)	5144	7133	372	72
H(7A3)	4783	7377	935	72
H(9A1)	6800	5865	3515	67
H(9A2)	6514	5622	4121	67
H(9A3)	6369	6387	3861	67
H(10A)	5103	6268	3783	87
H(10B)	5230	5512	4069	87
H(10C)	4689	5632	3413	87
H(11A)	5283	4764	2933	67
H(11B)	5899	4639	3539	67
H(11C)	6090	4836	2878	67
H(14A)	8214	8375	3146	54
H(15A)	8936	8578	2457	48
H(16A)	9061	7791	1696	49
H(18A)	7478	7035	3512	75
H(18B)	6837	7194	2934	75
H(18C)	7203	7805	3376	75
H(19A)	8829	6734	1210	63
H(19B)	8009	6544	1091	63
H(19C)	8565	6137	1611	63
H(20A)	7111	4720	2717	58
H(22A)	8640	5768	2988	83
H(22B)	8824	5619	3730	83
H(22C)	8140	6059	3429	83
H(23A)	8233	4058	2882	120
H(23B)	8865	4339	3418	120
H(23C)	8724	4665	2726	120
H(25A)	7337	3865	3492	65
H(26A)	6862	3616	4358	121

H(27A)	7255	4047	5284	116
H(28A)	7802	5166	5310	113
H(29A)	8150	5579	4426	87
H(2B)	-172	5328	1976	54
H(3B)	-200	6028	2918	67
H(5B1)	1641	6143	1091	72
H(5B2)	974	6635	874	72
H(5B3)	1100	6004	439	72
H(6B1)	13	5428	376	78
H(6B2)	-221	6117	677	78
H(6B3)	-336	5390	982	78
H(7B1)	1200	4856	959	98
H(7B2)	718	4706	1461	98
H(7B3)	1471	5066	1683	98
H(9B1)	1068	7914	2692	78
H(9B2)	702	8192	3240	78
H(9B3)	227	7920	2593	78
H(10D)	-373	7212	3243	87
H(10E)	156	7405	3889	87
H(10F)	42	6620	3680	87
H(11D)	1353	6552	3846	93
H(11E)	1455	7356	3978	93
H(11F)	1778	7005	3435	93
H(14B)	3060	4451	3314	62
H(15B)	4007	4256	2811	65
H(16B)	4118	4907	1961	53
H(18D)	2054	5035	3424	105
H(18E)	1655	5491	2845	105
H(18F)	2196	5842	3415	105
H(19D)	3778	5794	1222	72
H(19E)	3525	6458	1547	72
H(19F)	2958	5987	1096	72
H(20B)	1983	8012	2553	66
H(22D)	3648	8607	3147	135
H(22E)	3060	8668	2511	135
H(22F)	3721	8169	2540	135
H(23D)	3334	6885	3500	129
H(23E)	3917	7248	3186	129
H(23F)	3297	6813	2758	129
H(25B)	3271	7327	4239	78
H(26B)	2987	7758	5143	108
H(27B)	2243	8712	5087	85
H(28B)	1914	9296	4113	65
H(29B)	2185	8844	3206	70

**Tabelle 44.** Torsionswinkel [°] für **K2.28**.

C(2A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	1.7(14)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	-176.3(12)
C(2A)-N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	176.5(9)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	-1.4(17)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	75.0(9)
C(20A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	173.6(10)
O(4A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	-34.3(13)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	-92.7(9)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	-111.9(12)
C(20A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	-13.4(14)
O(4A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	138.7(11)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	80.3(12)
O(2A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	23.9(12)
O(3A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	-114.2(10)
C(30A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	135.2(11)
N(3A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	-61(2)
C(20A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	128.7(10)
O(4A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	-133.5(10)
C(1A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	18.4(10)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	-3.9(14)
Mo(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	-177.6(10)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(8A)	-176.7(12)
Mo(1A)-C(1A)-N(2A)-C(8A)	10(2)
C(1A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	1.4(16)
C(4A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	179.7(12)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-N(2A)	-3.9(17)
C(1A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	5.0(16)
C(8A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	178.7(13)
C(20A)-Mo(1A)-N(3A)-C(12A)	163(7)
O(4A)-Mo(1A)-N(3A)-C(12A)	63(7)
O(1A)-Mo(1A)-N(3A)-C(12A)	-7(8)
C(1A)-Mo(1A)-N(3A)-C(12A)	-86(7)
O(6A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	48.2(11)
O(5A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	-88.3(9)
C(31A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	158.8(8)
N(3A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	106.8(8)
C(20A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	8.8(9)
O(1A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	-85.2(8)
C(1A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	-144.9(8)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(7A)	139.8(13)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(7A)	-38.1(16)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(6A)	-99.4(15)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(6A)	82.8(13)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	20.6(19)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	-157.3(11)



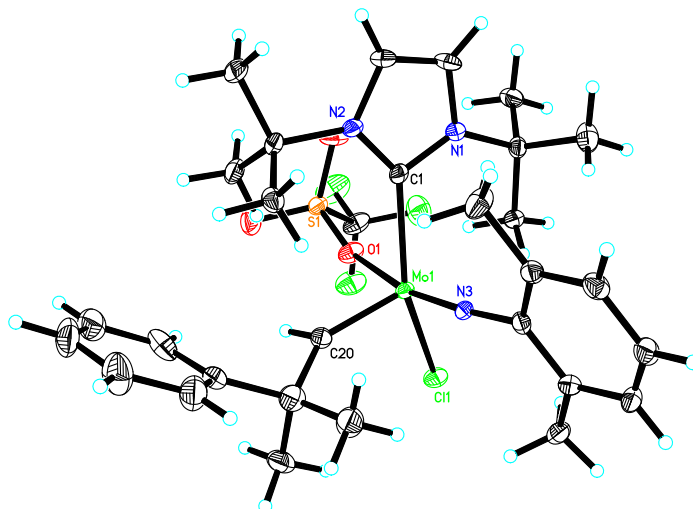
C(1A)-N(2A)-C(8A)-C(9A)	60.4(18)
C(3A)-N(2A)-C(8A)-C(9A)	-111.6(14)
C(1A)-N(2A)-C(8A)-C(11A)	-63.1(17)
C(3A)-N(2A)-C(8A)-C(11A)	124.8(13)
C(1A)-N(2A)-C(8A)-C(10A)	179.0(13)
C(3A)-N(2A)-C(8A)-C(10A)	7.0(18)
Mo(1A)-N(3A)-C(12A)-C(13A)	120(7)
Mo(1A)-N(3A)-C(12A)-C(17A)	-59(7)
N(3A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	177.9(12)
C(17A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	-3.2(19)
N(3A)-C(12A)-C(13A)-C(18A)	0(2)
C(17A)-C(12A)-C(13A)-C(18A)	178.6(12)
C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	5(2)
C(18A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	-176.9(13)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	-4(2)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(17A)	1(2)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-C(12A)	0.7(18)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-C(19A)	-178.4(12)
C(13A)-C(12A)-C(17A)-C(16A)	0.4(18)
N(3A)-C(12A)-C(17A)-C(16A)	179.4(11)
C(13A)-C(12A)-C(17A)-C(19A)	179.5(12)
N(3A)-C(12A)-C(17A)-C(19A)	-1.5(18)
N(3A)-Mo(1A)-C(20A)-C(21A)	-10(2)
O(4A)-Mo(1A)-C(20A)-C(21A)	89(2)
O(1A)-Mo(1A)-C(20A)-C(21A)	168(2)
C(1A)-Mo(1A)-C(20A)-C(21A)	-106(2)
Mo(1A)-C(20A)-C(21A)-C(24A)	133.9(18)
Mo(1A)-C(20A)-C(21A)-C(22A)	9(3)
Mo(1A)-C(20A)-C(21A)-C(23A)	-104(2)
C(20A)-C(21A)-C(24A)-C(29A)	-115.6(17)
C(22A)-C(21A)-C(24A)-C(29A)	9(2)
C(23A)-C(21A)-C(24A)-C(29A)	122.3(17)
C(20A)-C(21A)-C(24A)-C(25A)	58.6(18)
C(22A)-C(21A)-C(24A)-C(25A)	-177.1(13)
C(23A)-C(21A)-C(24A)-C(25A)	-63.5(17)
C(29A)-C(24A)-C(25A)-C(26A)	2(2)
C(21A)-C(24A)-C(25A)-C(26A)	-173.1(16)
C(24A)-C(25A)-C(26A)-C(27A)	-12(4)
C(25A)-C(26A)-C(27A)-C(28A)	14(4)
C(26A)-C(27A)-C(28A)-C(29A)	-8(4)
C(27A)-C(28A)-C(29A)-C(24A)	-1(3)
C(25A)-C(24A)-C(29A)-C(28A)	4(3)
C(21A)-C(24A)-C(29A)-C(28A)	177.9(17)
O(2A)-S(1A)-C(30A)-F(2A)	56.0(11)
O(3A)-S(1A)-C(30A)-F(2A)	-179.5(9)
O(1A)-S(1A)-C(30A)-F(2A)	-62.2(10)
O(2A)-S(1A)-C(30A)-F(3A)	-65.1(13)

O(3A)-S(1A)-C(30A)-F(3A)	59.3(12)
O(1A)-S(1A)-C(30A)-F(3A)	176.7(11)
O(2A)-S(1A)-C(30A)-F(1A)	178.6(11)
O(3A)-S(1A)-C(30A)-F(1A)	-56.9(13)
O(1A)-S(1A)-C(30A)-F(1A)	60.4(13)
O(6A)-S(2A)-C(31A)-F(6A)	73.3(14)
O(5A)-S(2A)-C(31A)-F(6A)	-162.8(13)
O(4A)-S(2A)-C(31A)-F(6A)	-44.4(15)
O(6A)-S(2A)-C(31A)-F(5A)	-53.8(14)
O(5A)-S(2A)-C(31A)-F(5A)	70.2(14)
O(4A)-S(2A)-C(31A)-F(5A)	-171.4(12)
O(6A)-S(2A)-C(31A)-F(4A)	-169.2(10)
O(5A)-S(2A)-C(31A)-F(4A)	-45.3(12)
O(4A)-S(2A)-C(31A)-F(4A)	73.2(11)
O(2B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	-17.3(14)
O(3B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	118.2(12)
C(30B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	-130.8(13)
N(3B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	49(3)
C(20B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	-133.6(13)
O(4B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	126.8(12)
C(1B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	-25.0(12)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	-1.5(14)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	177.0(13)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	169.7(8)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	-11.8(18)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	99.2(13)
C(20B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	-1.1(14)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	-149.9(11)
O(1B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	-90.9(13)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	-68.7(10)
C(20B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	-169.0(10)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	42.2(13)
O(1B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	101.2(10)
N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	1.0(15)
Mo(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	-167.8(11)
N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(8B)	-176.9(12)
Mo(1B)-C(1B)-N(2B)-C(8B)	14(2)
C(1B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	1.5(16)
C(4B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	-177.3(13)
C(20B)-Mo(1B)-N(3B)-C(12B)	-154(17)
O(4B)-Mo(1B)-N(3B)-C(12B)	-52(17)
O(1B)-Mo(1B)-N(3B)-C(12B)	23(18)
C(1B)-Mo(1B)-N(3B)-C(12B)	97(17)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-N(2B)	-0.8(17)
C(1B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	-0.1(17)
C(8B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	178.0(12)
O(6B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	-61.0(11)

O(5B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	76.8(9)
C(31B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	-172.3(9)
N(3B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	-105.4(9)
C(20B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	-4.9(10)
O(1B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	85.0(9)
C(1B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	145.3(8)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(7B)	111.8(16)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(7B)	-69.8(15)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	-12(2)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	166.9(12)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(6B)	-127.8(14)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(6B)	50.6(16)
C(1B)-N(2B)-C(8B)-C(9B)	48.0(18)
C(3B)-N(2B)-C(8B)-C(9B)	-129.8(14)
C(1B)-N(2B)-C(8B)-C(11B)	-75.8(18)
C(3B)-N(2B)-C(8B)-C(11B)	106.5(15)
C(1B)-N(2B)-C(8B)-C(10B)	166.2(13)
C(3B)-N(2B)-C(8B)-C(10B)	-11.5(18)
Mo(1B)-N(3B)-C(12B)-C(13B)	-129(16)
Mo(1B)-N(3B)-C(12B)-C(17B)	51(17)
C(17B)-C(12B)-C(13B)-C(14B)	2(2)
N(3B)-C(12B)-C(13B)-C(14B)	-176.9(13)
C(17B)-C(12B)-C(13B)-C(18B)	-174.5(15)
N(3B)-C(12B)-C(13B)-C(18B)	6(2)
C(12B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	2(2)
C(18B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	179.4(16)
C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-5(2)
C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	2(2)
C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(12B)	2(2)
C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(19B)	-179.3(14)
C(13B)-C(12B)-C(17B)-C(16B)	-4(2)
N(3B)-C(12B)-C(17B)-C(16B)	174.8(12)
C(13B)-C(12B)-C(17B)-C(19B)	176.8(14)
N(3B)-C(12B)-C(17B)-C(19B)	-3.9(19)
N(3B)-Mo(1B)-C(20B)-C(21B)	21(2)
O(4B)-Mo(1B)-C(20B)-C(21B)	-79(2)
O(1B)-Mo(1B)-C(20B)-C(21B)	-159(2)
C(1B)-Mo(1B)-C(20B)-C(21B)	117.0(19)
Mo(1B)-C(20B)-C(21B)-C(23B)	-15(3)
Mo(1B)-C(20B)-C(21B)-C(22B)	107(2)
Mo(1B)-C(20B)-C(21B)-C(24B)	-138.8(17)
C(20B)-C(21B)-C(24B)-C(25B)	126.0(17)
C(23B)-C(21B)-C(24B)-C(25B)	2(2)
C(22B)-C(21B)-C(24B)-C(25B)	-117.6(18)
C(20B)-C(21B)-C(24B)-C(29B)	-56.6(18)
C(23B)-C(21B)-C(24B)-C(29B)	179.3(14)
C(22B)-C(21B)-C(24B)-C(29B)	59.8(17)

C(29B)-C(24B)-C(25B)-C(26B)	1(3)
C(21B)-C(24B)-C(25B)-C(26B)	178.4(17)
C(24B)-C(25B)-C(26B)-C(27B)	1(3)
C(25B)-C(26B)-C(27B)-C(28B)	-4(3)
C(26B)-C(27B)-C(28B)-C(29B)	5(3)
C(27B)-C(28B)-C(29B)-C(24B)	-2(2)
C(25B)-C(24B)-C(29B)-C(28B)	0(2)
C(21B)-C(24B)-C(29B)-C(28B)	-177.9(14)
O(2B)-S(1B)-C(30B)-F(3B)	60.0(17)
O(3B)-S(1B)-C(30B)-F(3B)	-63.5(17)
O(1B)-S(1B)-C(30B)-F(3B)	179.0(15)
O(2B)-S(1B)-C(30B)-F(1B)	-60.1(14)
O(3B)-S(1B)-C(30B)-F(1B)	176.5(12)
O(1B)-S(1B)-C(30B)-F(1B)	58.9(14)
O(2B)-S(1B)-C(30B)-F(2B)	-178.0(12)
O(3B)-S(1B)-C(30B)-F(2B)	58.5(14)
O(1B)-S(1B)-C(30B)-F(2B)	-59.0(14)
O(6B)-S(2B)-C(31B)-F(6B)	-61.6(14)
O(5B)-S(2B)-C(31B)-F(6B)	175.6(12)
O(4B)-S(2B)-C(31B)-F(6B)	58.2(14)
O(6B)-S(2B)-C(31B)-F(4B)	177.4(11)
O(5B)-S(2B)-C(31B)-F(4B)	54.6(12)
O(4B)-S(2B)-C(31B)-F(4B)	-62.8(12)
O(6B)-S(2B)-C(31B)-F(5B)	62.0(13)
O(5B)-S(2B)-C(31B)-F(5B)	-60.8(13)
O(4B)-S(2B)-C(31B)-F(5B)	-178.2(11)

## 10.5 Einkristallstrukturanalyse von K2.30



**Abbildung 233.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.30**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 173.4(3), Mo(1)-C(20) 189.8(3), Mo(1)-O(1) 223.7(2), Mo(1)-Cl(1) 241.21(8), Mo(1)-C(1) 224.9(3), N(3)-Mo(1)-O(1) 168.76(10), N(3)-Mo(1)-Cl(1) 100.65(8), C(20)-Mo(1)-O(1) 91.58(12), C(20)-Mo(1)-Cl(1) 94.83(10), O(1)-Mo(1)-Cl(1) 80.35(6), N(3)-Mo(1)-C(1) 92.62(11), C(20)-Mo(1)-C(1) 109.29(12), O(1)-Mo(1)-C(1) 81.67(9), C(1)-Mo(1)-Cl(1) 150.17(8).

**Tabelle 45.** Kristalldaten von **K2.30**.

Formel	C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> ClF <sub>3</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	
Molekulargewicht	712.11	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Dimension der Elementarzelle	a = 10.2736(7) Å	$\alpha = 90.740(4)^\circ$
	b = 10.6268(7) Å	$\beta = 99.914(4)^\circ$
	c = 17.4438(12) Å	$\gamma = 109.207(3)^\circ$
Volumen	1766.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	2, 1.339 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.554 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	736	
Kristallgröße	0.11 x 0.09 x 0.04 mm	
Thetabereich	2.04 bis 25.18 °	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20	
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	22787 / 6280 [R(int) = 0.512]	

Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	98.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7452 und 0.6775
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	6280 / 0 / 393
Goodness-of-fit on $F^2$	1.010
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0810
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0580, wR2 = 0.0853
Absoluter Strukturparameter	0.0015(4)
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	1.145 und -0.480 e.A <sup>-3</sup>

Bemerkung: Ungeordnete Lösungsmittel-Elektronen-Dichte (DCM) komprimiert durch PLATON!

**Tabelle 46.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **K2.30**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	8505(1)	802(1)	2971(1)	12(1)
S(1)	11983(1)	3215(1)	3634(1)	16(1)
Cl(1)	9436(1)	-972(1)	3297(1)	19(1)
F(1)	13309(2)	1580(2)	4154(1)	33(1)
O(1)	10771(2)	2010(2)	3367(1)	20(1)
N(1)	7969(3)	2939(3)	4027(2)	14(1)
C(1)	8244(3)	2746(3)	3304(2)	14(1)
F(2)	12282(2)	2202(2)	4984(1)	36(1)
O(2)	12864(2)	3613(2)	3069(1)	28(1)
N(2)	8107(3)	3836(2)	2927(1)	14(1)
C(2)	7639(3)	4088(3)	4089(2)	20(1)
N(3)	6720(3)	-63(2)	2850(1)	13(1)
O(3)	11665(2)	4235(2)	4028(1)	27(1)
F(3)	14194(2)	3568(2)	4715(1)	41(1)
C(3)	7725(3)	4644(3)	3406(2)	18(1)
C(4)	8083(3)	2161(3)	4745(2)	16(1)
C(5)	6628(4)	1637(4)	4967(2)	26(1)
C(6)	9175(4)	3133(3)	5379(2)	21(1)
C(7)	8576(4)	1004(3)	4603(2)	19(1)
C(8)	8403(3)	4225(3)	2121(2)	17(1)
C(9)	9896(3)	4281(3)	2100(2)	21(1)
C(10)	7310(3)	3249(3)	1490(2)	19(1)
C(11)	8317(4)	5618(3)	1994(2)	24(1)
C(12)	5299(3)	-742(3)	2846(2)	15(1)
C(13)	4329(3)	-39(3)	2750(2)	18(1)
C(14)	2927(3)	-751(3)	2754(2)	21(1)
C(15)	2486(4)	-2108(3)	2845(2)	24(1)
C(16)	3441(4)	-2786(3)	2940(2)	24(1)
C(17)	4858(3)	-2122(3)	2945(2)	19(1)

C(18)	4772(4)	1424(3)	2640(2)	27(1)
C(19)	5884(4)	-2869(3)	3059(2)	23(1)
C(20)	8724(4)	772(3)	1914(2)	19(1)
C(21)	8087(4)	57(4)	1131(2)	26(1)
C(22)	8930(4)	-874(4)	1014(2)	31(1)
C(23)	6544(4)	-799(4)	1105(2)	30(1)
C(24)	8250(4)	1045(3)	478(2)	24(1)
C(25)	7159(4)	961(4)	-126(2)	34(1)
C(26)	7320(4)	1849(4)	-709(2)	40(1)
C(27)	8575(4)	2853(4)	-684(2)	38(1)
C(28)	9686(4)	2953(4)	-97(2)	36(1)
C(29)	9531(4)	2050(4)	479(2)	32(1)
C(30)	13007(3)	2609(3)	4406(2)	25(1)

**Tabelle 47.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K2.30**.

Mo(1)-N(3)	1.734(3)
Mo(1)-C(20)	1.898(3)
Mo(1)-O(1)	2.237(2)
Mo(1)-C(1)	2.249(3)
Mo(1)-Cl(1)	2.4121(8)
S(1)-O(2)	1.426(2)
S(1)-O(3)	1.430(2)
S(1)-O(1)	1.464(2)
S(1)-C(30)	1.821(4)
F(1)-C(30)	1.321(4)
N(1)-C(1)	1.366(4)
N(1)-C(2)	1.378(4)
N(1)-C(4)	1.519(4)
C(1)-N(2)	1.376(4)
F(2)-C(30)	1.347(4)
N(2)-C(3)	1.380(4)
N(2)-C(8)	1.523(4)
C(2)-C(3)	1.340(5)
C(2)-H(2)	0.9500
N(3)-C(12)	1.399(4)
F(3)-C(30)	1.326(4)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(7)	1.508(4)
C(4)-C(6)	1.527(5)
C(4)-C(5)	1.533(4)
C(5)-H(5A)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800

C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-C(9)	1.522(4)
C(8)-C(10)	1.525(5)
C(8)-C(11)	1.528(4)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-C(17)	1.408(4)
C(12)-C(13)	1.419(4)
C(13)-C(14)	1.390(4)
C(13)-C(18)	1.494(5)
C(14)-C(15)	1.382(5)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.386(5)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.392(5)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(19)	1.505(5)
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-C(21)	1.487(5)
C(20)-H(20)	1.02(3)
C(21)-C(23)	1.539(5)
C(21)-C(22)	1.546(5)
C(21)-C(24)	1.552(5)
C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-H(23A)	0.9800
C(23)-H(23B)	0.9800
C(23)-H(23C)	0.9800
C(24)-C(25)	1.379(5)
C(24)-C(29)	1.395(5)
C(25)-C(26)	1.390(5)
C(25)-H(25)	0.9500



C(26)-C(27)	1.370(5)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.371(6)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.391(5)
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-H(29)	0.9500
N(3)-Mo(1)-C(20)	99.47(13)
N(3)-Mo(1)-O(1)	168.76(10)
C(20)-Mo(1)-O(1)	91.58(12)
N(3)-Mo(1)-C(1)	92.62(11)
C(20)-Mo(1)-C(1)	109.29(12)
O(1)-Mo(1)-C(1)	81.67(9)
N(3)-Mo(1)-Cl(1)	100.65(8)
C(20)-Mo(1)-Cl(1)	94.83(10)
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	80.35(6)
C(1)-Mo(1)-Cl(1)	150.17(8)
O(2)-S(1)-O(3)	117.61(15)
O(2)-S(1)-O(1)	112.74(14)
O(3)-S(1)-O(1)	114.12(14)
O(2)-S(1)-C(30)	104.48(16)
O(3)-S(1)-C(30)	103.82(16)
O(1)-S(1)-C(30)	101.69(14)
S(1)-O(1)-Mo(1)	156.53(14)
C(1)-N(1)-C(2)	111.1(3)
C(1)-N(1)-C(4)	130.1(3)
C(2)-N(1)-C(4)	118.6(3)
N(1)-C(1)-N(2)	103.9(3)
N(1)-C(1)-Mo(1)	119.1(2)
N(2)-C(1)-Mo(1)	136.4(2)
C(1)-N(2)-C(3)	110.4(3)
C(1)-N(2)-C(8)	128.0(2)
C(3)-N(2)-C(8)	121.6(3)
C(3)-C(2)-N(1)	107.0(3)
C(3)-C(2)-H(2)	126.5
N(1)-C(2)-H(2)	126.5
C(12)-N(3)-Mo(1)	173.4(2)
C(2)-C(3)-N(2)	107.5(3)
C(2)-C(3)-H(3)	126.2
N(2)-C(3)-H(3)	126.2
C(7)-C(4)-N(1)	112.2(3)
C(7)-C(4)-C(6)	108.3(3)
N(1)-C(4)-C(6)	106.5(2)
C(7)-C(4)-C(5)	109.5(3)
N(1)-C(4)-C(5)	107.9(2)
C(6)-C(4)-C(5)	112.5(3)

C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(4)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(4)-C(6)-H(6A)	109.5
C(4)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(4)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(4)-C(7)-H(7A)	109.5
C(4)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(4)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(9)-C(8)-N(2)	107.6(2)
C(9)-C(8)-C(10)	113.3(3)
N(2)-C(8)-C(10)	110.3(2)
C(9)-C(8)-C(11)	108.2(3)
N(2)-C(8)-C(11)	109.5(3)
C(10)-C(8)-C(11)	107.9(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(8)-C(10)-H(10A)	109.5
C(8)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(8)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(8)-C(11)-H(11A)	109.5
C(8)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(8)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
N(3)-C(12)-C(17)	118.9(3)
N(3)-C(12)-C(13)	120.0(3)
C(17)-C(12)-C(13)	121.1(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.2(3)
C(14)-C(13)-C(18)	119.8(3)

C(12)-C(13)-C(18)	122.0(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.0(3)
C(15)-C(14)-H(14)	119.5
C(13)-C(14)-H(14)	119.5
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(15)-C(16)-C(17)	121.0(3)
C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(16)-C(17)-C(12)	118.3(3)
C(16)-C(17)-C(19)	120.4(3)
C(12)-C(17)-C(19)	121.3(3)
C(13)-C(18)-H(18A)	109.5
C(13)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(13)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(21)-C(20)-Mo(1)	143.7(3)
C(21)-C(20)-H(20)	106.9(18)
Mo(1)-C(20)-H(20)	106.4(18)
C(20)-C(21)-C(23)	110.6(3)
C(20)-C(21)-C(22)	105.9(3)
C(23)-C(21)-C(22)	108.9(3)
C(20)-C(21)-C(24)	111.2(3)
C(23)-C(21)-C(24)	112.0(3)
C(22)-C(21)-C(24)	108.0(3)
C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(21)-C(23)-H(23A)	109.5
C(21)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(21)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(25)-C(24)-C(29)	117.5(3)

C(25)-C(24)-C(21)	122.0(3)
C(29)-C(24)-C(21)	120.5(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.4(4)
C(24)-C(25)-H(25)	119.3
C(26)-C(25)-H(25)	119.3
C(27)-C(26)-C(25)	120.1(4)
C(27)-C(26)-H(26)	119.9
C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(26)-C(27)-C(28)	119.8(4)
C(26)-C(27)-H(27)	120.1
C(28)-C(27)-H(27)	120.1
C(27)-C(28)-C(29)	120.0(4)
C(27)-C(28)-H(28)	120.0
C(29)-C(28)-H(28)	120.0
C(28)-C(29)-C(24)	121.1(4)
C(28)-C(29)-H(29)	119.5
C(24)-C(29)-H(29)	119.5
F(1)-C(30)-F(3)	108.7(3)
F(1)-C(30)-F(2)	107.1(3)
F(3)-C(30)-F(2)	107.4(3)
F(1)-C(30)-S(1)	112.1(2)
F(3)-C(30)-S(1)	111.0(2)
F(2)-C(30)-S(1)	110.3(2)

**Tabelle 48.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **K2.30**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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)	12(1)	10(1)	15(1)	1(1)	3(1)	4(1)
S(1)	16(1)	13(1)	21(1)	2(1)	5(1)	5(1)
Cl(1)	21(1)	15(1)	24(1)	2(1)	3(1)	10(1)
F(1)	30(1)	27(1)	45(1)	4(1)	2(1)	18(1)
O(1)	14(1)	15(1)	26(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
N(1)	15(1)	13(1)	15(1)	1(1)	3(1)	6(1)
C(1)	9(2)	12(2)	19(2)	1(1)	4(1)	1(1)
F(2)	41(1)	46(1)	24(1)	10(1)	7(1)	18(1)
O(2)	25(1)	30(2)	33(2)	10(1)	16(1)	11(1)
N(2)	18(1)	11(1)	16(1)	2(1)	3(1)	6(1)
C(2)	26(2)	19(2)	20(2)	-5(2)	4(2)	13(2)
N(3)	16(1)	11(1)	14(1)	4(1)	5(1)	6(1)
O(3)	33(1)	17(1)	34(2)	-5(1)	7(1)	14(1)
F(3)	24(1)	31(1)	52(2)	-4(1)	-13(1)	-2(1)
C(3)	22(2)	14(2)	21(2)	-2(1)	3(2)	9(1)
C(4)	18(2)	17(2)	16(2)	5(1)	6(1)	7(1)
C(5)	25(2)	32(2)	27(2)	11(2)	11(2)	13(2)
C(6)	27(2)	21(2)	17(2)	-1(1)	3(2)	12(2)

C(7)	26(2)	14(2)	18(2)	1(1)	7(2)	6(2)
C(8)	21(2)	14(2)	19(2)	6(1)	8(1)	6(1)
C(9)	21(2)	18(2)	27(2)	9(2)	10(2)	6(2)
C(10)	22(2)	22(2)	17(2)	5(1)	7(1)	12(2)
C(11)	32(2)	18(2)	28(2)	10(2)	12(2)	14(2)
C(12)	13(2)	17(2)	13(2)	0(1)	4(1)	2(1)
C(13)	17(2)	17(2)	17(2)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(14)	16(2)	25(2)	23(2)	-2(2)	5(1)	7(2)
C(15)	15(2)	25(2)	28(2)	-5(2)	8(2)	0(2)
C(16)	29(2)	17(2)	22(2)	1(2)	12(2)	-1(2)
C(17)	23(2)	15(2)	18(2)	-2(1)	6(2)	4(2)
C(18)	19(2)	21(2)	43(2)	11(2)	9(2)	7(2)
C(19)	23(2)	14(2)	31(2)	2(2)	10(2)	4(2)
C(20)	22(2)	16(2)	22(2)	3(1)	10(2)	9(2)
C(21)	31(2)	24(2)	24(2)	3(2)	7(2)	10(2)
C(22)	49(3)	26(2)	25(2)	0(2)	13(2)	19(2)
C(23)	34(2)	28(2)	21(2)	0(2)	3(2)	1(2)
C(24)	33(2)	21(2)	22(2)	1(2)	12(2)	11(2)
C(25)	36(2)	33(2)	25(2)	3(2)	6(2)	0(2)
C(26)	38(2)	51(3)	25(2)	8(2)	2(2)	9(2)
C(27)	48(3)	39(2)	27(2)	16(2)	13(2)	11(2)
C(28)	33(2)	33(2)	37(2)	-2(2)	17(2)	-2(2)
C(29)	32(2)	47(3)	22(2)	-2(2)	9(2)	19(2)
C(30)	17(2)	16(2)	35(2)	-2(2)	-3(2)	0(2)

**Tabelle 49.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für

**K2.30.**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7398	4423	4532	24
H(3)	7553	5448	3275	22
H(5A)	5948	1087	4524	40
H(5B)	6344	2393	5103	40
H(5C)	6664	1096	5416	40
H(6A)	9324	2660	5847	31
H(6B)	8840	3860	5506	31
H(6C)	10060	3503	5191	31
H(7A)	7839	319	4242	28
H(7B)	8784	623	5099	28
H(7C)	9425	1319	4376	28
H(9A)	10547	4914	2521	32
H(9B)	10134	4572	1596	32
H(9C)	9969	3391	2171	32
H(10A)	7284	2335	1588	29
H(10B)	7557	3463	978	29
H(10C)	6386	3320	1500	29

H(11A)	7363	5604	2008	36
H(11B)	8551	5885	1485	36
H(11C)	8982	6258	2407	36
H(14)	2263	-298	2694	25
H(15)	1523	-2579	2842	29
H(16)	3123	-3719	3003	29
H(18A)	3939	1692	2507	40
H(18B)	5308	1616	2217	40
H(18C)	5358	1924	3124	40
H(19A)	5389	-3808	3130	34
H(19B)	6608	-2471	3521	34
H(19C)	6324	-2815	2599	34
H(20)	9760(40)	1230(30)	1916(19)	22
H(22A)	9901	-335	995	47
H(22B)	8503	-1430	524	47
H(22C)	8920	-1449	1450	47
H(23A)	6487	-1410	1524	46
H(23B)	6162	-1317	600	46
H(23C)	6001	-216	1176	46
H(25)	6277	280	-145	41
H(26)	6559	1760	-1126	48
H(27)	8675	3479	-1072	46
H(28)	10562	3639	-83	43
H(29)	10310	2118	880	38

**Tabelle 50.** Torsionswinkel [°] für **K2.30**.

O(2)-S(1)-O(1)-Mo(1)	-111.6(4)
O(3)-S(1)-O(1)-Mo(1)	25.9(4)
C(30)-S(1)-O(1)-Mo(1)	137.0(4)
N(3)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-67.7(7)
C(20)-Mo(1)-O(1)-S(1)	101.6(4)
C(1)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-7.7(4)
Cl(1)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-163.8(4)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	1.4(3)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-173.5(3)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-171.2(2)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	13.9(4)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	74.3(2)
C(20)-Mo(1)-C(1)-N(1)	175.3(2)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-95.9(2)
Cl(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-42.5(3)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-95.2(3)
C(20)-Mo(1)-C(1)-N(2)	5.8(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	94.5(3)
Cl(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	147.9(2)

N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-1.5(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	169.2(2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(8)	174.8(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(8)	-14.6(5)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-0.9(4)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	174.7(3)
C(20)-Mo(1)-N(3)-C(12)	179(100)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(12)	-12(2)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(12)	-70.8(19)
Cl(1)-Mo(1)-N(3)-C(12)	82.4(19)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-0.1(4)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	1.0(4)
C(8)-N(2)-C(3)-C(2)	-175.5(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(7)	-0.2(4)
C(2)-N(1)-C(4)-C(7)	-174.8(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(6)	118.0(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(6)	-56.5(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	-121.0(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	64.5(4)
C(1)-N(2)-C(8)-C(9)	-54.1(4)
C(3)-N(2)-C(8)-C(9)	121.7(3)
C(1)-N(2)-C(8)-C(10)	69.9(4)
C(3)-N(2)-C(8)-C(10)	-114.3(3)
C(1)-N(2)-C(8)-C(11)	-171.5(3)
C(3)-N(2)-C(8)-C(11)	4.3(4)
Mo(1)-N(3)-C(12)-C(17)	-86.7(19)
Mo(1)-N(3)-C(12)-C(13)	92.9(19)
N(3)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.6(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.1(5)
N(3)-C(12)-C(13)-C(18)	0.8(5)
C(17)-C(12)-C(13)-C(18)	-179.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.4(5)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	179.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.5(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.2(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-0.3(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(19)	179.2(3)
N(3)-C(12)-C(17)-C(16)	180.0(3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.4(5)
N(3)-C(12)-C(17)-C(19)	0.5(5)
C(13)-C(12)-C(17)-C(19)	-179.1(3)
N(3)-Mo(1)-C(20)-C(21)	-21.7(4)
O(1)-Mo(1)-C(20)-C(21)	160.4(4)
C(1)-Mo(1)-C(20)-C(21)	-117.9(4)
Cl(1)-Mo(1)-C(20)-C(21)	79.9(4)
Mo(1)-C(20)-C(21)-C(23)	17.6(6)
Mo(1)-C(20)-C(21)-C(22)	-100.3(4)

Mo(1)-C(20)-C(21)-C(24)	142.7(3)
C(20)-C(21)-C(24)-C(25)	-135.4(4)
C(23)-C(21)-C(24)-C(25)	-11.2(5)
C(22)-C(21)-C(24)-C(25)	108.8(4)
C(20)-C(21)-C(24)-C(29)	45.4(4)
C(23)-C(21)-C(24)-C(29)	169.7(3)
C(22)-C(21)-C(24)-C(29)	-70.4(4)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.6(6)
C(21)-C(24)-C(25)-C(26)	-179.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.3(7)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	2.2(7)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-1.1(6)
C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-0.9(6)
C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	1.7(5)
C(21)-C(24)-C(29)-C(28)	-179.1(3)
O(2)-S(1)-C(30)-F(1)	-60.9(3)
O(3)-S(1)-C(30)-F(1)	175.3(2)
O(1)-S(1)-C(30)-F(1)	56.6(3)
O(2)-S(1)-C(30)-F(3)	60.9(3)
O(3)-S(1)-C(30)-F(3)	-62.9(3)
O(1)-S(1)-C(30)-F(3)	178.4(2)
O(2)-S(1)-C(30)-F(2)	179.8(2)
O(3)-S(1)-C(30)-F(2)	56.0(3)
O(1)-S(1)-C(30)-F(2)	-62.7(3)



### 10.6 Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von K2.19

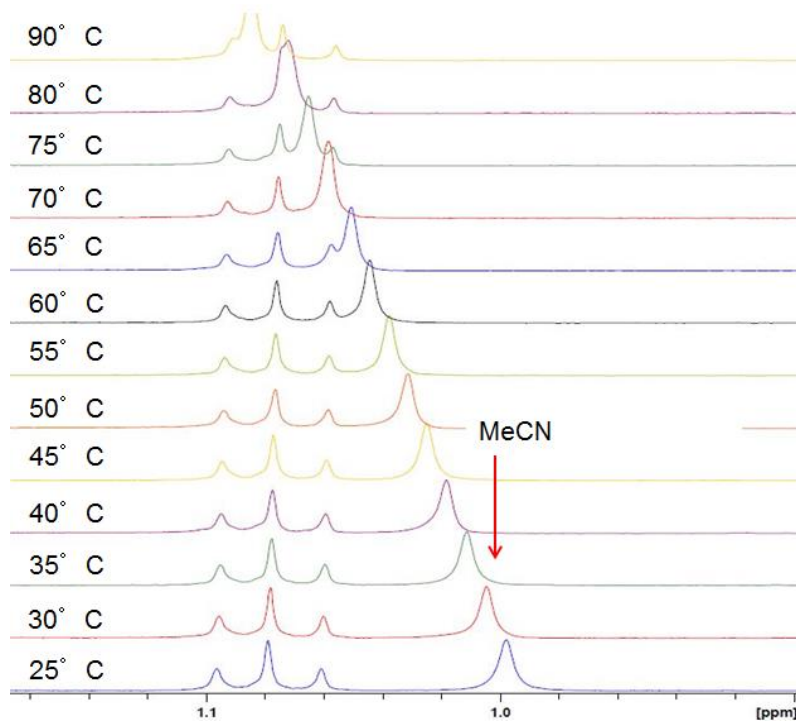


Abbildung 234. Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit koordinierendem Acetonitril in K2.19 zwischen 25 und 90 °C in 1,2-Dichlorbenzol- $\text{d}_4$ .

### 10.7 NMR-Spektren von K2.18, K2.24, K2.31 - K2.34

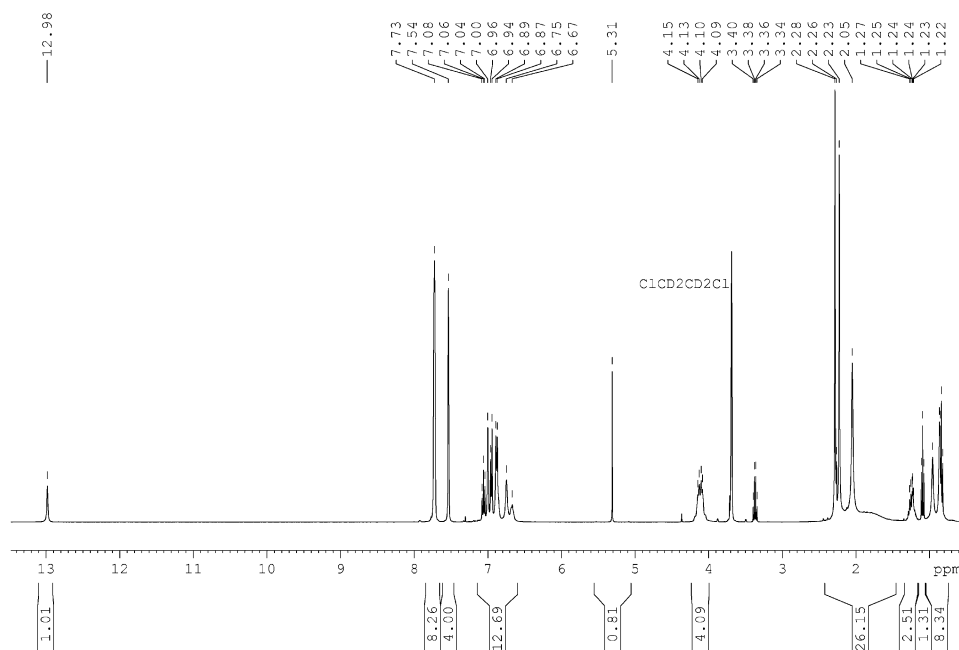


Abbildung 235.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von K2.18 in  $\text{C}_1\text{CD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$ , 400 MHz.

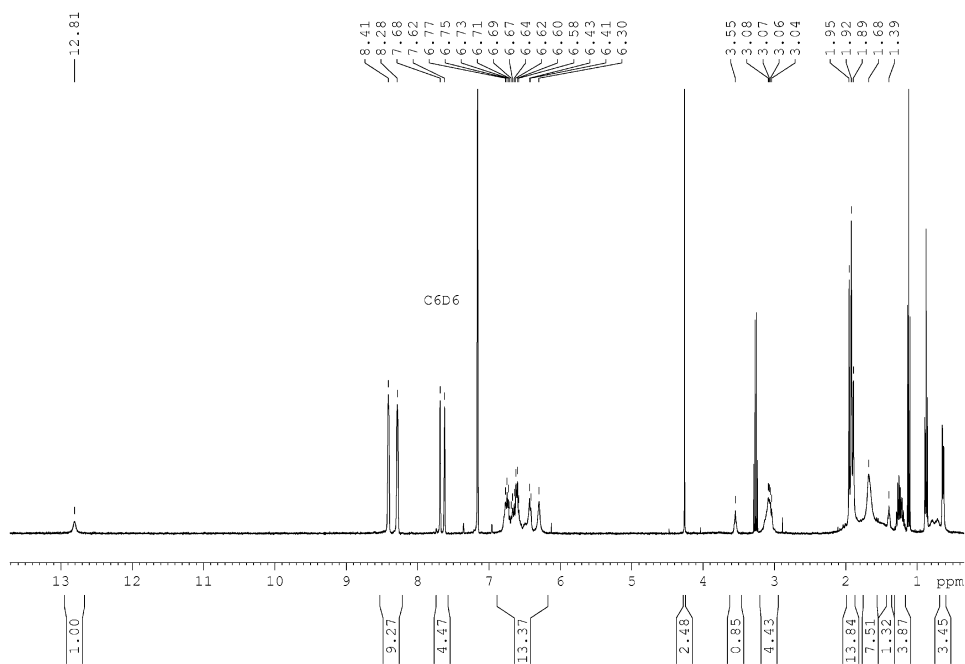


Abbildung 236.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K2.18** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz.

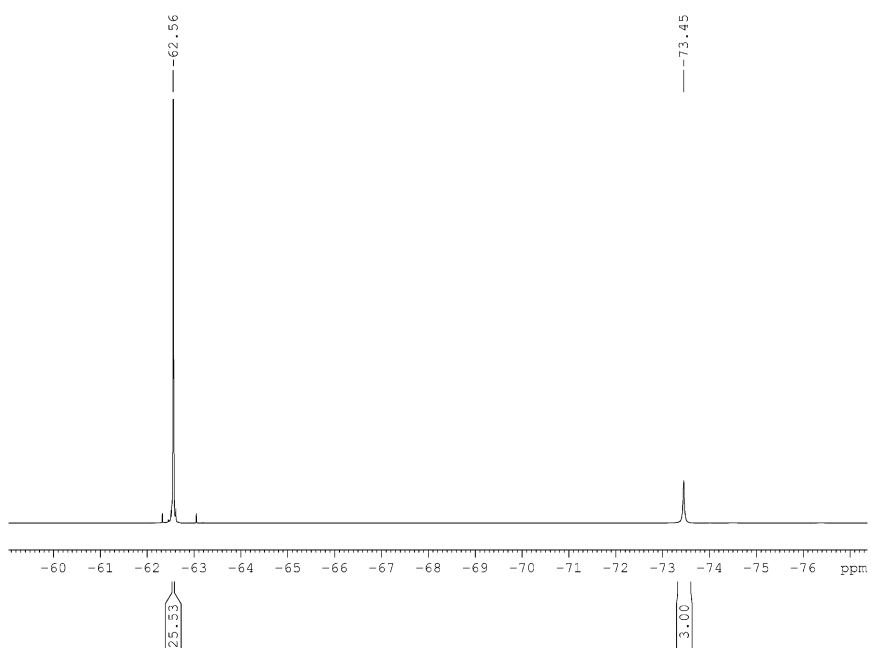


Abbildung 237.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.18** in  $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$ , 376 MHz.

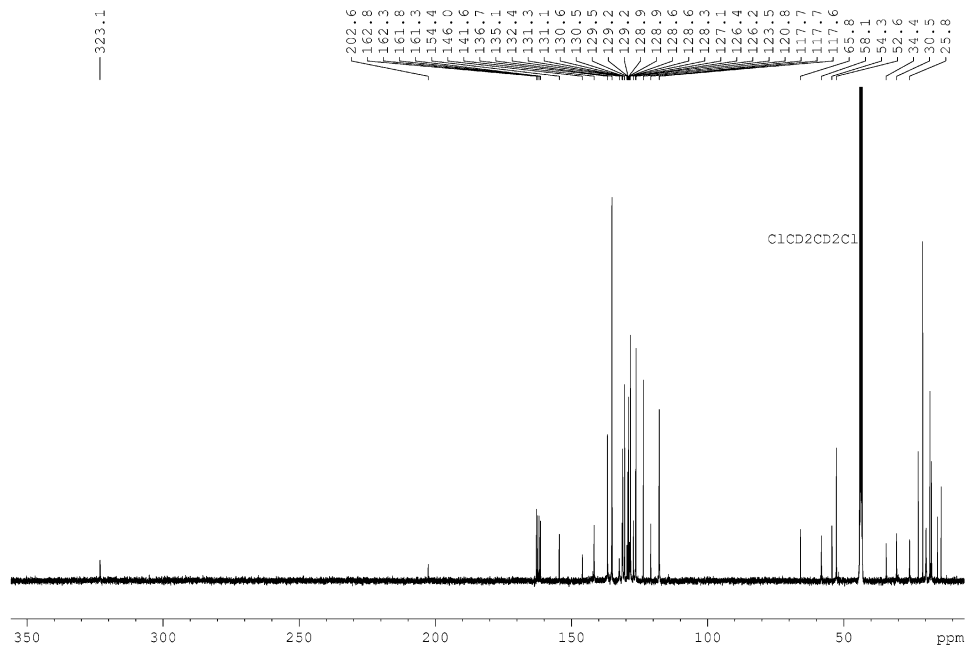


Abbildung 238.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K2.18** in  $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$ , 101 MHz.

