

III. EXPERIMENTELLER TEIL

4. ALLGEMEINES

4.1. NICHTKONVENTIONELLE ABKÜRZUNGEN

L	Ligand
M	Metall
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N', N'-Tetramethylethylendiamin
def	Deformationsschwingung
rock	Wiegenschwingung
str	Valenzschwingung
Et ₂ O	Diethylether

4.2. ARBEITSMETHODEN UND GERÄTE

Luft- und wasserempfindliche Substanzen, die bei Raumtemperatur stabil sind, wurden in einem Handschuhkasten der Firma *Braun* GmbH, Oberschleißheim, Typ Labmaster 130 gehandhabt. Die Entfernung von H₂O- und O₂-Spuren aus der Argonatmosphäre erfolgte über Molekularsieb und Kupferkatalysatoren. Durch ständiges Umwälzen der Argonatmosphäre, kann der H₂O- und O₂-Gehalt der Box konstant unter 1 ppm gehalten werden.

Alle Experimente wurden unter Argon, das zur Entfernung von O₂ Spuren über Phosphorpentoxid geleitet wurde, oder im Vakuum durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden bei 170 °C gelagert und vor jeder Benutzung unter Vakuum ausgeheizt. Es wurde nur mit absolutierten Lösungsmitteln gearbeitet. Diethylether und *n*-Pentan wurden mit Natrium/Benzophenon, Aceton mit Kaliumcarbonat, Methylenchlorid und Chloroform mit Phosphorpentoxid getrocknet und unter Vakuum entgast. Gelagert wurden alle Lösungsmittel über Molekularsieb mit 0.4 nm Porengröße. Dimethylzink (1M Lösung in *n*-Heptan) der Firma *Aldrich* wurde durch Vakuumdestillation vom *n*-Heptan getrennt.

Die NMR-Messungen wurden an einem 400 MHz Spektrometer der Firma *Jeol*, Japan, Typ Lambda 400 durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen auf Tetramethylsilan als Standard.

Die X-Band cw-ESR Spektren wurden an einem Spektrometer der Firma *Bruker* (ESP 300E) in einem TE102 Resonator (*Bruker*) aufgenommen. Die Mikrowellenfrequenz wurde mit einem *Hewlett-Packard* 5352 B Mikrowellenzähler gemessen. Die Magnetfeldstärken wurden mit einem NMR-Teslameter (ER053, *Bruker*) ermittelt. Die Temperierung der Proben erfolgte durch einen Helium-Durchflußkryostaten (*Oxford Instruments* E9).

Die Raman-Spektren wurden in 4 mm Glasampullen mit einem FT-Raman-Spektrometer der Firma *Bruker*, Typ RFS 100 mit Tiefkühleinrichtung aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm und Leistungen von 10-550 mW.

Die Kristalle wurden zur Kristallstrukturanalyse mit einem Perfluorhexan/Perfluorpolyether-Gemisch, in einer speziellen Apparatur^[97], auf einen Glasfaden montiert und im Fall von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ und $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ mit einem Vierkreisdiffraktometer der Firma *Enraf-Nonius* CAD4 mit Stickstoffkühleinrichtung vermessen. Die Messungen erfolgten mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Als Schutzgas und zur Kühlung wurde Stickstoff genutzt. Die Gitterkonstanten wurden durch Feinjustierung von 10 Reflexen mit $20^\circ < \theta < 25^\circ$ bestimmt. Intensitäten wurden mit der ω -Scan-Methode mit max. 60 s pro Reflex gemessen, davon 25 % der Meßzeit für die Untergrundmessung, ψ -Scan-Absorptionskorrektur. Nach Lorentz-polarisationskorrektur und Ψ -Scan als Absorptionskorrektur wurden die Strukturen mit dem SHELX86 Programm gelöst und mit SHELXS97 verfeinert.^[98,99] Für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$ wurden zusätzlich Friedel Paare gemessen.

Die Vermessung der Kristalle aller anderen, in dieser Arbeit beschriebenen, Verbindungen, erfolgte unter Stickstoffkühlung auf einem *Bruker*-SMART-CCD-1000-M-Diffraktometer. Die Montage der Kristalle erfolgte wie oben beschrieben. Die Messungen erfolgten unter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Graphitmonochromator. Die Scanbreite betrug $\omega = 0-3$, Meßzeit 10 s pro Frame. Es wurde eine volle Kugeln mit $2\theta = 66^\circ$ mit 1800 Frames gemessen. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert, und eine empirische Absorptionskorrektur durch Annäherung symmetrieäquivalenter Reflexe (sadabs) vorgenommen. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit den SHELX-Programmen.^[98,99]