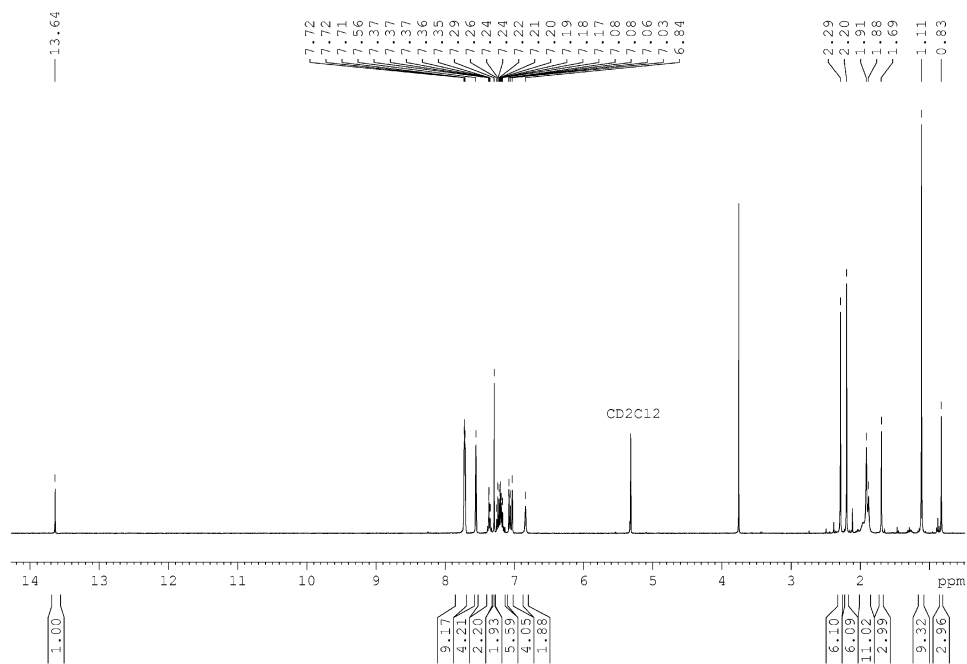


Abbildung 239.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K2.24** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

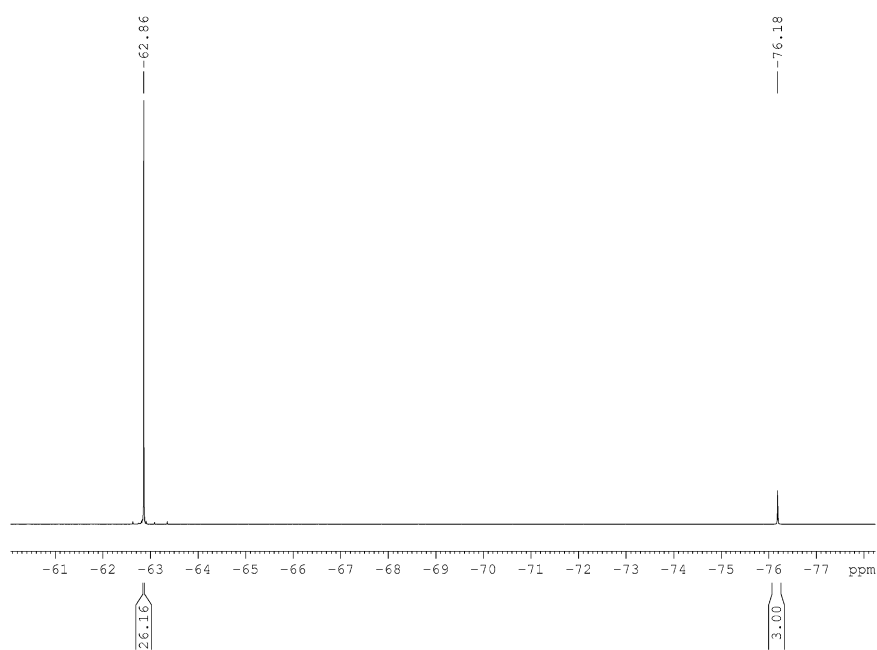


Abbildung 240.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.24** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

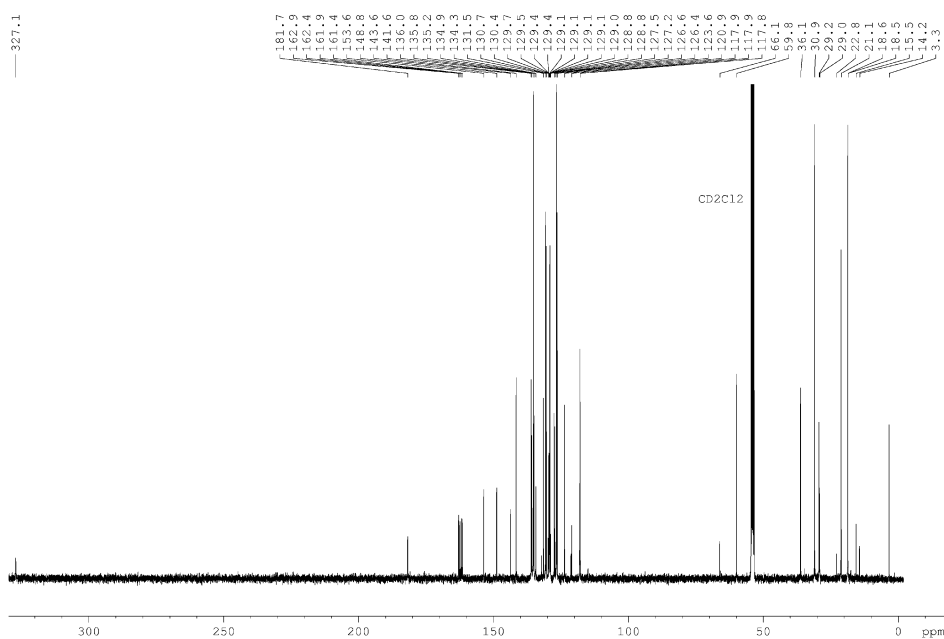


Abbildung 241.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K2.24** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

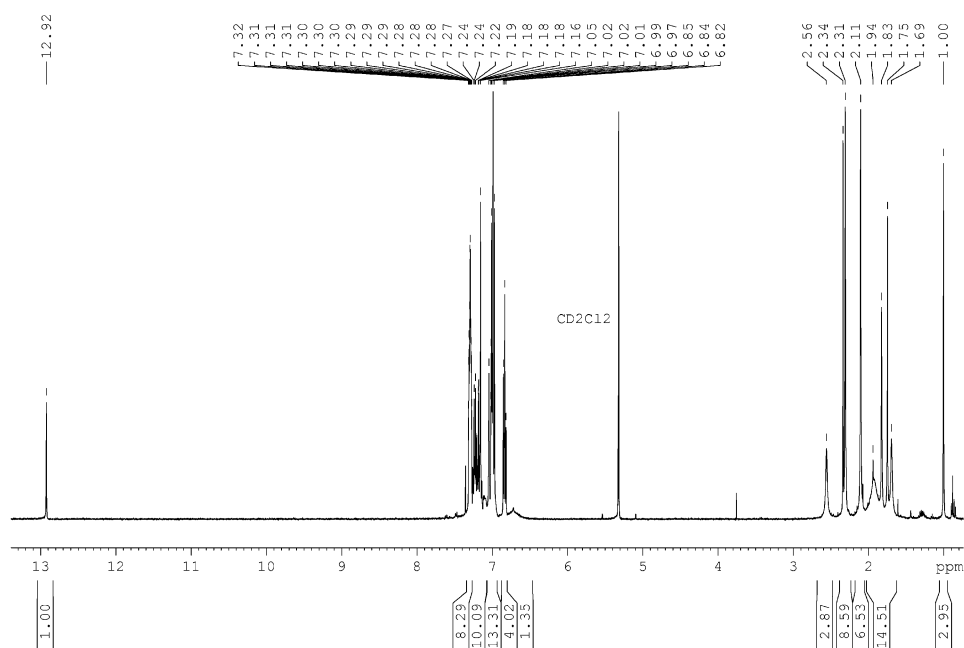


Abbildung 242. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **K2.31** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz.

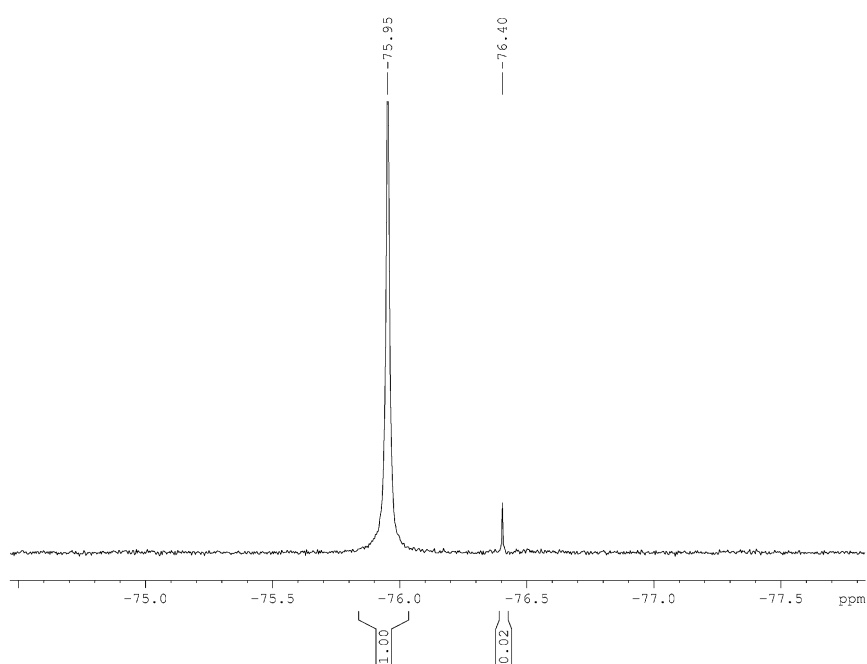


Abbildung 243. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **K2.31** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 376 MHz.

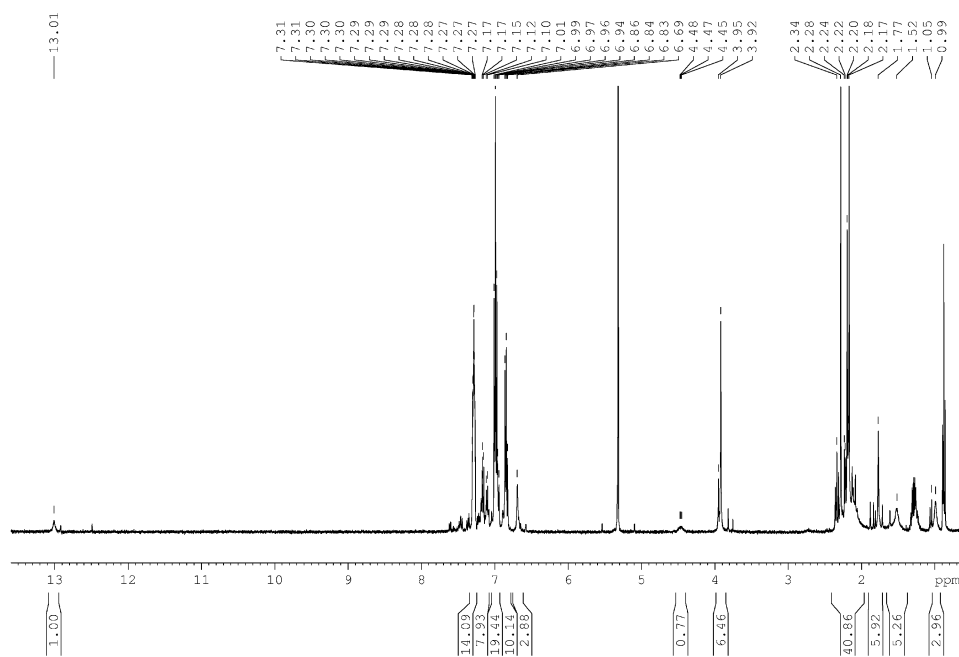


Abbildung 244.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K2.32** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

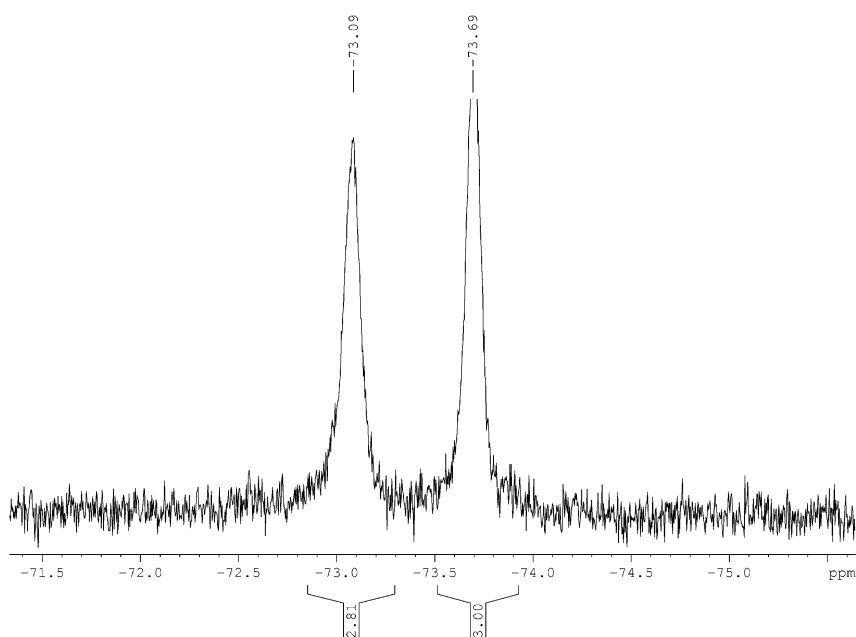


Abbildung 245.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.32** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

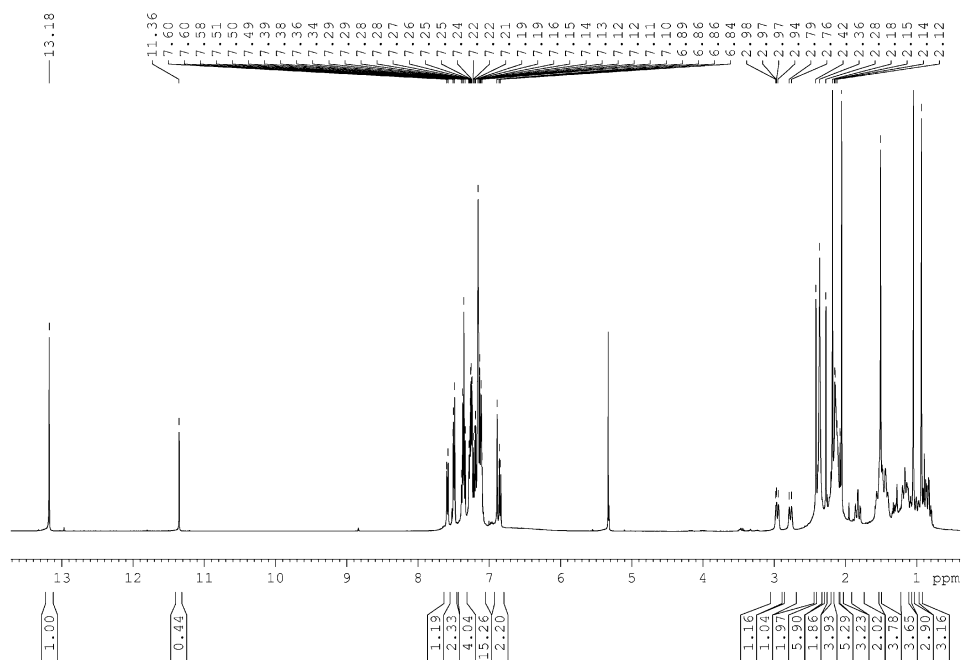


Abbildung 246.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K2.33** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz.

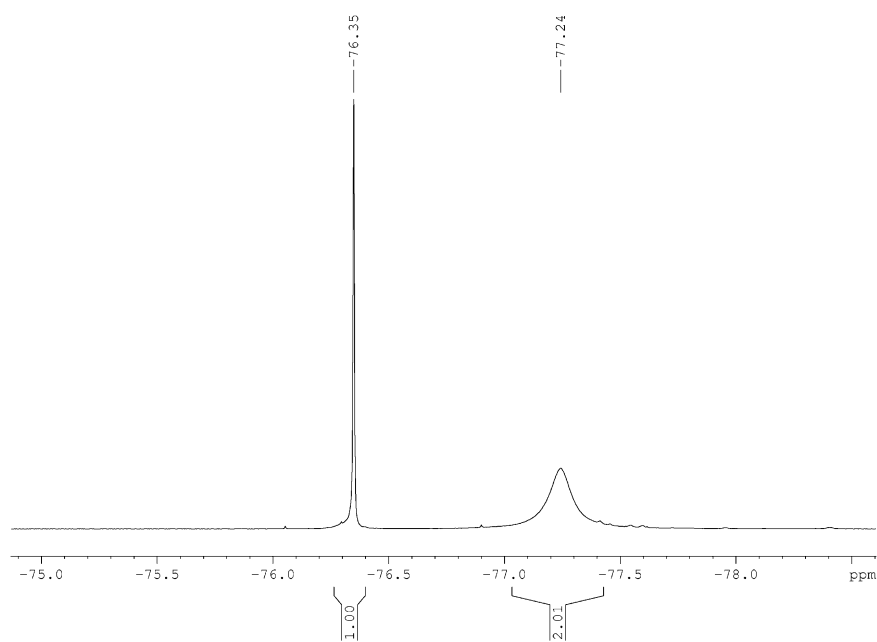


Abbildung 247.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.33** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.





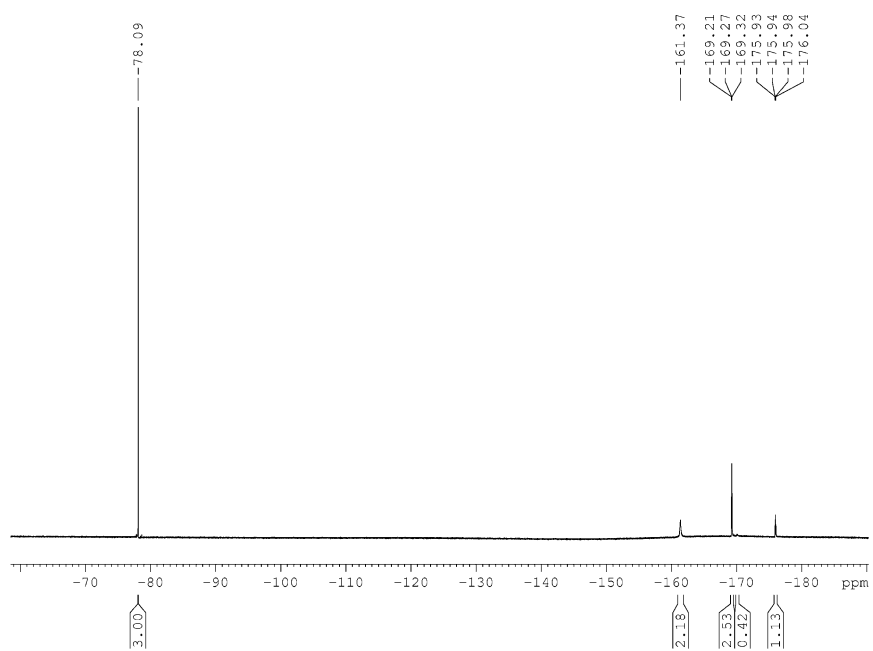


Abbildung 250.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **K2.34** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376 MHz.

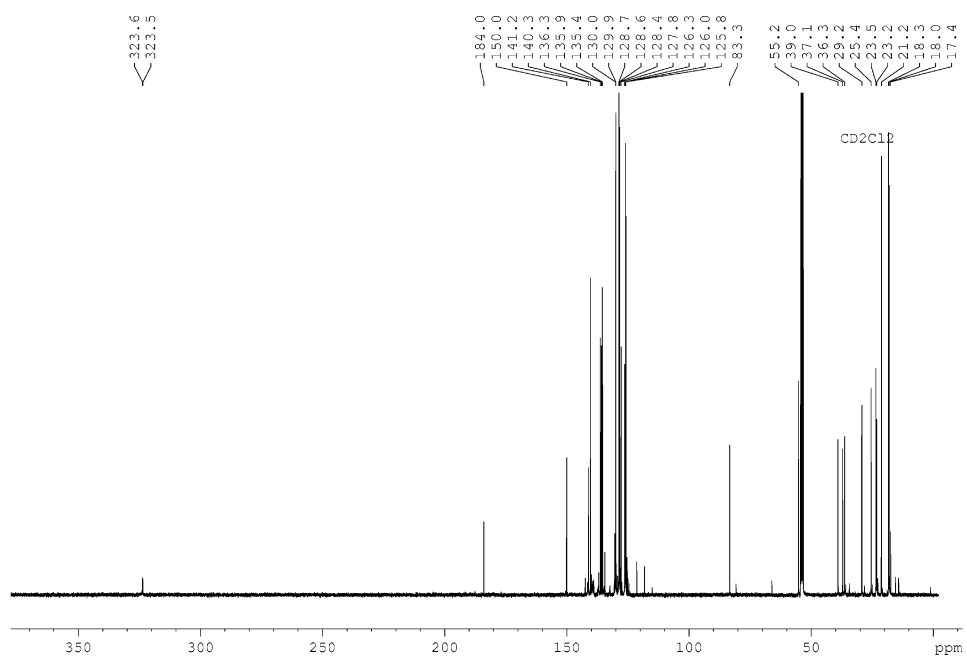
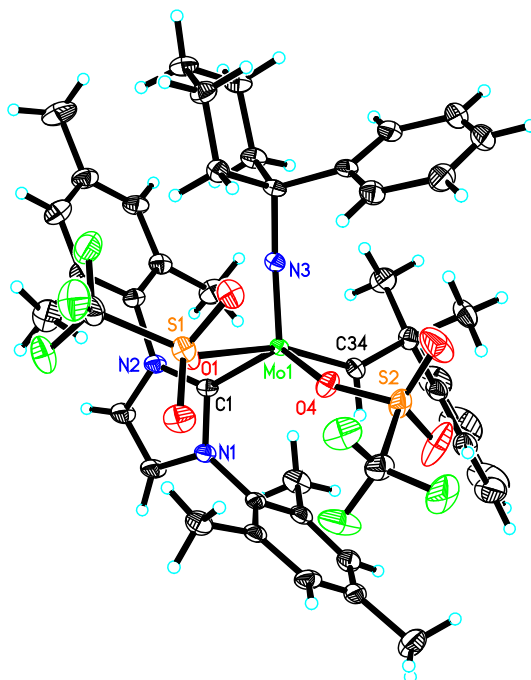


Abbildung 251.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K2.34** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

## 10.8 Einkristallstrukturanalyse von K2.33



**Abbildung 252.** Einkristallröntgenstruktur von **K2.33**. Relevante Bindungslängen (pm) und Winkel (°): Mo(1)-N(3) 170.1(2), Mo(1)-C(34) 191.8(3), Mo(1)-O(4) 210.9(2), Mo(1)-O(1) 227.94(19), Mo(1)-C(1) 218.8(3), N(3)-Mo(1)-C(34) 100.98(12), N(3)-Mo(1)-O(4) 117.96(10), C(34)-Mo(1)-O(4) 92.45(10), N(3)-Mo(1)-O(1) 97.25(10), C(34)-Mo(1)-O(1) 161.45(10), O(4)-Mo(1)-O(1) 75.85(8), N(3)-Mo(1)-C(1) 104.71(11), C(34)-Mo(1)-C(1) 95.60(11), O(4)-Mo(1)-C(1) 134.05(9), O(1)-Mo(1)-C(1) 82.98(9).

**Tabelle 51.** Kristalldaten von **K2.33**.

Formel	$C_{46}H_{53}Cl_2F_6MoN_3O_6S_2$	
Molekulargewicht	1088.87	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, $P 2_1 2_1 2_1$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 10.9358(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.4400(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 26.6276(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5369.6(5)$ Å <sup>3</sup>	
Z, Dichte	4, 1.347 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.488 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2240	
Kristallgröße	0.51 x 0.43 x 0.31 mm	
Thetabereich	1.89 bis 28.27 °	

Indexbereich	-14<=h<=14, -15<=k<=24, -35<=l<=35
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	51384 / 13119 [R(int) = 0.409]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	98.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.6953
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	13119 / 6 / 604
Goodness-of-fit on $F^2$	1.042
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0823
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0845
Absoluter Strukturparameter	0.00(6)
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.706 and -0.707 e.A <sup>-3</sup>

**BEMERKUNG:** Eine fehlgeordnete Lösungsmittel-Elektronen-Dichte (DCM) wurde komprimiert mit PLATON!

**Tabelle 52.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **K2.33**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	8507(1)	1707(1)	7803(1)	12(1)
S(1)	10609(1)	1037(1)	6959(1)	18(1)
O(1)	9687(2)	1584(1)	7103(1)	19(1)
F(1)	10608(2)	1634(1)	6063(1)	33(1)
N(1)	8784(2)	3357(1)	7616(1)	17(1)
C(1)	8111(2)	2772(2)	7478(1)	14(1)
S(2)	10630(1)	901(1)	8539(1)	23(1)
F(2)	9282(2)	776(1)	6152(1)	39(1)
O(2)	11844(2)	1280(1)	7020(1)	27(1)
N(2)	7418(2)	3016(1)	7090(1)	18(1)
C(2)	8525(3)	3953(2)	7323(1)	24(1)
N(3)	7329(2)	1171(1)	7612(1)	16(1)
O(3)	10317(2)	315(1)	7123(1)	23(1)
C(3)	7668(3)	3738(2)	6995(1)	24(1)
F(3)	11203(2)	520(1)	6082(1)	39(1)
O(4)	10111(2)	1197(1)	8065(1)	20(1)
F(4)	12646(2)	1590(1)	8279(1)	42(1)
C(4)	9585(3)	3389(1)	8052(1)	17(1)
F(5)	12897(2)	700(1)	8786(1)	43(1)
O(5)	10475(2)	1374(2)	8957(1)	46(1)
C(5)	10797(3)	3155(1)	8013(1)	19(1)
F(6)	12533(2)	499(1)	8009(1)	35(1)
C(6)	11503(3)	3193(2)	8450(1)	24(1)

O(6)	10381(2)	148(1)	8602(1)	45(1)
C(7)	11055(3)	3479(2)	8896(1)	24(1)
C(8)	9862(3)	3732(2)	8905(1)	26(1)
C(9)	9099(3)	3688(2)	8494(1)	20(1)
C(10)	11357(3)	2899(2)	7529(1)	25(1)
C(11)	11833(4)	3503(2)	9364(2)	41(1)
C(12)	7788(3)	3953(2)	8509(1)	28(1)
C(13)	6487(3)	2644(1)	6803(1)	17(1)
C(14)	6792(3)	2374(2)	6330(1)	21(1)
C(15)	5859(3)	2081(2)	6041(1)	28(1)
C(16)	4654(3)	2070(2)	6206(1)	26(1)
C(17)	4387(3)	2347(2)	6677(1)	23(1)
C(18)	5286(3)	2644(2)	6981(1)	20(1)
C(19)	8080(3)	2435(2)	6130(1)	34(1)
C(20)	3648(3)	1747(2)	5882(2)	42(1)
C(21)	4970(3)	2970(2)	7489(1)	30(1)
C(22)	6604(3)	547(1)	7439(1)	16(1)
C(23)	6683(3)	-20(1)	7861(1)	19(1)
C(24)	7822(3)	-305(2)	7989(1)	23(1)
C(25)	7940(4)	-799(2)	8382(1)	32(1)
C(26)	6915(4)	-1011(2)	8648(1)	40(1)
C(27)	5784(4)	-722(2)	8536(1)	39(1)
C(28)	5665(3)	-225(2)	8145(1)	27(1)
C(29)	7216(3)	283(2)	6948(1)	19(1)
C(30)	6444(3)	-292(2)	6682(1)	23(1)
C(31)	5159(3)	-8(2)	6560(1)	25(1)
C(32)	4521(3)	248(2)	7035(1)	23(1)
C(33)	5302(3)	812(2)	7317(1)	20(1)
C(34)	7991(3)	1951(1)	8470(1)	14(1)
C(35)	7019(3)	1797(2)	8866(1)	20(1)
C(36)	7372(3)	1065(2)	9119(1)	29(1)
C(37)	5763(3)	1702(2)	8625(1)	30(1)
C(38)	7029(3)	2396(2)	9271(1)	25(1)
C(39)	5991(4)	2803(2)	9382(2)	42(1)
C(40)	6033(5)	3330(3)	9761(2)	68(2)
C(41)	7112(6)	3443(3)	10027(2)	77(2)
C(42)	8118(5)	3056(3)	9917(2)	57(1)
C(43)	8087(4)	2524(2)	9543(1)	34(1)
C(44)	10402(3)	992(2)	6274(1)	27(1)
C(45)	12269(3)	931(2)	8393(1)	25(1)
C(1X)	9146(8)	9448(3)	9637(2)	105(3)
Cl(1X)	9353(2)	8504(1)	9580(1)	84(1)
Cl(2X)	8875(3)	9751(1)	10208(1)	151(1)

**Tabelle 53.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel für **K2.33**.

Mo(1)-N(3)

1.701(2)

Mo(1)-C(34)	1.918(3)
Mo(1)-O(4)	2.109(2)
Mo(1)-C(1)	2.188(3)
Mo(1)-O(1)	2.2794(19)
S(1)-O(2)	1.432(2)
S(1)-O(3)	1.437(2)
S(1)-O(1)	1.477(2)
S(1)-C(44)	1.840(4)
F(1)-C(44)	1.329(4)
N(1)-C(1)	1.357(4)
N(1)-C(2)	1.378(4)
N(1)-C(4)	1.455(4)
C(1)-N(2)	1.357(4)
S(2)-O(5)	1.425(3)
S(2)-O(6)	1.425(3)
S(2)-O(4)	1.487(2)
S(2)-C(45)	1.836(3)
F(2)-C(44)	1.329(4)
N(2)-C(3)	1.384(4)
N(2)-C(13)	1.447(4)
C(2)-C(3)	1.341(4)
C(2)-H(2)	0.9500
N(3)-C(22)	1.472(4)
C(3)-H(3)	0.9500
F(3)-C(44)	1.336(4)
F(4)-C(45)	1.319(4)
C(4)-C(5)	1.398(4)
C(4)-C(9)	1.404(4)
F(5)-C(45)	1.323(4)
C(5)-C(6)	1.397(4)
C(5)-C(10)	1.502(4)
F(6)-C(45)	1.329(4)
C(6)-C(7)	1.388(5)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.386(5)
C(7)-C(11)	1.511(5)
C(8)-C(9)	1.380(4)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.515(4)
C(10)-H(10A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800

C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-C(14)	1.395(4)
C(13)-C(18)	1.396(4)
C(14)-C(15)	1.387(4)
C(14)-C(19)	1.510(4)
C(15)-C(16)	1.389(5)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.386(5)
C(16)-C(20)	1.519(4)
C(17)-C(18)	1.386(4)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(21)	1.521(5)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
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)	1.536(4)
C(22)-C(33)	1.540(4)
C(22)-C(29)	1.549(4)
C(23)-C(24)	1.395(4)
C(23)-C(28)	1.397(4)
C(24)-C(25)	1.394(4)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.382(6)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.378(6)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-C(28)	1.394(5)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-H(28)	0.9500
C(29)-C(30)	1.529(4)
C(29)-H(29A)	0.9900
C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-C(31)	1.534(5)
C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-C(32)	1.521(4)
C(31)-H(31A)	0.9900
C(31)-H(31B)	0.9900
C(32)-C(33)	1.541(4)
C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900

C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-C(35)	1.524(4)
C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(37)	1.527(4)
C(35)-C(38)	1.544(4)
C(35)-C(36)	1.556(4)
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(43)	1.385(5)
C(38)-C(39)	1.393(5)
C(39)-C(40)	1.401(6)
C(39)-H(39)	0.9500
C(40)-C(41)	1.392(8)
C(40)-H(40)	0.9500
C(41)-C(42)	1.345(8)
C(41)-H(41)	0.9500
C(42)-C(43)	1.397(5)
C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-H(43)	0.9500
C(1X)-Cl(2X)	1.647(6)
C(1X)-Cl(1X)	1.763(6)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
N(3)-Mo(1)-C(34)	100.98(12)
N(3)-Mo(1)-O(4)	117.96(10)
C(34)-Mo(1)-O(4)	92.45(10)
N(3)-Mo(1)-C(1)	104.71(11)
C(34)-Mo(1)-C(1)	95.60(11)
O(4)-Mo(1)-C(1)	134.05(9)
N(3)-Mo(1)-O(1)	97.25(10)
C(34)-Mo(1)-O(1)	161.45(10)
O(4)-Mo(1)-O(1)	75.85(8)
C(1)-Mo(1)-O(1)	82.98(9)
O(2)-S(1)-O(3)	117.72(14)
O(2)-S(1)-O(1)	113.61(13)
O(3)-S(1)-O(1)	113.74(12)
O(2)-S(1)-C(44)	104.08(15)
O(3)-S(1)-C(44)	103.38(15)
O(1)-S(1)-C(44)	101.74(14)
S(1)-O(1)-Mo(1)	131.81(11)
C(1)-N(1)-C(2)	111.7(2)

C(1)-N(1)-C(4)	125.1(2)
C(2)-N(1)-C(4)	122.9(2)
N(1)-C(1)-N(2)	104.2(2)
N(1)-C(1)-Mo(1)	119.9(2)
N(2)-C(1)-Mo(1)	135.1(2)
O(5)-S(2)-O(6)	118.72(19)
O(5)-S(2)-O(4)	113.17(14)
O(6)-S(2)-O(4)	112.67(16)
O(5)-S(2)-C(45)	105.28(17)
O(6)-S(2)-C(45)	103.91(16)
O(4)-S(2)-C(45)	100.52(14)
C(1)-N(2)-C(3)	110.5(2)
C(1)-N(2)-C(13)	129.7(2)
C(3)-N(2)-C(13)	119.8(2)
C(3)-C(2)-N(1)	106.1(2)
C(3)-C(2)-H(2)	127.0
N(1)-C(2)-H(2)	127.0
C(22)-N(3)-Mo(1)	163.0(2)
C(2)-C(3)-N(2)	107.6(3)
C(2)-C(3)-H(3)	126.2
N(2)-C(3)-H(3)	126.2
S(2)-O(4)-Mo(1)	139.63(14)
C(5)-C(4)-C(9)	122.8(3)
C(5)-C(4)-N(1)	120.0(3)
C(9)-C(4)-N(1)	117.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	116.5(3)
C(6)-C(5)-C(10)	120.3(3)
C(4)-C(5)-C(10)	123.1(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122.5(3)
C(7)-C(6)-H(6)	118.8
C(5)-C(6)-H(6)	118.8
C(8)-C(7)-C(6)	118.4(3)
C(8)-C(7)-C(11)	120.4(3)
C(6)-C(7)-C(11)	121.3(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122.4(3)
C(9)-C(8)-H(8)	118.8
C(7)-C(8)-H(8)	118.8
C(8)-C(9)-C(4)	117.4(3)
C(8)-C(9)-C(12)	122.2(3)
C(4)-C(9)-C(12)	120.5(3)
C(5)-C(10)-H(10A)	109.5
C(5)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(7)-C(11)-H(11A)	109.5



C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(14)-C(13)-C(18)	122.0(3)
C(14)-C(13)-N(2)	118.6(3)
C(18)-C(13)-N(2)	118.9(3)
C(15)-C(14)-C(13)	117.7(3)
C(15)-C(14)-C(19)	121.3(3)
C(13)-C(14)-C(19)	121.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.9(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.1
C(16)-C(15)-H(15)	119.1
C(17)-C(16)-C(15)	118.7(3)
C(17)-C(16)-C(20)	120.4(3)
C(15)-C(16)-C(20)	120.9(3)
C(16)-C(17)-C(18)	121.6(3)
C(16)-C(17)-H(17)	119.2
C(18)-C(17)-H(17)	119.2
C(17)-C(18)-C(13)	118.0(3)
C(17)-C(18)-C(21)	120.9(3)
C(13)-C(18)-C(21)	121.0(3)
C(14)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(16)-C(20)-H(20A)	109.5
C(16)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(16)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(18)-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)	105.8(2)
N(3)-C(22)-C(33)	108.4(2)
C(23)-C(22)-C(33)	115.0(2)
N(3)-C(22)-C(29)	106.1(2)
C(23)-C(22)-C(29)	112.4(2)
C(33)-C(22)-C(29)	108.7(2)
C(24)-C(23)-C(28)	118.5(3)
C(24)-C(23)-C(22)	119.0(3)
C(28)-C(23)-C(22)	122.3(3)
C(25)-C(24)-C(23)	120.8(3)
C(25)-C(24)-H(24)	119.6
C(23)-C(24)-H(24)	119.6
C(26)-C(25)-C(24)	119.6(3)
C(26)-C(25)-H(25)	120.2
C(24)-C(25)-H(25)	120.2
C(27)-C(26)-C(25)	120.6(3)
C(27)-C(26)-H(26)	119.7
C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(26)-C(27)-C(28)	119.9(4)
C(26)-C(27)-H(27)	120.1
C(28)-C(27)-H(27)	120.1
C(27)-C(28)-C(23)	120.5(3)
C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(23)-C(28)-H(28)	119.7
C(30)-C(29)-C(22)	111.8(3)
C(30)-C(29)-H(29A)	109.3
C(22)-C(29)-H(29A)	109.3
C(30)-C(29)-H(29B)	109.3
C(22)-C(29)-H(29B)	109.3
H(29A)-C(29)-H(29B)	107.9
C(29)-C(30)-C(31)	111.6(2)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.3
C(31)-C(30)-H(30A)	109.3
C(29)-C(30)-H(30B)	109.3
C(31)-C(30)-H(30B)	109.3
H(30A)-C(30)-H(30B)	108.0
C(32)-C(31)-C(30)	110.5(3)
C(32)-C(31)-H(31A)	109.6
C(30)-C(31)-H(31A)	109.6
C(32)-C(31)-H(31B)	109.6
C(30)-C(31)-H(31B)	109.6
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.1
C(31)-C(32)-C(33)	111.1(3)
C(31)-C(32)-H(32A)	109.4
C(33)-C(32)-H(32A)	109.4
C(31)-C(32)-H(32B)	109.4
C(33)-C(32)-H(32B)	109.4

H(32A)-C(32)-H(32B)	108.0
C(22)-C(33)-C(32)	113.6(2)
C(22)-C(33)-H(33A)	108.8
C(32)-C(33)-H(33A)	108.8
C(22)-C(33)-H(33B)	108.8
C(32)-C(33)-H(33B)	108.8
H(33A)-C(33)-H(33B)	107.7
C(35)-C(34)-Mo(1)	143.4(2)
C(35)-C(34)-H(34)	108.3
Mo(1)-C(34)-H(34)	108.3
C(34)-C(35)-C(37)	110.9(2)
C(34)-C(35)-C(38)	110.2(2)
C(37)-C(35)-C(38)	112.5(3)
C(34)-C(35)-C(36)	106.7(2)
C(37)-C(35)-C(36)	107.8(3)
C(38)-C(35)-C(36)	108.5(3)
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(43)-C(38)-C(39)	118.6(3)
C(43)-C(38)-C(35)	119.5(3)
C(39)-C(38)-C(35)	121.9(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120.0(4)
C(38)-C(39)-H(39)	120.0
C(40)-C(39)-H(39)	120.0
C(41)-C(40)-C(39)	119.9(5)
C(41)-C(40)-H(40)	120.1
C(39)-C(40)-H(40)	120.1
C(42)-C(41)-C(40)	120.2(4)
C(42)-C(41)-H(41)	119.9
C(40)-C(41)-H(41)	119.9
C(41)-C(42)-C(43)	120.6(5)
C(41)-C(42)-H(42)	119.7
C(43)-C(42)-H(42)	119.7
C(38)-C(43)-C(42)	120.8(4)
C(38)-C(43)-H(43)	119.6
C(42)-C(43)-H(43)	119.6
F(2)-C(44)-F(1)	108.7(3)

F(2)-C(44)-F(3)	108.3(3)
F(1)-C(44)-F(3)	107.9(3)
F(2)-C(44)-S(1)	111.7(2)
F(1)-C(44)-S(1)	111.0(2)
F(3)-C(44)-S(1)	109.2(2)
F(4)-C(45)-F(5)	108.5(3)
F(4)-C(45)-F(6)	108.0(3)
F(5)-C(45)-F(6)	107.7(3)
F(4)-C(45)-S(2)	112.4(2)
F(5)-C(45)-S(2)	109.2(2)
F(6)-C(45)-S(2)	110.9(2)
Cl(2X)-C(1X)-Cl(1X)	116.0(3)
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	108.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	108.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	108.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	108.3
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	107.4

**Tabelle 54.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **K2.33**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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)	10(1)	10(1)	15(1)	1(1)	0(1)	0(1)
S(1)	15(1)	19(1)	21(1)	0(1)	3(1)	4(1)
O(1)	17(1)	19(1)	20(1)	4(1)	5(1)	4(1)
F(1)	31(1)	38(1)	31(1)	12(1)	12(1)	7(1)
N(1)	16(1)	15(1)	21(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C(1)	10(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
S(2)	16(1)	33(1)	21(1)	5(1)	-3(1)	6(1)
F(2)	33(1)	59(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
O(2)	12(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
N(2)	17(1)	13(1)	23(1)	2(1)	-5(1)	0(1)
C(2)	26(2)	11(1)	34(2)	6(1)	-11(2)	-3(1)
N(3)	16(1)	14(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
O(3)	24(1)	18(1)	26(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(3)	27(2)	12(1)	33(2)	7(1)	-10(1)	-1(1)
F(3)	42(1)	43(1)	32(1)	-6(1)	14(1)	13(1)
O(4)	14(1)	26(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	7(1)
F(4)	28(1)	25(1)	74(2)	4(1)	-6(1)	-7(1)
C(4)	21(1)	8(1)	21(1)	4(1)	-5(1)	-3(1)
F(5)	22(1)	66(2)	42(1)	11(1)	-15(1)	12(1)
O(5)	35(2)	83(2)	20(1)	-11(1)	-9(1)	27(1)
C(5)	20(1)	12(1)	24(2)	3(1)	-2(1)	-4(1)
F(6)	23(1)	39(1)	42(1)	-11(1)	2(1)	7(1)
C(6)	18(1)	17(1)	35(2)	4(1)	-10(1)	-2(1)
O(6)	27(1)	41(2)	66(2)	30(1)	-7(1)	-2(1)

C(7)	30(2)	15(2)	28(2)	8(1)	-11(1)	-6(1)
C(8)	34(2)	18(2)	25(2)	0(1)	-1(1)	-6(1)
C(9)	21(2)	14(1)	26(2)	3(1)	0(1)	-4(1)
C(10)	19(2)	24(2)	31(2)	0(1)	3(1)	0(1)
C(11)	45(2)	43(2)	35(2)	5(2)	-20(2)	-7(2)
C(12)	23(2)	23(2)	40(2)	1(2)	3(2)	1(1)
C(13)	18(1)	12(1)	22(1)	2(1)	-9(1)	2(1)
C(14)	17(2)	22(2)	24(2)	2(1)	-2(1)	4(1)
C(15)	29(2)	27(2)	26(2)	-8(1)	-6(1)	4(1)
C(16)	22(2)	24(2)	31(2)	-1(1)	-10(1)	-1(1)
C(17)	12(1)	23(2)	32(2)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
C(18)	20(2)	13(1)	26(2)	1(1)	-3(1)	3(1)
C(19)	19(2)	49(2)	33(2)	1(2)	3(2)	7(2)
C(20)	30(2)	49(2)	46(2)	-15(2)	-13(2)	-5(2)
C(21)	28(2)	30(2)	32(2)	-6(2)	-1(2)	3(1)
C(22)	14(1)	12(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(23)	23(2)	13(1)	20(2)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
C(24)	29(2)	15(1)	26(2)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(25)	50(2)	17(2)	31(2)	1(1)	-13(2)	3(2)
C(26)	69(3)	22(2)	29(2)	7(2)	-10(2)	-14(2)
C(27)	50(2)	43(2)	23(2)	7(2)	0(2)	-24(2)
C(28)	29(2)	28(2)	25(2)	0(1)	1(1)	-12(1)
C(29)	19(2)	19(1)	20(2)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(30)	25(2)	23(1)	23(2)	-7(1)	0(2)	-2(1)
C(31)	19(2)	26(2)	31(2)	-5(1)	-4(1)	-5(1)
C(32)	16(1)	19(1)	32(2)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(33)	12(1)	19(1)	29(2)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(34)	14(1)	11(1)	18(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(35)	21(1)	23(2)	17(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(36)	36(2)	24(2)	27(2)	5(1)	12(2)	-3(1)
C(37)	19(2)	46(2)	25(2)	-6(2)	7(1)	-6(2)
C(38)	33(2)	24(2)	18(2)	-3(1)	10(1)	-9(1)
C(39)	41(2)	41(2)	44(2)	-13(2)	24(2)	-1(2)
C(40)	80(3)	53(3)	72(3)	-29(3)	49(3)	-4(3)
C(41)	111(5)	67(3)	53(3)	-40(3)	52(3)	-46(3)
C(42)	73(3)	71(3)	25(2)	-18(2)	16(2)	-42(3)
C(43)	41(2)	38(2)	22(2)	-2(2)	7(2)	-14(2)
C(44)	22(2)	34(2)	26(2)	3(1)	7(1)	1(1)
C(45)	20(2)	23(2)	33(2)	2(1)	-8(1)	4(1)
C(1X)	202(9)	58(3)	56(4)	2(3)	20(5)	1(4)
CI(1X)	135(1)	71(1)	47(1)	-1(1)	-12(1)	36(1)
CI(2X)	311(3)	88(1)	53(1)	0(1)	1(2)	60(2)

**Tabelle 55.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für  
**K2.33.**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8881	4422	7348	28
H(3)	7299	4029	6742	29
H(6)	12319	3018	8441	28
H(8)	9559	3943	9206	31
H(10A)	12020	3228	7432	37
H(10B)	10732	2894	7266	37
H(10C)	11684	2408	7574	37
H(11A)	12659	3331	9286	62
H(11B)	11470	3190	9622	62
H(11C)	11875	4002	9489	62
H(12A)	7555	4055	8857	43
H(12B)	7248	3579	8371	43
H(12C)	7714	4396	8309	43
H(15)	6050	1881	5721	33
H(17)	3567	2332	6795	27
H(19A)	8240	2937	6029	51
H(19B)	8175	2115	5838	51
H(19C)	8661	2292	6392	51
H(20A)	3535	1236	5970	63
H(20B)	3876	1787	5527	63
H(20C)	2883	2012	5940	63
H(21A)	5681	2936	7712	45
H(21B)	4282	2705	7636	45
H(21C)	4744	3481	7445	45
H(24)	8527	-162	7805	28
H(25)	8721	-990	8467	39
H(26)	6990	-1358	8910	48
H(27)	5087	-862	8726	46
H(28)	4886	-24	8071	32
H(29A)	7336	701	6720	23
H(29B)	8030	78	7026	23
H(30A)	6376	-726	6899	28
H(30B)	6856	-438	6366	28
H(31A)	5220	400	6319	30
H(31B)	4673	-398	6401	30
H(32A)	4368	-173	7258	27
H(32B)	3721	465	6947	27
H(33A)	5359	1257	7110	24
H(33B)	4885	942	7634	24
H(34)	8548	2297	8603	17
H(36A)	7321	674	8870	44
H(36B)	6808	964	9396	44
H(36C)	8209	1096	9248	44

H(37A)	5507	2161	8472	45
H(37B)	5168	1559	8882	45
H(37C)	5806	1326	8366	45
H(39)	5254	2723	9201	50
H(40)	5326	3609	9836	82
H(41)	7137	3795	10287	92
H(42)	8857	3144	10094	68
H(43)	8800	2247	9474	40
H(1X1)	9889	9692	9507	126
H(1X2)	8456	9593	9418	126

**Tabelle 56.** Torsionswinkel [°] für **K2.33**.

O(2)-S(1)-O(1)-Mo(1)	-102.03(18)
O(3)-S(1)-O(1)-Mo(1)	36.3(2)
C(44)-S(1)-O(1)-Mo(1)	146.74(17)
N(3)-Mo(1)-O(1)-S(1)	-86.75(17)
C(34)-Mo(1)-O(1)-S(1)	82.5(3)
O(4)-Mo(1)-O(1)-S(1)	30.33(16)
C(1)-Mo(1)-O(1)-S(1)	169.23(18)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-0.1(3)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	173.5(3)
C(2)-N(1)-C(1)-Mo(1)	171.3(2)
C(4)-N(1)-C(1)-Mo(1)	-15.1(4)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(1)	170.7(2)
C(34)-Mo(1)-C(1)-N(1)	67.8(2)
O(4)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-31.1(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(1)	-93.6(2)
N(3)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-21.2(3)
C(34)-Mo(1)-C(1)-N(2)	-124.1(3)
O(4)-Mo(1)-C(1)-N(2)	137.0(3)
O(1)-Mo(1)-C(1)-N(2)	74.5(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	0.0(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-169.4(2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(13)	-177.3(3)
Mo(1)-C(1)-N(2)-C(13)	13.3(5)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	0.2(4)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	-173.6(3)
C(34)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-117.5(7)
O(4)-Mo(1)-N(3)-C(22)	-18.7(7)
C(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	143.7(7)
O(1)-Mo(1)-N(3)-C(22)	59.1(7)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-0.2(4)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	0.1(4)
C(13)-N(2)-C(3)-C(2)	177.7(3)
O(5)-S(2)-O(4)-Mo(1)	-46.1(3)
O(6)-S(2)-O(4)-Mo(1)	92.1(2)

C(45)-S(2)-O(4)-Mo(1)	-157.9(2)
N(3)-Mo(1)-O(4)-S(2)	-87.1(2)
C(34)-Mo(1)-O(4)-S(2)	16.7(2)
C(1)-Mo(1)-O(4)-S(2)	116.9(2)
O(1)-Mo(1)-O(4)-S(2)	-177.9(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	86.9(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-100.2(3)
C(1)-N(1)-C(4)-C(9)	-95.6(3)
C(2)-N(1)-C(4)-C(9)	77.3(4)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	3.5(4)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.1(2)
C(9)-C(4)-C(5)-C(10)	-174.1(3)
N(1)-C(4)-C(5)-C(10)	3.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.9(4)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	174.8(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(11)	179.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.1(4)
C(11)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	178.9(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-1.4(4)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-178.8(2)
C(5)-C(4)-C(9)-C(12)	178.2(3)
N(1)-C(4)-C(9)-C(12)	0.8(4)
C(1)-N(2)-C(13)-C(14)	-101.0(4)
C(3)-N(2)-C(13)-C(14)	81.9(3)
C(1)-N(2)-C(13)-C(18)	86.4(4)
C(3)-N(2)-C(13)-C(18)	-90.7(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.8(4)
N(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-174.1(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(19)	175.1(3)
N(2)-C(13)-C(14)-C(19)	2.8(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.7(5)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-175.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.5(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(20)	179.9(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.3(5)
C(20)-C(16)-C(17)-C(18)	179.9(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-1.3(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	177.6(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.6(4)
N(2)-C(13)-C(18)-C(17)	173.9(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(21)	-177.4(3)
N(2)-C(13)-C(18)-C(21)	-5.1(4)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(23)	63.4(8)
Mo(1)-N(3)-C(22)-C(33)	-172.7(6)



Mo(1)-N(3)-C(22)-C(29)	-56.1(8)
N(3)-C(22)-C(23)-C(24)	-62.0(3)
C(33)-C(22)-C(23)-C(24)	178.4(3)
C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	53.3(4)
N(3)-C(22)-C(23)-C(28)	113.6(3)
C(33)-C(22)-C(23)-C(28)	-6.0(4)
C(29)-C(22)-C(23)-C(28)	-131.0(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	1.7(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	177.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.2(5)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.8(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	1.4(6)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	0.5(5)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-2.1(5)
C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	-177.7(3)
N(3)-C(22)-C(29)-C(30)	-171.2(2)
C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	73.6(3)
C(33)-C(22)-C(29)-C(30)	-54.8(3)
C(22)-C(29)-C(30)-C(31)	57.8(3)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-56.9(3)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	54.6(3)
N(3)-C(22)-C(33)-C(32)	168.7(2)
C(23)-C(22)-C(33)-C(32)	-73.1(3)
C(29)-C(22)-C(33)-C(32)	53.9(3)
C(31)-C(32)-C(33)-C(22)	-55.0(3)
N(3)-Mo(1)-C(34)-C(35)	6.1(4)
O(4)-Mo(1)-C(34)-C(35)	-113.0(3)
C(1)-Mo(1)-C(34)-C(35)	112.3(3)
O(1)-Mo(1)-C(34)-C(35)	-163.1(3)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(37)	-38.1(5)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(38)	-163.2(3)
Mo(1)-C(34)-C(35)-C(36)	79.1(4)
C(34)-C(35)-C(38)-C(43)	-58.8(4)
C(37)-C(35)-C(38)-C(43)	176.9(3)
C(36)-C(35)-C(38)-C(43)	57.7(4)
C(34)-C(35)-C(38)-C(39)	122.9(3)
C(37)-C(35)-C(38)-C(39)	-1.4(5)
C(36)-C(35)-C(38)-C(39)	-120.6(4)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	0.2(6)
C(35)-C(38)-C(39)-C(40)	178.5(4)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-0.3(7)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	1.0(8)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-1.5(7)
C(39)-C(38)-C(43)-C(42)	-0.7(5)
C(35)-C(38)-C(43)-C(42)	-179.1(3)
C(41)-C(42)-C(43)-C(38)	1.4(6)
O(2)-S(1)-C(44)-F(2)	-179.6(2)

O(3)-S(1)-C(44)-F(2)	56.8(3)
O(1)-S(1)-C(44)-F(2)	-61.3(3)
O(2)-S(1)-C(44)-F(1)	-58.2(2)
O(3)-S(1)-C(44)-F(1)	178.2(2)
O(1)-S(1)-C(44)-F(1)	60.1(2)
O(2)-S(1)-C(44)-F(3)	60.6(3)
O(3)-S(1)-C(44)-F(3)	-63.0(2)
O(1)-S(1)-C(44)-F(3)	178.9(2)
O(5)-S(2)-C(45)-F(4)	-59.9(3)
O(6)-S(2)-C(45)-F(4)	174.6(3)
O(4)-S(2)-C(45)-F(4)	57.9(3)
O(5)-S(2)-C(45)-F(5)	60.6(3)
O(6)-S(2)-C(45)-F(5)	-64.9(3)
O(4)-S(2)-C(45)-F(5)	178.3(2)
O(5)-S(2)-C(45)-F(6)	179.2(2)
O(6)-S(2)-C(45)-F(6)	53.6(3)
O(4)-S(2)-C(45)-F(6)	-63.1(2)

## 10.9 Spektren der Polymerisationen mit K2.33 und K2.34

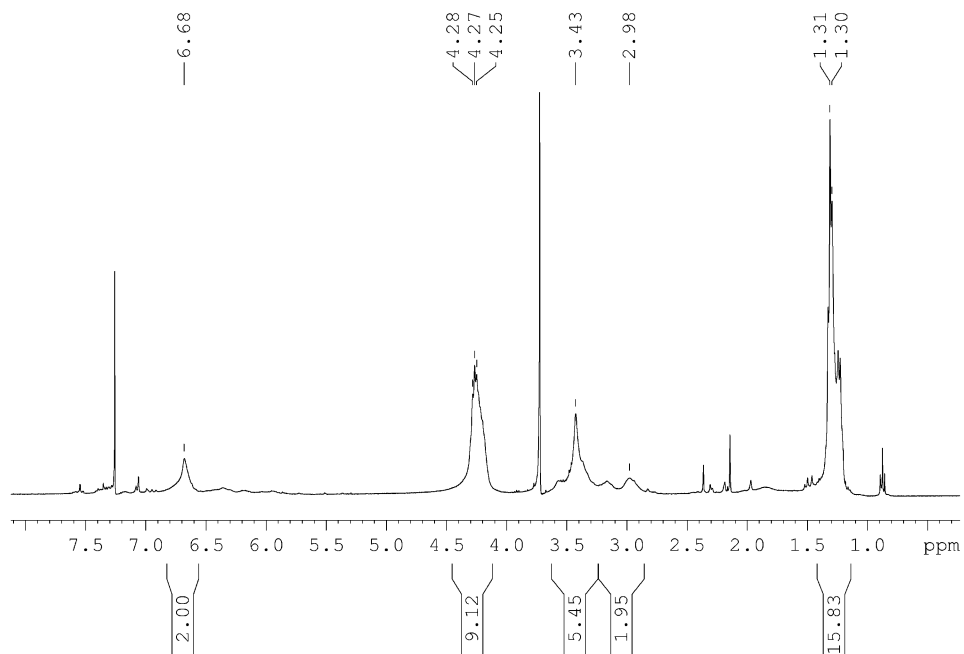


Abbildung 253. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-(DEDPM)-(K2.33) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

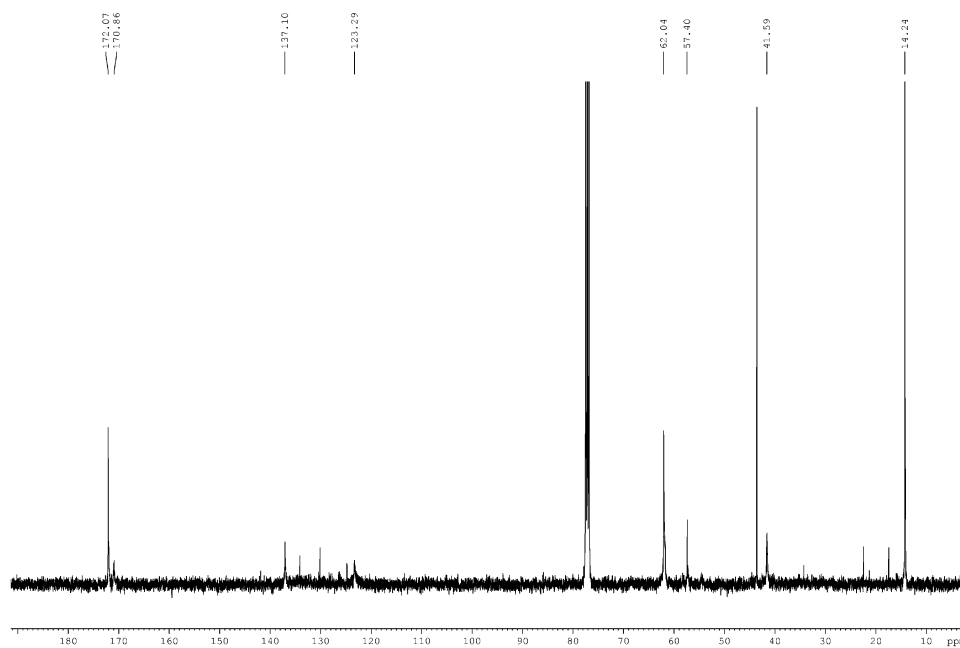


Abbildung 254.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-(DEDPM)-(K2.33) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

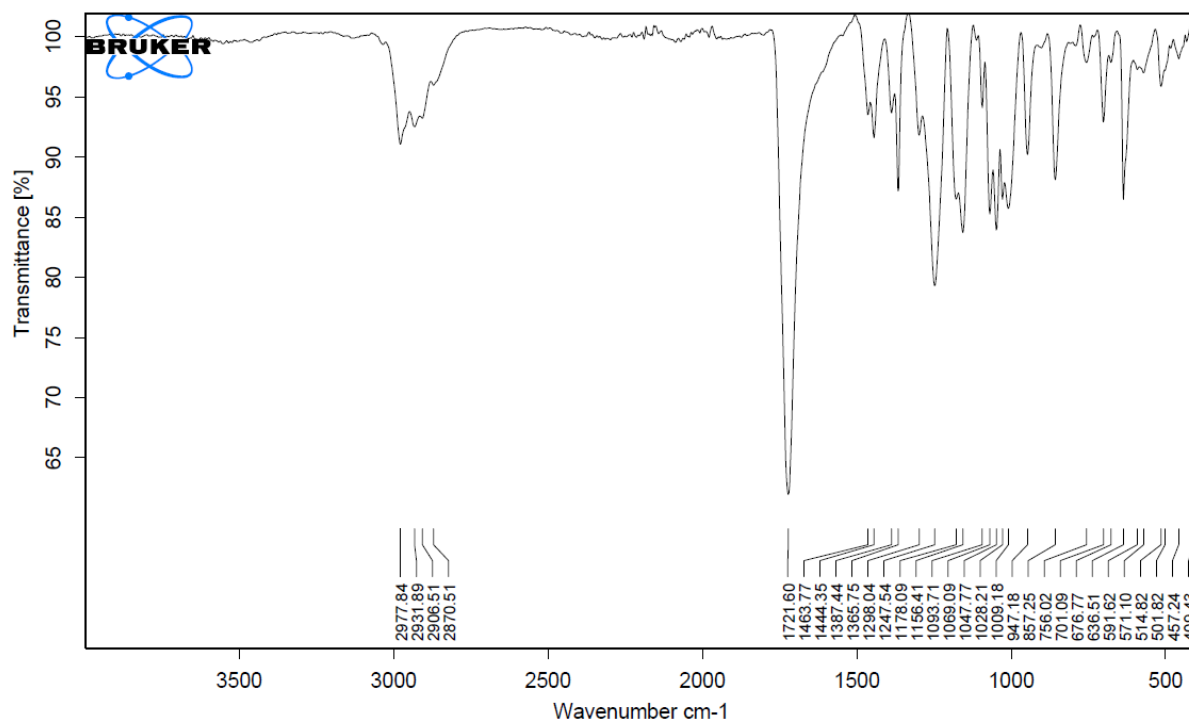


Abbildung 255. IR-Spektrum von Poly-(DEDPM)-(K2.33).

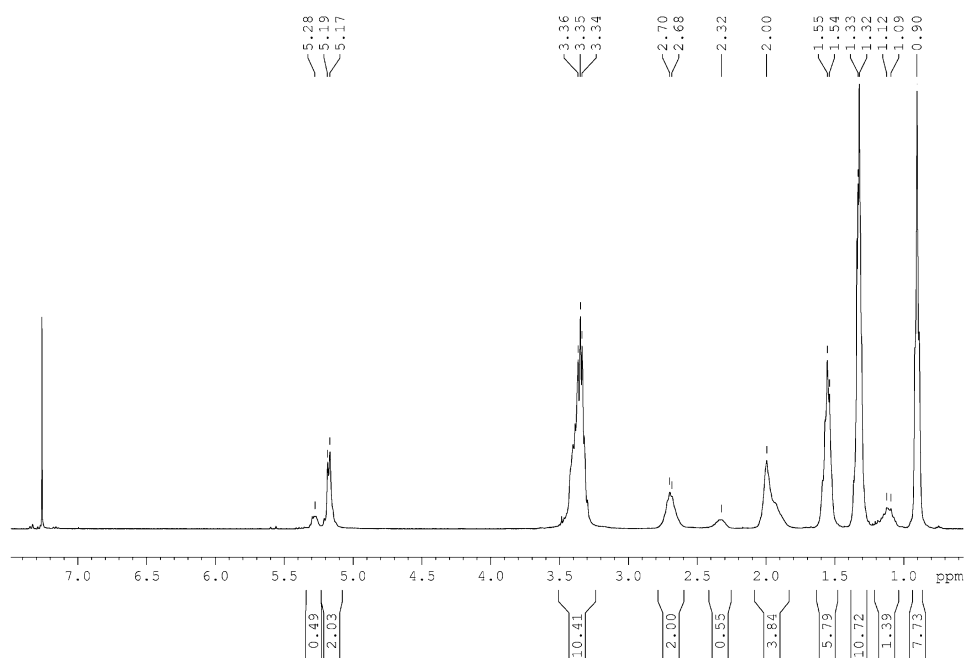


Abbildung 256.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.33) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

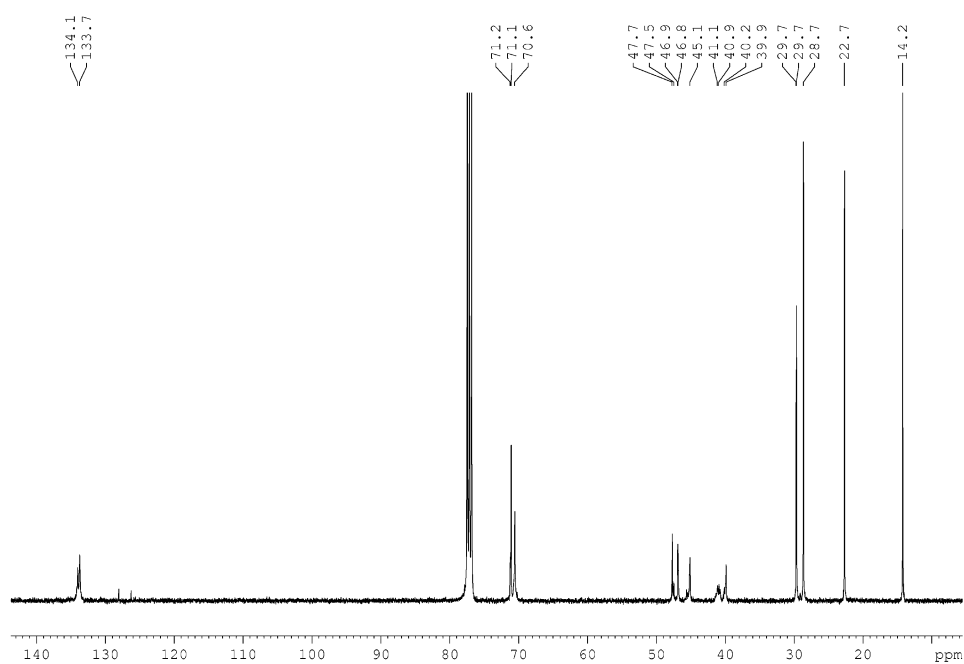


Abbildung 257.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.34) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

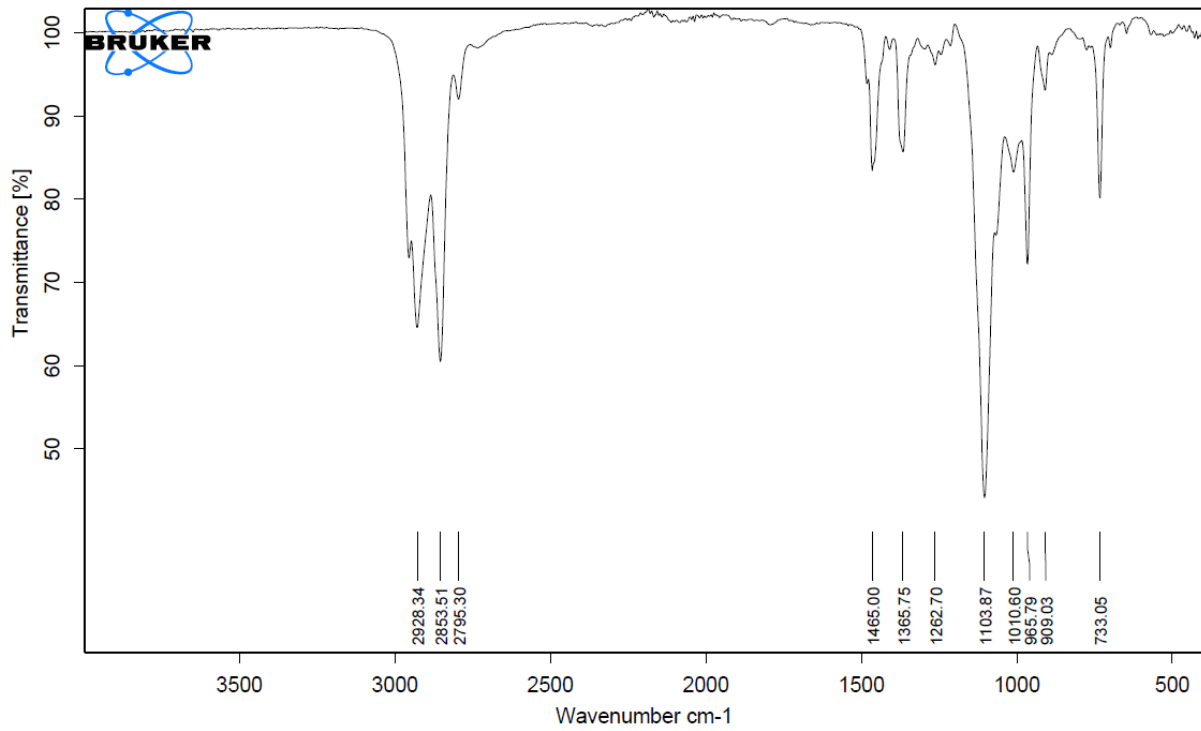
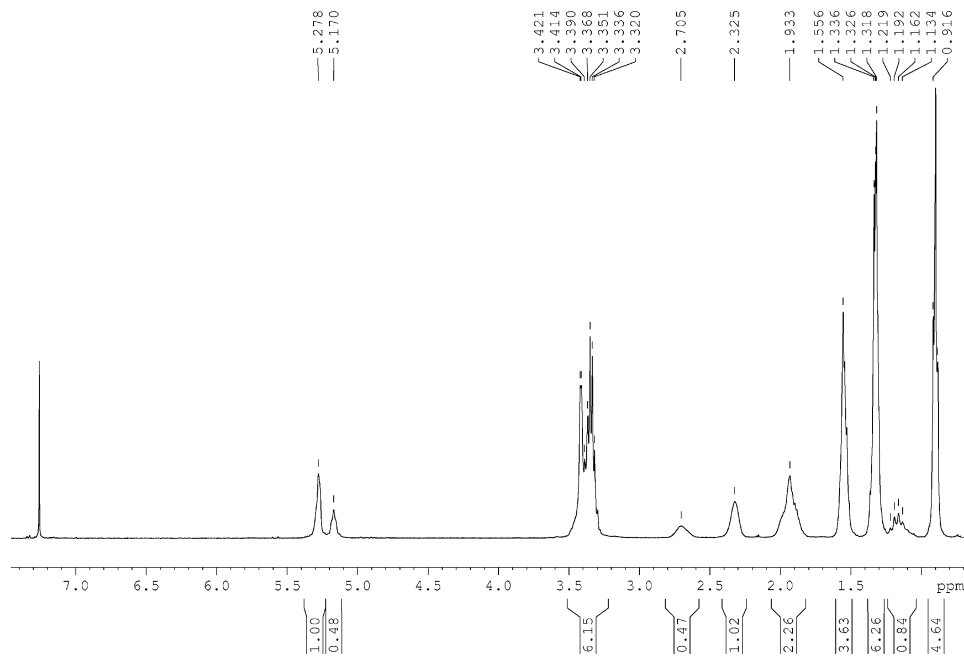


Abbildung 258. IR-Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.33).

Abbildung 259.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.34) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

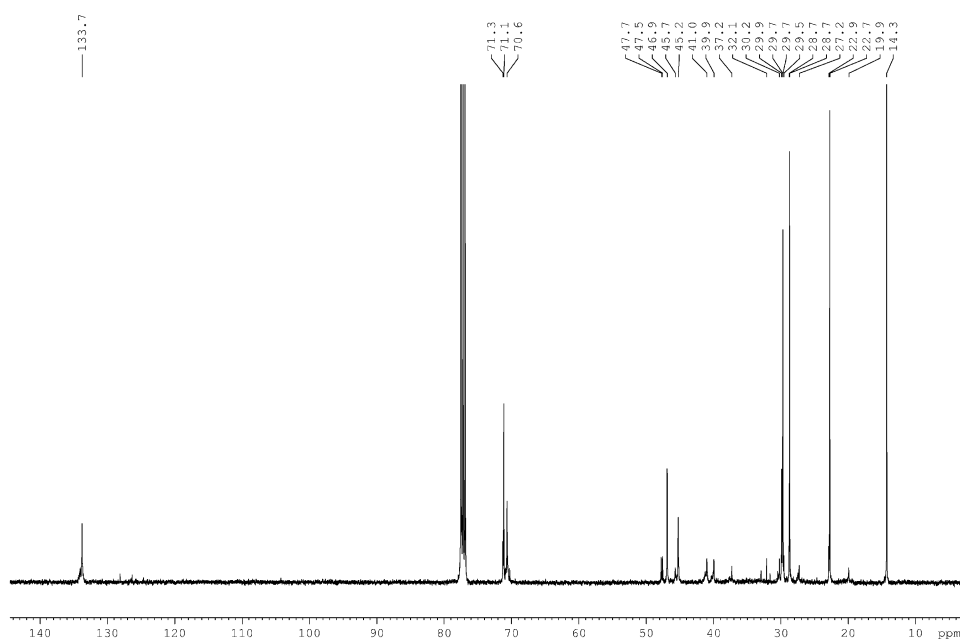


Abbildung 260.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.34) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

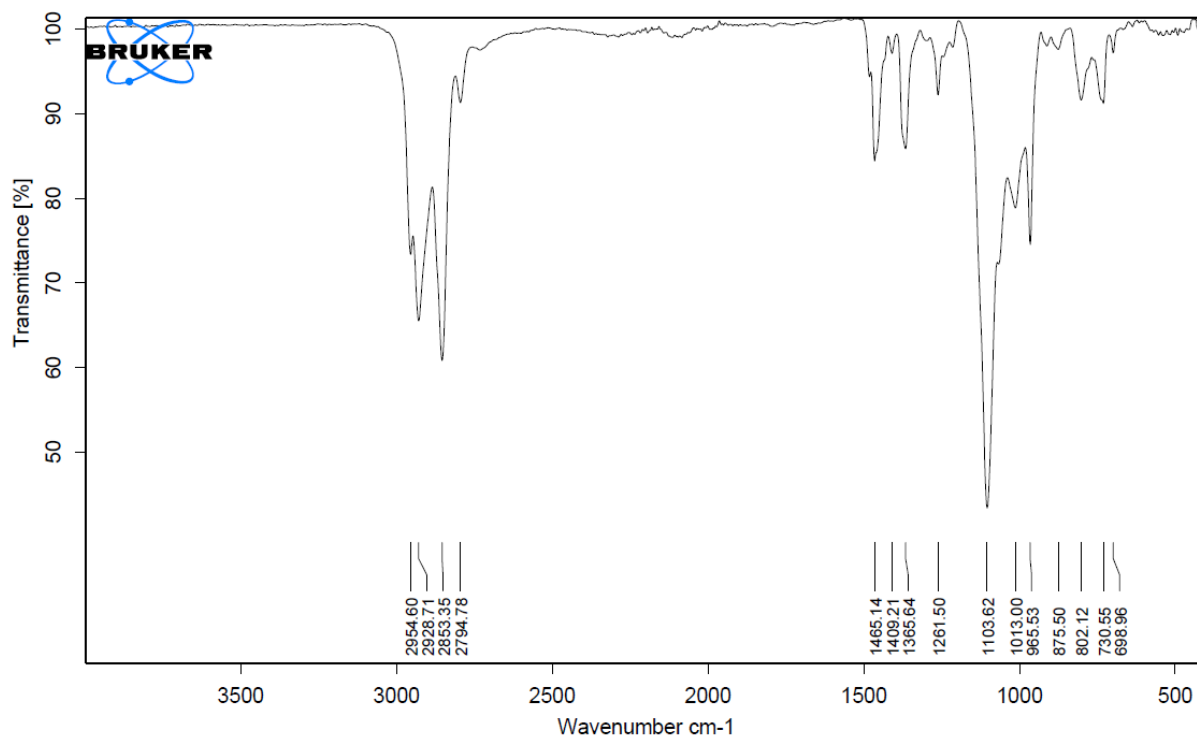


Abbildung 261. IR-Spektrum von Poly-(PMN)-(K2.34).



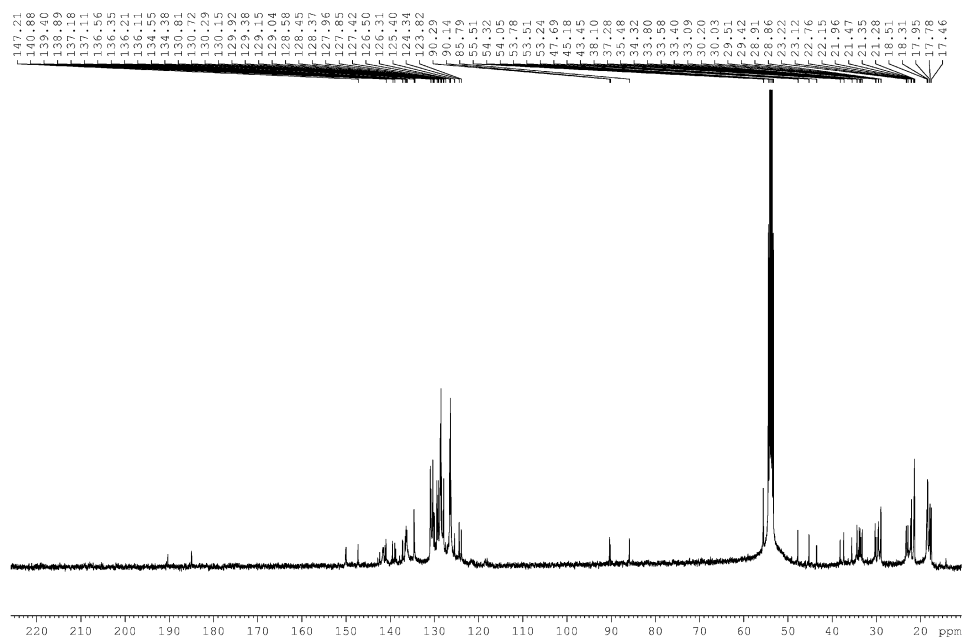


Abbildung 264.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **K2.35** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 101 MHz.

### 10.11 Einkristallstrukturanalyse von **K2.35**

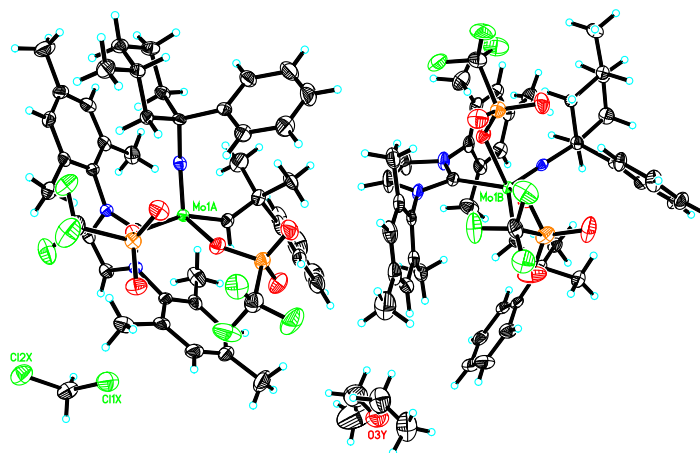


Abbildung 265. Kristallstruktur von  $\text{Mo}(\text{N}-1(\text{S})\text{-Phenyl-3}(\text{R})\text{-Methylcyclohexyl})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OTf})_2$  (**K2.35**). Es sind zwei unabhängige Konformere mit gleicher Konfiguration in monoklinem Kristallsystem auskristallisiert.



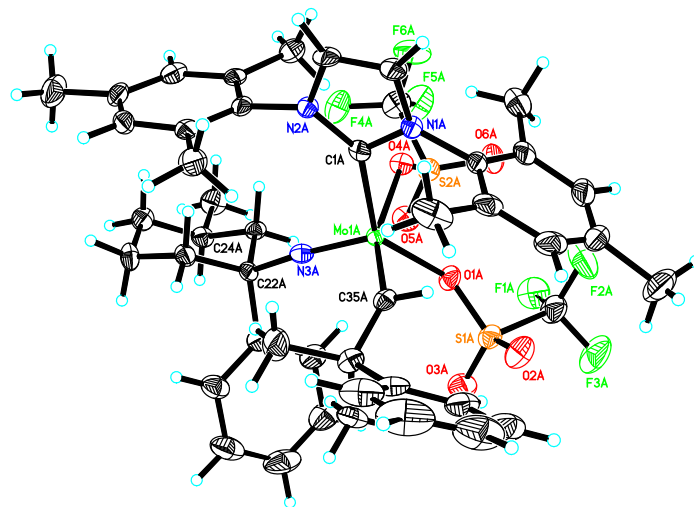


Abbildung 266. Kristallstruktur eines der beiden Konformere von **K2.35A**.

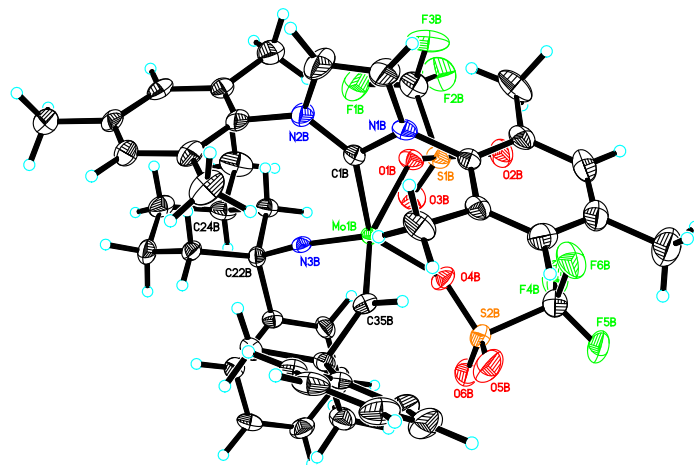


Abbildung 267. Kristallstruktur eines der beiden Konformere von **K2.35B**.

Tabelle 57. Kristalldaten von **K2.35**.

Formel	$C_{48.50}H_{59}ClF_6MoN_3O_{6.50}S_2$	
Molekulargewicht	1097.50	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 10.4377(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.5509(11)$ Å	$\beta = 101.216(2)^\circ$
	$c = 21.8393(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$

Volumen	5042.3(5) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte	4, 1.446 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.469 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2272
Kristallgröße	0.21 x 0.17 x 0.05 mm
Thetabereich	1.31 bis 26.40°
Indexbereich	-12<=h<=13, -28<=k<=28, -27<=l<=27
Gesammelte Reflexe / unabhängige Reflexe	78866 / 20631 [R(int) = 0.526]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.33^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.7063
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	20631 / 1 / 1245
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041
Finale R Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0610
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.0642
Absoluter Strukturparameter	-0.034(14)
Höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.516 und -0.356 e.A <sup>-3</sup>

**Tabelle 58.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **K2.35**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1A)	5923(1)	4858(1)	1988(1)	15(1)
S(1A)	8175(1)	5793(1)	2776(1)	27(1)
F(1A)	9615(2)	6236(1)	2028(1)	46(1)
N(1A)	3121(2)	5331(1)	1490(1)	18(1)
O(1A)	7450(2)	5472(1)	2210(1)	25(1)
C(1A)	3861(3)	4837(1)	1500(1)	17(1)
S(2A)	7590(1)	5340(1)	858(1)	23(1)
O(2A)	7334(2)	6057(1)	3138(1)	38(1)
F(2A)	7874(2)	6728(1)	2061(1)	58(1)
N(2A)	3030(2)	4433(1)	1165(1)	18(1)
C(2A)	1851(3)	5242(1)	1172(2)	24(1)
N(3A)	6407(2)	4143(1)	1990(1)	19(1)
O(3A)	9288(2)	5477(1)	3093(1)	38(1)
C(3A)	1794(3)	4681(1)	969(2)	23(1)
F(3A)	9518(2)	6763(1)	2834(1)	63(1)
O(4A)	6402(2)	5119(1)	1053(1)	22(1)
F(4A)	7282(2)	4488(1)	21(1)	41(1)
C(4A)	3549(3)	5863(1)	1848(2)	21(1)
O(5A)	8769(2)	5052(1)	1152(1)	32(1)
F(5A)	8347(2)	5249(1)	-202(1)	54(1)

C(5A)	3145(3)	5928(2)	2412(2)	29(1)
O(6A)	7617(2)	5969(1)	797(1)	31(1)
F(6A)	6267(2)	5292(1)	-294(1)	51(1)
C(6A)	3631(4)	6419(2)	2772(2)	41(1)
C(7A)	4446(4)	6820(2)	2583(2)	44(1)
C(8A)	4758(3)	6757(2)	2001(2)	38(1)
C(9A)	4295(3)	6278(1)	1607(2)	25(1)
C(10A)	2304(4)	5479(2)	2650(2)	42(1)
C(11A)	5078(5)	7316(2)	3013(2)	77(2)
C(12A)	4546(3)	6263(2)	955(2)	34(1)
C(13A)	3265(3)	3830(1)	1005(2)	20(1)
C(14A)	2796(3)	3377(1)	1335(2)	21(1)
C(15A)	2949(3)	2798(1)	1135(2)	27(1)
C(16A)	3542(3)	2671(1)	633(2)	29(1)
C(17A)	3978(3)	3139(1)	320(2)	25(1)
C(18A)	3835(3)	3726(1)	489(2)	20(1)
C(19A)	2146(3)	3494(2)	1878(2)	33(1)
C(20A)	3752(4)	2039(2)	448(2)	43(1)
C(21A)	4257(3)	4230(1)	119(2)	27(1)
C(22A)	7160(3)	3587(1)	1968(2)	18(1)
C(23A)	7701(3)	3618(1)	1360(2)	20(1)
C(24A)	8350(3)	3039(1)	1225(2)	23(1)
C(25A)	7362(3)	2533(1)	1163(2)	27(1)
C(26A)	6769(3)	2479(1)	1743(2)	27(1)
C(27A)	6198(3)	3064(1)	1923(2)	22(1)
C(28A)	8961(3)	3098(2)	648(2)	35(1)
C(29A)	8271(3)	3593(1)	2546(2)	22(1)
C(30A)	9162(3)	4061(2)	2619(2)	30(1)
C(31A)	10141(3)	4098(2)	3139(2)	41(1)
C(32A)	10278(4)	3666(2)	3591(2)	49(1)
C(33A)	9414(4)	3199(2)	3524(2)	44(1)
C(34A)	8397(3)	3167(2)	3004(2)	32(1)
C(35A)	5500(3)	4929(1)	2794(1)	20(1)
C(36A)	5501(3)	4605(1)	3404(2)	25(1)
C(37A)	4918(4)	3989(2)	3272(2)	43(1)
C(38A)	6939(3)	4529(2)	3736(2)	32(1)
C(39A)	4798(3)	4976(2)	3835(1)	28(1)
C(40A)	3729(3)	4769(2)	4063(2)	46(1)
C(41A)	3111(4)	5135(3)	4445(2)	61(1)
C(42A)	3544(5)	5694(2)	4577(2)	61(1)
C(43A)	4611(4)	5896(2)	4374(2)	51(1)
C(44A)	5241(4)	5545(2)	4005(2)	35(1)
C(45A)	8826(4)	6410(2)	2402(2)	37(1)
C(46A)	7346(3)	5072(2)	54(2)	34(1)
Mo(1B)	9763(1)	5080(1)	7048(1)	16(1)
S(1B)	11925(1)	4150(1)	6508(1)	26(1)
F(1B)	11303(2)	3104(1)	6885(1)	51(1)

O(1B)	10590(2)	4361(1)	6529(1)	25(1)
N(1B)	7516(2)	4846(1)	5906(1)	25(1)
C(1B)	7929(3)	4715(1)	6521(1)	21(1)
S(2B)	12135(1)	6046(1)	6877(1)	31(1)
O(2B)	12388(2)	4336(1)	5969(1)	36(1)
F(2B)	12694(2)	3096(1)	6274(1)	52(1)
N(2B)	7025(3)	4322(1)	6650(1)	28(1)
C(2B)	6379(4)	4539(2)	5659(2)	44(1)
N(3B)	9938(2)	4769(1)	7766(1)	16(1)
O(3B)	12813(2)	4180(1)	7093(1)	36(1)
F(3B)	10667(2)	3255(1)	5898(1)	55(1)
C(3B)	6076(4)	4218(2)	6126(2)	50(1)
O(4B)	11488(2)	5454(1)	6875(1)	29(1)
F(4B)	13667(2)	5561(1)	6205(1)	48(1)
C(4B)	8049(3)	5292(1)	5560(2)	21(1)
F(5B)	13298(2)	6485(1)	6035(1)	46(1)
O(5B)	11243(3)	6528(1)	6755(1)	50(1)
C(5B)	7569(3)	5872(1)	5585(2)	24(1)
F(6B)	11814(2)	5847(1)	5687(1)	54(1)
O(6B)	13250(3)	6101(1)	7367(1)	46(1)
C(6B)	8055(3)	6301(2)	5242(2)	34(1)
C(7B)	8914(3)	6176(2)	4858(2)	36(1)
C(8B)	9309(3)	5601(2)	4814(2)	35(1)
C(9B)	8904(3)	5143(2)	5167(2)	27(1)
C(10B)	6504(3)	6007(2)	5937(2)	34(1)
C(11B)	9390(5)	6659(2)	4475(2)	66(1)
C(12B)	9367(4)	4518(2)	5092(2)	43(1)
C(13B)	6939(3)	4055(1)	7241(2)	25(1)
C(14B)	7477(3)	3500(1)	7392(2)	27(1)
C(15B)	7257(3)	3230(1)	7936(2)	27(1)
C(16B)	6518(3)	3500(1)	8317(2)	25(1)
C(17B)	5970(3)	4057(2)	8147(2)	28(1)
C(18B)	6171(3)	4342(1)	7606(2)	27(1)
C(19B)	8235(4)	3191(2)	6967(2)	39(1)
C(20B)	6298(3)	3204(2)	8909(2)	36(1)
C(21B)	5505(3)	4924(2)	7408(2)	41(1)
C(22B)	10507(3)	4508(1)	8378(1)	20(1)
C(23B)	11119(3)	3917(1)	8231(2)	22(1)
C(24B)	11637(3)	3555(1)	8818(2)	29(1)
C(25B)	10570(3)	3443(1)	9184(2)	33(1)
C(26B)	9891(3)	4015(1)	9319(2)	30(1)
C(27B)	9416(3)	4376(1)	8740(2)	22(1)
C(28B)	12215(4)	2978(2)	8635(2)	43(1)
C(29B)	11542(3)	4957(1)	8702(1)	18(1)
C(30B)	11388(3)	5271(1)	9232(2)	21(1)
C(31B)	12316(3)	5678(1)	9506(2)	26(1)
C(32B)	13417(3)	5780(2)	9262(2)	32(1)

C(33B)	13563(3)	5478(2)	8731(2)	36(1)
C(34B)	12642(3)	5069(2)	8456(1)	27(1)
C(35B)	9069(3)	5841(1)	7200(2)	20(1)
C(36B)	8740(3)	6238(1)	7705(2)	20(1)
C(37B)	8281(3)	5881(1)	8219(2)	26(1)
C(38B)	9995(3)	6566(1)	8023(2)	29(1)
C(39B)	7704(3)	6687(1)	7393(2)	21(1)
C(40B)	8056(3)	7125(1)	7006(2)	32(1)
C(41B)	7142(4)	7515(2)	6687(2)	41(1)
C(42B)	5856(4)	7476(2)	6744(2)	39(1)
C(43B)	5500(3)	7050(2)	7139(2)	33(1)
C(44B)	6412(3)	6664(1)	7456(2)	24(1)
C(45B)	11627(4)	3354(2)	6387(2)	36(1)
C(46B)	12762(3)	5977(2)	6163(2)	31(1)
C(1X)	-306(3)	6861(2)	496(2)	39(1)
Cl(1X)	1260(1)	6875(1)	986(1)	53(1)
Cl(2X)	-258(1)	6552(1)	-233(1)	52(1)
C(1Y)	6740(4)	8310(2)	5096(2)	70(1)
C(2Y)	5695(4)	7835(2)	4931(2)	59(1)
O(3Y)	4549(3)	8055(1)	5078(2)	60(1)
C(4Y)	3522(5)	7636(2)	4968(3)	69(1)
C(5Y)	2378(5)	7889(3)	5158(4)	128(3)

**Tabelle 59.** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel für **K2.35**.

Mo(1A)-N(3A)	1.690(2)
Mo(1A)-C(35A)	1.903(3)
Mo(1A)-O(1A)	2.096(2)
Mo(1A)-C(1A)	2.209(3)
Mo(1A)-O(4A)	2.272(2)
S(1A)-O(3A)	1.422(2)
S(1A)-O(2A)	1.422(2)
S(1A)-O(1A)	1.503(2)
S(1A)-C(45A)	1.813(4)
F(1A)-C(45A)	1.328(4)
N(1A)-C(1A)	1.355(4)
N(1A)-C(2A)	1.386(4)
N(1A)-C(4A)	1.454(4)
C(1A)-N(2A)	1.367(4)
S(2A)-O(6A)	1.425(2)
S(2A)-O(5A)	1.428(2)
S(2A)-O(4A)	1.474(2)
S(2A)-C(46A)	1.826(4)
F(2A)-C(45A)	1.330(4)
N(2A)-C(3A)	1.396(4)
N(2A)-C(13A)	1.436(4)
C(2A)-C(3A)	1.337(4)

C(2A)-H(2A)	0.9500
N(3A)-C(22A)	1.486(4)
C(3A)-H(3A)	0.9500
F(3A)-C(45A)	1.334(4)
F(4A)-C(46A)	1.321(4)
C(4A)-C(5A)	1.385(5)
C(4A)-C(9A)	1.386(4)
F(5A)-C(46A)	1.338(4)
C(5A)-C(6A)	1.396(5)
C(5A)-C(10A)	1.497(5)
F(6A)-C(46A)	1.326(4)
C(6A)-C(7A)	1.359(6)
C(6A)-H(6A)	0.9500
C(7A)-C(8A)	1.380(6)
C(7A)-C(11A)	1.524(5)
C(8A)-C(9A)	1.406(5)
C(8A)-H(8A)	0.9500
C(9A)-C(12A)	1.497(5)
C(10A)-H(10A)	0.9800
C(10A)-H(10B)	0.9800
C(10A)-H(10C)	0.9800
C(11A)-H(11A)	0.9800
C(11A)-H(11B)	0.9800
C(11A)-H(11C)	0.9800
C(12A)-H(12A)	0.9800
C(12A)-H(12B)	0.9800
C(12A)-H(12C)	0.9800
C(13A)-C(14A)	1.392(4)
C(13A)-C(18A)	1.394(4)
C(14A)-C(15A)	1.397(4)
C(14A)-C(19A)	1.500(5)
C(15A)-C(16A)	1.390(5)
C(15A)-H(15A)	0.9500
C(16A)-C(17A)	1.381(5)
C(16A)-C(20A)	1.508(4)
C(17A)-C(18A)	1.389(4)
C(17A)-H(17A)	0.9500
C(18A)-C(21A)	1.510(4)
C(19A)-H(19A)	0.9800
C(19A)-H(19B)	0.9800
C(19A)-H(19C)	0.9800
C(20A)-H(20A)	0.9800
C(20A)-H(20B)	0.9800
C(20A)-H(20C)	0.9800
C(21A)-H(21A)	0.9800
C(21A)-H(21B)	0.9800
C(21A)-H(21C)	0.9800

C(22A)-C(27A)	1.539(4)
C(22A)-C(29A)	1.539(4)
C(22A)-C(23A)	1.542(4)
C(23A)-C(24A)	1.527(4)
C(23A)-H(23A)	0.9900
C(23A)-H(23B)	0.9900
C(24A)-C(28A)	1.524(4)
C(24A)-C(25A)	1.526(4)
C(24A)-H(24A)	10.000
C(25A)-C(26A)	1.520(5)
C(25A)-H(25A)	0.9900
C(25A)-H(25B)	0.9900
C(26A)-C(27A)	1.530(4)
C(26A)-H(26A)	0.9900
C(26A)-H(26B)	0.9900
C(27A)-H(27A)	0.9900
C(27A)-H(27B)	0.9900
C(28A)-H(28A)	0.9800
C(28A)-H(28B)	0.9800
C(28A)-H(28C)	0.9800
C(29A)-C(34A)	1.376(5)
C(29A)-C(30A)	1.396(4)
C(30A)-C(31A)	1.374(5)
C(30A)-H(30A)	0.9500
C(31A)-C(32A)	1.376(5)
C(31A)-H(31A)	0.9500
C(32A)-C(33A)	1.376(5)
C(32A)-H(32A)	0.9500
C(33A)-C(34A)	1.396(5)
C(33A)-H(33A)	0.9500
C(34A)-H(34A)	0.9500
C(35A)-C(36A)	1.520(4)
C(35A)-H(35A)	0.9500
C(36A)-C(37A)	1.520(4)
C(36A)-C(38A)	1.544(4)
C(36A)-C(39A)	1.548(4)
C(37A)-H(37A)	0.9800
C(37A)-H(37B)	0.9800
C(37A)-H(37C)	0.9800
C(38A)-H(38A)	0.9800
C(38A)-H(38B)	0.9800
C(38A)-H(38C)	0.9800
C(39A)-C(40A)	1.387(5)
C(39A)-C(44A)	1.390(5)
C(40A)-C(41A)	1.416(6)
C(40A)-H(40A)	0.9500
C(41A)-C(42A)	1.352(7)