4.3. AUSGANGSSUBSTANZEN

<i>n</i> -Pentan	Fa. Aldrich
Diethylether	Fa. MERK-Schuchart
Aceton	Fa. MERK-Schuchart
Deuteroaceton	Fa. Fluka
Methylenchlorid	Fa. MERK-Schuchart
Chloroform	Fa. MERK-Schuchart
1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan	Spende der Fa. DuPont
LiCH_3	Fa. Aldrich, Fa. Arcos
$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	Fa. Aldrich
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	Fa. Aldrich
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	Fa. Aldrich, stand zur Verfügung

Si(OCH ₃) ₄	Fa. Fluka
MoF ₆	Fa. Aldrich
MoOCl ₄	Fa. Aldrich, stand zur Verfügung
MoCl ₅	stand zur Verfügung
WCl ₆	Fa. MERK-Schuchart

5. SYNTHESSEN UND KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

5.1. HEXAMETHYLMOLYBDÄN

5.1.1. Synthese und spektroskopische Daten

In einen Zweihalskolben werden 1.88 g (8.96 mmol) MoF₆ kondensiert und in 30 ml Et₂O gelöst. Die bordeauxfarbene Lösung wird auf -130 °C abgekühlt und mit 1.34 g (14.04 mmol) Zn(CH₃)₂ versetzt. Die Lösung färbt sich gelb, weißes ZnF₂ fällt aus. Das Gemisch wird bis auf -78 °C erwärmt und 12 h gerührt. Von der nun orangefarbenen Lösung wird der Et₂O im Vakuum abgepumpt und der Reaktionsrückstand mit wenig *n*-Pentan und Aceton extrahiert. Das Gemisch wird bis auf Raumtemperatur erwärmt und in eine mit Stickstoff gekühlte 8 mL-Glasampulle sublimiert. Die Lösungsmittel werden nahezu bis zur Trockene im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Aceton versetzt. Aus der tiefdunkelroten Lösung kristallisieren beim Abkühlen von -55 °C auf -80 °C orangebraune Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt ca. 40 %, Verluste treten vorwiegend bei der Sublimation auf.

Raman-Spektrum (Pulver, -70 °C): $1/\nu = 3034(1), 2996(10), 2942(12), 2856(3), 1401(8), 1205(10), 1152(20), 1129(25), 999(1), 810(10), 737(5), 667(3), 631(2), 583(4), 521(100), 496(80), 439(6), 413(50), 353(12), 301(12), 258(75), 232(70), 140(100) \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR ([D₆]-Aceton, -40 °C): $\delta = 1.99 \text{ ppm}$ (Singulett)

¹³C-NMR ([D₆]-Aceton, -40 °C): $\delta = 68.1 \text{ ppm}$ (breites Singulett), aus NOE-Messung
 $^1J_{\text{C,H}} = 126.9 \text{ Hz}$.

5.1.2. Kristall- und Strukturdaten für Mo(CH₃)₆

Identifikationscode	mome6	
Farbe	orange-braun	
Summenformel	C ₆ H ₁₈ Mo	
Molmasse	186.15 g/mol	
Meßtemperatur	-100 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C _C	
Zelldimensionen	$a = 3123.67(8) \text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 628.75(1) \text{ pm}$	$\beta = 92.623(2)^\circ$.
	$c = 1302.97(3) \text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.

Volumen	2.55636(10) nm ³
Z	12
Dichte (berechnet)	1.451 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.446 mm ⁻¹
F(000)	1152
Kristalldimensionen	0.4 × 0.4 × 0.2 mm ³
Theta-Bereich der Datensammlung	1.31° bis 31.42°.
Bereich der Indizes	-36 ≤ h ≤ 43, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	14294
Unabhängige Reflexe	5450 [R(int) = 0.0407]
Vollständigkeit zu Theta = 31.42°	90.7 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / unterdrückt / Parameter	5450 / 0 / 352
Goodness-of-fit gegen F ²	1.023
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0814
R (alle Daten)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0824
Absoluter Strukturparameter (Flack)	0.16(8)
Größte und kleinste Restelektronendichte	2.601 und -1.222 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² × 10⁻¹) für Mo(CH₃)₆. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	8325(1)	8314(1)	4259(1)	25(1)
C(11)	8382(3)	5913(13)	5406(8)	43(2)
C(12)	8882(2)	9912(11)	4798(6)	36(1)
C(13)	7881(2)	10113(12)	5067(7)	40(2)
C(14)	8249(2)	5336(11)	3383(6)	36(1)
C(15)	7819(2)	8973(16)	3101(7)	42(2)
C(16)	8660(2)	8983(13)	2851(6)	37(2)
Mo(2)	6641(1)	6573(1)	5779(1)	21(1)
C(21)	7093(2)	4814(10)	5006(5)	33(1)
C(22)	6560(2)	9003(13)	4685(5)	30(1)
C(23)	6084(2)	4847(10)	5310(6)	32(1)
C(24)	6322(2)	5885(10)	7213(6)	31(2)
C(25)	6700(2)	9537(10)	6654(6)	32(1)
C(26)	7165(2)	5957(13)	6933(6)	33(2)
Mo(3)	5000	9096(1)	7500	21(1)
C(31)	5070(3)	6631(11)	8625(6)	37(2)
C(32)	5555(2)	10808(8)	7987(4)	32(1)
C(33)	4549(2)	10895(9)	8265(5)	35(1)
C(34)	4926(2)	6191(13)	6616(5)	33(1)
C(35)	5334(2)	9746(9)	6077(4)	33(1)
C(36)	4494(2)	9780(10)	6319(5)	36(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Mo(CH₃)₆.