C(41A)-H(41A)	0.9500
C(42A)-C(43A)	1.355(6)
C(42A)-H(42A)	0.9500
C(43A)-C(44A)	1.383(5)
C(43A)-H(43A)	0.9500
C(44A)-H(44A)	0.9500
Mo(1B)-N(3B)	1.696(2)
Mo(1B)-C(35B)	1.917(3)
Mo(1B)-O(4B)	2.088(2)
Mo(1B)-C(1B)	2.193(3)
Mo(1B)-O(1B)	2.243(2)
S(1B)-O(2B)	1.420(2)
S(1B)-O(3B)	1.427(2)
S(1B)-O(1B)	1.482(2)
S(1B)-C(45B)	1.831(4)
F(1B)-C(45B)	1.327(4)
N(1B)-C(1B)	1.360(4)
N(1B)-C(2B)	1.389(4)
N(1B)-C(4B)	1.435(4)
C(1B)-N(2B)	1.363(4)
S(2B)-O(5B)	1.422(3)
S(2B)-O(6B)	1.424(3)
S(2B)-O(4B)	1.495(2)
S(2B)-C(46B)	1.812(4)
F(2B)-C(45B)	1.322(4)
N(2B)-C(3B)	1.379(4)
N(2B)-C(13B)	1.442(4)
C(2B)-C(3B)	1.339(5)
C(2B)-H(2B)	0.9500
N(3B)-C(22B)	1.474(4)
F(3B)-C(45B)	1.333(4)
C(3B)-H(3B)	0.9500
F(4B)-C(46B)	1.321(4)
C(4B)-C(9B)	1.395(4)
C(4B)-C(5B)	1.407(4)
F(5B)-C(46B)	1.330(4)
C(5B)-C(6B)	1.379(5)
C(5B)-C(10B)	1.501(4)
F(6B)-C(46B)	1.320(4)
C(6B)-C(7B)	1.371(5)
C(6B)-H(6B)	0.9500
C(7B)-C(8B)	1.369(5)
C(7B)-C(11B)	1.514(5)
C(8B)-C(9B)	1.403(5)
C(8B)-H(8B)	0.9500
C(9B)-C(12B)	1.507(5)
C(10B)-H(10D)	0.9800



C(10B)-H(10E)	0.9800
C(10B)-H(10F)	0.9800
C(11B)-H(11D)	0.9800
C(11B)-H(11E)	0.9800
C(11B)-H(11F)	0.9800
C(12B)-H(12D)	0.9800
C(12B)-H(12E)	0.9800
C(12B)-H(12F)	0.9800
C(13B)-C(14B)	1.385(5)
C(13B)-C(18B)	1.395(5)
C(14B)-C(15B)	1.395(5)
C(14B)-C(19B)	1.503(5)
C(15B)-C(16B)	1.381(5)
C(15B)-H(15B)	0.9500
C(16B)-C(17B)	1.401(4)
C(16B)-C(20B)	1.511(5)
C(17B)-C(18B)	1.396(5)
C(17B)-H(17B)	0.9500
C(18B)-C(21B)	1.508(5)
C(19B)-H(19D)	0.9800
C(19B)-H(19E)	0.9800
C(19B)-H(19F)	0.9800
C(20B)-H(20D)	0.9800
C(20B)-H(20E)	0.9800
C(20B)-H(20F)	0.9800
C(21B)-H(21D)	0.9800
C(21B)-H(21E)	0.9800
C(21B)-H(21F)	0.9800
C(22B)-C(27B)	1.536(4)
C(22B)-C(23B)	1.539(4)
C(22B)-C(29B)	1.548(4)
C(23B)-C(24B)	1.528(4)
C(23B)-H(23C)	0.9900
C(23B)-H(23D)	0.9900
C(24B)-C(25B)	1.512(5)
C(24B)-C(28B)	1.520(4)
C(24B)-H(24B)	10.000
C(25B)-C(26B)	1.529(5)
C(25B)-H(25C)	0.9900
C(25B)-H(25D)	0.9900
C(26B)-C(27B)	1.505(4)
C(26B)-H(26C)	0.9900
C(26B)-H(26D)	0.9900
C(27B)-H(27C)	0.9900
C(27B)-H(27D)	0.9900
C(28B)-H(28D)	0.9800
C(28B)-H(28E)	0.9800

C(28B)-H(28F)	0.9800
C(29B)-C(34B)	1.381(4)
C(29B)-C(30B)	1.392(4)
C(30B)-C(31B)	1.384(4)
C(30B)-H(30B)	0.9500
C(31B)-C(32B)	1.377(5)
C(31B)-H(31B)	0.9500
C(32B)-C(33B)	1.378(5)
C(32B)-H(32B)	0.9500
C(33B)-C(34B)	1.382(4)
C(33B)-H(33B)	0.9500
C(34B)-H(34B)	0.9500
C(35B)-C(36B)	1.512(4)
C(35B)-H(35B)	0.9500
C(36B)-C(37B)	1.532(4)
C(36B)-C(39B)	1.540(4)
C(36B)-C(38B)	1.547(4)
C(37B)-H(37D)	0.9800
C(37B)-H(37E)	0.9800
C(37B)-H(37F)	0.9800
C(38B)-H(38D)	0.9800
C(38B)-H(38E)	0.9800
C(38B)-H(38F)	0.9800
C(39B)-C(44B)	1.384(4)
C(39B)-C(40B)	1.393(5)
C(40B)-C(41B)	1.383(5)
C(40B)-H(40B)	0.9500
C(41B)-C(42B)	1.374(5)
C(41B)-H(41B)	0.9500
C(42B)-C(43B)	1.390(5)
C(42B)-H(42B)	0.9500
C(43B)-C(44B)	1.374(4)
C(43B)-H(43B)	0.9500
C(44B)-H(44B)	0.9500
C(1X)-Cl(2X)	1.748(4)
C(1X)-Cl(1X)	1.771(4)
C(1X)-H(1X1)	0.9900
C(1X)-H(1X2)	0.9900
C(1Y)-C(2Y)	1.521(6)
C(1Y)-H(1Y1)	0.9800
C(1Y)-H(1Y2)	0.9800
C(1Y)-H(1Y3)	0.9800
C(2Y)-O(3Y)	1.390(5)
C(2Y)-H(2Y1)	0.9900
C(2Y)-H(2Y2)	0.9900
O(3Y)-C(4Y)	1.413(5)
C(4Y)-C(5Y)	1.455(6)

C(4Y)-H(4Y1)	0.9900
C(4Y)-H(4Y2)	0.9900
C(5Y)-H(5Y1)	0.9800
C(5Y)-H(5Y2)	0.9800
C(5Y)-H(5Y3)	0.9800
N(3A)-Mo(1A)-C(35A)	101.63(13)
N(3A)-Mo(1A)-O(1A)	114.60(10)
C(35A)-Mo(1A)-O(1A)	91.86(10)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)	104.11(12)
C(35A)-Mo(1A)-C(1A)	93.94(11)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)	138.74(10)
N(3A)-Mo(1A)-O(4A)	97.56(10)
C(35A)-Mo(1A)-O(4A)	160.11(11)
O(1A)-Mo(1A)-O(4A)	75.30(8)
C(1A)-Mo(1A)-O(4A)	86.34(8)
O(3A)-S(1A)-O(2A)	118.18(16)
O(3A)-S(1A)-O(1A)	113.15(14)
O(2A)-S(1A)-O(1A)	113.15(14)
O(3A)-S(1A)-C(45A)	105.20(17)
O(2A)-S(1A)-C(45A)	104.72(17)
O(1A)-S(1A)-C(45A)	99.91(15)
C(1A)-N(1A)-C(2A)	112.0(2)
C(1A)-N(1A)-C(4A)	123.7(2)
C(2A)-N(1A)-C(4A)	123.7(2)
S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	138.32(13)
N(1A)-C(1A)-N(2A)	103.9(2)
N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	119.3(2)
N(2A)-C(1A)-Mo(1A)	136.8(2)
O(6A)-S(2A)-O(5A)	117.60(14)
O(6A)-S(2A)-O(4A)	113.32(13)
O(5A)-S(2A)-O(4A)	114.53(13)
O(6A)-S(2A)-C(46A)	103.98(17)
O(5A)-S(2A)-C(46A)	103.28(15)
O(4A)-S(2A)-C(46A)	101.44(14)
C(1A)-N(2A)-C(3A)	110.4(2)
C(1A)-N(2A)-C(13A)	129.8(2)
C(3A)-N(2A)-C(13A)	119.8(2)
C(3A)-C(2A)-N(1A)	106.3(3)
C(3A)-C(2A)-H(2A)	126.8
N(1A)-C(2A)-H(2A)	126.8
C(22A)-N(3A)-Mo(1A)	164.9(2)
C(2A)-C(3A)-N(2A)	107.4(3)
C(2A)-C(3A)-H(3A)	126.3
N(2A)-C(3A)-H(3A)	126.3
S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	133.81(12)
C(5A)-C(4A)-C(9A)	123.9(3)

C(5A)-C(4A)-N(1A)	116.7(3)
C(9A)-C(4A)-N(1A)	119.3(3)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	116.4(3)
C(4A)-C(5A)-C(10A)	122.6(3)
C(6A)-C(5A)-C(10A)	121.0(3)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	122.5(4)
C(7A)-C(6A)-H(6A)	118.7
C(5A)-C(6A)-H(6A)	118.7
C(6A)-C(7A)-C(8A)	119.0(3)
C(6A)-C(7A)-C(11A)	121.5(4)
C(8A)-C(7A)-C(11A)	119.5(4)
C(7A)-C(8A)-C(9A)	121.9(4)
C(7A)-C(8A)-H(8A)	119.0
C(9A)-C(8A)-H(8A)	119.0
C(4A)-C(9A)-C(8A)	116.0(3)
C(4A)-C(9A)-C(12A)	124.1(3)
C(8A)-C(9A)-C(12A)	119.8(3)
C(5A)-C(10A)-H(10A)	109.5
C(5A)-C(10A)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5
C(5A)-C(10A)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5
C(7A)-C(11A)-H(11A)	109.5
C(7A)-C(11A)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11A)-H(11B)	109.5
C(7A)-C(11A)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11A)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11A)-H(11C)	109.5
C(9A)-C(12A)-H(12A)	109.5
C(9A)-C(12A)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12A)-H(12B)	109.5
C(9A)-C(12A)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12A)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12A)-H(12C)	109.5
C(14A)-C(13A)-C(18A)	122.9(3)
C(14A)-C(13A)-N(2A)	118.3(3)
C(18A)-C(13A)-N(2A)	118.5(3)
C(13A)-C(14A)-C(15A)	116.9(3)
C(13A)-C(14A)-C(19A)	122.6(3)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	120.5(3)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	122.3(3)
C(16A)-C(15A)-H(15A)	118.9
C(14A)-C(15A)-H(15A)	118.9
C(17A)-C(16A)-C(15A)	118.3(3)
C(17A)-C(16A)-C(20A)	120.7(3)
C(15A)-C(16A)-C(20A)	121.0(3)

C(16A)-C(17A)-C(18A)	122.3(3)
C(16A)-C(17A)-H(17A)	118.9
C(18A)-C(17A)-H(17A)	118.9
C(17A)-C(18A)-C(13A)	117.4(3)
C(17A)-C(18A)-C(21A)	121.2(3)
C(13A)-C(18A)-C(21A)	121.4(3)
C(14A)-C(19A)-H(19A)	109.5
C(14A)-C(19A)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19A)-H(19B)	109.5
C(14A)-C(19A)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19A)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19A)-H(19C)	109.5
C(16A)-C(20A)-H(20A)	109.5
C(16A)-C(20A)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20A)-H(20B)	109.5
C(16A)-C(20A)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20A)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20A)-H(20C)	109.5
C(18A)-C(21A)-H(21A)	109.5
C(18A)-C(21A)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21A)-H(21B)	109.5
C(18A)-C(21A)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21A)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21A)-H(21C)	109.5
N(3A)-C(22A)-C(27A)	107.8(2)
N(3A)-C(22A)-C(29A)	106.5(2)
C(27A)-C(22A)-C(29A)	115.9(3)
N(3A)-C(22A)-C(23A)	105.9(2)
C(27A)-C(22A)-C(23A)	108.9(3)
C(29A)-C(22A)-C(23A)	111.3(2)
C(24A)-C(23A)-C(22A)	112.2(2)
C(24A)-C(23A)-H(23A)	109.2
C(22A)-C(23A)-H(23A)	109.2
C(24A)-C(23A)-H(23B)	109.2
C(22A)-C(23A)-H(23B)	109.2
H(23A)-C(23A)-H(23B)	107.9
C(28A)-C(24A)-C(25A)	112.2(3)
C(28A)-C(24A)-C(23A)	110.9(3)
C(25A)-C(24A)-C(23A)	109.8(2)
C(28A)-C(24A)-H(24A)	107.9
C(25A)-C(24A)-H(24A)	107.9
C(23A)-C(24A)-H(24A)	107.9
C(26A)-C(25A)-C(24A)	111.4(3)
C(26A)-C(25A)-H(25A)	109.4
C(24A)-C(25A)-H(25A)	109.4
C(26A)-C(25A)-H(25B)	109.4
C(24A)-C(25A)-H(25B)	109.4

H(25A)-C(25A)-H(25B)	108.0
C(25A)-C(26A)-C(27A)	112.7(3)
C(25A)-C(26A)-H(26A)	109.1
C(27A)-C(26A)-H(26A)	109.1
C(25A)-C(26A)-H(26B)	109.1
C(27A)-C(26A)-H(26B)	109.1
H(26A)-C(26A)-H(26B)	107.8
C(26A)-C(27A)-C(22A)	113.3(2)
C(26A)-C(27A)-H(27A)	108.9
C(22A)-C(27A)-H(27A)	108.9
C(26A)-C(27A)-H(27B)	108.9
C(22A)-C(27A)-H(27B)	108.9
H(27A)-C(27A)-H(27B)	107.7
C(24A)-C(28A)-H(28A)	109.5
C(24A)-C(28A)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28A)-H(28B)	109.5
C(24A)-C(28A)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28A)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28A)-H(28C)	109.5
C(34A)-C(29A)-C(30A)	118.5(3)
C(34A)-C(29A)-C(22A)	122.8(3)
C(30A)-C(29A)-C(22A)	118.7(3)
C(31A)-C(30A)-C(29A)	120.8(3)
C(31A)-C(30A)-H(30A)	119.6
C(29A)-C(30A)-H(30A)	119.6
C(30A)-C(31A)-C(32A)	120.5(4)
C(30A)-C(31A)-H(31A)	119.8
C(32A)-C(31A)-H(31A)	119.8
C(31A)-C(32A)-C(33A)	119.4(4)
C(31A)-C(32A)-H(32A)	120.3
C(33A)-C(32A)-H(32A)	120.3
C(32A)-C(33A)-C(34A)	120.4(4)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	119.8
C(34A)-C(33A)-H(33A)	119.8
C(29A)-C(34A)-C(33A)	120.3(3)
C(29A)-C(34A)-H(34A)	119.8
C(33A)-C(34A)-H(34A)	119.8
C(36A)-C(35A)-Mo(1A)	144.0(2)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	108.0
Mo(1A)-C(35A)-H(35A)	108.0
C(35A)-C(36A)-C(37A)	110.0(3)
C(35A)-C(36A)-C(38A)	107.4(2)
C(37A)-C(36A)-C(38A)	107.8(3)
C(35A)-C(36A)-C(39A)	110.7(3)
C(37A)-C(36A)-C(39A)	112.8(3)
C(38A)-C(36A)-C(39A)	107.8(3)
C(36A)-C(37A)-H(37A)	109.5

C(36A)-C(37A)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37A)-H(37B)	109.5
C(36A)-C(37A)-H(37C)	109.5
H(37A)-C(37A)-H(37C)	109.5
H(37B)-C(37A)-H(37C)	109.5
C(36A)-C(38A)-H(38A)	109.5
C(36A)-C(38A)-H(38B)	109.5
H(38A)-C(38A)-H(38B)	109.5
C(36A)-C(38A)-H(38C)	109.5
H(38A)-C(38A)-H(38C)	109.5
H(38B)-C(38A)-H(38C)	109.5
C(40A)-C(39A)-C(44A)	117.7(3)
C(40A)-C(39A)-C(36A)	123.1(3)
C(44A)-C(39A)-C(36A)	119.2(3)
C(39A)-C(40A)-C(41A)	120.4(4)
C(39A)-C(40A)-H(40A)	119.8
C(41A)-C(40A)-H(40A)	119.8
C(42A)-C(41A)-C(40A)	119.9(4)
C(42A)-C(41A)-H(41A)	120.1
C(40A)-C(41A)-H(41A)	120.1
C(41A)-C(42A)-C(43A)	120.3(4)
C(41A)-C(42A)-H(42A)	119.8
C(43A)-C(42A)-H(42A)	119.8
C(42A)-C(43A)-C(44A)	120.9(4)
C(42A)-C(43A)-H(43A)	119.5
C(44A)-C(43A)-H(43A)	119.5
C(43A)-C(44A)-C(39A)	120.8(4)
C(43A)-C(44A)-H(44A)	119.6
C(39A)-C(44A)-H(44A)	119.6
F(1A)-C(45A)-F(2A)	107.5(3)
F(1A)-C(45A)-F(3A)	107.3(3)
F(2A)-C(45A)-F(3A)	108.5(3)
F(1A)-C(45A)-S(1A)	112.4(3)
F(2A)-C(45A)-S(1A)	111.2(3)
F(3A)-C(45A)-S(1A)	109.8(3)
F(4A)-C(46A)-F(6A)	108.2(3)
F(4A)-C(46A)-F(5A)	108.0(3)
F(6A)-C(46A)-F(5A)	107.2(3)
F(4A)-C(46A)-S(2A)	112.2(3)
F(6A)-C(46A)-S(2A)	111.8(2)
F(5A)-C(46A)-S(2A)	109.2(2)
N(3B)-Mo(1B)-C(35B)	100.72(13)
N(3B)-Mo(1B)-O(4B)	113.12(10)
C(35B)-Mo(1B)-O(4B)	92.16(10)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)	104.85(11)
C(35B)-Mo(1B)-C(1B)	96.06(12)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)	138.81(10)

N(3B)-Mo(1B)-O(1B)	100.70(10)
C(35B)-Mo(1B)-O(1B)	158.38(11)
O(4B)-Mo(1B)-O(1B)	76.75(8)
C(1B)-Mo(1B)-O(1B)	81.20(9)
O(2B)-S(1B)-O(3B)	117.44(15)
O(2B)-S(1B)-O(1B)	113.88(14)
O(3B)-S(1B)-O(1B)	114.04(14)
O(2B)-S(1B)-C(45B)	104.22(17)
O(3B)-S(1B)-C(45B)	103.81(16)
O(1B)-S(1B)-C(45B)	100.73(15)
S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	134.85(13)
C(1B)-N(1B)-C(2B)	111.1(3)
C(1B)-N(1B)-C(4B)	126.2(3)
C(2B)-N(1B)-C(4B)	122.3(3)
N(1B)-C(1B)-N(2B)	104.2(3)
N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	120.9(2)
N(2B)-C(1B)-Mo(1B)	134.8(2)
O(5B)-S(2B)-O(6B)	118.88(17)
O(5B)-S(2B)-O(4B)	113.78(14)
O(6B)-S(2B)-O(4B)	112.50(14)
O(5B)-S(2B)-C(46B)	103.73(17)
O(6B)-S(2B)-C(46B)	105.93(16)
O(4B)-S(2B)-C(46B)	99.17(15)
C(1B)-N(2B)-C(3B)	110.7(3)
C(1B)-N(2B)-C(13B)	128.5(3)
C(3B)-N(2B)-C(13B)	120.7(3)
C(3B)-C(2B)-N(1B)	106.4(3)
C(3B)-C(2B)-H(2B)	126.8
N(1B)-C(2B)-H(2B)	126.8
C(22B)-N(3B)-Mo(1B)	162.7(2)
C(2B)-C(3B)-N(2B)	107.6(3)
C(2B)-C(3B)-H(3B)	126.2
N(2B)-C(3B)-H(3B)	126.2
S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	139.91(13)
C(9B)-C(4B)-C(5B)	121.6(3)
C(9B)-C(4B)-N(1B)	121.0(3)
C(5B)-C(4B)-N(1B)	117.0(3)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	117.4(3)
C(6B)-C(5B)-C(10B)	121.6(3)
C(4B)-C(5B)-C(10B)	120.9(3)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	122.8(3)
C(7B)-C(6B)-H(6B)	118.6
C(5B)-C(6B)-H(6B)	118.6
C(8B)-C(7B)-C(6B)	118.6(3)
C(8B)-C(7B)-C(11B)	120.5(4)
C(6B)-C(7B)-C(11B)	120.9(4)
C(7B)-C(8B)-C(9B)	122.2(3)



C(7B)-C(8B)-H(8B)	118.9
C(9B)-C(8B)-H(8B)	118.9
C(4B)-C(9B)-C(8B)	117.2(3)
C(4B)-C(9B)-C(12B)	123.3(3)
C(8B)-C(9B)-C(12B)	119.5(3)
C(5B)-C(10B)-H(10D)	109.5
C(5B)-C(10B)-H(10E)	109.5
H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5
C(5B)-C(10B)-H(10F)	109.5
H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5
H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5
C(7B)-C(11B)-H(11D)	109.5
C(7B)-C(11B)-H(11E)	109.5
H(11D)-C(11B)-H(11E)	109.5
C(7B)-C(11B)-H(11F)	109.5
H(11D)-C(11B)-H(11F)	109.5
H(11E)-C(11B)-H(11F)	109.5
C(9B)-C(12B)-H(12D)	109.5
C(9B)-C(12B)-H(12E)	109.5
H(12D)-C(12B)-H(12E)	109.5
C(9B)-C(12B)-H(12F)	109.5
H(12D)-C(12B)-H(12F)	109.5
H(12E)-C(12B)-H(12F)	109.5
C(14B)-C(13B)-C(18B)	122.2(3)
C(14B)-C(13B)-N(2B)	119.8(3)
C(18B)-C(13B)-N(2B)	117.4(3)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	118.2(3)
C(13B)-C(14B)-C(19B)	120.7(3)
C(15B)-C(14B)-C(19B)	121.1(3)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	121.6(3)
C(16B)-C(15B)-H(15B)	119.2
C(14B)-C(15B)-H(15B)	119.2
C(15B)-C(16B)-C(17B)	118.9(3)
C(15B)-C(16B)-C(20B)	121.0(3)
C(17B)-C(16B)-C(20B)	120.1(3)
C(18B)-C(17B)-C(16B)	121.1(3)
C(18B)-C(17B)-H(17B)	119.5
C(16B)-C(17B)-H(17B)	119.5
C(13B)-C(18B)-C(17B)	118.0(3)
C(13B)-C(18B)-C(21B)	121.5(3)
C(17B)-C(18B)-C(21B)	120.4(3)
C(14B)-C(19B)-H(19D)	109.5
C(14B)-C(19B)-H(19E)	109.5
H(19D)-C(19B)-H(19E)	109.5
C(14B)-C(19B)-H(19F)	109.5
H(19D)-C(19B)-H(19F)	109.5
H(19E)-C(19B)-H(19F)	109.5

C(16B)-C(20B)-H(20D)	109.5
C(16B)-C(20B)-H(20E)	109.5
H(20D)-C(20B)-H(20E)	109.5
C(16B)-C(20B)-H(20F)	109.5
H(20D)-C(20B)-H(20F)	109.5
H(20E)-C(20B)-H(20F)	109.5
C(18B)-C(21B)-H(21D)	109.5
C(18B)-C(21B)-H(21E)	109.5
H(21D)-C(21B)-H(21E)	109.5
C(18B)-C(21B)-H(21F)	109.5
H(21D)-C(21B)-H(21F)	109.5
H(21E)-C(21B)-H(21F)	109.5
N(3B)-C(22B)-C(27B)	109.5(2)
N(3B)-C(22B)-C(23B)	105.5(2)
C(27B)-C(22B)-C(23B)	108.6(2)
N(3B)-C(22B)-C(29B)	106.0(2)
C(27B)-C(22B)-C(29B)	114.3(2)
C(23B)-C(22B)-C(29B)	112.4(2)
C(24B)-C(23B)-C(22B)	112.4(3)
C(24B)-C(23B)-H(23C)	109.1
C(22B)-C(23B)-H(23C)	109.1
C(24B)-C(23B)-H(23D)	109.1
C(22B)-C(23B)-H(23D)	109.1
H(23C)-C(23B)-H(23D)	107.9
C(25B)-C(24B)-C(28B)	111.5(3)
C(25B)-C(24B)-C(23B)	110.8(3)
C(28B)-C(24B)-C(23B)	109.2(3)
C(25B)-C(24B)-H(24B)	108.4
C(28B)-C(24B)-H(24B)	108.4
C(23B)-C(24B)-H(24B)	108.4
C(24B)-C(25B)-C(26B)	112.2(3)
C(24B)-C(25B)-H(25C)	109.2
C(26B)-C(25B)-H(25C)	109.2
C(24B)-C(25B)-H(25D)	109.2
C(26B)-C(25B)-H(25D)	109.2
H(25C)-C(25B)-H(25D)	107.9
C(27B)-C(26B)-C(25B)	112.6(3)
C(27B)-C(26B)-H(26C)	109.1
C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.1
C(27B)-C(26B)-H(26D)	109.1
C(25B)-C(26B)-H(26D)	109.1
H(26C)-C(26B)-H(26D)	107.8
C(26B)-C(27B)-C(22B)	112.4(3)
C(26B)-C(27B)-H(27C)	109.1
C(22B)-C(27B)-H(27C)	109.1
C(26B)-C(27B)-H(27D)	109.1
C(22B)-C(27B)-H(27D)	109.1

H(27C)-C(27B)-H(27D)	107.9
C(24B)-C(28B)-H(28D)	109.5
C(24B)-C(28B)-H(28E)	109.5
H(28D)-C(28B)-H(28E)	109.5
C(24B)-C(28B)-H(28F)	109.5
H(28D)-C(28B)-H(28F)	109.5
H(28E)-C(28B)-H(28F)	109.5
C(34B)-C(29B)-C(30B)	118.0(3)
C(34B)-C(29B)-C(22B)	120.0(3)
C(30B)-C(29B)-C(22B)	122.0(3)
C(31B)-C(30B)-C(29B)	120.8(3)
C(31B)-C(30B)-H(30B)	119.6
C(29B)-C(30B)-H(30B)	119.6
C(32B)-C(31B)-C(30B)	120.7(3)
C(32B)-C(31B)-H(31B)	119.7
C(30B)-C(31B)-H(31B)	119.7
C(31B)-C(32B)-C(33B)	118.7(3)
C(31B)-C(32B)-H(32B)	120.7
C(33B)-C(32B)-H(32B)	120.7
C(32B)-C(33B)-C(34B)	120.9(3)
C(32B)-C(33B)-H(33B)	119.5
C(34B)-C(33B)-H(33B)	119.5
C(29B)-C(34B)-C(33B)	120.9(3)
C(29B)-C(34B)-H(34B)	119.6
C(33B)-C(34B)-H(34B)	119.6
C(36B)-C(35B)-Mo(1B)	143.5(2)
C(36B)-C(35B)-H(35B)	108.2
Mo(1B)-C(35B)-H(35B)	108.2
C(35B)-C(36B)-C(37B)	111.8(2)
C(35B)-C(36B)-C(39B)	107.8(3)
C(37B)-C(36B)-C(39B)	112.2(3)
C(35B)-C(36B)-C(38B)	108.5(2)
C(37B)-C(36B)-C(38B)	106.3(3)
C(39B)-C(36B)-C(38B)	110.1(3)
C(36B)-C(37B)-H(37D)	109.5
C(36B)-C(37B)-H(37E)	109.5
H(37D)-C(37B)-H(37E)	109.5
C(36B)-C(37B)-H(37F)	109.5
H(37D)-C(37B)-H(37F)	109.5
H(37E)-C(37B)-H(37F)	109.5
C(36B)-C(38B)-H(38D)	109.5
C(36B)-C(38B)-H(38E)	109.5
H(38D)-C(38B)-H(38E)	109.5
C(36B)-C(38B)-H(38F)	109.5
H(38D)-C(38B)-H(38F)	109.5
H(38E)-C(38B)-H(38F)	109.5
C(44B)-C(39B)-C(40B)	117.7(3)

C(44B)-C(39B)-C(36B)	122.9(3)
C(40B)-C(39B)-C(36B)	119.3(3)
C(41B)-C(40B)-C(39B)	121.2(3)
C(41B)-C(40B)-H(40B)	119.4
C(39B)-C(40B)-H(40B)	119.4
C(42B)-C(41B)-C(40B)	120.4(4)
C(42B)-C(41B)-H(41B)	119.8
C(40B)-C(41B)-H(41B)	119.8
C(41B)-C(42B)-C(43B)	118.9(3)
C(41B)-C(42B)-H(42B)	120.6
C(43B)-C(42B)-H(42B)	120.6
C(44B)-C(43B)-C(42B)	120.6(3)
C(44B)-C(43B)-H(43B)	119.7
C(42B)-C(43B)-H(43B)	119.7
C(43B)-C(44B)-C(39B)	121.2(3)
C(43B)-C(44B)-H(44B)	119.4
C(39B)-C(44B)-H(44B)	119.4
F(2B)-C(45B)-F(1B)	108.9(3)
F(2B)-C(45B)-F(3B)	107.8(3)
F(1B)-C(45B)-F(3B)	108.2(3)
F(2B)-C(45B)-S(1B)	109.5(3)
F(1B)-C(45B)-S(1B)	111.2(3)
F(3B)-C(45B)-S(1B)	111.1(2)
F(6B)-C(46B)-F(4B)	108.3(3)
F(6B)-C(46B)-F(5B)	107.9(3)
F(4B)-C(46B)-F(5B)	107.6(3)
F(6B)-C(46B)-S(2B)	110.8(2)
F(4B)-C(46B)-S(2B)	111.9(2)
F(5B)-C(46B)-S(2B)	110.1(2)
Cl(2X)-C(1X)-Cl(1X)	111.8(2)
Cl(2X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X1)	109.3
Cl(2X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
Cl(1X)-C(1X)-H(1X2)	109.3
H(1X1)-C(1X)-H(1X2)	107.9
C(2Y)-C(1Y)-H(1Y1)	109.5
C(2Y)-C(1Y)-H(1Y2)	109.5
H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y2)	109.5
C(2Y)-C(1Y)-H(1Y3)	109.5
H(1Y1)-C(1Y)-H(1Y3)	109.5
H(1Y2)-C(1Y)-H(1Y3)	109.5
O(3Y)-C(2Y)-C(1Y)	107.7(4)
O(3Y)-C(2Y)-H(2Y1)	110.2
C(1Y)-C(2Y)-H(2Y1)	110.2
O(3Y)-C(2Y)-H(2Y2)	110.2
C(1Y)-C(2Y)-H(2Y2)	110.2
H(2Y1)-C(2Y)-H(2Y2)	108.5

C(2Y)-O(3Y)-C(4Y)	112.4(3)
O(3Y)-C(4Y)-C(5Y)	109.1(4)
O(3Y)-C(4Y)-H(4Y1)	109.9
C(5Y)-C(4Y)-H(4Y1)	109.9
O(3Y)-C(4Y)-H(4Y2)	109.9
C(5Y)-C(4Y)-H(4Y2)	109.9
H(4Y1)-C(4Y)-H(4Y2)	108.3
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y1)	109.5
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y2)	109.5
H(5Y1)-C(5Y)-H(5Y2)	109.5
C(4Y)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5
H(5Y1)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5
H(5Y2)-C(5Y)-H(5Y3)	109.5

**Tabelle 60.** Anisotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **K2.35**. Der Exponent des anisotropen Verschiebungsparameters 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(1A)	12(1)	16(1)	17(1)	0(1)	2(1)	0(1)
S(1A)	24(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-8(1)
F(1A)	39(1)	54(1)	48(2)	5(1)	14(1)	-14(1)
N(1A)	14(1)	18(1)	22(2)	-1(1)	4(1)	2(1)
O(1A)	27(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	7(1)	-10(1)
C(1A)	16(1)	21(1)	16(2)	5(2)	8(1)	-3(2)
S(2A)	19(1)	25(1)	25(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
O(2A)	35(2)	41(2)	41(2)	-11(1)	12(1)	-9(1)
F(2A)	53(2)	37(1)	82(2)	24(1)	9(1)	3(1)
N(2A)	14(1)	18(1)	21(2)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(2A)	13(2)	27(2)	29(2)	0(1)	-3(1)	6(1)
N(3A)	12(1)	25(2)	19(2)	1(1)	1(1)	2(1)
O(3A)	29(1)	40(1)	39(2)	4(1)	-7(1)	-3(1)
C(3A)	11(2)	31(2)	23(2)	2(1)	-3(1)	-1(1)
F(3A)	77(2)	52(1)	60(2)	-15(1)	15(1)	-41(1)
O(4A)	16(1)	27(1)	23(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
F(4A)	42(1)	37(1)	49(1)	-14(1)	18(1)	-7(1)
C(4A)	17(2)	17(2)	26(2)	-2(1)	-2(2)	4(1)
O(5A)	16(1)	39(1)	41(1)	3(1)	4(1)	1(1)
F(5A)	57(1)	65(2)	50(2)	-13(1)	38(1)	-24(1)
C(5A)	29(2)	34(2)	22(2)	0(2)	0(2)	17(2)
O(6A)	33(1)	26(1)	39(2)	4(1)	16(1)	-5(1)
F(6A)	52(1)	70(2)	28(1)	8(1)	2(1)	7(1)
C(6A)	47(2)	42(2)	28(2)	-7(2)	-7(2)	25(2)
C(7A)	39(2)	29(2)	50(3)	-16(2)	-25(2)	20(2)
C(8A)	29(2)	22(2)	53(3)	-1(2)	-13(2)	3(2)
C(9A)	16(2)	20(2)	36(2)	2(2)	-4(2)	8(1)
C(10A)	38(2)	57(3)	34(2)	10(2)	13(2)	15(2)

C(11A)	80(4)	53(3)	74(4)	-36(3)	-43(3)	23(2)
C(12A)	23(2)	30(2)	47(3)	9(2)	6(2)	1(2)
C(13A)	14(2)	18(2)	24(2)	-3(1)	-3(1)	1(1)
C(14A)	11(2)	25(2)	25(2)	3(1)	-3(1)	-4(1)
C(15A)	20(2)	22(2)	36(2)	7(2)	-5(2)	-5(1)
C(16A)	24(2)	19(2)	37(2)	-6(2)	-8(2)	-1(1)
C(17A)	21(2)	31(2)	23(2)	-8(2)	0(2)	4(2)
C(18A)	13(2)	23(2)	20(2)	2(1)	-4(1)	-1(1)
C(19A)	35(2)	35(2)	29(2)	4(2)	5(2)	-10(2)
C(20A)	41(2)	27(2)	58(3)	-13(2)	0(2)	2(2)
C(21A)	23(2)	32(2)	27(2)	-3(2)	5(2)	-3(2)
C(22A)	16(2)	15(2)	22(2)	1(1)	1(1)	4(1)
C(23A)	18(2)	22(2)	19(2)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(24A)	20(2)	24(2)	24(2)	0(1)	3(2)	7(1)
C(25A)	22(2)	23(2)	33(2)	-3(2)	2(2)	5(1)
C(26A)	25(2)	18(2)	40(2)	3(2)	7(2)	-3(1)
C(27A)	18(2)	21(2)	27(2)	5(1)	1(2)	-1(1)
C(28A)	38(2)	38(2)	31(2)	-5(2)	12(2)	6(2)
C(29A)	15(2)	23(2)	25(2)	-3(2)	2(1)	9(1)
C(30A)	19(2)	35(2)	34(2)	-6(2)	2(2)	7(2)
C(31A)	20(2)	48(2)	50(3)	-12(2)	-4(2)	7(2)
C(32A)	34(2)	67(3)	39(3)	-12(2)	-11(2)	18(2)
C(33A)	51(3)	50(3)	29(2)	7(2)	3(2)	22(2)
C(34A)	33(2)	35(2)	28(2)	3(2)	4(2)	11(2)
C(35A)	12(1)	23(2)	23(2)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C(36A)	22(2)	29(2)	23(2)	-3(2)	5(2)	-2(1)
C(37A)	67(3)	33(2)	32(2)	2(2)	18(2)	-17(2)
C(38A)	34(2)	40(2)	20(2)	7(2)	2(2)	11(2)
C(39A)	19(2)	50(3)	14(2)	2(2)	1(1)	1(2)
C(40A)	34(2)	73(3)	29(2)	7(2)	3(2)	-2(2)
C(41A)	35(2)	117(4)	39(3)	11(3)	23(2)	8(3)
C(42A)	70(3)	87(4)	31(3)	1(3)	20(2)	30(3)
C(43A)	68(3)	59(3)	24(2)	-5(2)	5(2)	25(2)
C(44A)	36(2)	46(2)	21(2)	-3(2)	1(2)	9(2)
C(45A)	39(2)	35(2)	37(3)	-2(2)	6(2)	-14(2)
C(46A)	29(2)	44(2)	32(2)	-4(2)	15(2)	-3(2)
Mo(1B)	15(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
S(1B)	22(1)	30(1)	27(1)	-5(1)	6(1)	2(1)
F(1B)	51(2)	38(1)	68(2)	10(1)	23(1)	2(1)
O(1B)	21(1)	28(1)	27(1)	-8(1)	5(1)	1(1)
N(1B)	26(1)	28(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	-7(1)
C(1B)	22(2)	22(2)	18(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
S(2B)	35(1)	28(1)	33(1)	-2(1)	16(1)	-10(1)
O(2B)	36(2)	40(2)	36(2)	-1(1)	19(1)	4(1)
F(2B)	50(1)	44(1)	65(2)	-1(1)	19(1)	28(1)
N(2B)	27(2)	35(2)	20(2)	1(1)	0(1)	-13(1)
C(2B)	47(3)	54(2)	23(2)	6(2)	-14(2)	-24(2)

N(3B)	13(1)	15(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
O(3B)	22(1)	50(2)	32(2)	-4(1)	-2(1)	1(1)
F(3B)	56(2)	35(1)	64(2)	-24(1)	-9(1)	7(1)
C(3B)	42(2)	67(3)	33(2)	12(2)	-13(2)	-35(2)
O(4B)	25(1)	23(1)	43(2)	-2(1)	17(1)	-6(1)
F(4B)	39(1)	58(1)	52(2)	11(1)	23(1)	10(1)
C(4B)	19(2)	28(2)	15(2)	0(1)	-4(1)	-5(1)
F(5B)	52(1)	49(1)	42(1)	10(1)	19(1)	-16(1)
O(5B)	56(2)	29(1)	78(2)	6(1)	39(2)	2(1)
C(5B)	20(2)	32(2)	18(2)	-3(2)	-2(1)	-1(2)
F(6B)	37(1)	92(2)	29(1)	-2(1)	-1(1)	-14(1)
O(6B)	54(2)	58(2)	24(2)	-2(1)	2(1)	-31(1)
C(6B)	43(2)	27(2)	26(2)	4(2)	-6(2)	-1(2)
C(7B)	29(2)	53(3)	22(2)	4(2)	-2(2)	-16(2)
C(8B)	25(2)	57(3)	22(2)	2(2)	5(2)	-3(2)
C(9B)	22(2)	38(2)	19(2)	-4(2)	-3(1)	-2(2)
C(10B)	32(2)	42(2)	25(2)	-4(2)	-2(2)	7(2)
C(11B)	76(3)	74(3)	44(3)	11(2)	7(3)	-37(3)
C(12B)	42(2)	59(3)	24(2)	-9(2)	-4(2)	19(2)
C(13B)	19(2)	32(2)	22(2)	-1(2)	-2(2)	-11(2)
C(14B)	22(2)	31(2)	28(2)	-6(2)	5(2)	-10(2)
C(15B)	20(2)	23(2)	35(2)	1(2)	0(2)	-9(1)
C(16B)	17(2)	30(2)	27(2)	-1(2)	3(2)	-10(1)
C(17B)	18(2)	35(2)	33(2)	-3(2)	8(2)	-5(2)
C(18B)	13(2)	32(2)	34(2)	2(2)	-2(2)	-7(1)
C(19B)	38(2)	40(2)	41(3)	-10(2)	13(2)	-12(2)
C(20B)	38(2)	37(2)	35(2)	-3(2)	10(2)	-11(2)
C(21B)	26(2)	37(2)	59(3)	10(2)	2(2)	1(2)
C(22B)	21(2)	22(2)	17(2)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(23B)	25(2)	20(2)	21(2)	-2(2)	1(2)	0(1)
C(24B)	34(2)	23(2)	26(2)	-3(2)	-5(2)	2(2)
C(25B)	42(2)	24(2)	27(2)	7(2)	-4(2)	-7(2)
C(26B)	35(2)	32(2)	24(2)	6(2)	9(2)	-7(2)
C(27B)	22(2)	23(2)	22(2)	1(1)	3(2)	-7(1)
C(28B)	50(3)	31(2)	41(3)	-1(2)	-8(2)	15(2)
C(29B)	17(2)	17(2)	17(2)	0(1)	-2(1)	1(1)
C(30B)	20(2)	22(2)	21(2)	2(1)	2(1)	1(1)
C(31B)	30(2)	24(2)	23(2)	-9(2)	-1(2)	-1(2)
C(32B)	33(2)	28(2)	31(2)	-1(2)	0(2)	-12(2)
C(33B)	26(2)	48(2)	34(2)	3(2)	8(2)	-14(2)
C(34B)	26(2)	37(2)	18(2)	-5(2)	6(1)	-7(2)
C(35B)	15(2)	17(2)	25(2)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(36B)	20(2)	21(2)	19(2)	-5(1)	4(1)	-2(1)
C(37B)	31(2)	26(2)	22(2)	-4(2)	9(2)	-1(2)
C(38B)	29(2)	32(2)	25(2)	-7(2)	3(2)	-3(2)
C(39B)	26(2)	15(2)	21(2)	-7(1)	5(2)	-1(1)
C(40B)	27(2)	26(2)	42(2)	-1(2)	7(2)	-1(2)

C(41B)	52(3)	23(2)	48(3)	6(2)	9(2)	1(2)
C(42B)	42(2)	21(2)	48(3)	-4(2)	-3(2)	7(2)
C(43B)	24(2)	28(2)	45(2)	-17(2)	2(2)	4(2)
C(44B)	28(2)	18(2)	26(2)	-6(1)	5(2)	1(1)
C(45B)	35(2)	33(2)	39(3)	-2(2)	6(2)	10(2)
C(46B)	21(2)	40(2)	29(2)	4(2)	1(2)	-1(2)
C(1X)	28(2)	34(2)	56(3)	-10(2)	11(2)	-1(2)
Cl(1X)	39(1)	44(1)	70(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
Cl(2X)	59(1)	46(1)	55(1)	-10(1)	21(1)	-3(1)
C(1Y)	62(3)	96(4)	48(3)	3(3)	6(3)	-24(3)
C(2Y)	55(3)	78(3)	47(3)	-5(2)	18(2)	6(3)
O(3Y)	58(2)	40(2)	76(2)	6(2)	1(2)	-6(2)
C(4Y)	64(3)	62(3)	79(4)	6(3)	10(3)	-10(3)
C(5Y)	60(4)	96(5)	235(9)	-47(5)	47(5)	-5(3)

**Tabelle 61.** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für

**K2.35.**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	1159	5522	1112	29
H(3A)	1049	4488	733	27
H(6A)	3382	6476	3164	49
H(8A)	5302	7045	1863	45
H(10A)	1452	5459	2367	63
H(10B)	2184	5594	3067	63
H(10C)	2726	5089	2670	63
H(11A)	4491	7434	3291	115
H(11B)	5243	7657	2761	115
H(11C)	5905	7175	3262	115
H(12A)	4447	5856	795	50
H(12B)	5436	6402	955	50
H(12C)	3920	6522	687	50
H(15A)	2636	2479	1349	33
H(17A)	4390	3057	-22	31
H(19A)	2660	3783	2158	50
H(19B)	2085	3123	2104	50
H(19C)	1267	3652	1725	50
H(20A)	3578	2007	-8	65
H(20B)	3157	1777	617	65
H(20C)	4657	1923	615	65
H(21A)	3491	4463	-73	41
H(21B)	4684	4070	-208	41
H(21C)	4872	4485	398	41
H(23A)	6977	3709	1007	24
H(23B)	8346	3944	1393	24
H(24A)	9065	2950	1589	28



H(25A)	6659	2604	795	32
H(25B)	7800	2156	1095	32
H(26A)	7449	2342	2096	33
H(26B)	6070	2175	1670	33
H(27A)	5930	3014	2330	27
H(27B)	5407	3160	1608	27
H(28A)	8275	3176	282	53
H(28B)	9414	2729	584	53
H(28C)	9586	3427	707	53
H(30A)	9090	4358	2306	36
H(31A)	10728	4425	3185	49
H(32A)	10962	3690	3948	59
H(33A)	9510	2897	3832	53
H(34A)	7790	2849	2968	39
H(35A)	5158	5315	2828	23
H(37A)	3995	4024	3072	64
H(37B)	4991	3771	3665	64
H(37C)	5391	3776	2994	64
H(38A)	7417	4311	3464	47
H(38B)	6975	4309	4126	47
H(38C)	7338	4921	3829	47
H(40A)	3409	4380	3961	55
H(41A)	2393	4988	4609	74
H(42A)	3099	5948	4814	74
H(43A)	4931	6283	4486	61
H(44A)	5985	5695	3865	42
H(2B)	5909	4554	5240	53
H(3B)	5342	3964	6102	60
H(6B)	7783	6700	5273	41
H(8B)	9877	5510	4536	41
H(10D)	6377	6437	5950	51
H(10E)	6749	5854	6364	51
H(10F)	5690	5819	5728	51
H(11D)	10019	6492	4243	98
H(11E)	9811	6973	4753	98
H(11F)	8646	6825	4181	98
H(12D)	10311	4495	5249	65
H(12E)	9172	4408	4649	65
H(12F)	8918	4245	5329	65
H(15B)	7625	2850	8048	32
H(17B)	5452	4244	8404	34
H(19D)	8669	2841	7178	59
H(19E)	8894	3462	6861	59
H(19F)	7639	3068	6584	59
H(20D)	5402	3052	8845	55
H(20E)	6434	3493	9250	55
H(20F)	6914	2874	9014	55

H(21D)	4734	4852	7081	62
H(21E)	6112	5185	7246	62
H(21F)	5238	5112	7767	62
H(23C)	10454	3680	7948	27
H(23D)	11844	3998	8011	27
H(24B)	12348	3787	9088	35
H(25C)	10952	3247	9583	39
H(25D)	9915	3170	8944	39
H(26C)	9139	3915	9514	36
H(26D)	10508	4257	9620	36
H(27C)	9054	4756	8858	26
H(27D)	8704	4159	8465	26
H(28D)	11528	2742	8375	65
H(28E)	12588	2754	9012	65
H(28F)	12902	3066	8400	65
H(30B)	10635	5205	9407	26
H(31B)	12194	5888	9867	32
H(32B)	14062	6054	9455	38
H(33B)	14308	5551	8552	43
H(34B)	12766	4862	8093	32
H(35B)	8849	6045	6813	23
H(37D)	7566	5617	8031	39
H(37E)	7976	6153	8510	39
H(37F)	9010	5644	8445	39
H(38D)	10653	6276	8212	44
H(38E)	9794	6832	8346	44
H(38F)	10335	6799	7710	44
H(40B)	8941	7156	6961	38
H(41B)	7403	7811	6428	49
H(42B)	5221	7737	6517	46
H(43B)	4618	7025	7189	39
H(44B)	6151	6375	7725	29
H(1X1)	-908	6627	700	47
H(1X2)	-650	7271	439	47
H(1Y1)	6524	8649	4813	104
H(1Y2)	7589	8148	5053	104
H(1Y3)	6779	8441	5527	104
H(2Y1)	5560	7741	4480	71
H(2Y2)	5967	7469	5170	71
H(4Y1)	3791	7270	5209	83
H(4Y2)	3313	7532	4520	83
H(5Y1)	2511	7894	5615	192
H(5Y2)	1609	7648	4989	192
H(5Y3)	2243	8295	4998	192

**Tabelle 62.** Torsionswinkel [°] für **K2.35**.

O(3A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	90.1(2)
O(2A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	-47.7(2)
C(45A)-S(1A)-O(1A)-Mo(1A)	-158.5(2)
N(3A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	-94.2(2)
C(35A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	9.5(2)
C(1A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	107.7(2)
O(4A)-Mo(1A)-O(1A)-S(1A)	174.1(2)
C(2A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	1.4(3)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-N(2A)	172.7(3)
C(2A)-N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	-179.2(2)
C(4A)-N(1A)-C(1A)-Mo(1A)	-7.9(4)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	171.3(2)
C(35A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	68.2(2)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	-29.1(3)
O(4A)-Mo(1A)-C(1A)-N(1A)	-91.9(2)
N(3A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	-9.6(3)
C(35A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	-112.7(3)
O(1A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	150.0(3)
O(4A)-Mo(1A)-C(1A)-N(2A)	87.3(3)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	-1.2(3)
Mo(1A)-C(1A)-N(2A)-C(3A)	179.6(2)
N(1A)-C(1A)-N(2A)-C(13A)	178.6(3)
Mo(1A)-C(1A)-N(2A)-C(13A)	-0.6(5)
C(1A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	-1.0(4)
C(4A)-N(1A)-C(2A)-C(3A)	-172.4(3)
C(35A)-Mo(1A)-N(3A)-C(22A)	-119.5(8)
O(1A)-Mo(1A)-N(3A)-C(22A)	-22.0(9)
C(1A)-Mo(1A)-N(3A)-C(22A)	143.4(8)
O(4A)-Mo(1A)-N(3A)-C(22A)	55.2(9)
N(1A)-C(2A)-C(3A)-N(2A)	0.2(4)
C(1A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	0.7(4)
C(13A)-N(2A)-C(3A)-C(2A)	-179.2(3)
O(6A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	-96.84(19)
O(5A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	41.9(2)
C(46A)-S(2A)-O(4A)-Mo(1A)	152.3(2)
N(3A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	-87.13(19)
C(35A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	77.6(3)
O(1A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	26.40(17)
C(1A)-Mo(1A)-O(4A)-S(2A)	169.10(19)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	-97.3(3)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(5A)	73.1(4)
C(1A)-N(1A)-C(4A)-C(9A)	84.4(4)
C(2A)-N(1A)-C(4A)-C(9A)	-105.2(3)
C(9A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	-5.8(5)
N(1A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	175.9(3)

C(9A)-C(4A)-C(5A)-C(10A)	178.0(3)
N(1A)-C(4A)-C(5A)-C(10A)	-0.2(4)
C(4A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	0.6(5)
C(10A)-C(5A)-C(6A)-C(7A)	176.9(3)
C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(8A)	3.2(5)
C(5A)-C(6A)-C(7A)-C(11A)	-173.4(3)
C(6A)-C(7A)-C(8A)-C(9A)	-2.2(5)
C(11A)-C(7A)-C(8A)-C(9A)	174.4(3)
C(5A)-C(4A)-C(9A)-C(8A)	6.6(5)
N(1A)-C(4A)-C(9A)-C(8A)	-175.2(3)
C(5A)-C(4A)-C(9A)-C(12A)	-169.2(3)
N(1A)-C(4A)-C(9A)-C(12A)	9.0(4)
C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(4A)	-2.4(5)
C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(12A)	173.6(3)
C(1A)-N(2A)-C(13A)-C(14A)	103.6(4)
C(3A)-N(2A)-C(13A)-C(14A)	-76.5(4)
C(1A)-N(2A)-C(13A)-C(18A)	-82.6(4)
C(3A)-N(2A)-C(13A)-C(18A)	97.3(3)
C(18A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	1.5(4)
N(2A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	175.0(3)
C(18A)-C(13A)-C(14A)-C(19A)	-178.0(3)
N(2A)-C(13A)-C(14A)-C(19A)	-4.5(4)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	0.2(4)
C(19A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	179.8(3)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(17A)	-0.8(5)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(20A)	177.0(3)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-C(18A)	-0.4(5)
C(20A)-C(16A)-C(17A)-C(18A)	-178.1(3)
C(16A)-C(17A)-C(18A)-C(13A)	2.0(4)
C(16A)-C(17A)-C(18A)-C(21A)	-176.8(3)
C(14A)-C(13A)-C(18A)-C(17A)	-2.6(4)
N(2A)-C(13A)-C(18A)-C(17A)	-176.1(3)
C(14A)-C(13A)-C(18A)-C(21A)	176.2(3)
N(2A)-C(13A)-C(18A)-C(21A)	2.7(4)
Mo(1A)-N(3A)-C(22A)-C(27A)	-169.5(8)
Mo(1A)-N(3A)-C(22A)-C(29A)	65.4(9)
Mo(1A)-N(3A)-C(22A)-C(23A)	-53.2(9)
N(3A)-C(22A)-C(23A)-C(24A)	-172.4(2)
C(27A)-C(22A)-C(23A)-C(24A)	-56.7(3)
C(29A)-C(22A)-C(23A)-C(24A)	72.3(3)
C(22A)-C(23A)-C(24A)-C(28A)	-175.8(3)
C(22A)-C(23A)-C(24A)-C(25A)	59.6(3)
C(28A)-C(24A)-C(25A)-C(26A)	179.7(3)
C(23A)-C(24A)-C(25A)-C(26A)	-56.5(4)
C(24A)-C(25A)-C(26A)-C(27A)	52.9(4)
C(25A)-C(26A)-C(27A)-C(22A)	-51.5(4)
N(3A)-C(22A)-C(27A)-C(26A)	166.5(3)

C(29A)-C(22A)-C(27A)-C(26A)	-74.3(4)
C(23A)-C(22A)-C(27A)-C(26A)	52.1(3)
N(3A)-C(22A)-C(29A)-C(34A)	118.8(3)
C(27A)-C(22A)-C(29A)-C(34A)	-1.1(4)
C(23A)-C(22A)-C(29A)-C(34A)	-126.3(3)
N(3A)-C(22A)-C(29A)-C(30A)	-58.9(4)
C(27A)-C(22A)-C(29A)-C(30A)	-178.8(3)
C(23A)-C(22A)-C(29A)-C(30A)	56.0(4)
C(34A)-C(29A)-C(30A)-C(31A)	-0.2(5)
C(22A)-C(29A)-C(30A)-C(31A)	177.6(3)
C(29A)-C(30A)-C(31A)-C(32A)	1.3(5)
C(30A)-C(31A)-C(32A)-C(33A)	-0.8(6)
C(31A)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	-0.8(6)
C(30A)-C(29A)-C(34A)-C(33A)	-1.3(5)
C(22A)-C(29A)-C(34A)-C(33A)	-179.0(3)
C(32A)-C(33A)-C(34A)-C(29A)	1.9(5)
N(3A)-Mo(1A)-C(35A)-C(36A)	3.8(4)
O(1A)-Mo(1A)-C(35A)-C(36A)	-111.8(3)
C(1A)-Mo(1A)-C(35A)-C(36A)	109.1(3)
O(4A)-Mo(1A)-C(35A)-C(36A)	-160.8(3)
Mo(1A)-C(35A)-C(36A)-C(37A)	-47.6(5)
Mo(1A)-C(35A)-C(36A)-C(38A)	69.5(4)
Mo(1A)-C(35A)-C(36A)-C(39A)	-173.0(3)
C(35A)-C(36A)-C(39A)-C(40A)	122.3(3)
C(37A)-C(36A)-C(39A)-C(40A)	-1.5(5)
C(38A)-C(36A)-C(39A)-C(40A)	-120.4(3)
C(35A)-C(36A)-C(39A)-C(44A)	-57.3(4)
C(37A)-C(36A)-C(39A)-C(44A)	178.9(3)
C(38A)-C(36A)-C(39A)-C(44A)	60.0(4)
C(44A)-C(39A)-C(40A)-C(41A)	0.9(5)
C(36A)-C(39A)-C(40A)-C(41A)	-178.6(3)
C(39A)-C(40A)-C(41A)-C(42A)	1.6(6)
C(40A)-C(41A)-C(42A)-C(43A)	-3.6(7)
C(41A)-C(42A)-C(43A)-C(44A)	3.0(7)
C(42A)-C(43A)-C(44A)-C(39A)	-0.3(6)
C(40A)-C(39A)-C(44A)-C(43A)	-1.6(5)
C(36A)-C(39A)-C(44A)-C(43A)	178.0(3)
O(3A)-S(1A)-C(45A)-F(1A)	56.4(3)
O(2A)-S(1A)-C(45A)-F(1A)	-178.3(2)
O(1A)-S(1A)-C(45A)-F(1A)	-61.0(3)
O(3A)-S(1A)-C(45A)-F(2A)	177.0(3)
O(2A)-S(1A)-C(45A)-F(2A)	-57.7(3)
O(1A)-S(1A)-C(45A)-F(2A)	59.6(3)
O(3A)-S(1A)-C(45A)-F(3A)	-62.9(3)
O(2A)-S(1A)-C(45A)-F(3A)	62.3(3)
O(1A)-S(1A)-C(45A)-F(3A)	179.6(3)
O(6A)-S(2A)-C(46A)-F(4A)	-179.3(2)

O(5A)-S(2A)-C(46A)-F(4A)	57.4(3)
O(4A)-S(2A)-C(46A)-F(4A)	-61.5(3)
O(6A)-S(2A)-C(46A)-F(6A)	-57.5(3)
O(5A)-S(2A)-C(46A)-F(6A)	179.2(2)
O(4A)-S(2A)-C(46A)-F(6A)	60.3(3)
O(6A)-S(2A)-C(46A)-F(5A)	60.9(3)
O(5A)-S(2A)-C(46A)-F(5A)	-62.4(3)
O(4A)-S(2A)-C(46A)-F(5A)	178.8(2)
O(2B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	-103.0(2)
O(3B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	35.6(2)
C(45B)-S(1B)-O(1B)-Mo(1B)	146.1(2)
N(3B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	-76.1(2)
C(35B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	96.1(3)
O(4B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	35.37(18)
C(1B)-Mo(1B)-O(1B)-S(1B)	-179.7(2)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	-0.1(4)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-N(2B)	172.4(3)
C(2B)-N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	176.2(2)
C(4B)-N(1B)-C(1B)-Mo(1B)	-11.3(4)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	-176.2(2)
C(35B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	80.9(2)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	-19.4(3)
O(1B)-Mo(1B)-C(1B)-N(1B)	-77.4(2)
N(3B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	-1.3(3)
C(35B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	-104.1(3)
O(4B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	155.6(3)
O(1B)-Mo(1B)-C(1B)-N(2B)	97.5(3)
N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	-0.4(4)
Mo(1B)-C(1B)-N(2B)-C(3B)	-175.9(3)
N(1B)-C(1B)-N(2B)-C(13B)	-176.9(3)
Mo(1B)-C(1B)-N(2B)-C(13B)	7.6(5)
C(1B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	0.5(4)
C(4B)-N(1B)-C(2B)-C(3B)	-172.3(3)
C(35B)-Mo(1B)-N(3B)-C(22B)	-114.8(7)
O(4B)-Mo(1B)-N(3B)-C(22B)	-17.7(7)
C(1B)-Mo(1B)-N(3B)-C(22B)	145.9(7)
O(1B)-Mo(1B)-N(3B)-C(22B)	62.3(7)
N(1B)-C(2B)-C(3B)-N(2B)	-0.7(5)
C(1B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	0.7(5)
C(13B)-N(2B)-C(3B)-C(2B)	177.5(3)
O(5B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	-27.8(3)
O(6B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	111.1(2)
C(46B)-S(2B)-O(4B)-Mo(1B)	-137.3(2)
N(3B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	-99.6(2)
C(35B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	3.0(2)
C(1B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	104.8(2)
O(1B)-Mo(1B)-O(4B)-S(2B)	164.3(2)

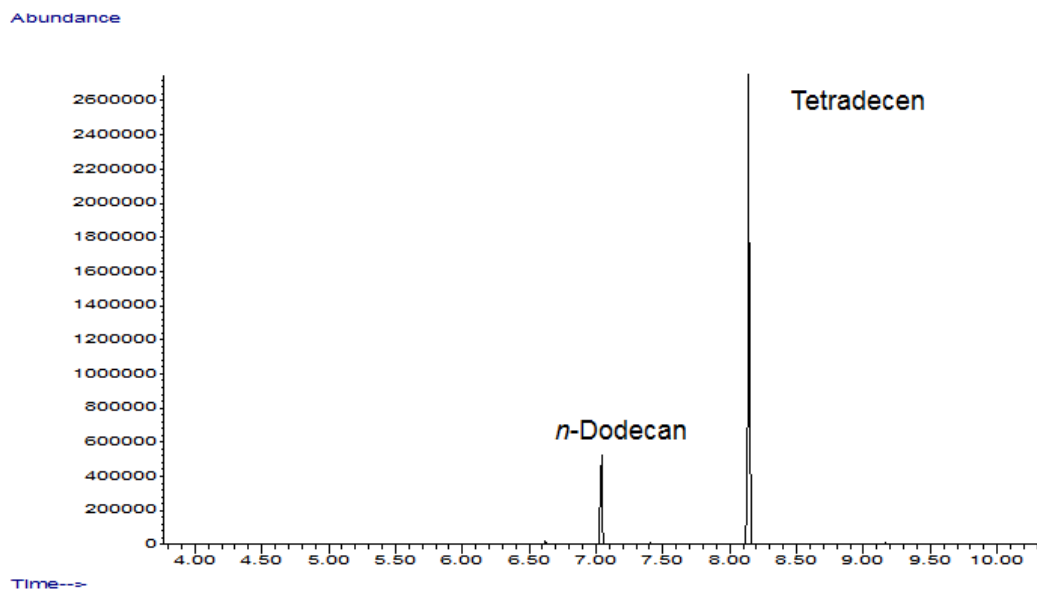
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(9B)	101.1(4)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(9B)	-87.3(4)
C(1B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	-85.3(4)
C(2B)-N(1B)-C(4B)-C(5B)	86.4(4)
C(9B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	-5.0(5)
N(1B)-C(4B)-C(5B)-C(6B)	-178.6(3)
C(9B)-C(4B)-C(5B)-C(10B)	171.0(3)
N(1B)-C(4B)-C(5B)-C(10B)	-2.6(4)
C(4B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	3.8(5)
C(10B)-C(5B)-C(6B)-C(7B)	-172.1(3)
C(5B)-C(6B)-C(7B)-C(8B)	-0.2(5)
C(5B)-C(6B)-C(7B)-C(11B)	178.1(3)
C(6B)-C(7B)-C(8B)-C(9B)	-2.5(5)
C(11B)-C(7B)-C(8B)-C(9B)	179.2(3)
C(5B)-C(4B)-C(9B)-C(8B)	2.5(4)
N(1B)-C(4B)-C(9B)-C(8B)	175.8(3)
C(5B)-C(4B)-C(9B)-C(12B)	-175.5(3)
N(1B)-C(4B)-C(9B)-C(12B)	-2.2(5)
C(7B)-C(8B)-C(9B)-C(4B)	1.4(5)
C(7B)-C(8B)-C(9B)-C(12B)	179.5(3)
C(1B)-N(2B)-C(13B)-C(14B)	-95.3(4)
C(3B)-N(2B)-C(13B)-C(14B)	88.5(4)
C(1B)-N(2B)-C(13B)-C(18B)	92.4(4)
C(3B)-N(2B)-C(13B)-C(18B)	-83.8(4)
C(18B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	-1.4(5)
N(2B)-C(13B)-C(14B)-C(15B)	-173.4(3)
C(18B)-C(13B)-C(14B)-C(19B)	176.5(3)
N(2B)-C(13B)-C(14B)-C(19B)	4.5(5)
C(13B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	0.5(5)
C(19B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-177.4(3)
C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	0.6(5)
C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(20B)	-179.5(3)
C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(18B)	-0.7(5)
C(20B)-C(16B)-C(17B)-C(18B)	179.4(3)
C(14B)-C(13B)-C(18B)-C(17B)	1.3(5)
N(2B)-C(13B)-C(18B)-C(17B)	173.5(3)
C(14B)-C(13B)-C(18B)-C(21B)	-175.1(3)
N(2B)-C(13B)-C(18B)-C(21B)	-2.9(4)
C(16B)-C(17B)-C(18B)-C(13B)	-0.3(5)
C(16B)-C(17B)-C(18B)-C(21B)	176.2(3)
Mo(1B)-N(3B)-C(22B)-C(27B)	177.2(6)
Mo(1B)-N(3B)-C(22B)-C(23B)	-66.1(7)
Mo(1B)-N(3B)-C(22B)-C(29B)	53.4(8)
N(3B)-C(22B)-C(23B)-C(24B)	-174.1(3)
C(27B)-C(22B)-C(23B)-C(24B)	-56.8(3)
C(29B)-C(22B)-C(23B)-C(24B)	70.7(3)
C(22B)-C(23B)-C(24B)-C(25B)	56.4(4)

C(22B)-C(23B)-C(24B)-C(28B)	179.7(3)
C(28B)-C(24B)-C(25B)-C(26B)	-174.6(3)
C(23B)-C(24B)-C(25B)-C(26B)	-52.7(4)
C(24B)-C(25B)-C(26B)-C(27B)	52.3(4)
C(25B)-C(26B)-C(27B)-C(22B)	-54.1(4)
N(3B)-C(22B)-C(27B)-C(26B)	170.2(2)
C(23B)-C(22B)-C(27B)-C(26B)	55.4(3)
C(29B)-C(22B)-C(27B)-C(26B)	-71.0(3)
N(3B)-C(22B)-C(29B)-C(34B)	-65.6(3)
C(27B)-C(22B)-C(29B)-C(34B)	173.6(3)
C(23B)-C(22B)-C(29B)-C(34B)	49.2(4)
N(3B)-C(22B)-C(29B)-C(30B)	112.5(3)
C(27B)-C(22B)-C(29B)-C(30B)	-8.3(4)
C(23B)-C(22B)-C(29B)-C(30B)	-132.7(3)
C(34B)-C(29B)-C(30B)-C(31B)	-0.7(4)
C(22B)-C(29B)-C(30B)-C(31B)	-178.9(3)
C(29B)-C(30B)-C(31B)-C(32B)	-0.1(5)
C(30B)-C(31B)-C(32B)-C(33B)	1.2(5)
C(31B)-C(32B)-C(33B)-C(34B)	-1.4(5)
C(30B)-C(29B)-C(34B)-C(33B)	0.4(5)
C(22B)-C(29B)-C(34B)-C(33B)	178.6(3)
C(32B)-C(33B)-C(34B)-C(29B)	0.7(5)
N(3B)-Mo(1B)-C(35B)-C(36B)	5.6(4)
O(4B)-Mo(1B)-C(35B)-C(36B)	-108.5(4)
C(1B)-Mo(1B)-C(35B)-C(36B)	112.0(4)
O(1B)-Mo(1B)-C(35B)-C(36B)	-166.6(3)
Mo(1B)-C(35B)-C(36B)-C(37B)	-33.6(5)
Mo(1B)-C(35B)-C(36B)-C(39B)	-157.4(3)
Mo(1B)-C(35B)-C(36B)-C(38B)	83.3(4)
C(35B)-C(36B)-C(39B)-C(44B)	108.1(3)
C(37B)-C(36B)-C(39B)-C(44B)	-15.4(4)
C(38B)-C(36B)-C(39B)-C(44B)	-133.6(3)
C(35B)-C(36B)-C(39B)-C(40B)	-69.1(4)
C(37B)-C(36B)-C(39B)-C(40B)	167.4(3)
C(38B)-C(36B)-C(39B)-C(40B)	49.1(4)
C(44B)-C(39B)-C(40B)-C(41B)	-1.2(5)
C(36B)-C(39B)-C(40B)-C(41B)	176.1(3)
C(39B)-C(40B)-C(41B)-C(42B)	-0.3(6)
C(40B)-C(41B)-C(42B)-C(43B)	1.7(6)
C(41B)-C(42B)-C(43B)-C(44B)	-1.5(5)
C(42B)-C(43B)-C(44B)-C(39B)	-0.1(5)
C(40B)-C(39B)-C(44B)-C(43B)	1.4(5)
C(36B)-C(39B)-C(44B)-C(43B)	-175.8(3)
O(2B)-S(1B)-C(45B)-F(2B)	53.7(3)
O(3B)-S(1B)-C(45B)-F(2B)	-69.8(3)
O(1B)-S(1B)-C(45B)-F(2B)	171.9(3)
O(2B)-S(1B)-C(45B)-F(1B)	174.1(2)



O(3B)-S(1B)-C(45B)-F(1B)	50.6(3)
O(1B)-S(1B)-C(45B)-F(1B)	-67.7(3)
O(2B)-S(1B)-C(45B)-F(3B)	-65.3(3)
O(3B)-S(1B)-C(45B)-F(3B)	171.2(3)
O(1B)-S(1B)-C(45B)-F(3B)	52.9(3)
O(5B)-S(2B)-C(46B)-F(6B)	-62.1(3)
O(6B)-S(2B)-C(46B)-F(6B)	172.0(2)
O(4B)-S(2B)-C(46B)-F(6B)	55.3(3)
O(5B)-S(2B)-C(46B)-F(4B)	176.9(2)
O(6B)-S(2B)-C(46B)-F(4B)	51.0(3)
O(4B)-S(2B)-C(46B)-F(4B)	-65.7(3)
O(5B)-S(2B)-C(46B)-F(5B)	57.2(3)
O(6B)-S(2B)-C(46B)-F(5B)	-68.7(3)
O(4B)-S(2B)-C(46B)-F(5B)	174.6(2)
C(1Y)-C(2Y)-O(3Y)-C(4Y)	-177.4(4)
C(2Y)-O(3Y)-C(4Y)-C(5Y)	177.7(5)

## 10.12 Terminierung von Poly-PMN-(K2.3) mit 1-Okten



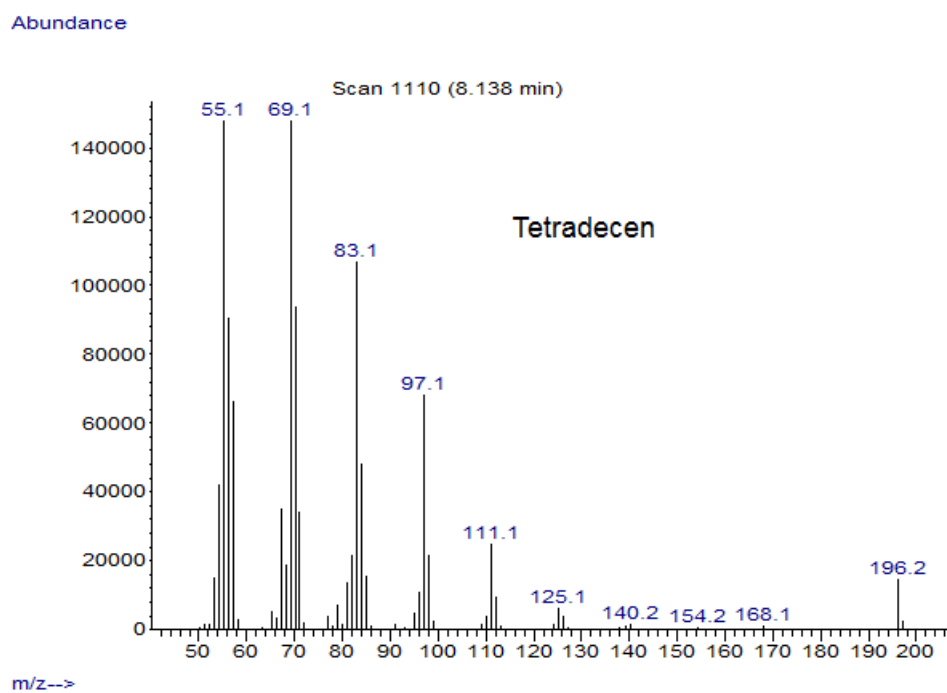


Abbildung 268. GC-MS-Spektrum des Filtrats von Poly-PMN-(K2.3) mit *n*-Dodecan und 7-Tetradecen.

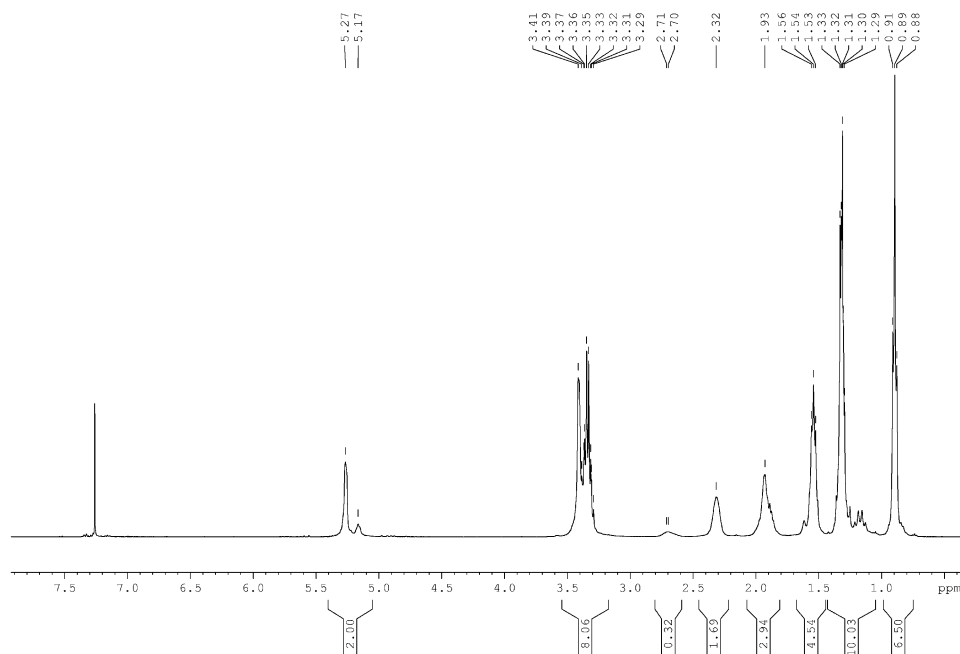


Abbildung 269.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.3) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

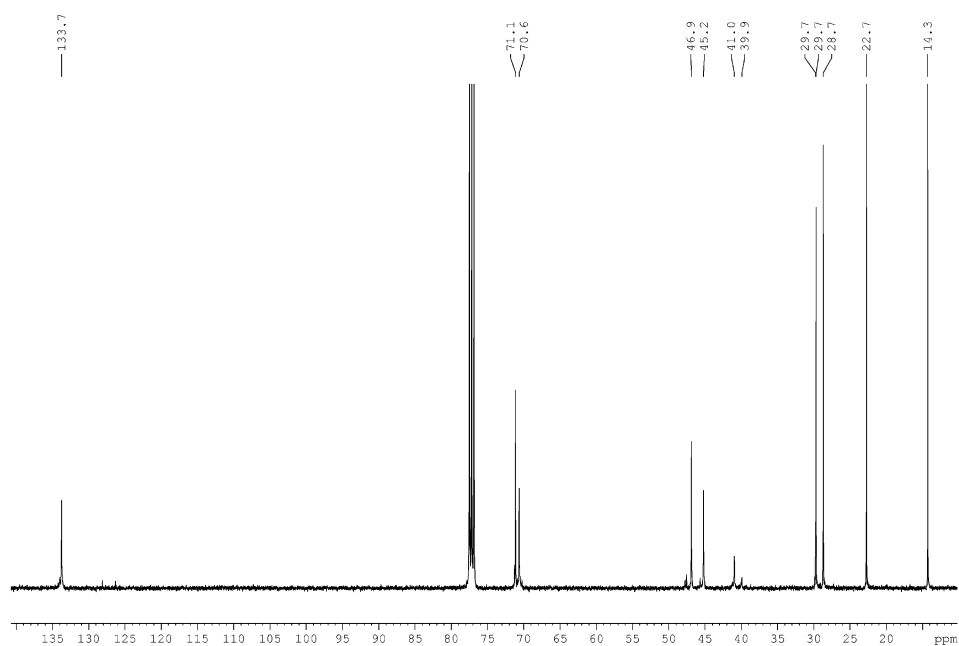


Abbildung 270.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.3) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

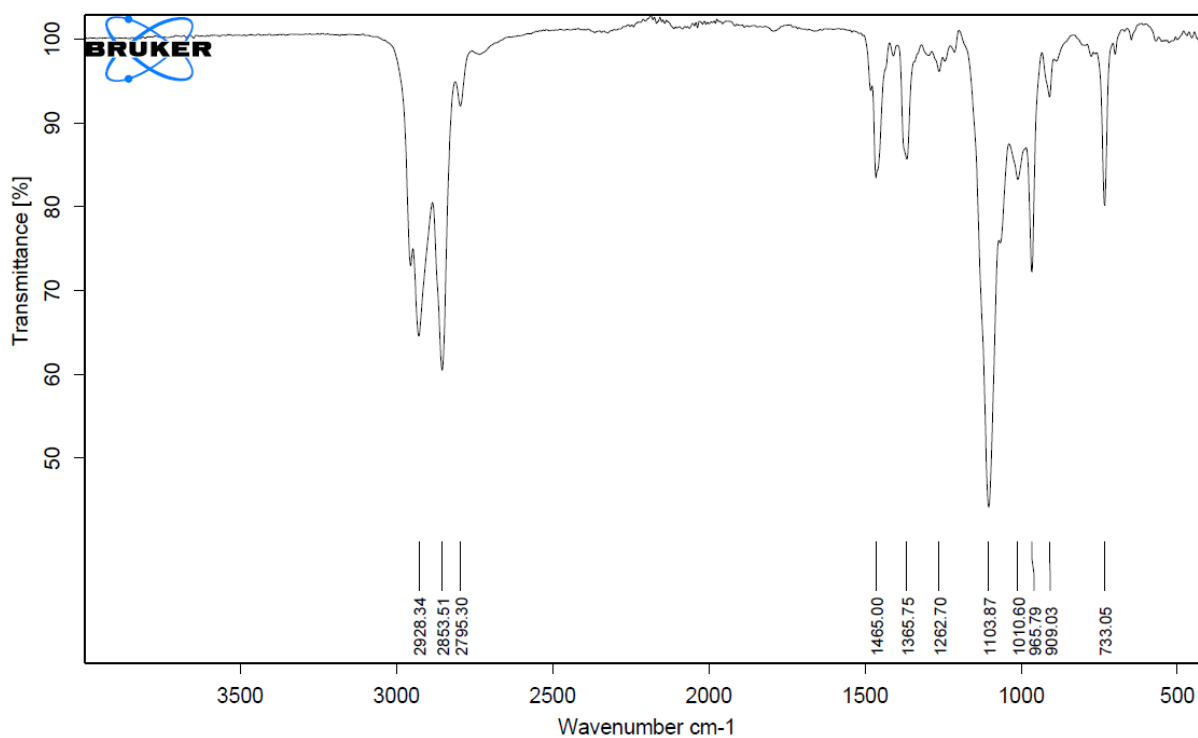
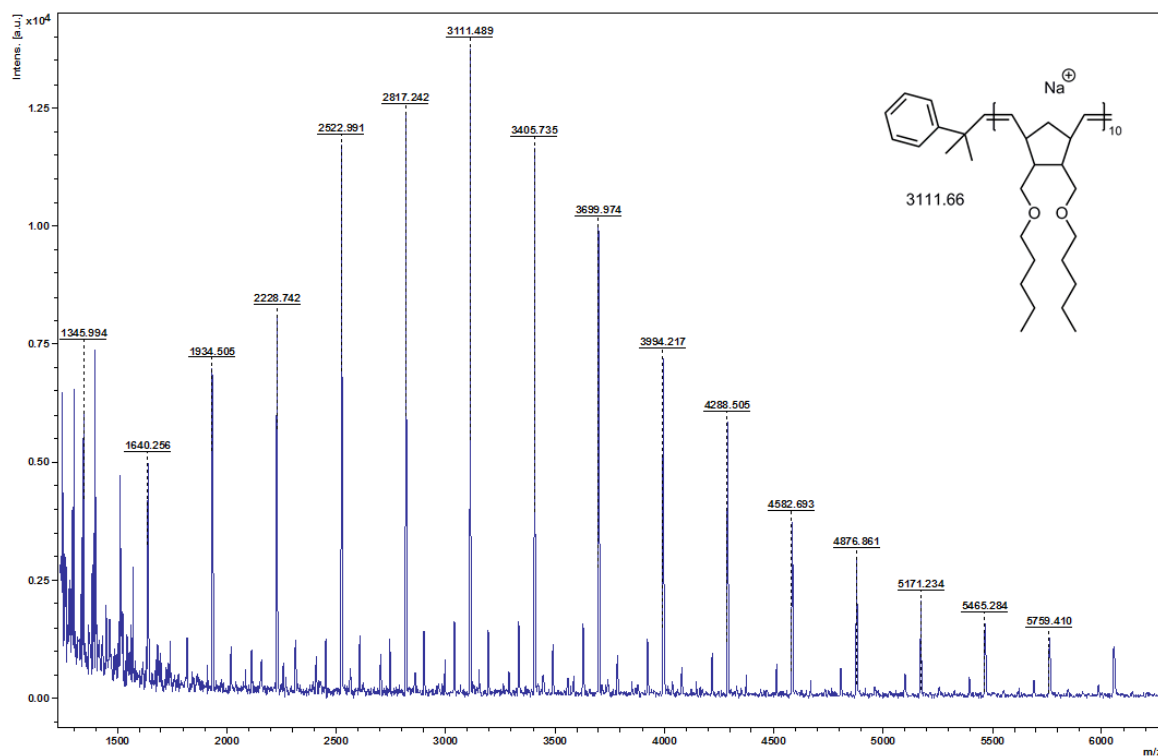
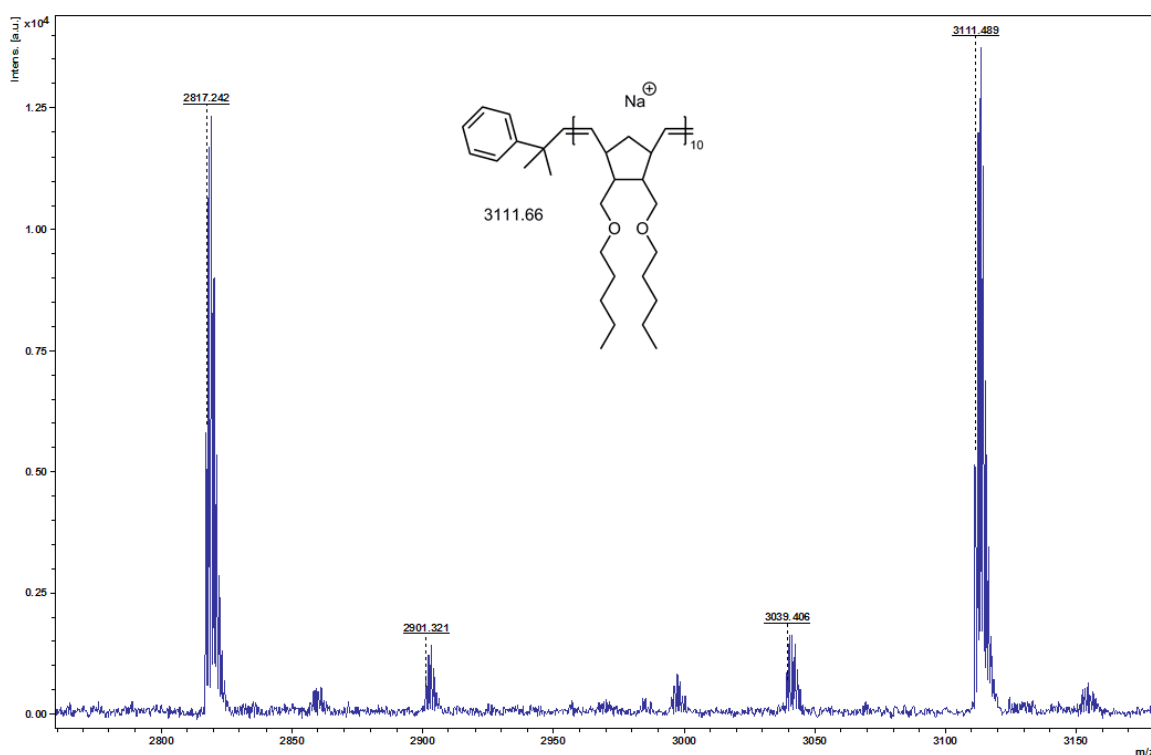


Abbildung 271. IR-Spektrum von Poly-PMN-(K2.3).



**Abbildung 272.** MALDI-TOF-MS-Spektrum von **Poly-PMN-(K2.3)** (komplettes Spektrum), inklusive der berechneten Masse für Na<sup>+</sup>-kationisiertes Poly-PMN-(K2.3).



**Abbildung 273.** MALDI-TOF-MS-Spektrum von **Poly-PMN-(K2.3)** (detaillierte Betrachtung der experimentell gefundenen Masse).

**Tabelle 63.** Tabellarischer Vergleich der berechneten und experimentellen Werte.

$n$	Berechnet $M_n$	Exp. $M_n$	$\Delta$
10	3111.66	3111.48	-0.18
11	3405.92	3405.73	-0.19
12	3700.17	3699.97	-0.20

## 11. Drittes Kapitel

### 11.1 Spektren der Polymerisation von M2 mit K3.7 und K3.15

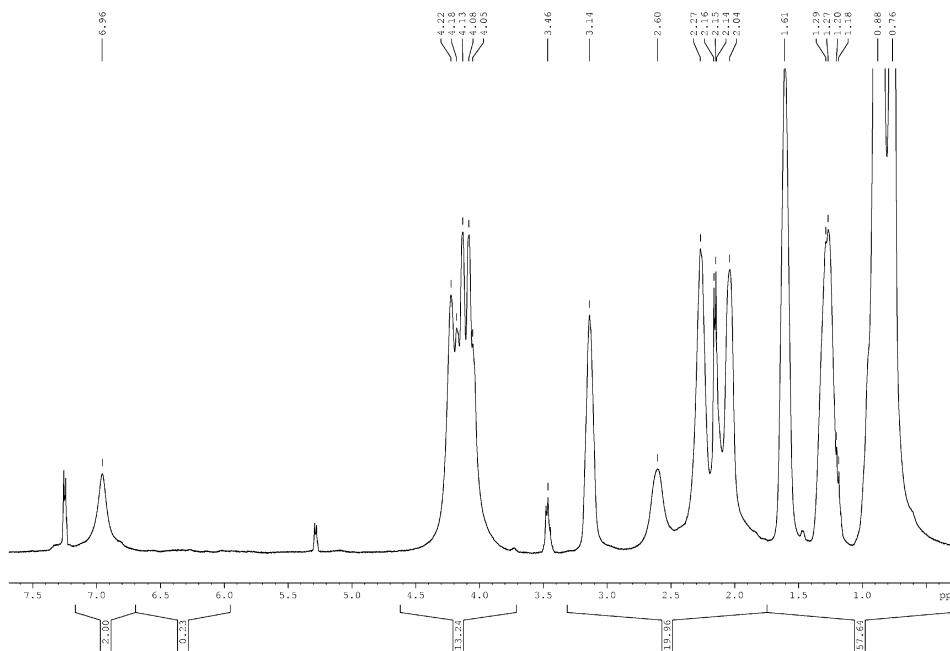


Abbildung 274.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

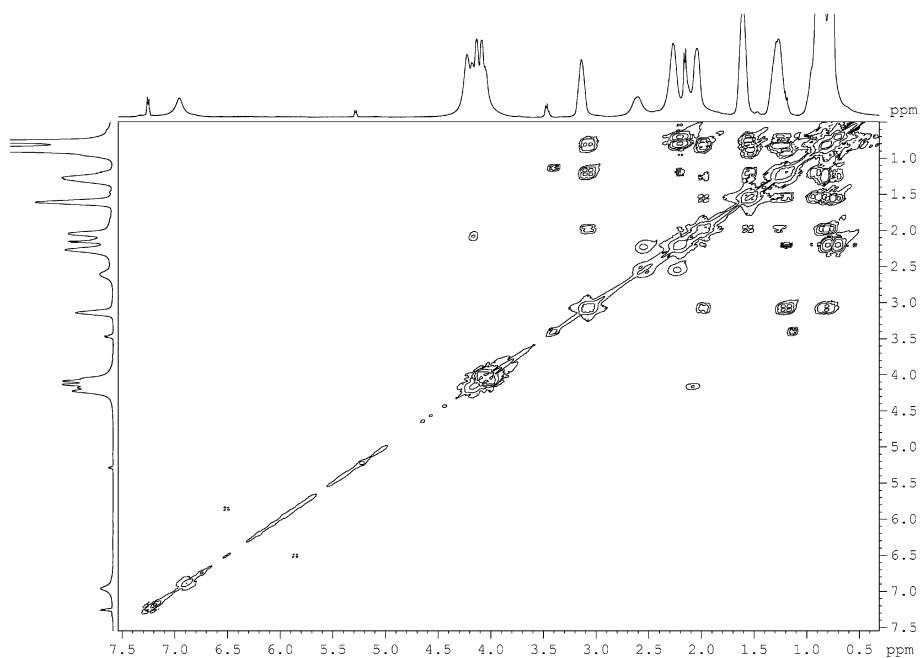
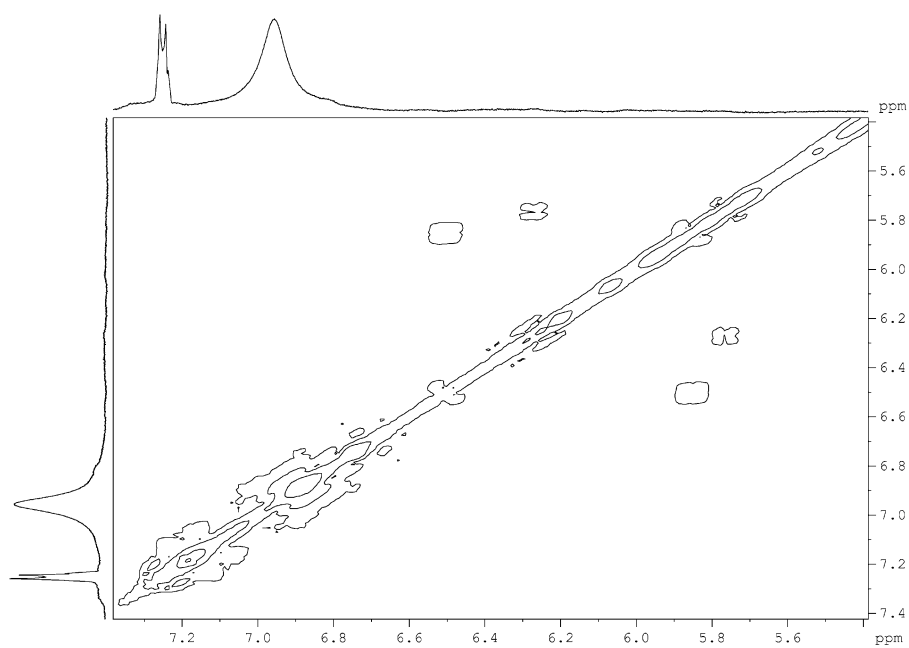
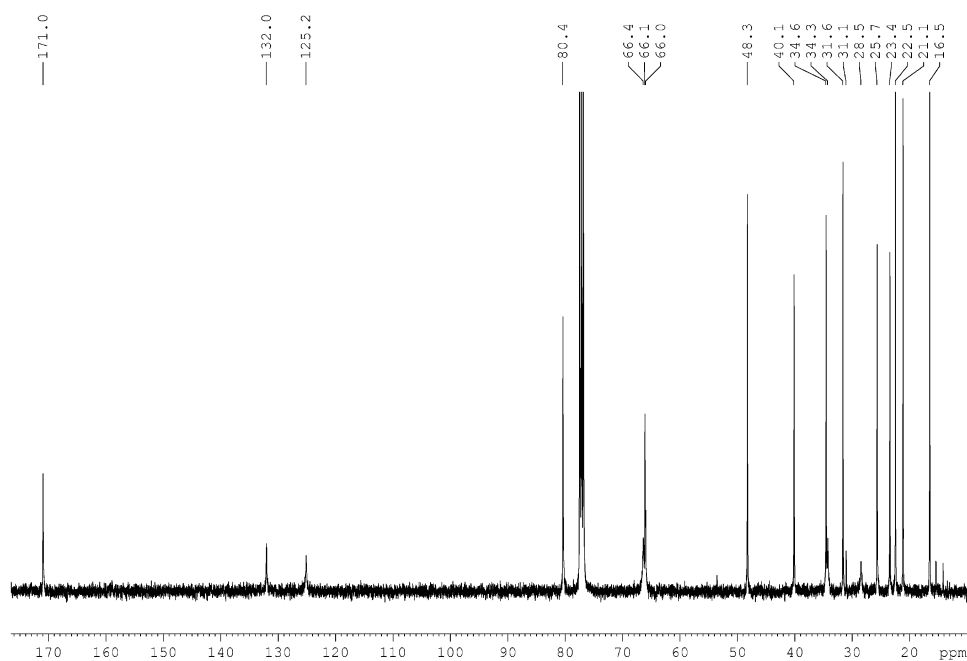


Abbildung 275.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 276.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 277.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

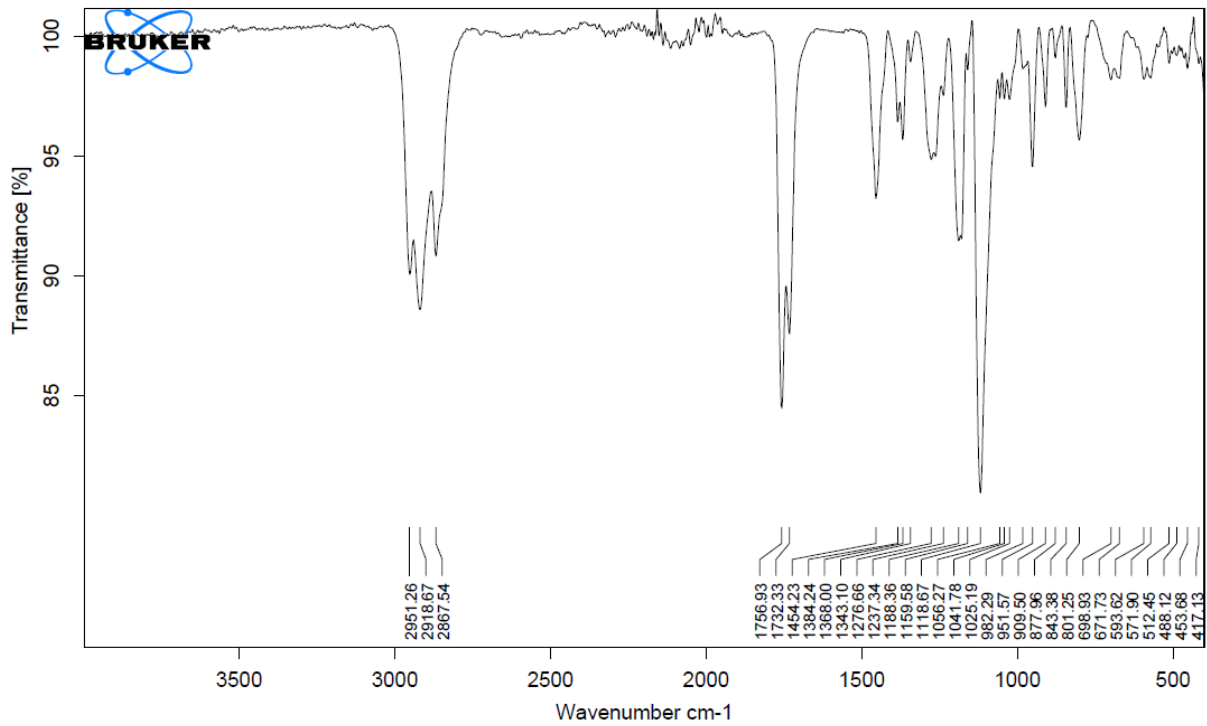
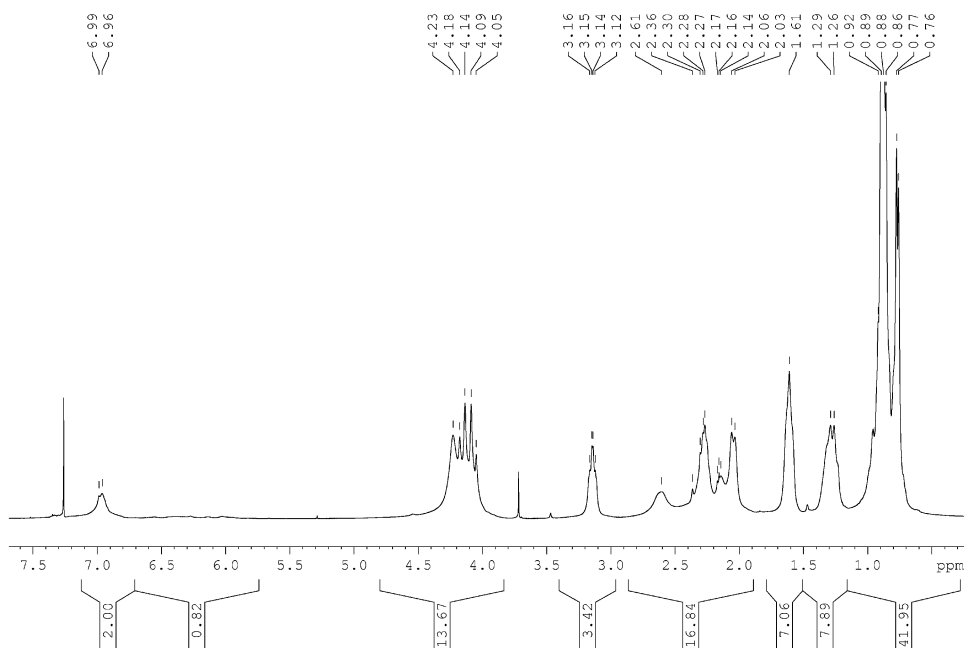


Abbildung 278. IR-Spektrum von Poly-M2-(K3.7).