Mo(1)-C(12)	210.3(7)
Mo(1)-C(13)	210.7(6)
Mo(1)-C(11)	212.6(8)

Mo(1)-C(15)	217.5(9)
Mo(1)-C(16)	219.5(6)
Mo(1)-C(14)	220.0(7)
Mo(1)-H(13C)	176(8)
C(11)-H(11A)	117(7)
C(11)-H(11B)	137(6)
C(11)-H(11C)	120(7)
C(12)-H(12A)	84(7)
C(12)-H(12B)	96(8)
C(12)-H(12C)	85(8)
C(13)-H(13A)	86(7)
C(13)-H(13B)	125(7)
C(13)-H(13C)	37(8)
C(14)-H(14A)	81(7)
C(14)-H(14B)	79(7)
C(14)-H(14C)	82(9)
C(15)-H(15A)	97(7)
C(15)-H(15B)	114(7)
C(15)-H(15C)	93(7)
C(16)-H(16A)	111(7)
C(16)-H(16B)	99(8)
C(16)-H(16C)	100(7)
Mo(2)-C(21)	208.8(6)
Mo(2)-C(22)	209.6(7)
Mo(2)-C(23)	211.8(6)
Mo(2)-C(25)	218.8(6)
Mo(2)-C(24)	220.0(6)
Mo(2)-C(26)	220.5(7)
C(21)-H(21A)	99(7)
C(21)-H(21B)	81(7)
C(21)-H(21C)	107(7)
C(22)-H(22A)	78(8)
C(22)-H(22B)	85(8)
C(22)-H(22C)	88(8)
C(23)-H(23A)	85(8)
C(23)-H(23B)	120(7)
C(23)-H(23C)	106(8)
C(24)-H(24A)	88(8)
C(24)-H(24B)	82(8)
C(24)-H(24C)	101(8)
C(25)-H(25A)	119(7)
C(25)-H(25B)	116(6)
C(25)-H(25C)	120(7)
C(26)-H(26A)	85(7)
C(26)-H(26B)	97(7)
C(26)-H(26C)	84(8)
Mo(3)-C(33)	209.5(5)
Mo(3)-C(32)	211.3(5)
Mo(3)-C(31)	213.8(8)
Mo(3)-C(34)	216.7(8)