Abbildung 279.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly-M2-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.



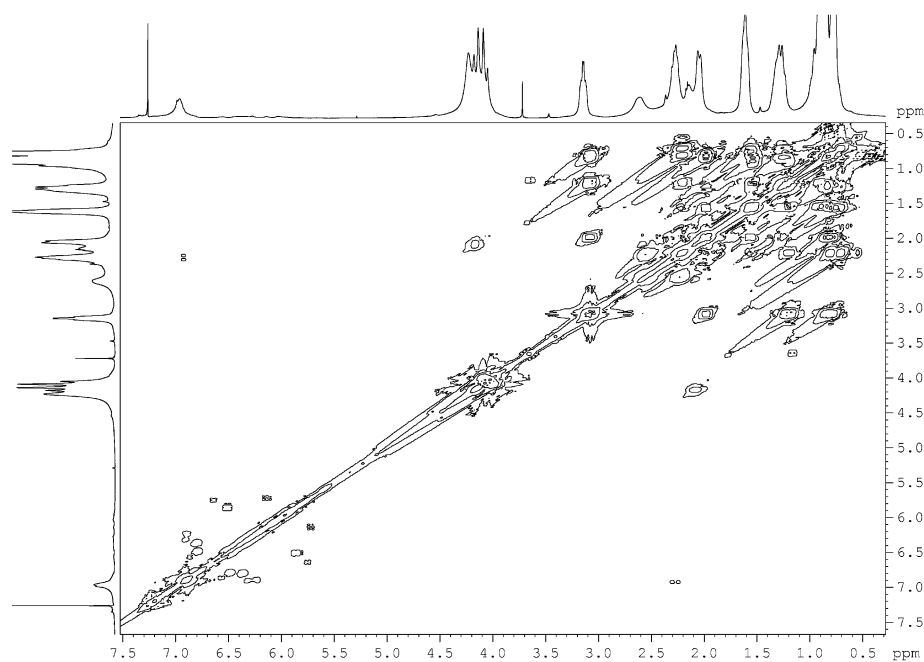


Abbildung 280.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

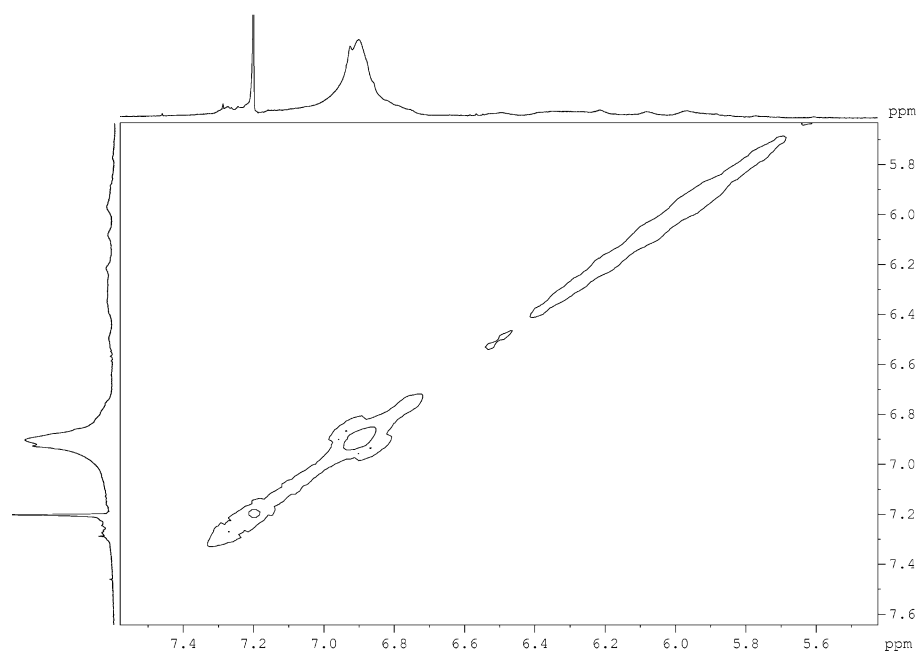


Abbildung 281. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

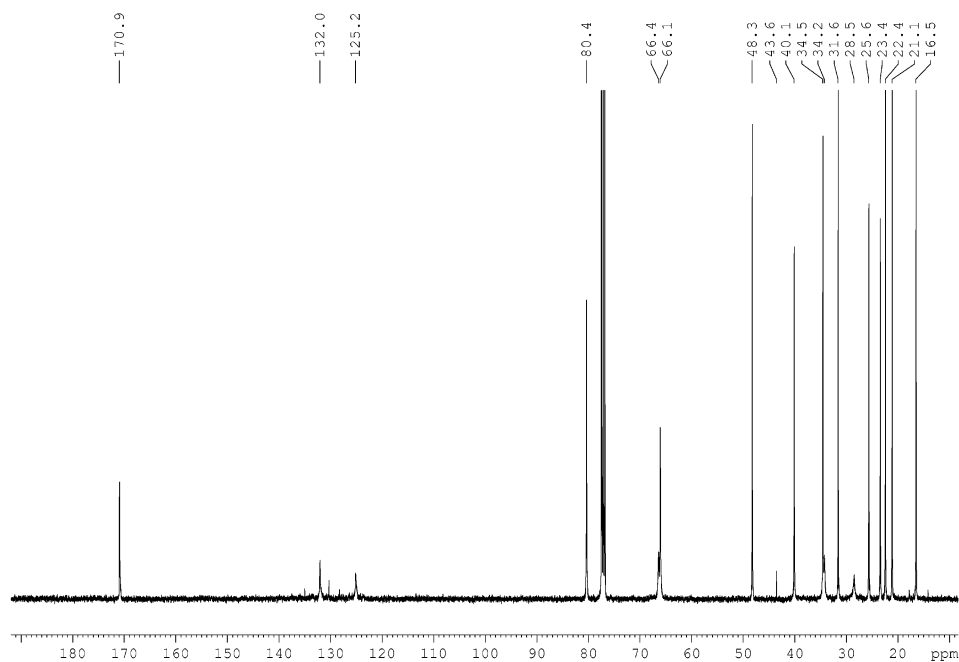


Abbildung 282.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M2-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

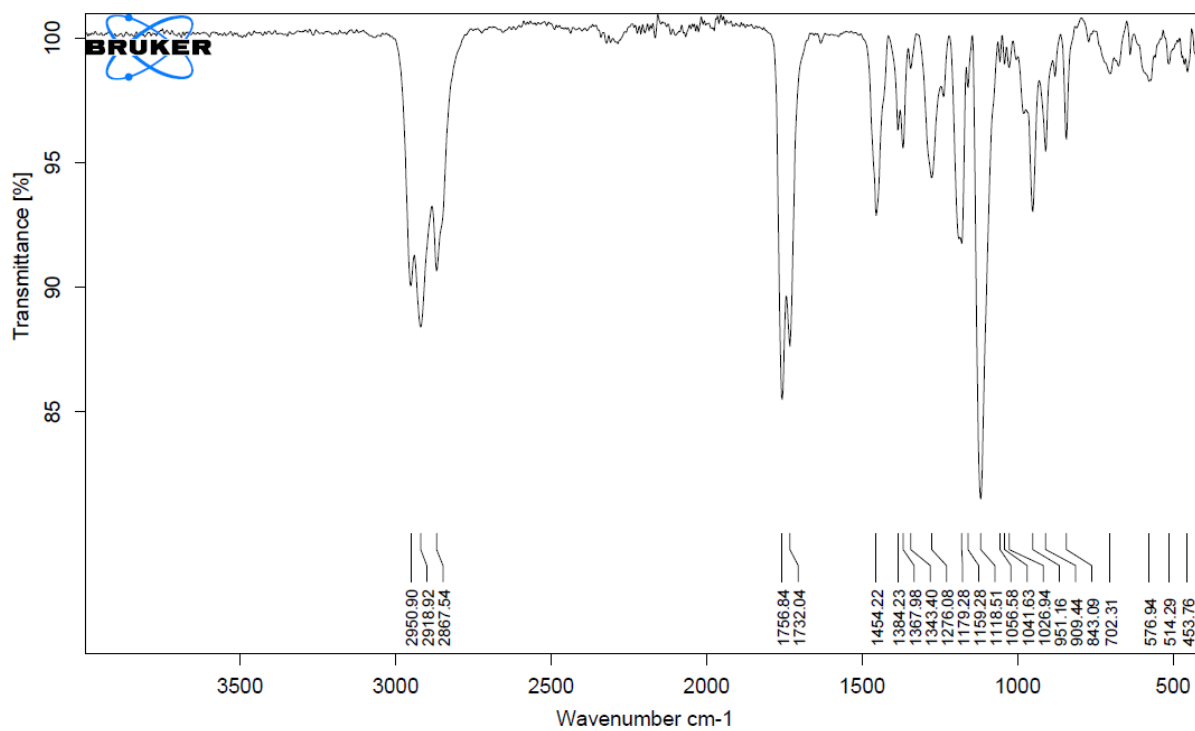


Abbildung 283. IR-Spektrum von Poly-M2-(K3.15).

## 11.2 Spektren der Polymerisation von M3 mit K3.7 und K3.15

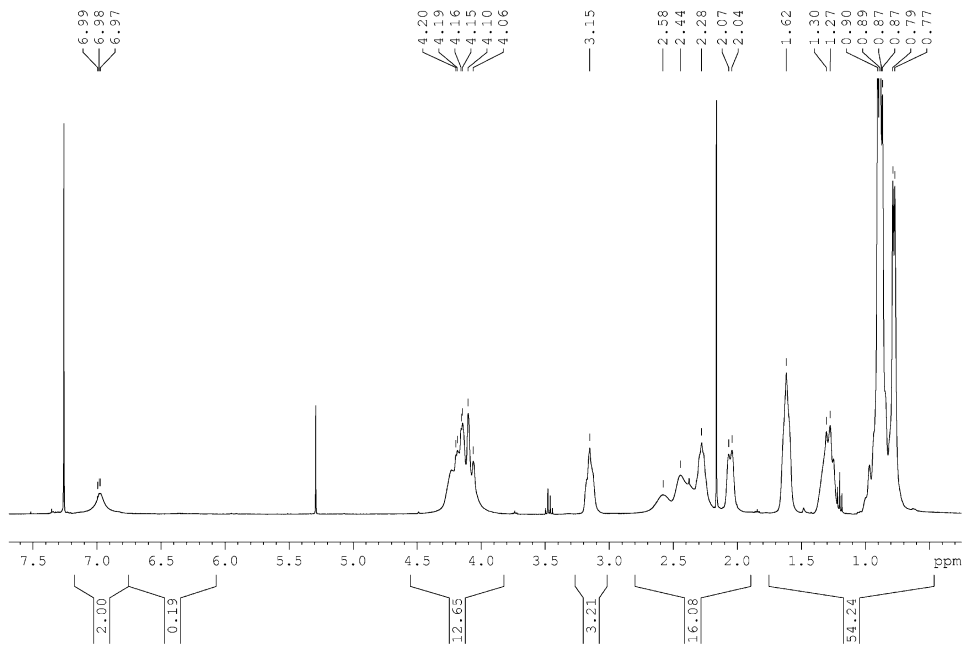


Abbildung 284.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

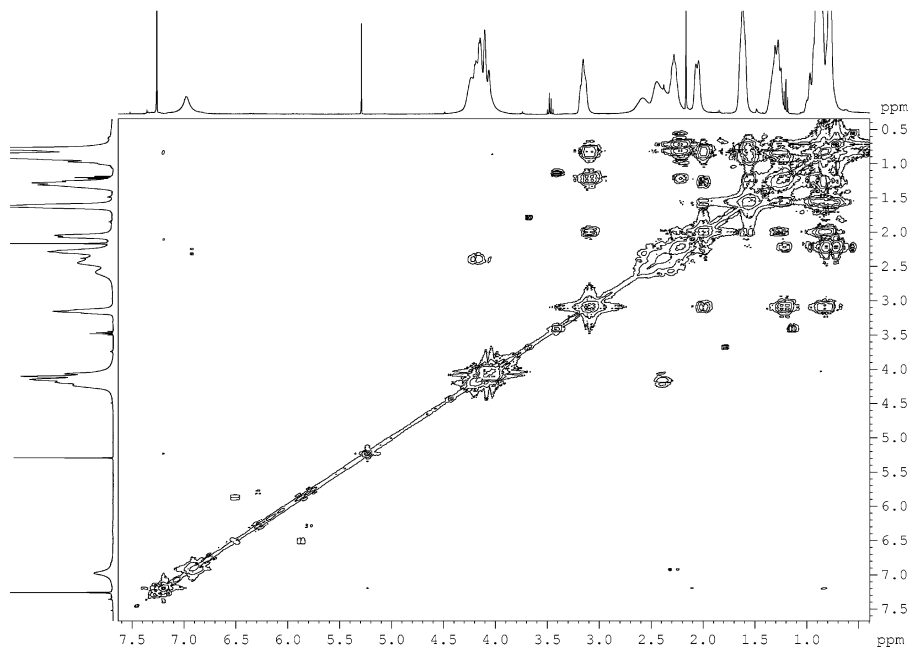
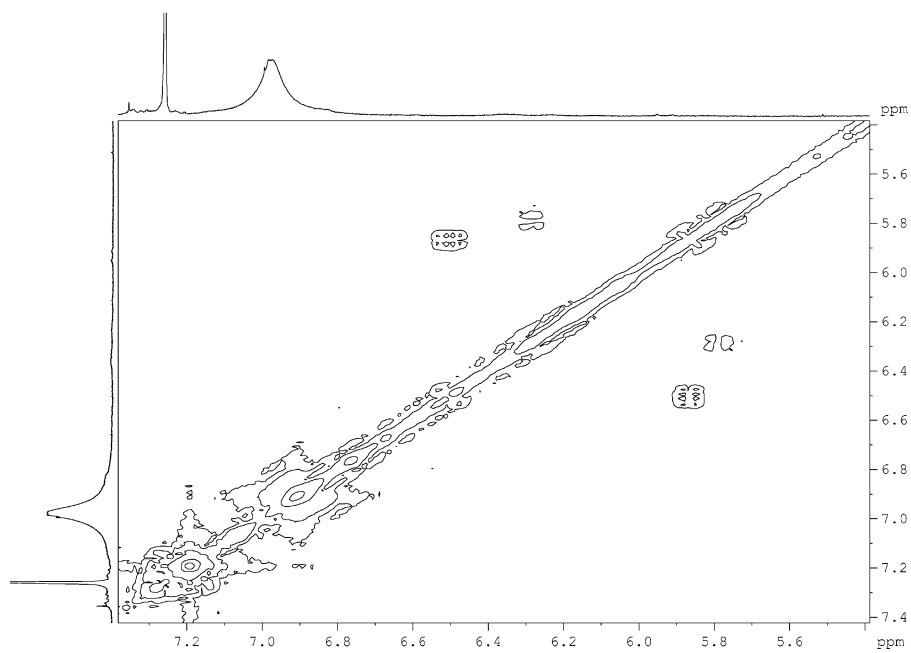
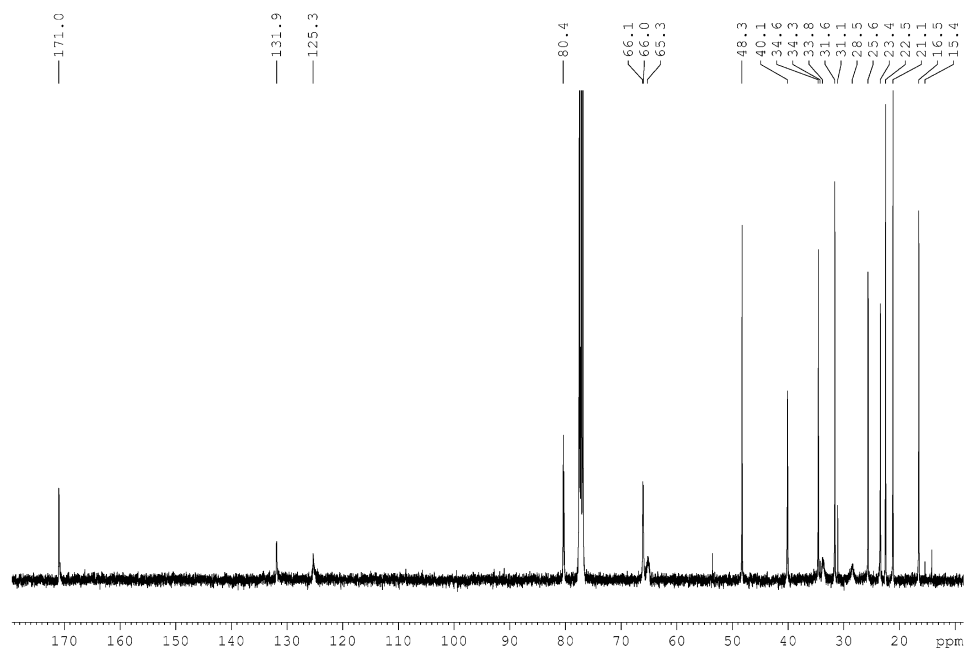


Abbildung 285.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 286.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 287.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

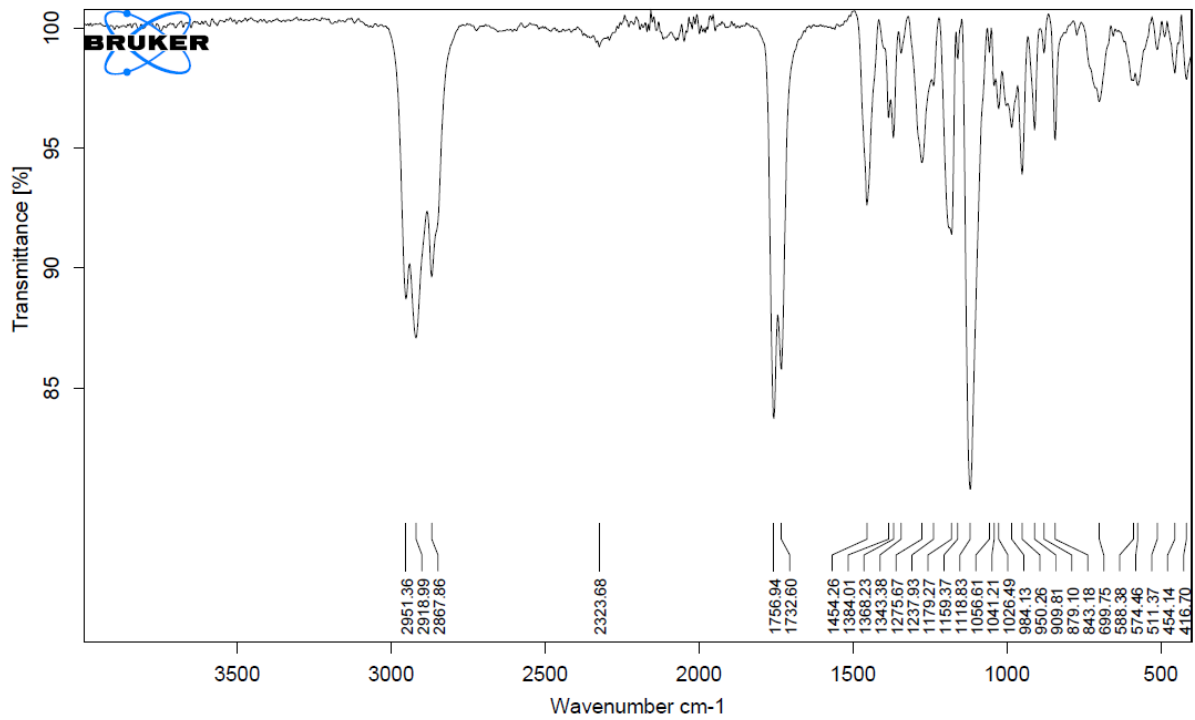
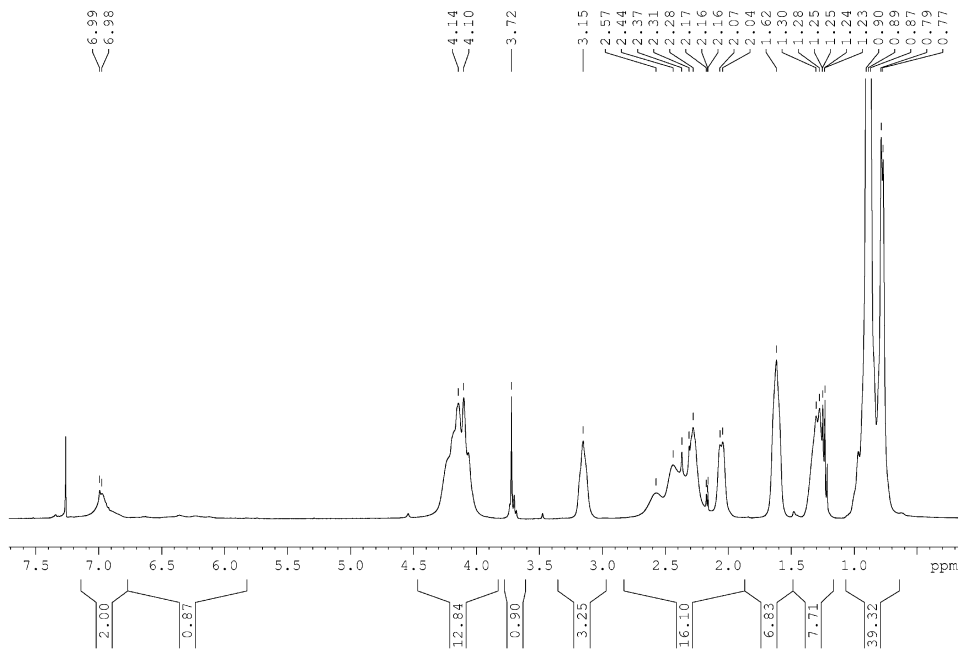


Abbildung 288. IR-Spektrum von Poly-M3-(K3.7).

Abbildung 289. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

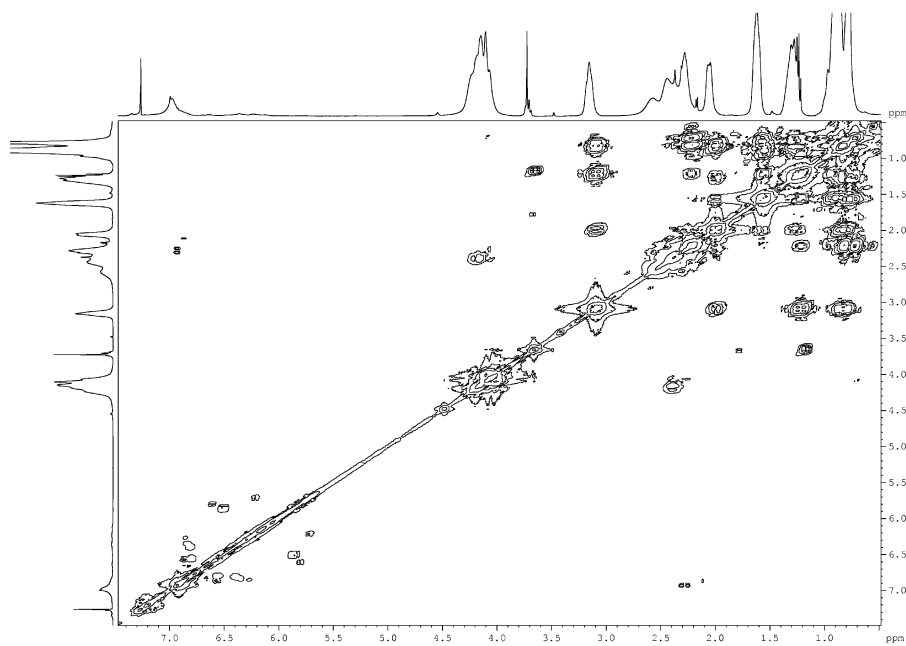


Abbildung 290.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

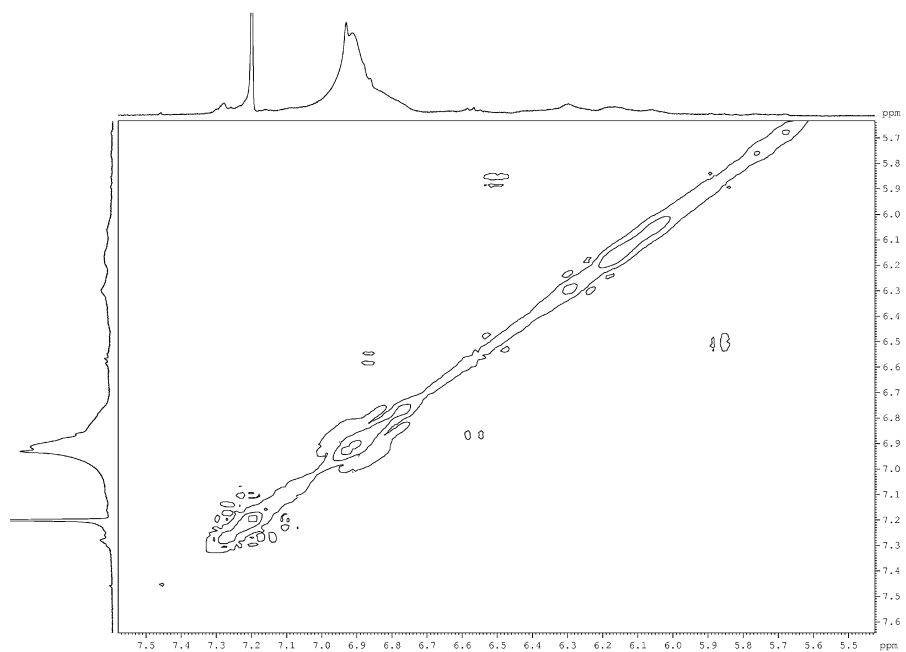


Abbildung 291. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

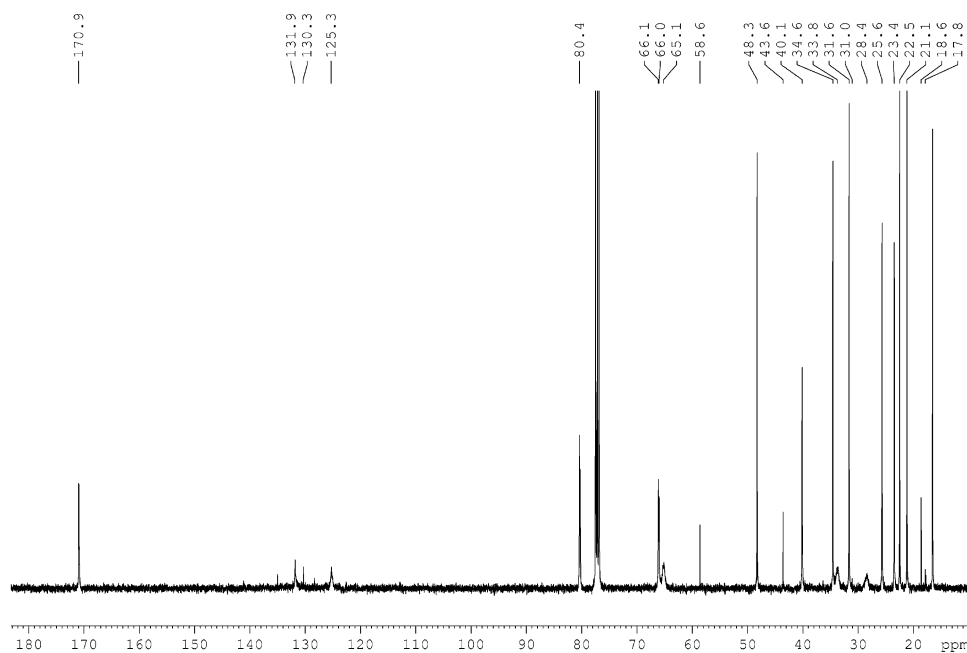


Abbildung 292.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

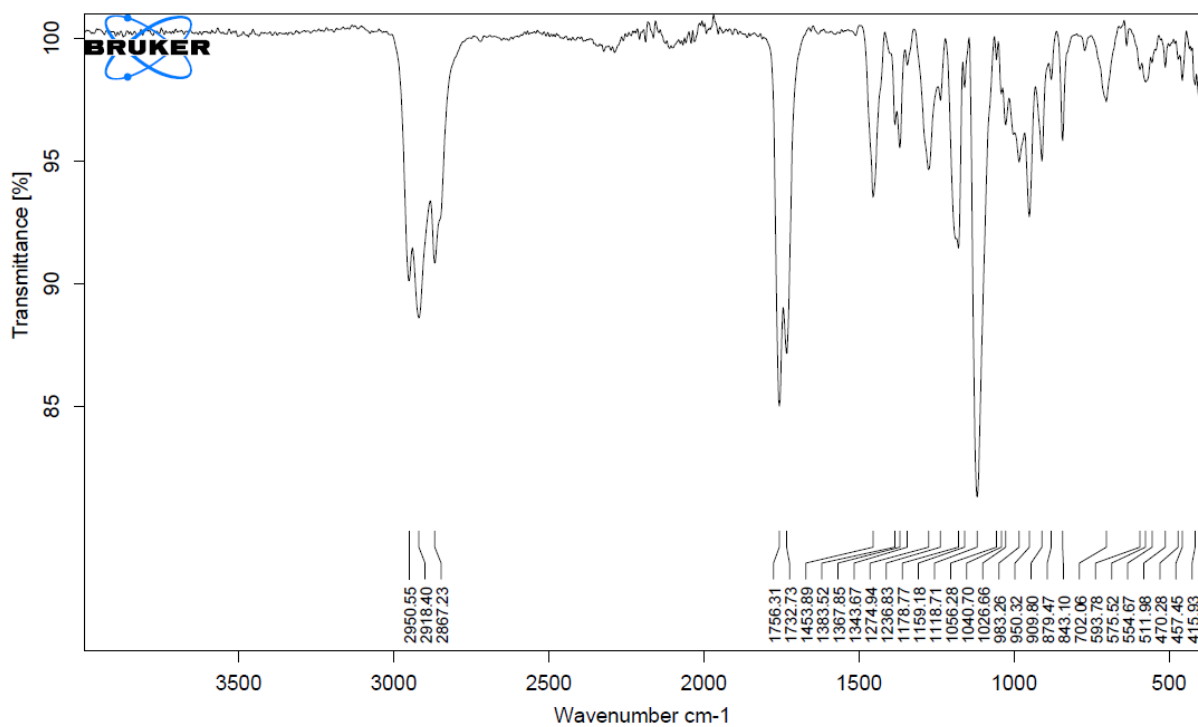


Abbildung 293. IR-Spektrum von Poly-M3-(K3.15).

### 11.3 UV-Vis-Spektren der Polymerisation von M2 mit K2.7, K2.15 und von M3 mit K2.7, K2.15

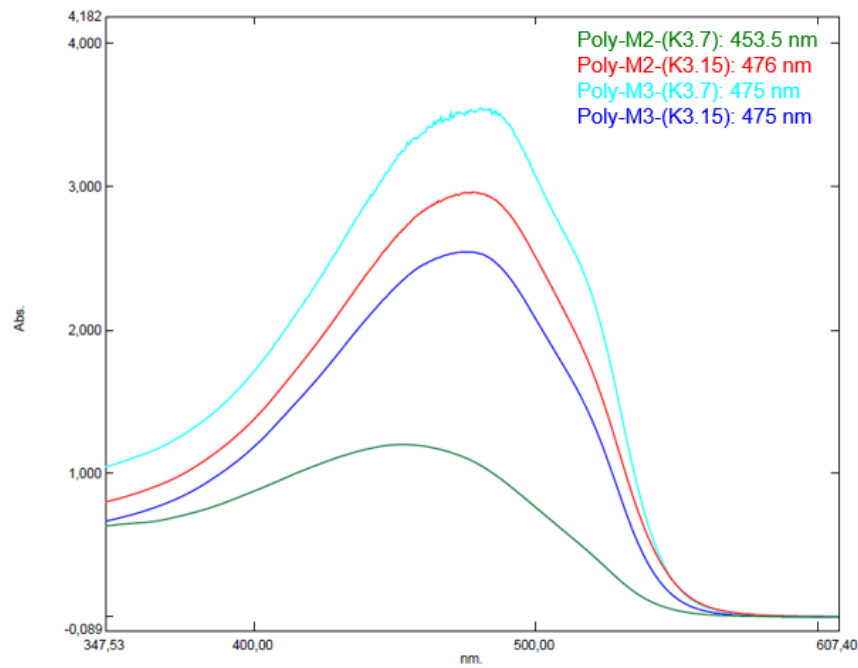


Abbildung 294. UV-Vis-Spektren der Polymerisation von M2 und M3 mit K3.7 und K3.15, gemessen in  $\text{CHCl}_3$ .

### 11.4 Spektren der Modellverbindung A

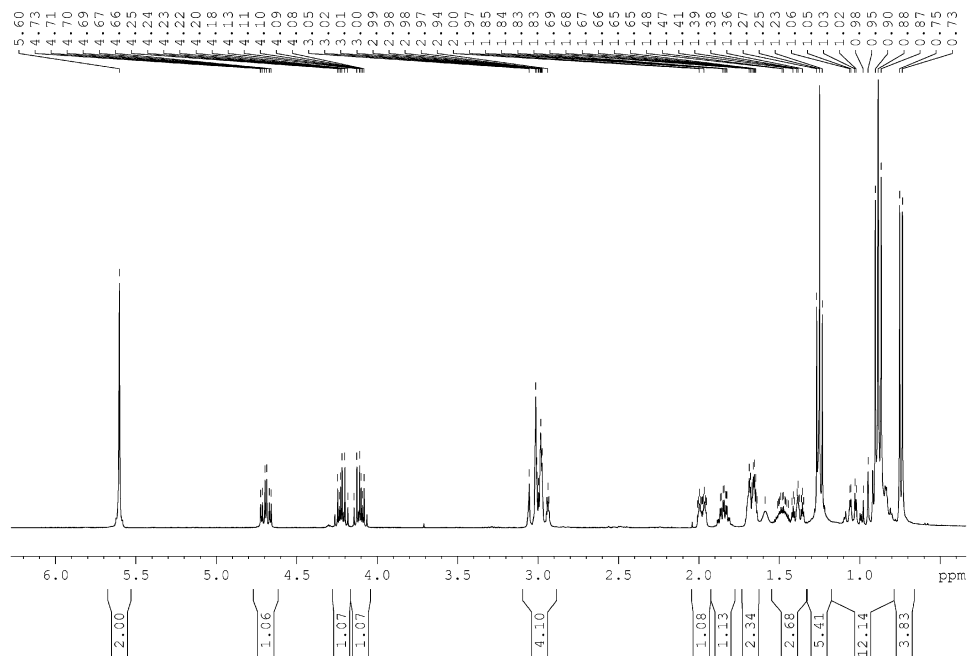


Abbildung 295.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Modellverbindung A in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.



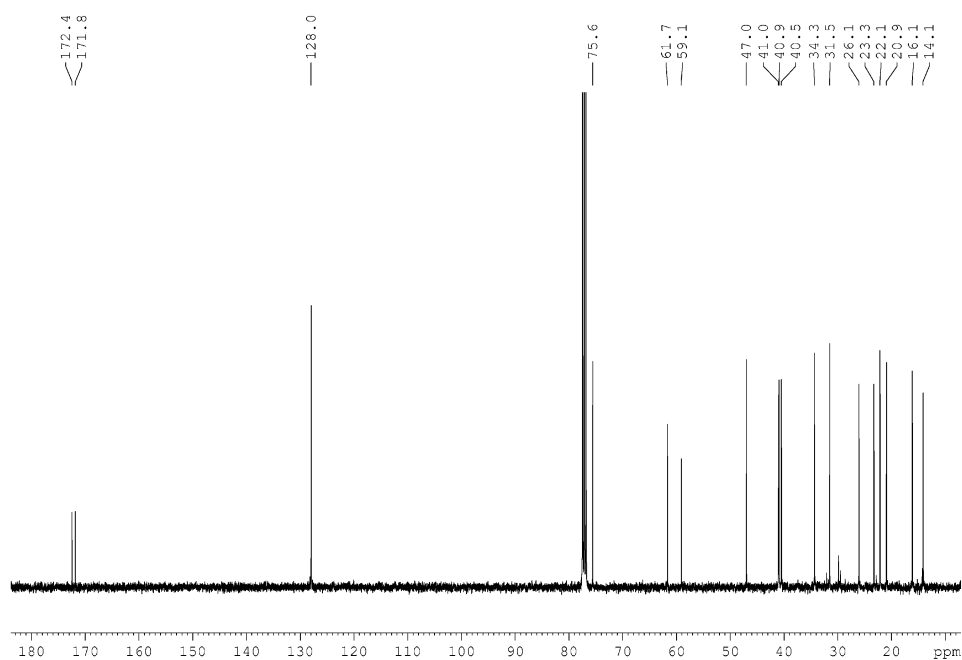


Abbildung 296.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Modellverbindung A in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

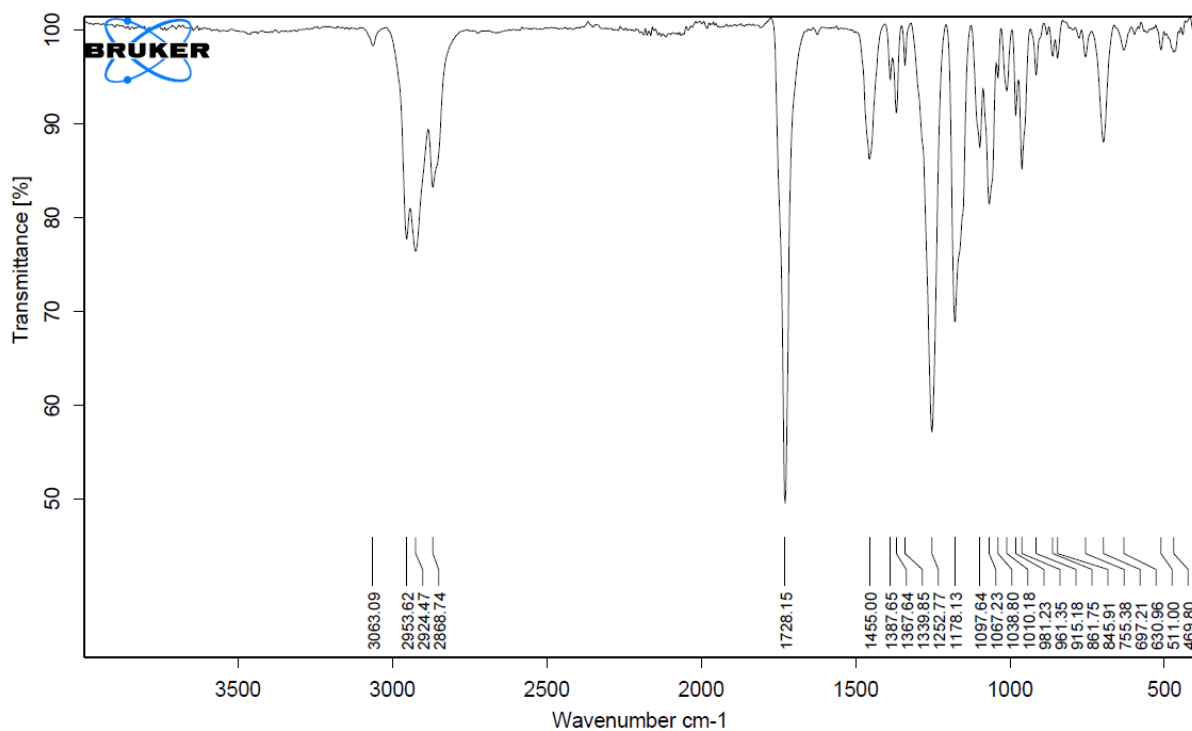


Abbildung 297. IR-Spektrum Modellverbindung A.

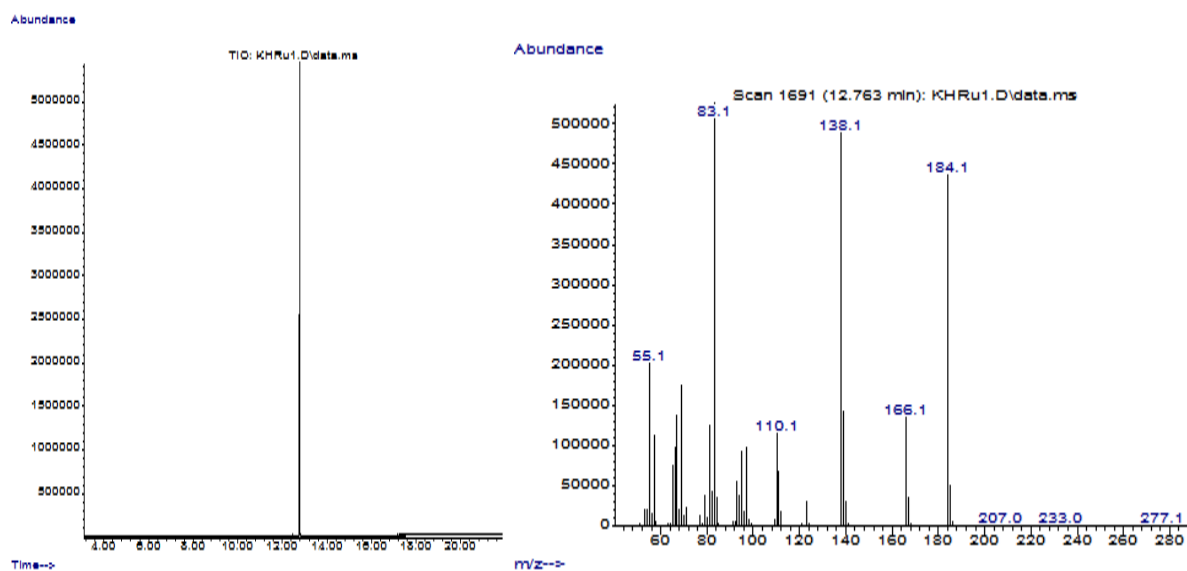
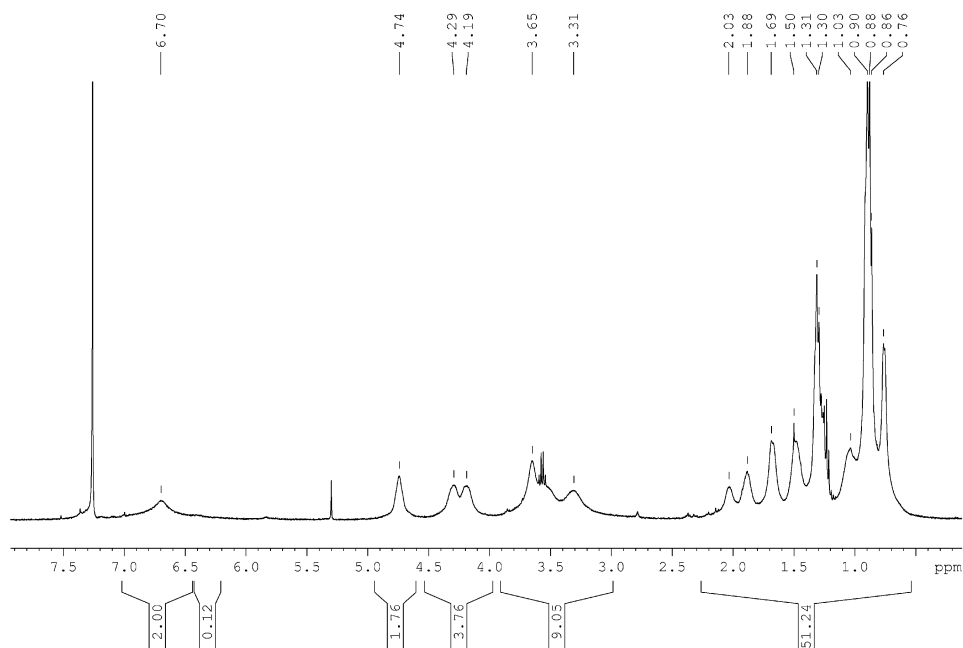


Abbildung 298. GC-MS Modellverbindung A.