Mo(3)-C(36)	219.7(6)
Mo(3)-C(35)	220.7(5)
C(31)-H(31A)	93(7)
C(31)-H(31B)	121(7)
C(31)-H(31C)	114(7)
C(32)-H(32A)	100(7)
C(32)-H(32B)	90(7)
C(32)-H(32C)	99(7)
C(33)-H(33A)	68(8)
C(33)-H(33B)	68(8)
C(33)-H(33C)	97(8)
C(34)-H(34A)	95(7)
C(34)-H(34B)	87(8)
C(34)-H(34C)	66(8)
C(35)-H(35A)	86(7)
C(35)-H(35B)	100(7)
C(35)-H(35C)	101(8)
C(36)-H(36A)	83(7)
C(36)-H(36B)	109(7)
C(36)-H(36C)	62(8)
C(12)-Mo(1)-C(13)	97.5(3)
C(12)-Mo(1)-C(11)	93.6(3)
C(13)-Mo(1)-C(11)	93.8(4)
C(12)-Mo(1)-C(15)	134.8(3)
C(13)-Mo(1)-C(15)	76.7(4)
C(11)-Mo(1)-C(15)	131.2(3)
C(12)-Mo(1)-C(16)	76.6(3)
C(13)-Mo(1)-C(16)	131.6(3)
C(11)-Mo(1)-C(16)	134.1(3)
C(15)-Mo(1)-C(16)	75.1(3)
C(12)-Mo(1)-C(14)	130.4(3)
C(13)-Mo(1)-C(14)	131.2(3)
C(11)-Mo(1)-C(14)	76.3(4)
C(15)-Mo(1)-C(14)	75.2(3)
C(16)-Mo(1)-C(14)	76.9(3)
C(12)-Mo(1)-H(13C)	94(3)
C(13)-Mo(1)-H(13C)	4(3)
C(11)-Mo(1)-H(13C)	95(3)
C(15)-Mo(1)-H(13C)	79(3)
C(16)-Mo(1)-H(13C)	130(3)
C(14)-Mo(1)-H(13C)	135(3)
Mo(1)-C(11)-H(11A)	102(4)
Mo(1)-C(11)-H(11B)	118(3)
H(11A)-C(11)-H(11B)	120(5)
Mo(1)-C(11)-H(11C)	109(4)
H(11A)-C(11)-H(11C)	102(5)
H(11B)-C(11)-H(11C)	104(5)
Mo(1)-C(12)-H(12A)	113(5)
Mo(1)-C(12)-H(12B)	110(5)

H(12A)-C(12)-H(12B)	111(6)
Mo(1)-C(12)-H(12C)	97(5)
H(12A)-C(12)-H(12C)	124(8)
H(12B)-C(12)-H(12C)	101(7)
Mo(1)-C(13)-H(13A)	116(5)
Mo(1)-C(13)-H(13B)	96(3)
H(13A)-C(13)-H(13B)	115(6)
Mo(1)-C(13)-H(13C)	19(10)
H(13A)-C(13)-H(13C)	132(10)
H(13B)-C(13)-H(13C)	95(10)
Mo(1)-C(14)-H(14A)	106(5)
Mo(1)-C(14)-H(14B)	105(6)
H(14A)-C(14)-H(14B)	120(7)
Mo(1)-C(14)-H(14C)	105(6)
H(14A)-C(14)-H(14C)	105(8)
H(14B)-C(14)-H(14C)	114(8)
Mo(1)-C(15)-H(15A)	101(5)
Mo(1)-C(15)-H(15B)	112(4)
H(15A)-C(15)-H(15B)	108(6)
Mo(1)-C(15)-H(15C)	98(5)
H(15A)-C(15)-H(15C)	97(6)
H(15B)-C(15)-H(15C)	135(6)
Mo(1)-C(16)-H(16A)	116(4)
Mo(1)-C(16)-H(16B)	104(4)
H(16A)-C(16)-H(16B)	121(6)
Mo(1)-C(16)-H(16C)	93(4)
H(16A)-C(16)-H(16C)	109(6)
H(16B)-C(16)-H(16C)	111(7)
C(21)-Mo(2)-C(22)	97.0(3)
C(21)-Mo(2)-C(23)	98.9(3)
C(22)-Mo(2)-C(23)	96.0(3)
C(21)-Mo(2)-C(25)	131.3(3)
C(22)-Mo(2)-C(25)	74.8(3)
C(23)-Mo(2)-C(25)	129.4(2)
C(21)-Mo(2)-C(24)	130.4(3)
C(22)-Mo(2)-C(24)	132.5(3)
C(23)-Mo(2)-C(24)	75.3(3)
C(25)-Mo(2)-C(24)	75.8(2)
C(21)-Mo(2)-C(26)	74.9(3)
C(22)-Mo(2)-C(26)	130.9(3)
C(23)-Mo(2)-C(26)	132.9(3)
C(25)-Mo(2)-C(26)	75.7(3)
C(24)-Mo(2)-C(26)	74.7(3)
Mo(2)-C(21)-H(21A)	120(4)
Mo(2)-C(21)-H(21B)	112(5)
H(21A)-C(21)-H(21B)	113(6)
Mo(2)-C(21)-H(21C)	99(4)
H(21A)-C(21)-H(21C)	100(6)
H(21B)-C(21)-H(21C)	111(6)
Mo(2)-C(22)-H(22A)	97(6)