### 11.5 Analyse der Polymerisation von M4 mit K3.7, K3.11, K3.14 - K3.16

Abbildung 299. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.7) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

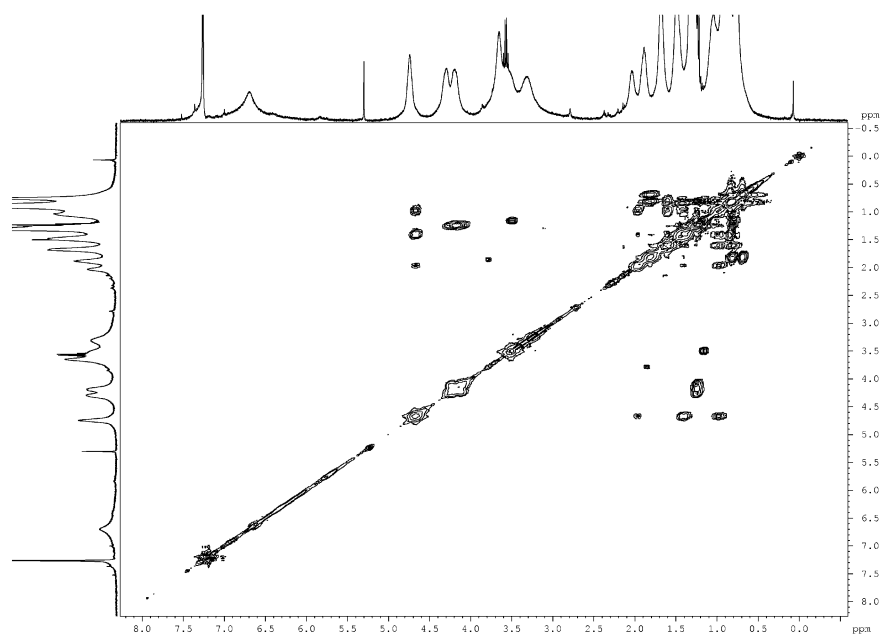


Abbildung 300.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

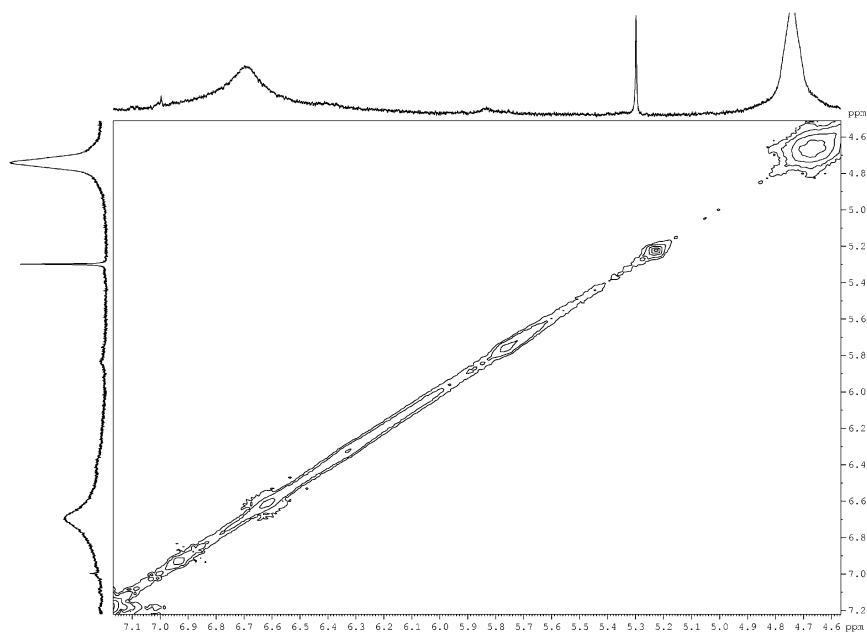


Abbildung 301. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

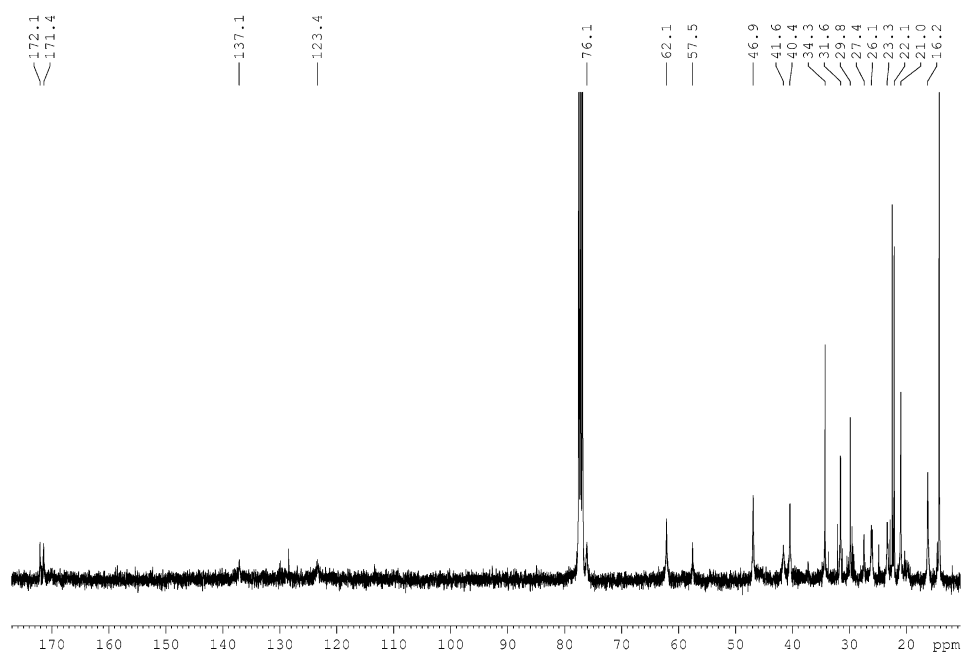


Abbildung 302.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

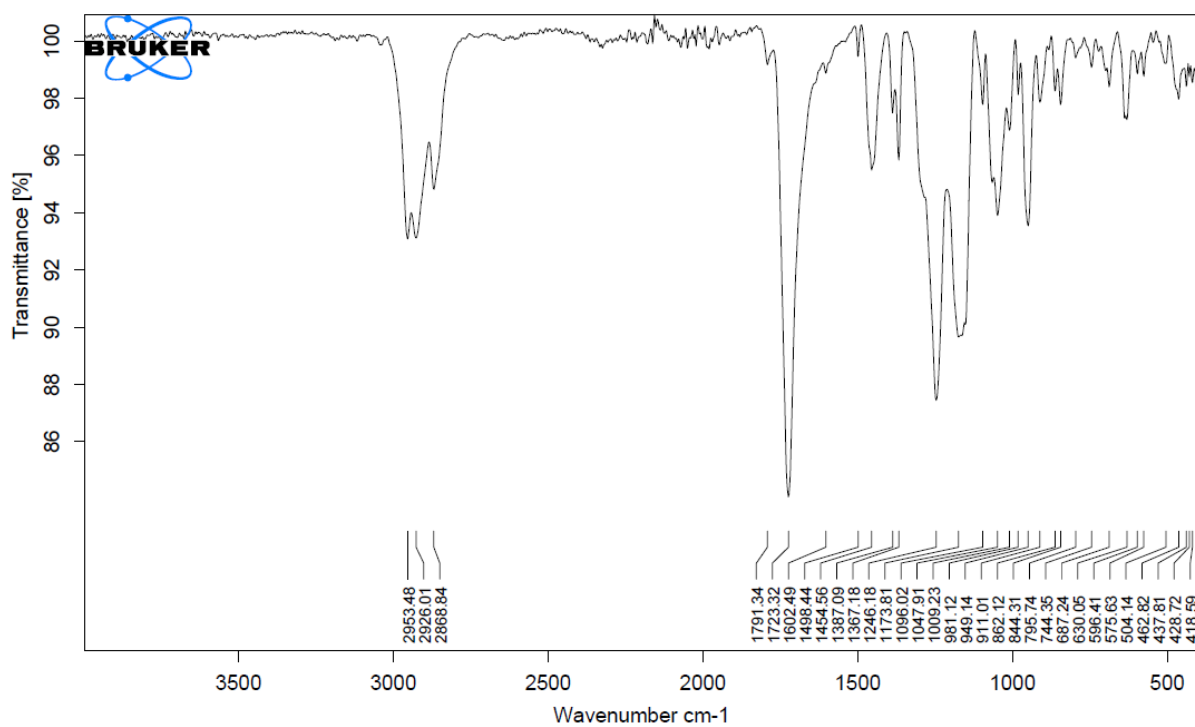


Abbildung 303. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.7).

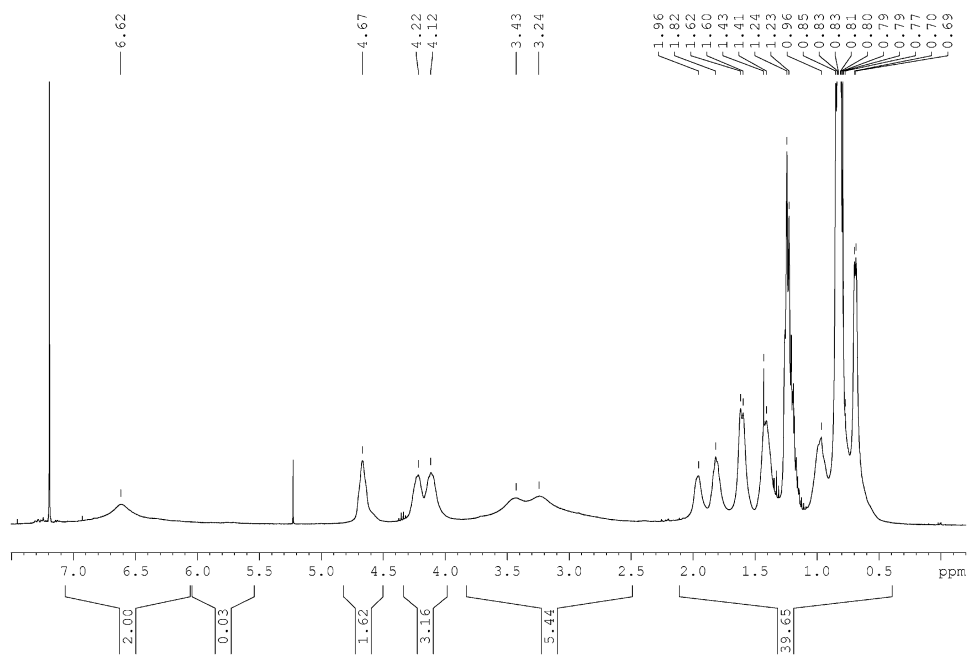


Abbildung 304. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

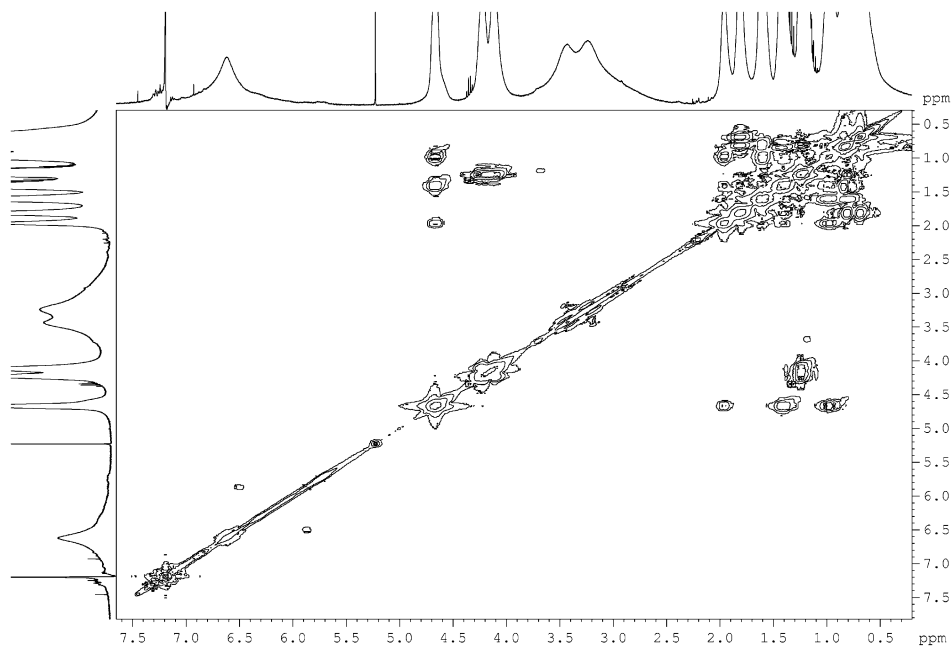
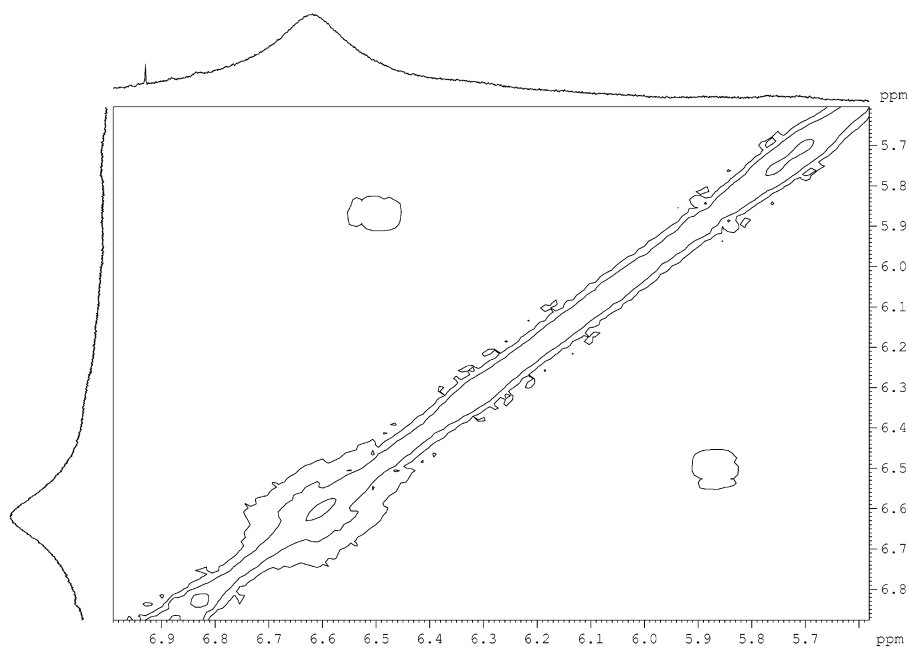
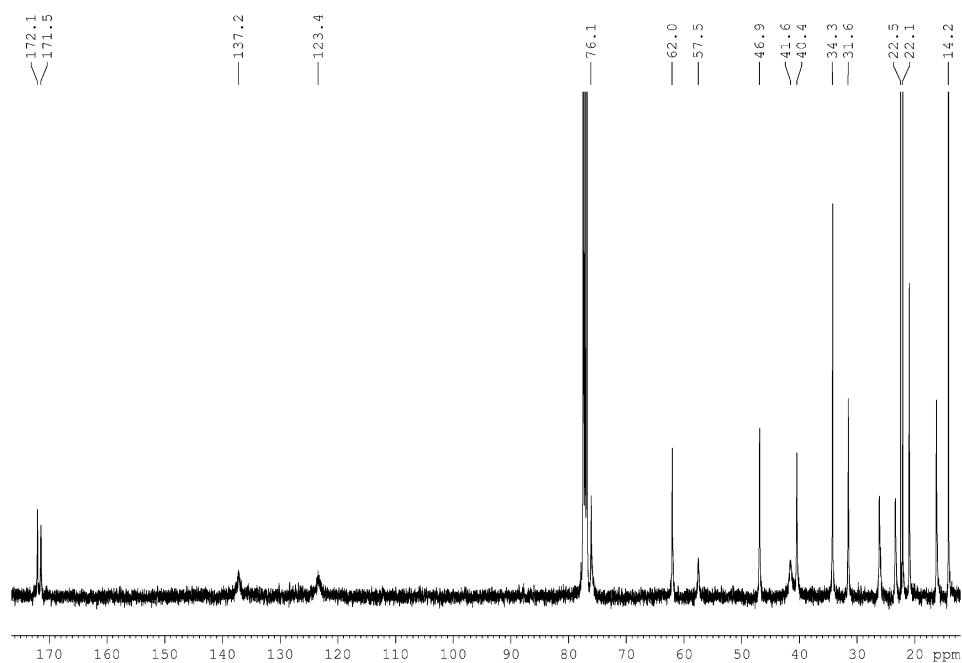


Abbildung 305. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11) in CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz.



**Abbildung 306.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 307.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

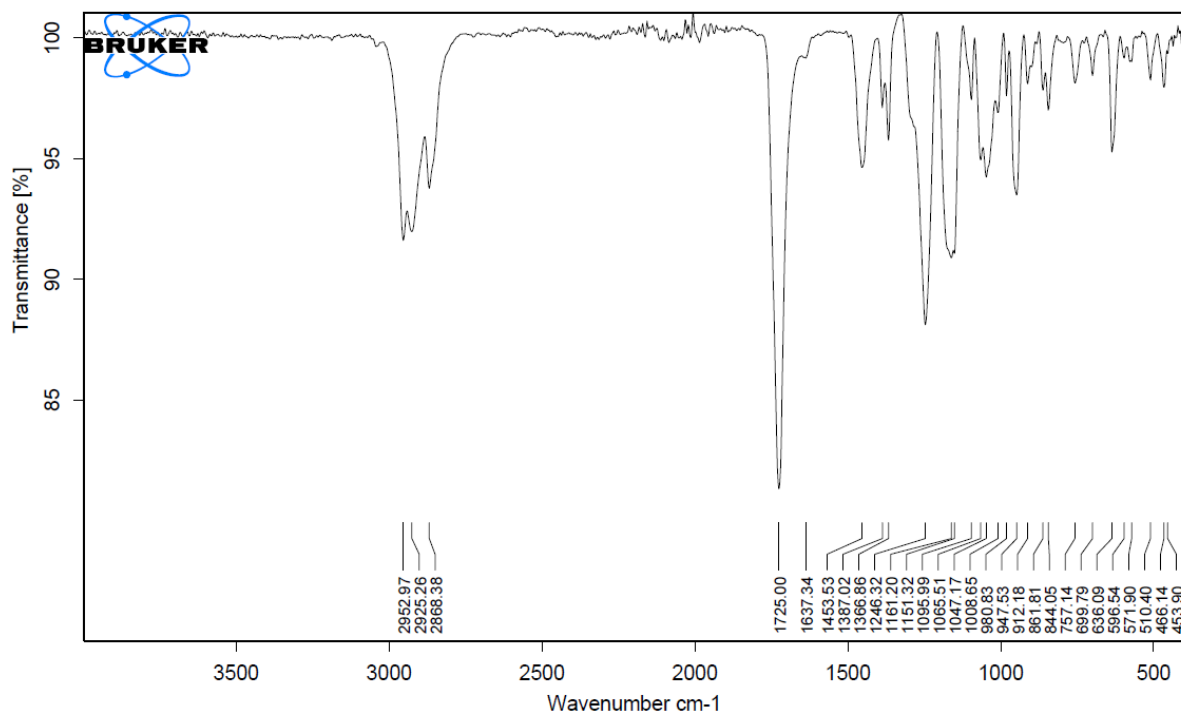
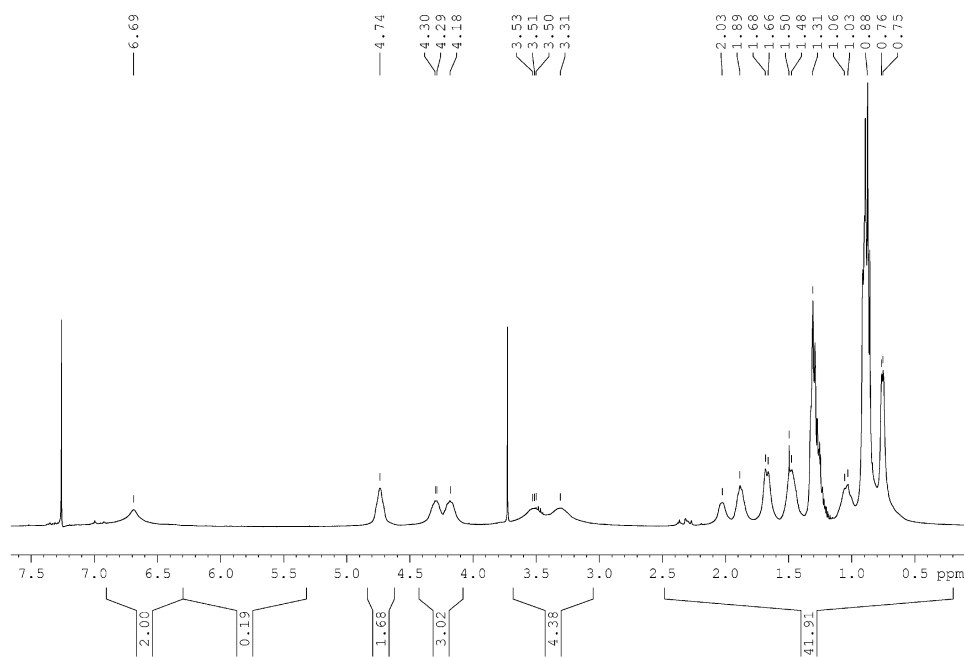


Abbildung 308. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.11).

Abbildung 309. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.14) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

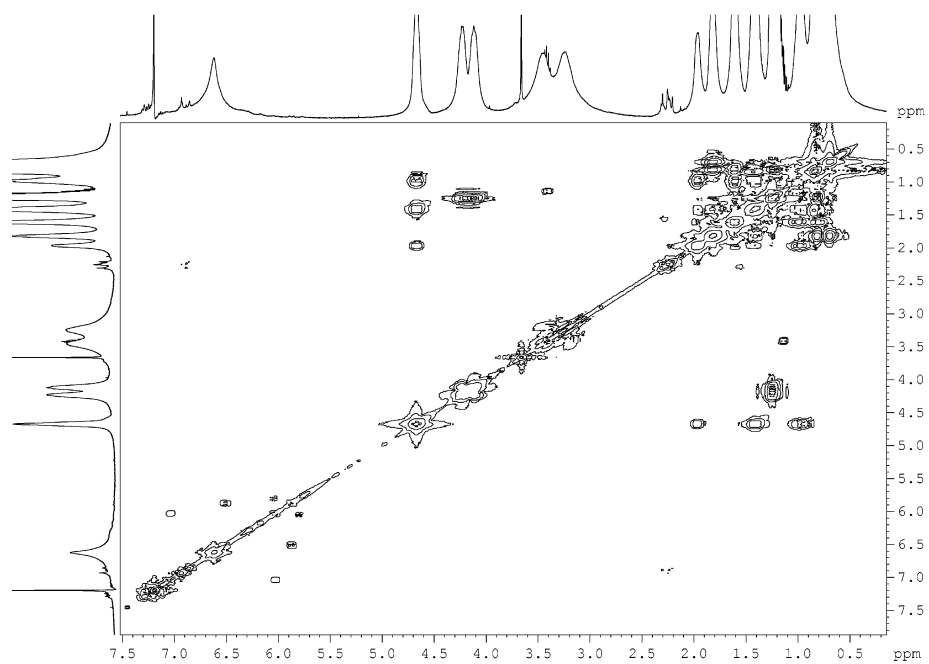


Abbildung 310.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.14) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

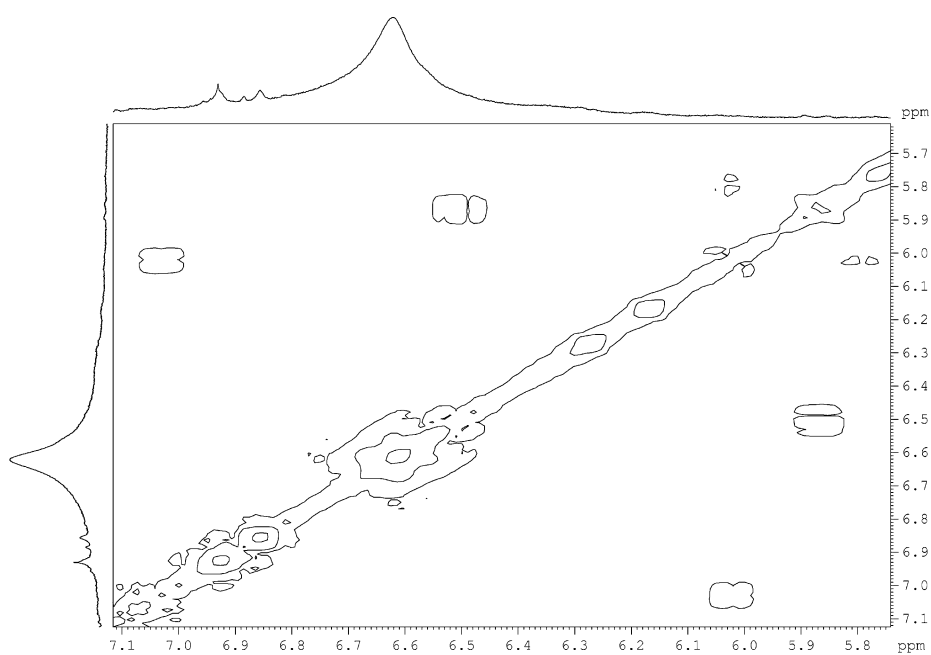


Abbildung 311. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.14) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



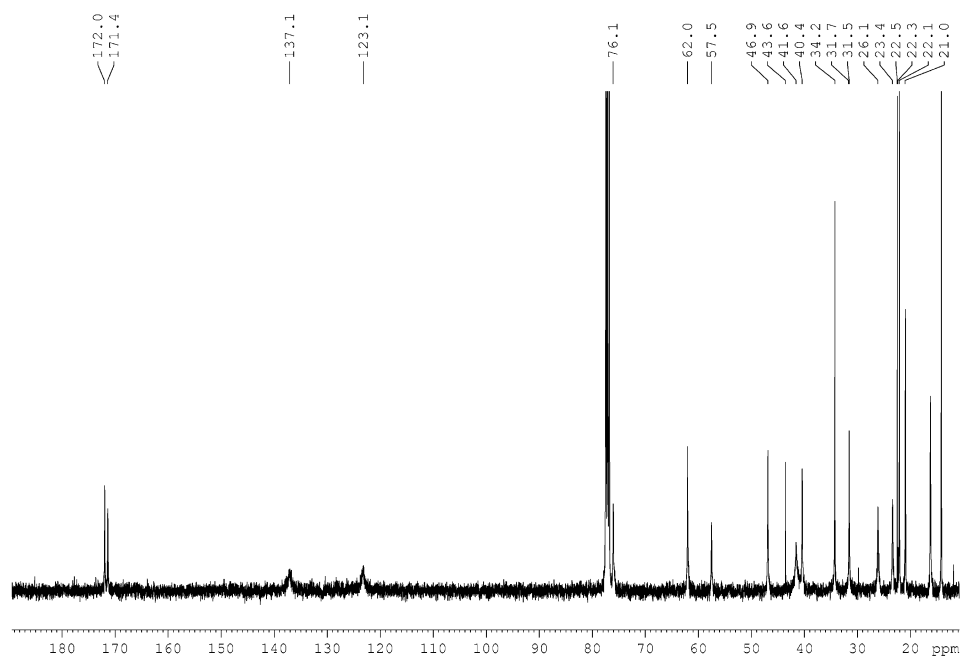


Abbildung 312.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.14) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

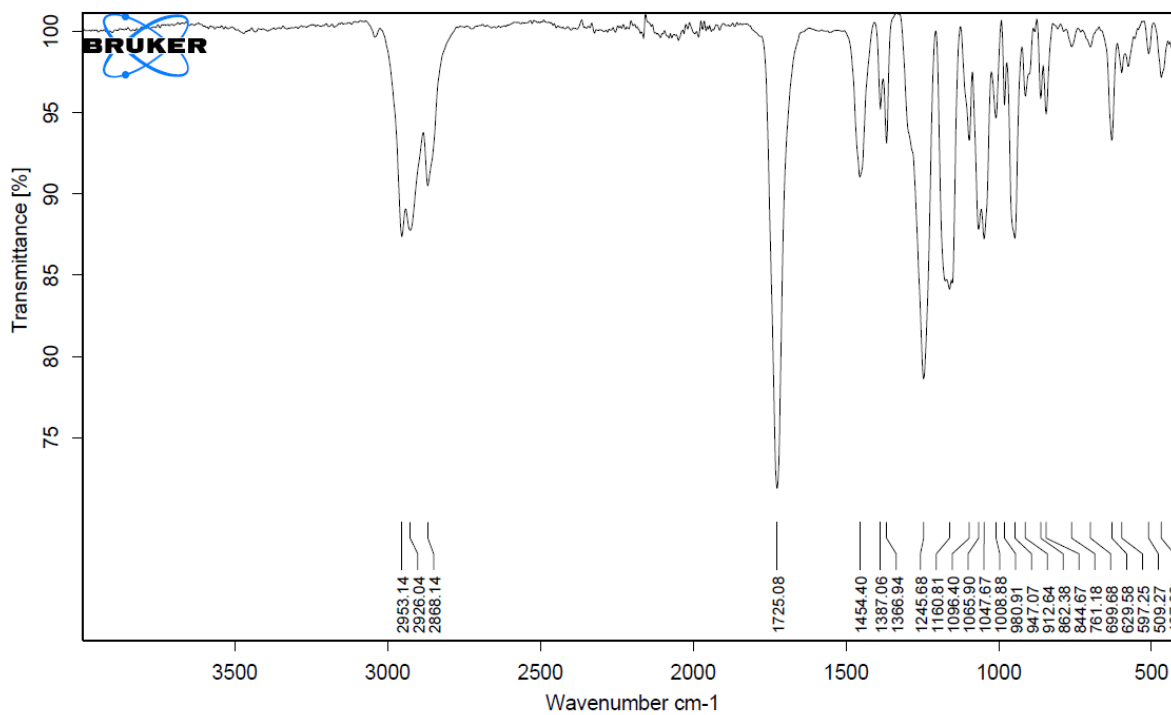


Abbildung 313. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.14).

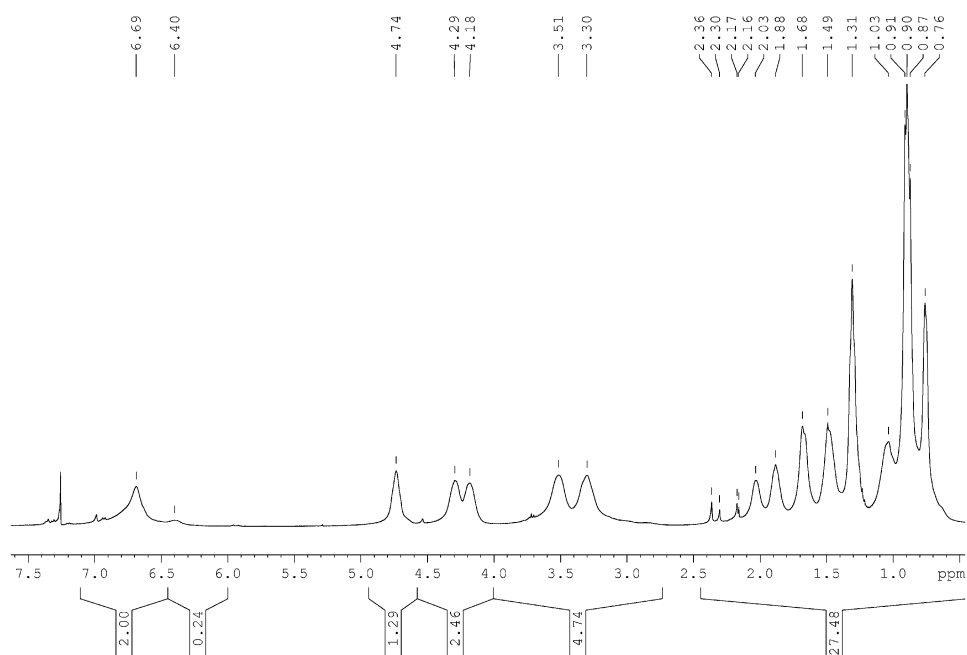


Abbildung 314.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

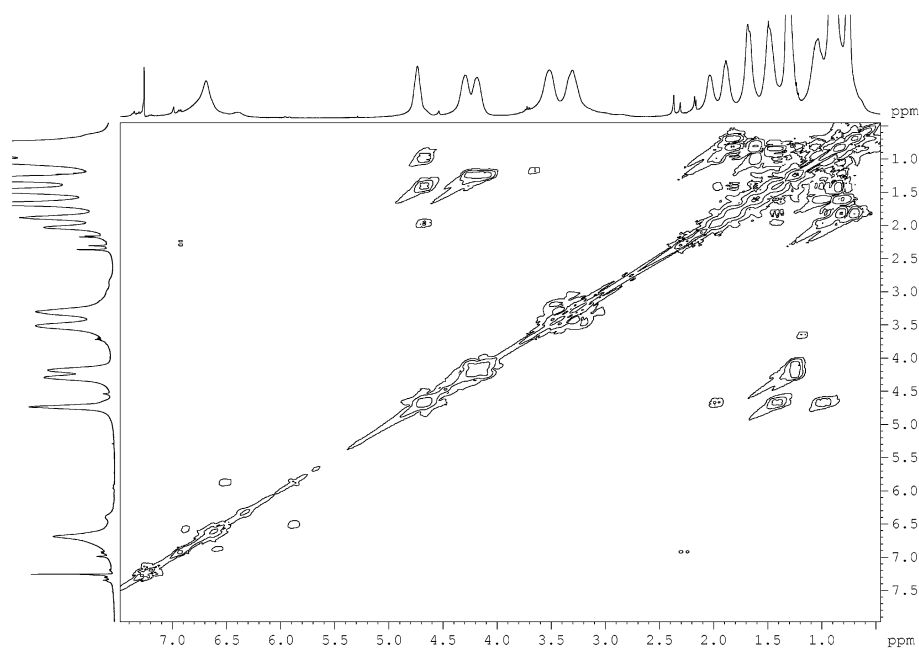
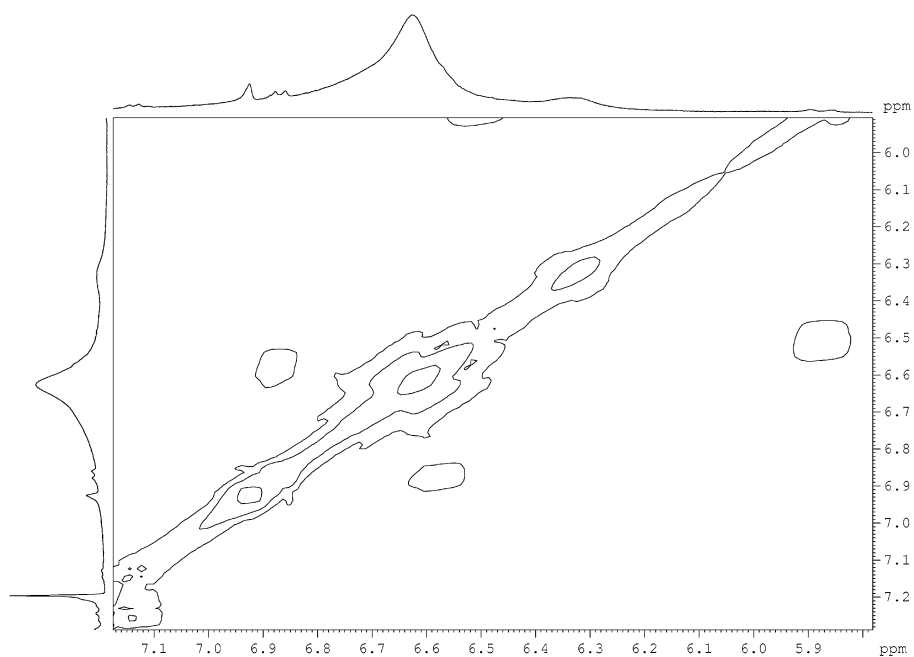
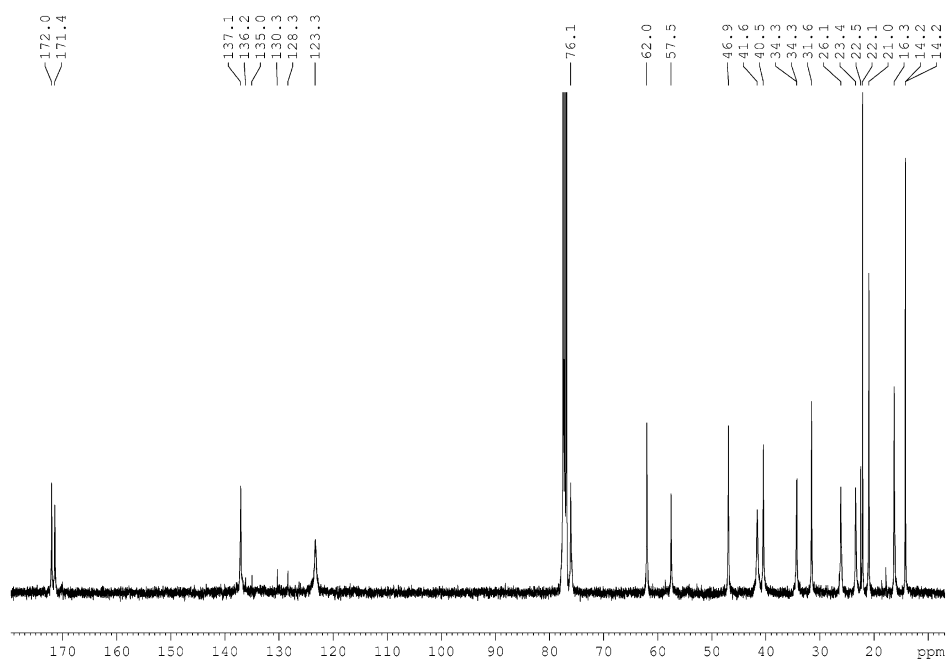


Abbildung 315.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 316.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.



**Abbildung 317.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.15) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

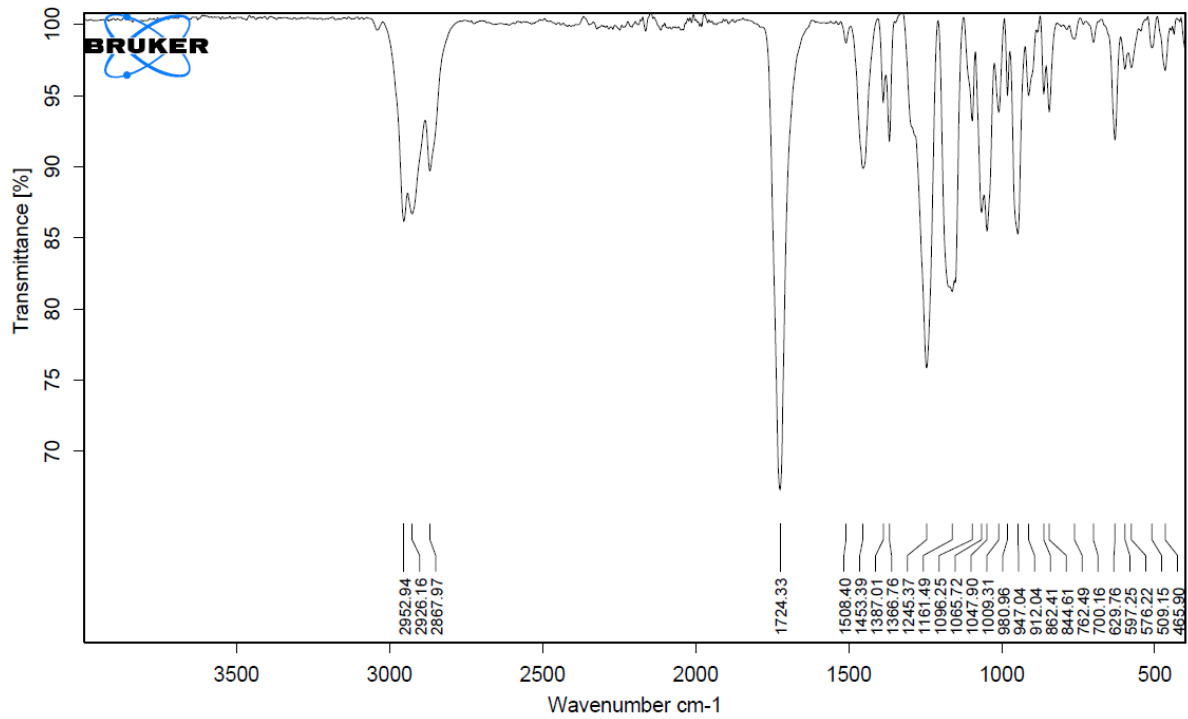
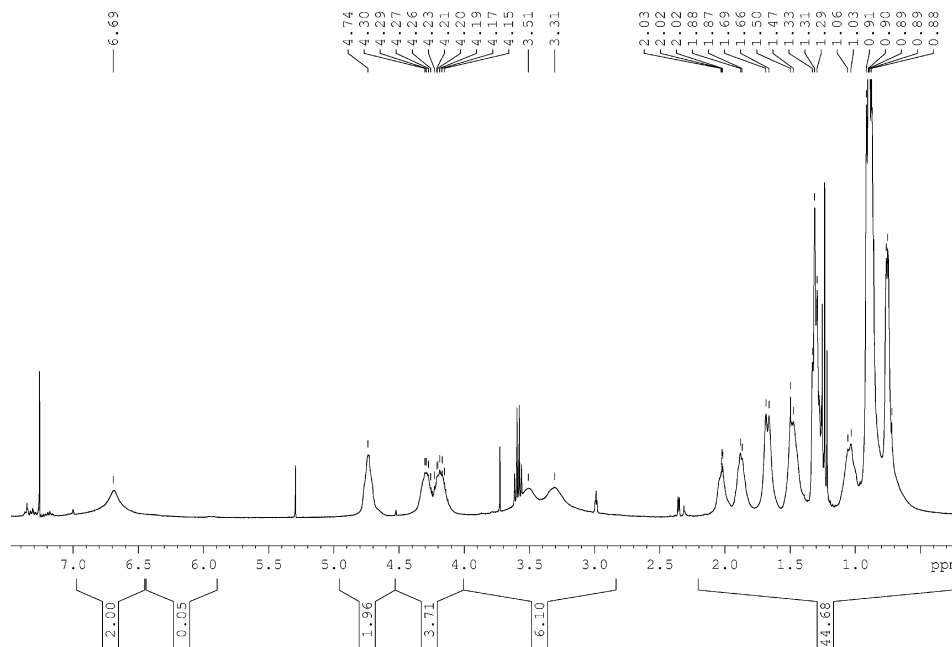


Abbildung 318. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.15).

Abbildung 319. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.16) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

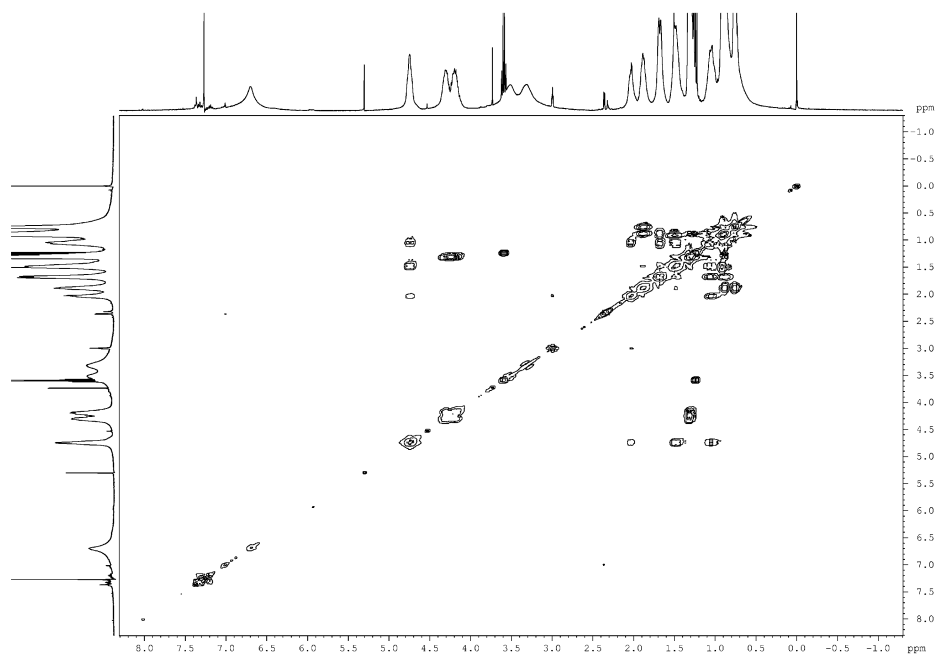


Abbildung 320.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum Poly-M4-(K3.16) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

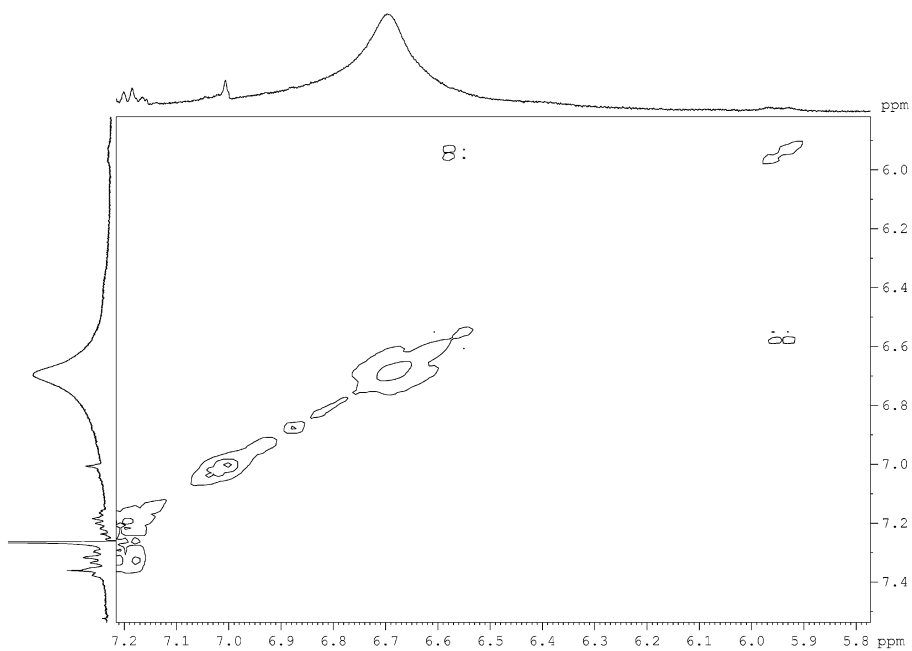


Abbildung 321. Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum Poly-M4-(K3.16) in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz.

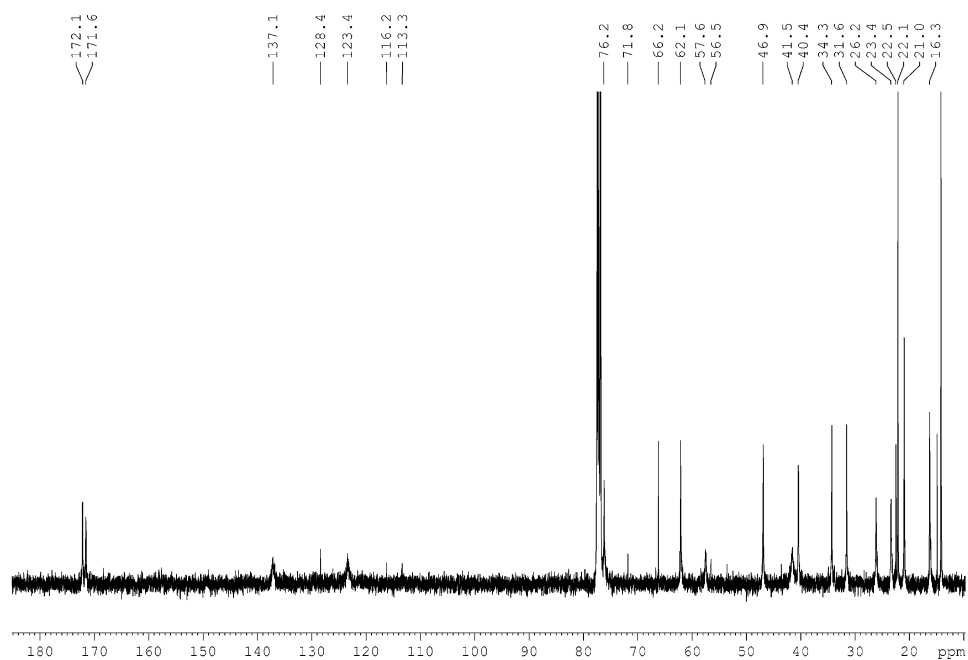


Abbildung 322.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M4-(K3.16) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

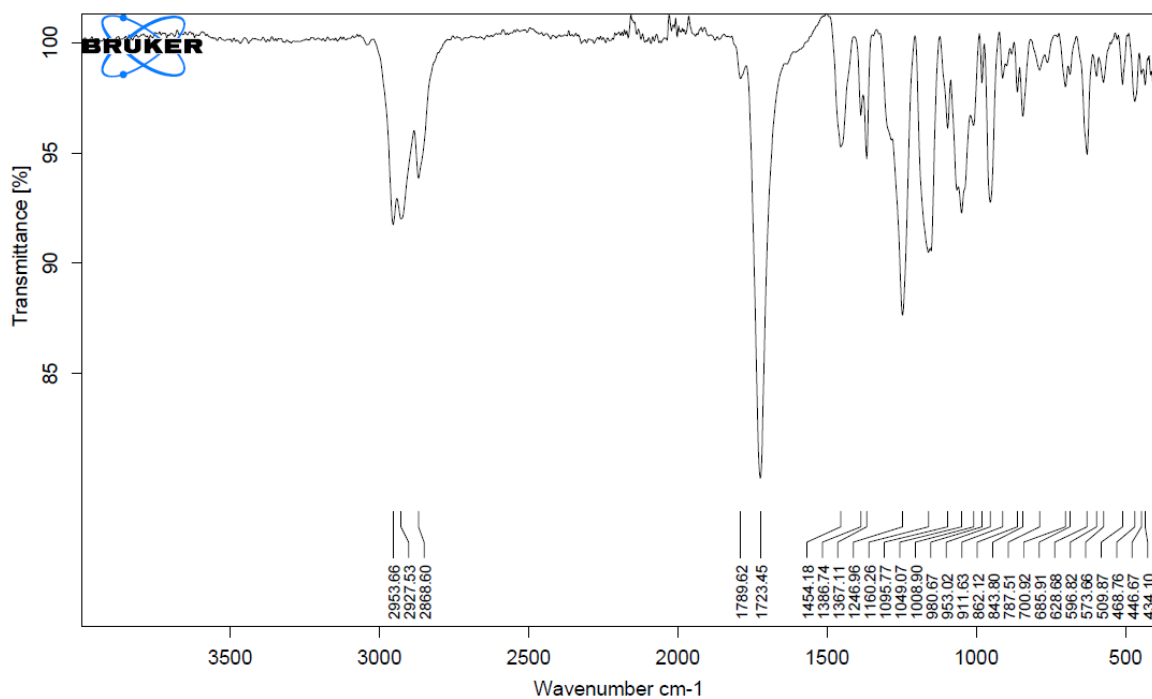


Abbildung 323. IR-Spektrum von Poly-M4-(K3.16).

### 11.6 UV-Vis-Spektren der Polymerisation von M4 mit K3.7, K3.11, K3.14 - K3.16

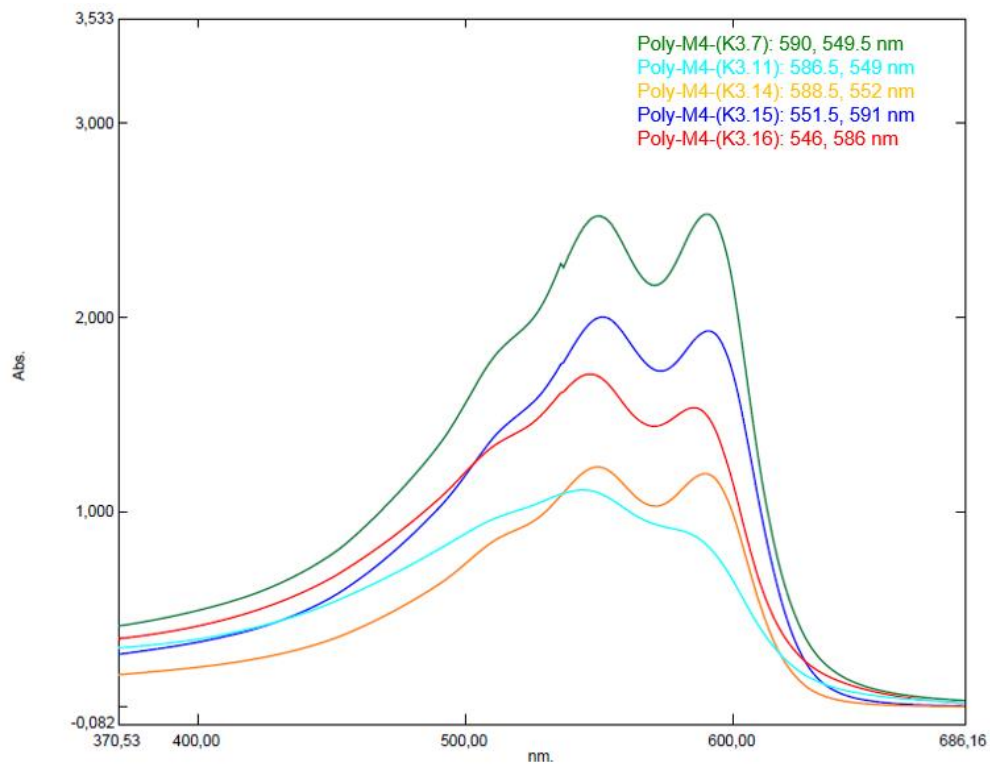


Abbildung 324. UV-Vis-Spektren der Polymerisation von **M4** mit **K3.7**, **K3.11**, **K3.14** – **K3.16**, gemessen in  $\text{CHCl}_3$ .

### 11.7 Spektren der Polymerisation von M1 mit K3.2

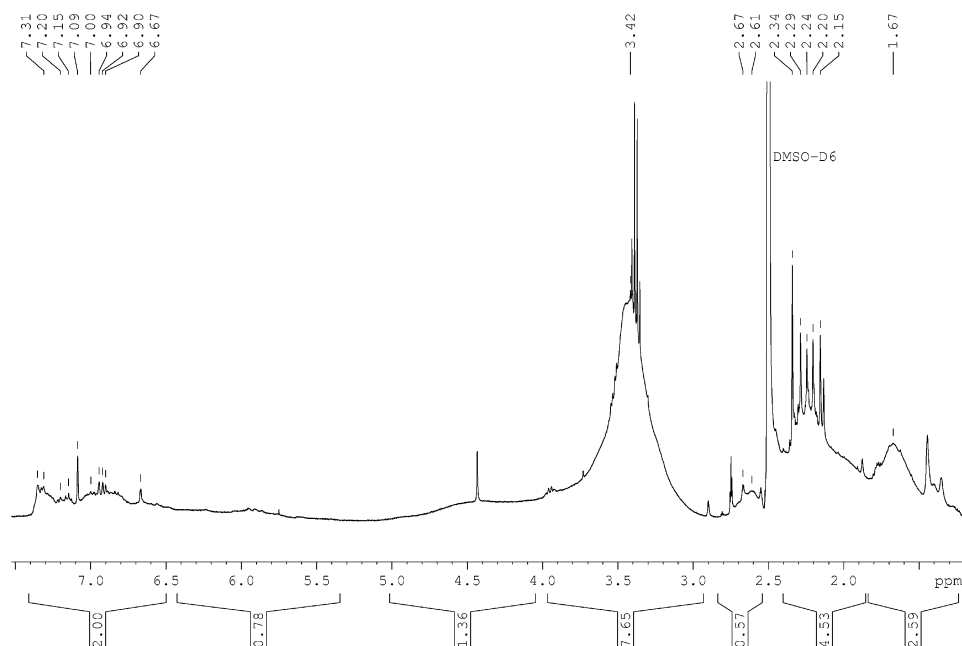


Abbildung 325.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-**M1**-(**K3.2**) in  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz.

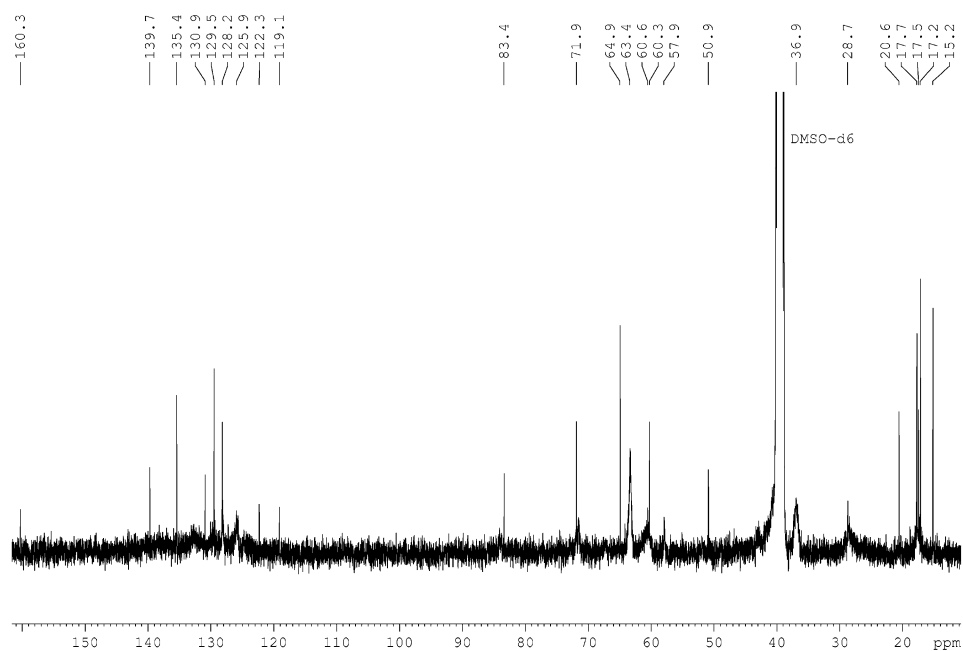


Abbildung 326.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-M1-(K3.2) in DMSO-d<sub>6</sub>, 101 MHz.

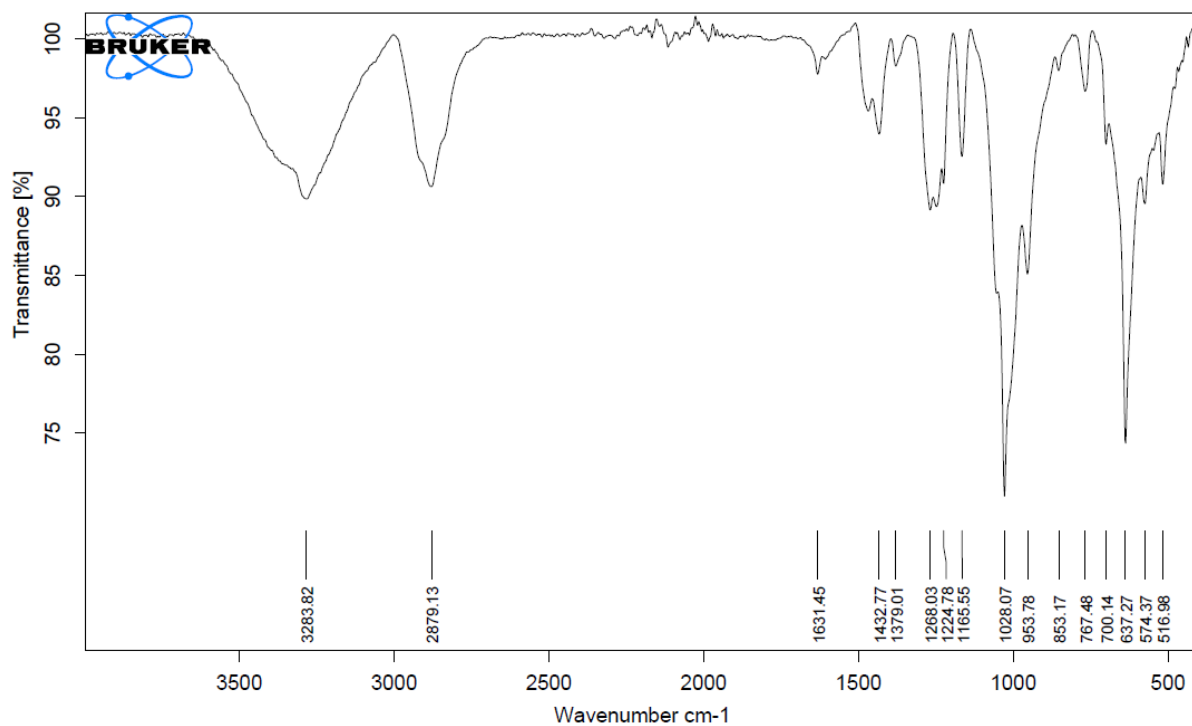


Abbildung 327. IR-Spektrum von Poly-M1-(K3.2).



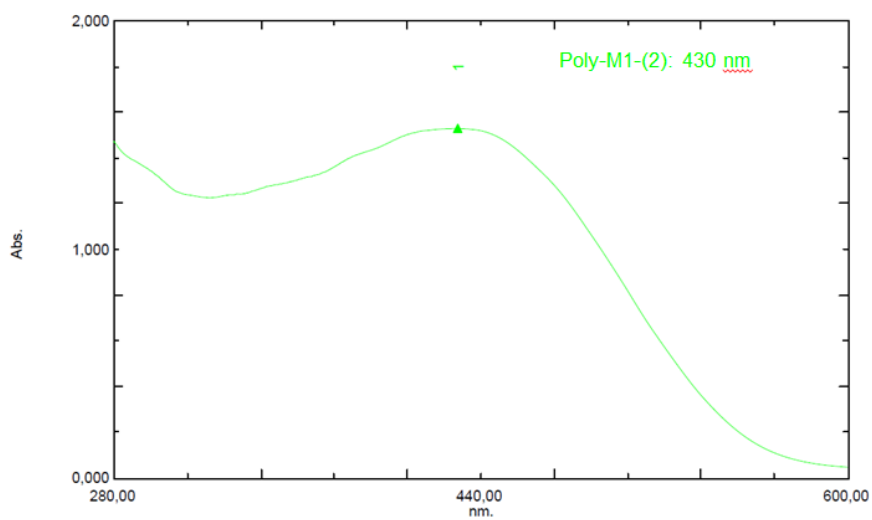


Abbildung 328. UV-Vis-Spektrum von Poly-M1-(K3.2).

## 11.8 Analyse der Selektivität von Poly-(DEDPM)

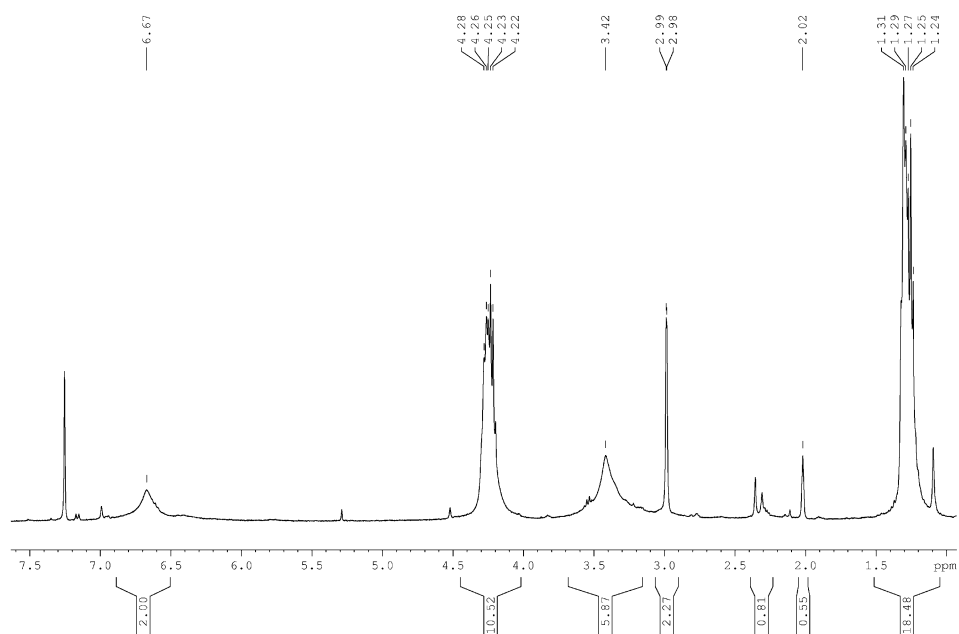


Abbildung 329. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.4) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

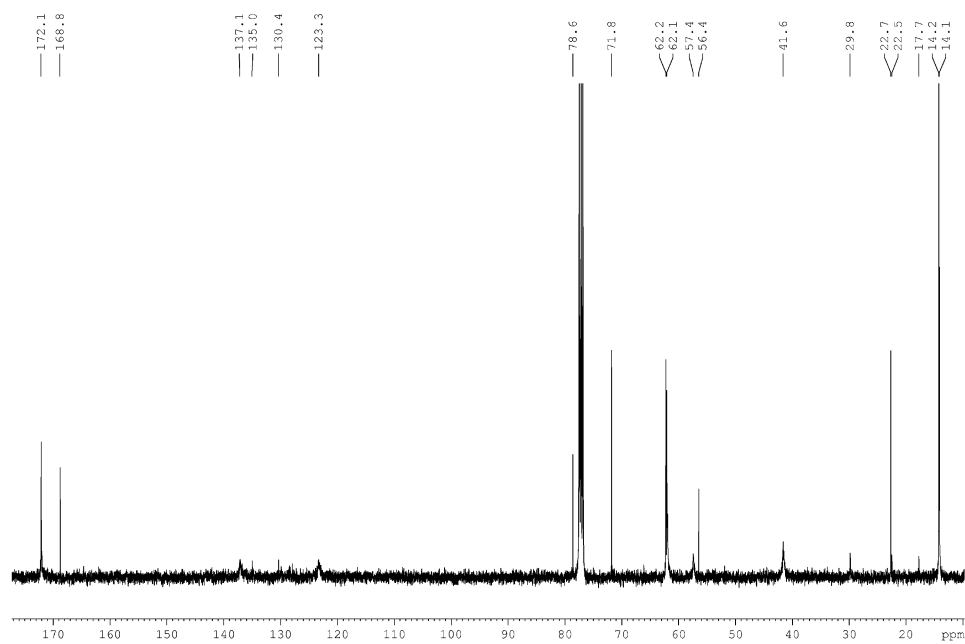


Abbildung 330.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.4) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

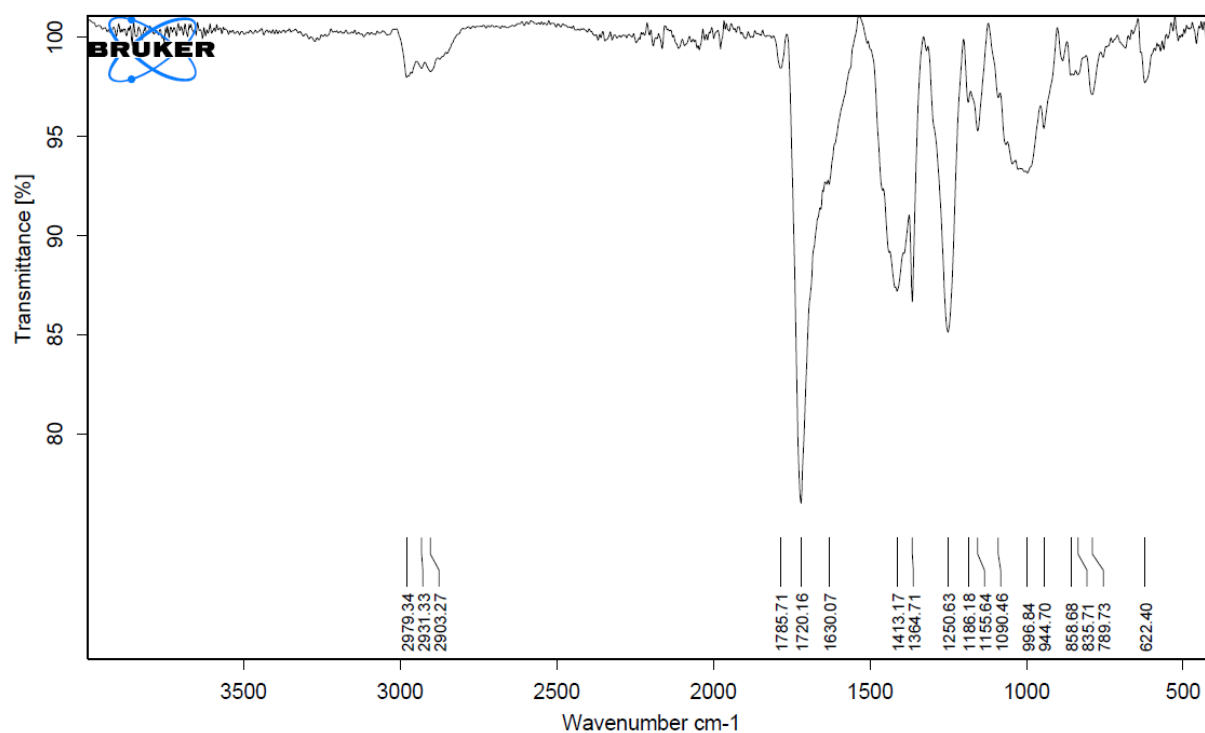


Abbildung 331. IR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.4).

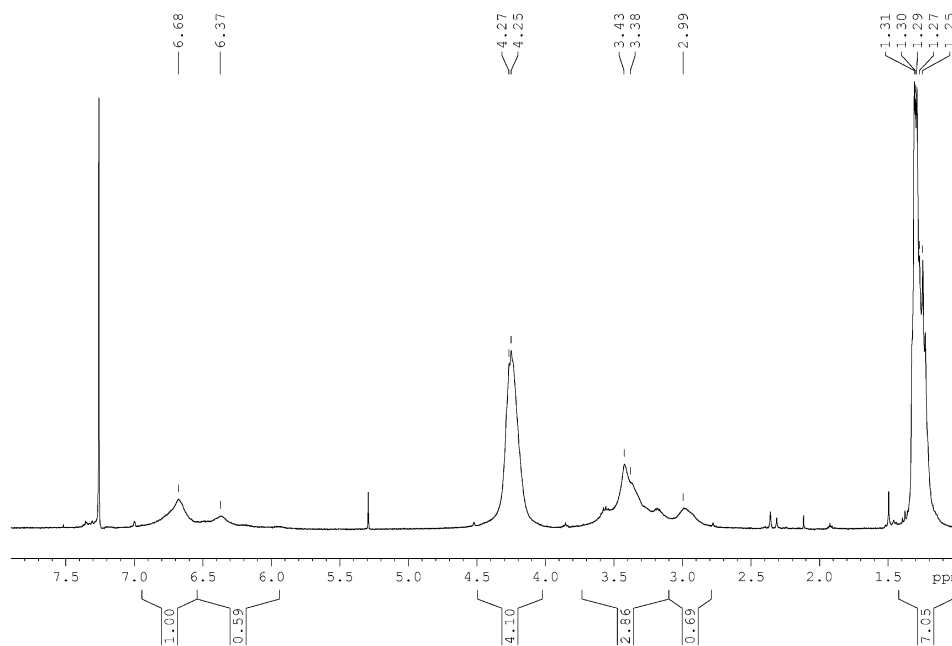


Abbildung 332.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

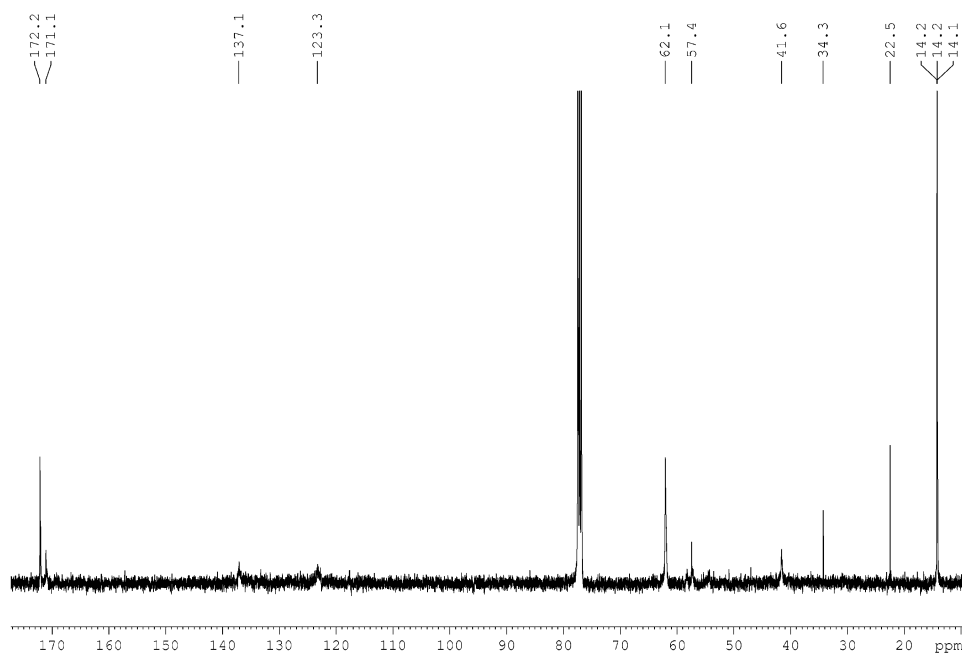


Abbildung 333.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.7) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

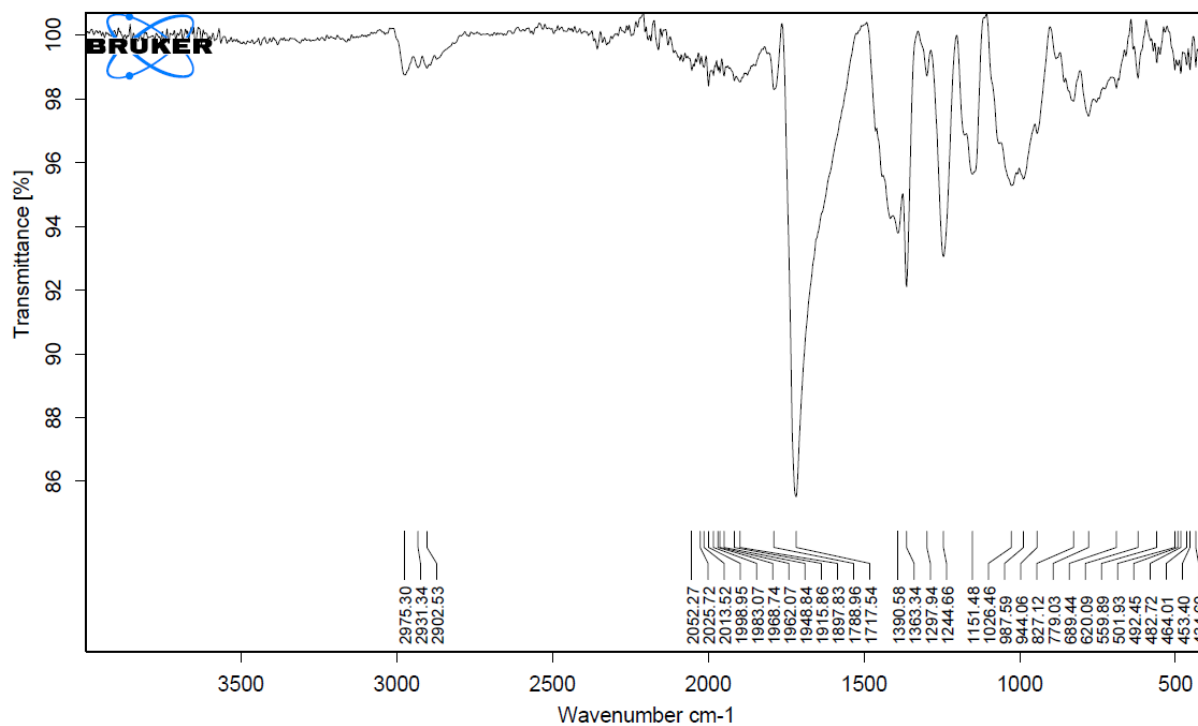
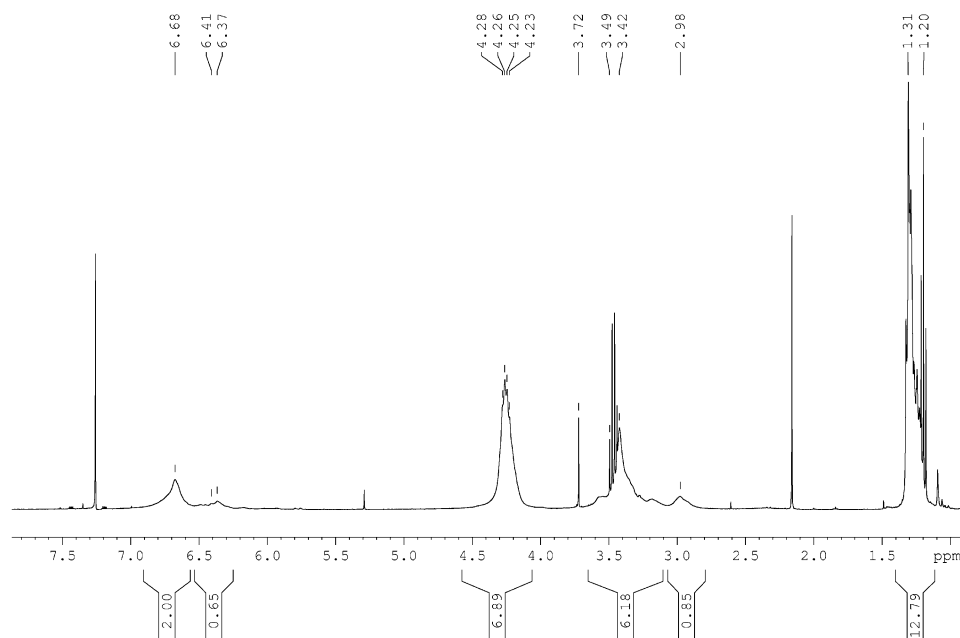


Abbildung 334. IR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.7).

Abbildung 335. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.9) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

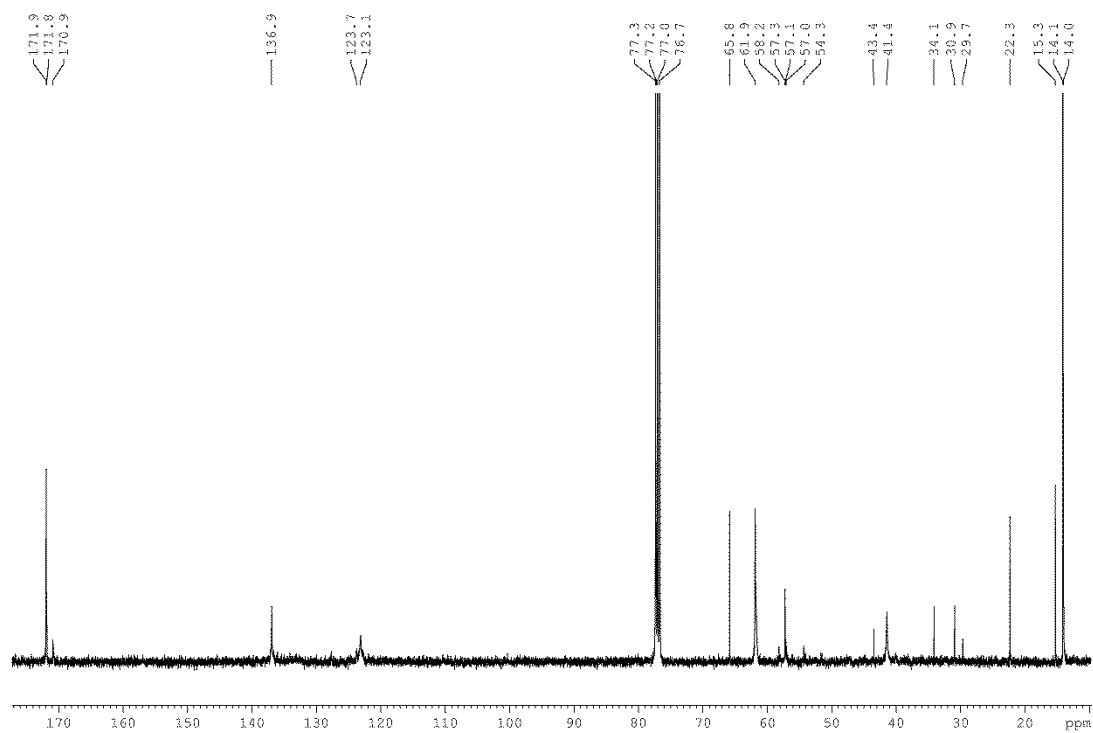


Abbildung 336.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.9) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

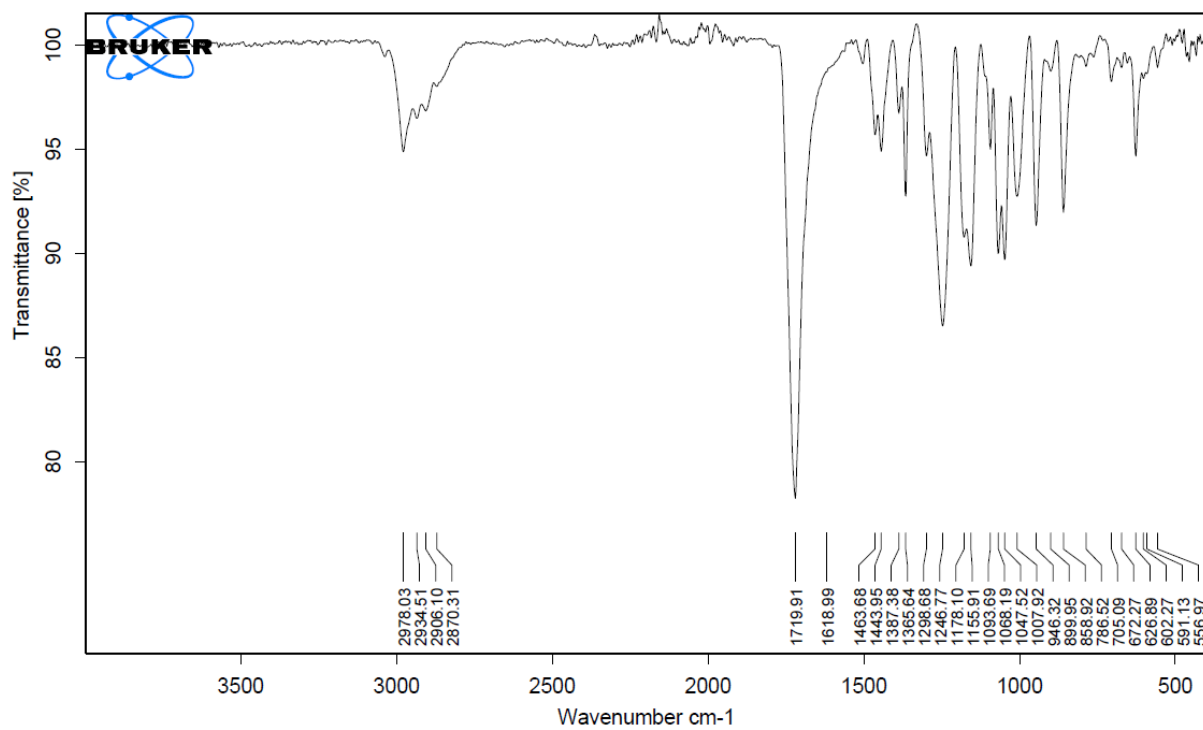


Abbildung 337. IR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.9).

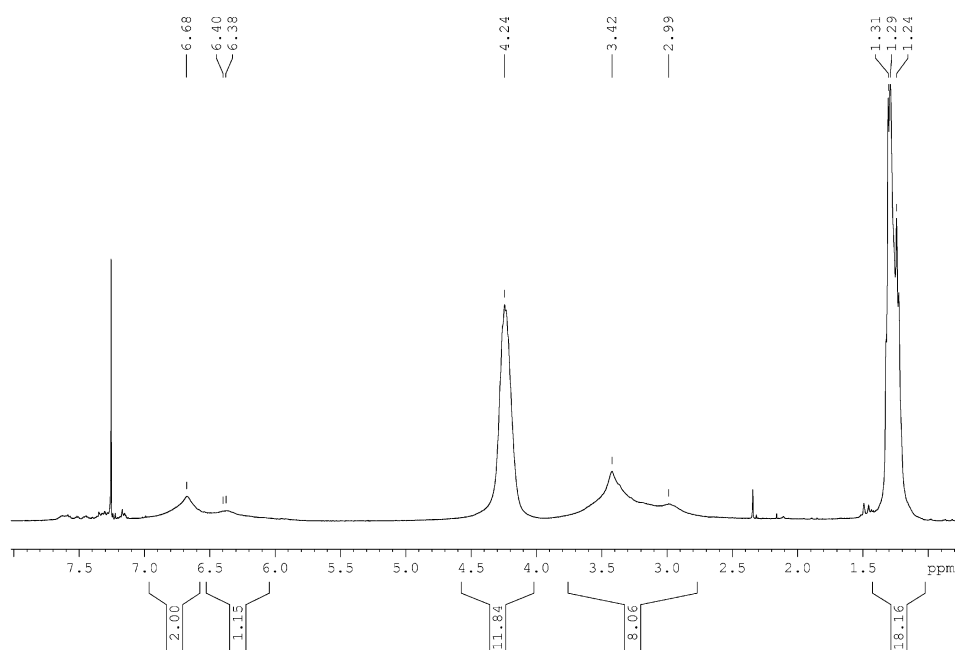


Abbildung 338.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.10) in  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz.

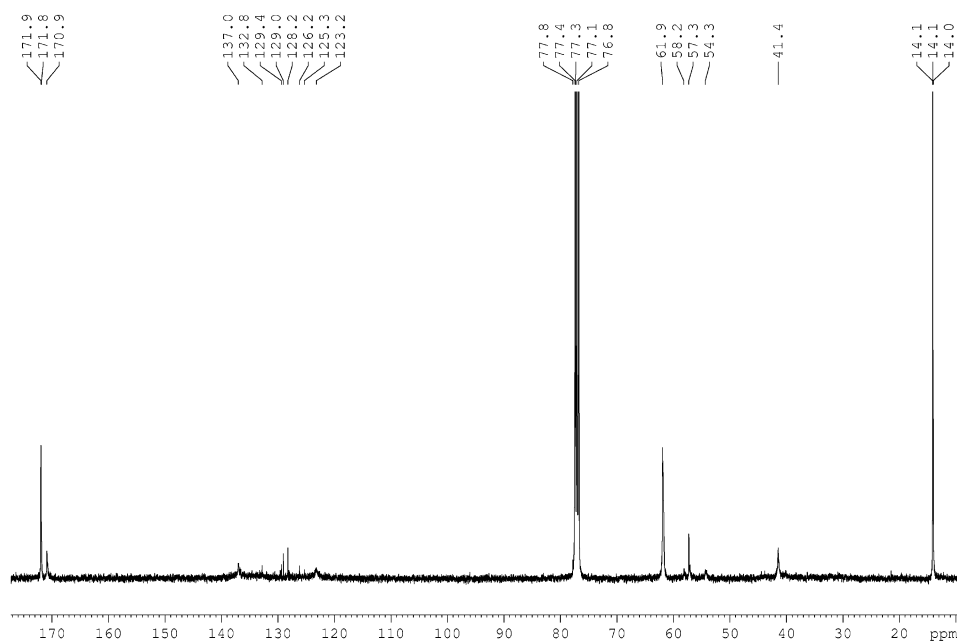


Abbildung 339.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.10) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

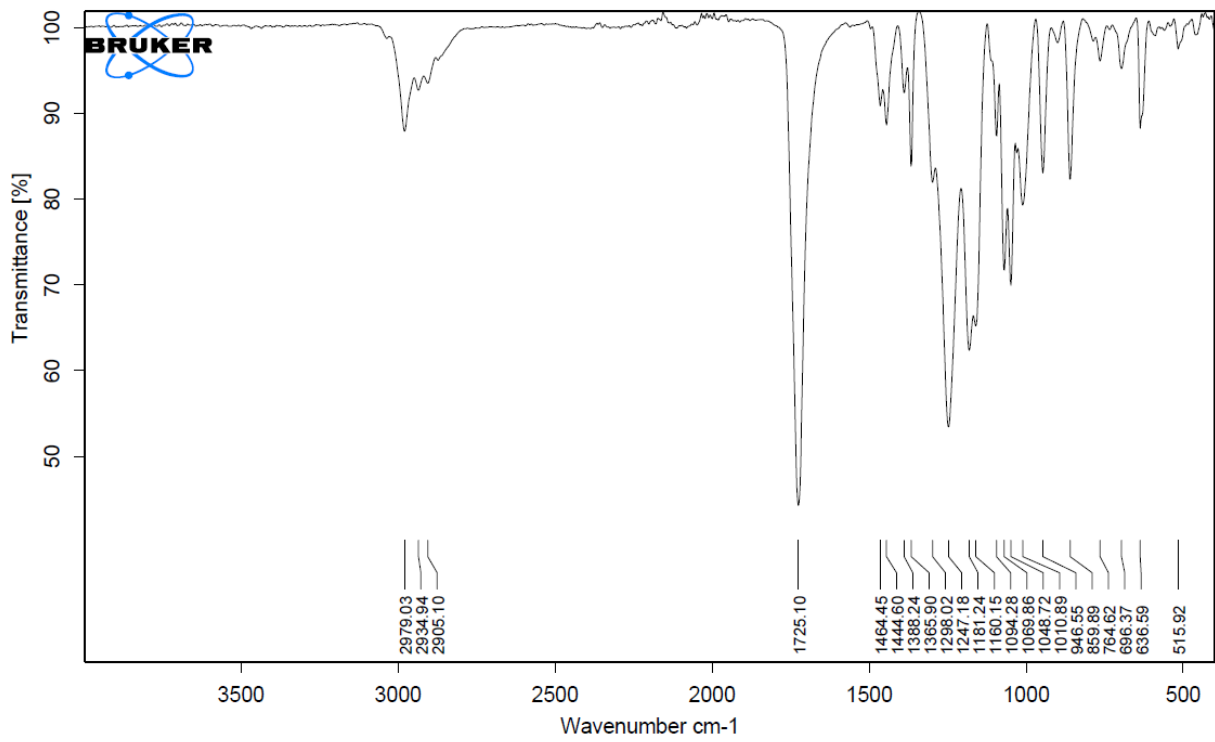


Abbildung 340. IR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.10).

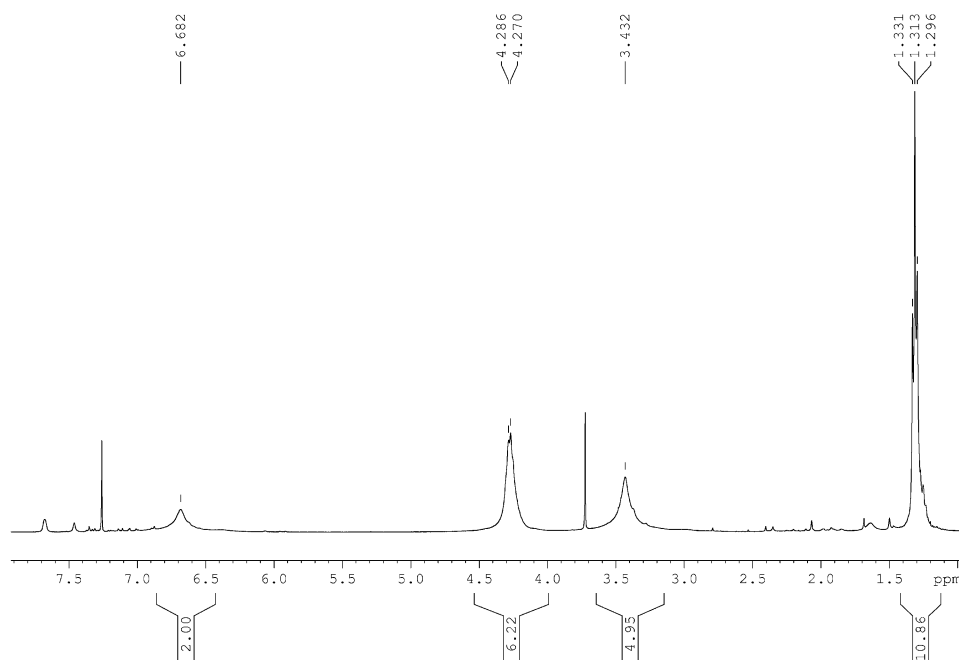


Abbildung 341. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.17) in CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz.

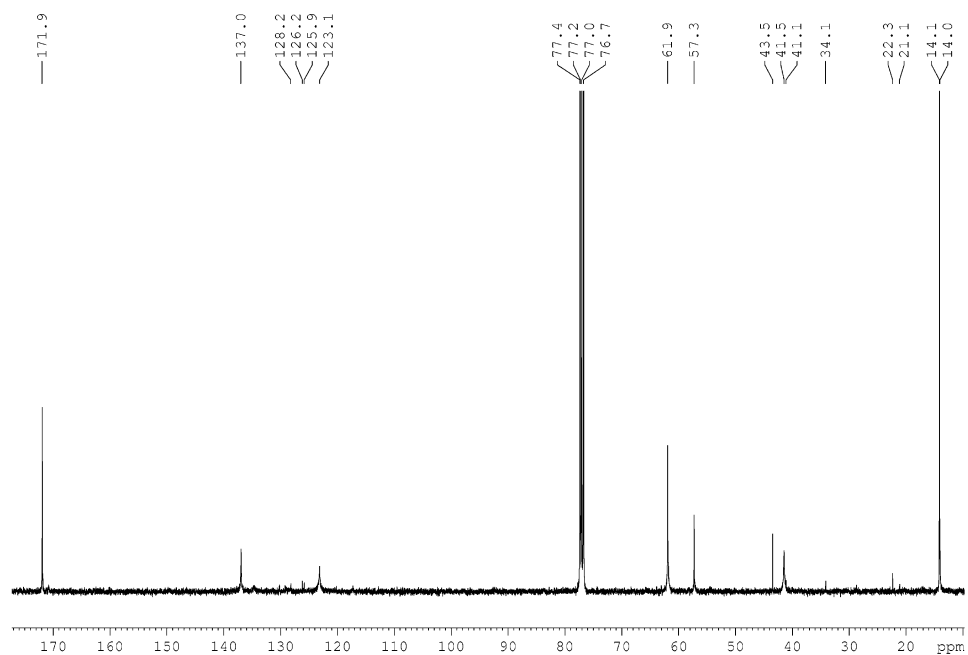


Abbildung 342.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.17) in  $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz.

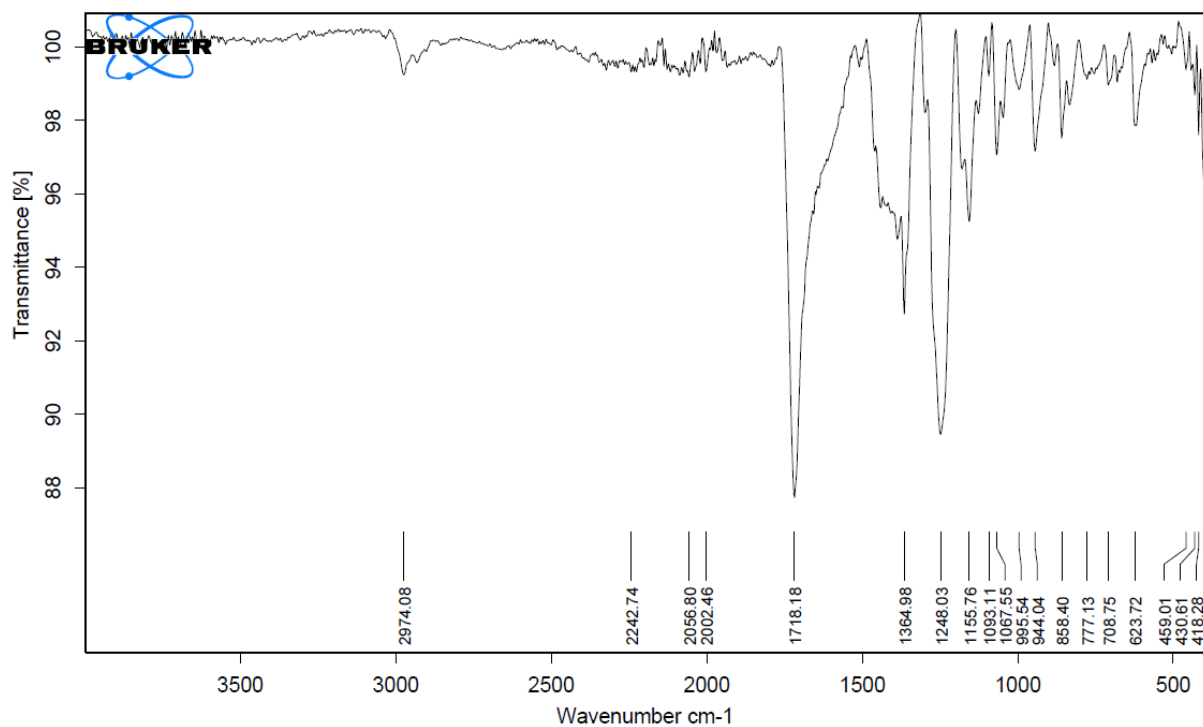
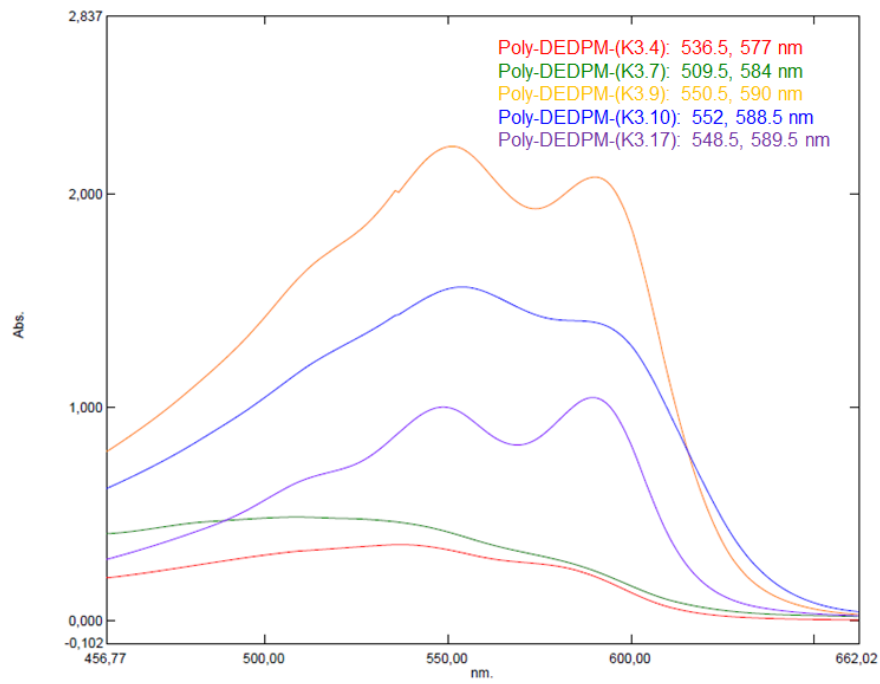


Abbildung 343. IR-Spektrum von Poly-DEDPM-(K3.17).





**Abbildung 344.** UV-Vis-Spektren der Polymerisation von **DEDPM** mit **K3.4**, **K3.7**, **K3.9**, **K3.10** und **K3.17**, gemessen in  $\text{CHCl}_3$ .