Mo(2)-C(22)-H(22B)	106(5)
H(22A)-C(22)-H(22B)	125(7)
Mo(2)-C(22)-H(22C)	115(5)
H(22A)-C(22)-H(22C)	98(7)
H(22B)-C(22)-H(22C)	114(7)
Mo(2)-C(23)-H(23A)	104(5)
Mo(2)-C(23)-H(23B)	116(3)
H(23A)-C(23)-H(23B)	110(5)
Mo(2)-C(23)-H(23C)	99(4)
H(23A)-C(23)-H(23C)	106(6)
H(23B)-C(23)-H(23C)	120(6)
Mo(2)-C(24)-H(24A)	112(5)
Mo(2)-C(24)-H(24B)	108(5)
H(24A)-C(24)-H(24B)	104(7)
Mo(2)-C(24)-H(24C)	99(4)
H(24A)-C(24)-H(24C)	108(7)
H(24B)-C(24)-H(24C)	127(8)
Mo(2)-C(25)-H(25A)	98(4)
Mo(2)-C(25)-H(25B)	101(4)
H(25A)-C(25)-H(25B)	101(5)
Mo(2)-C(25)-H(25C)	118(4)
H(25A)-C(25)-H(25C)	117(5)
H(25B)-C(25)-H(25C)	119(5)
Mo(2)-C(26)-H(26A)	116(6)
Mo(2)-C(26)-H(26B)	108(5)
H(26A)-C(26)-H(26B)	114(7)
Mo(2)-C(26)-H(26C)	105(5)
H(26A)-C(26)-H(26C)	96(7)
H(26B)-C(26)-H(26C)	116(7)
C(33)-Mo(3)-C(32)	98.2(2)
C(33)-Mo(3)-C(31)	96.6(3)
C(32)-Mo(3)-C(31)	96.1(3)
C(33)-Mo(3)-C(34)	130.6(3)
C(32)-Mo(3)-C(34)	131.0(2)
C(31)-Mo(3)-C(34)	76.0(3)
C(33)-Mo(3)-C(36)	75.5(2)
C(32)-Mo(3)-C(36)	131.6(2)
C(31)-Mo(3)-C(36)	132.1(3)
C(34)-Mo(3)-C(36)	74.7(3)
C(33)-Mo(3)-C(35)	130.9(2)
C(32)-Mo(3)-C(35)	75.2(2)
C(31)-Mo(3)-C(35)	132.3(3)
C(34)-Mo(3)-C(35)	75.7(2)
C(36)-Mo(3)-C(35)	74.2(2)
Mo(3)-C(31)-H(31A)	106(5)
Mo(3)-C(31)-H(31B)	102(3)
H(31A)-C(31)-H(31B)	116(5)
Mo(3)-C(31)-H(31C)	111(4)
H(31A)-C(31)-H(31C)	97(5)
H(31B)-C(31)-H(31C)	124(5)

Mo(3)-C(32)-H(32A)	103(4)
Mo(3)-C(32)-H(32B)	116(5)
H(32A)-C(32)-H(32B)	125(6)
Mo(3)-C(32)-H(32C)	104(4)
H(32A)-C(32)-H(32C)	86(5)
H(32B)-C(32)-H(32C)	119(6)
Mo(3)-C(33)-H(33A)	104(7)
Mo(3)-C(33)-H(33B)	111(7)
H(33A)-C(33)-H(33B)	79(9)
Mo(3)-C(33)-H(33C)	119(4)
H(33A)-C(33)-H(33C)	126(9)
H(33B)-C(33)-H(33C)	110(8)
Mo(3)-C(34)-H(34A)	103(4)
Mo(3)-C(34)-H(34B)	126(5)
H(34A)-C(34)-H(34B)	95(6)
Mo(3)-C(34)-H(34C)	133(8)
H(34A)-C(34)-H(34C)	98(8)
H(34B)-C(34)-H(34C)	93(8)
Mo(3)-C(35)-H(35A)	101(4)
Mo(3)-C(35)-H(35B)	107(4)
H(35A)-C(35)-H(35B)	121(6)
Mo(3)-C(35)-H(35C)	101(4)
H(35A)-C(35)-H(35C)	100(6)
H(35B)-C(35)-H(35C)	123(6)
Mo(3)-C(36)-H(36A)	108(5)
Mo(3)-C(36)-H(36B)	114(4)
H(36A)-C(36)-H(36B)	112(6)
Mo(3)-C(36)-H(36C)	114(8)
H(36A)-C(36)-H(36C)	94(8)
H(36B)-C(36)-H(36C)	112(8)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	20(1)	20(1)	35(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(11)	35(3)	42(4)	52(5)	14(3)	-6(3)	-7(3)
C(12)	30(3)	37(3)	39(3)	-3(2)	-4(2)	-6(2)
C(13)	33(3)	34(3)	55(5)	-14(3)	21(3)	-3(3)
C(14)	36(3)	26(3)	45(4)	-3(3)	-1(3)	-3(2)
C(15)	38(3)	42(4)	45(5)	7(3)	-9(3)	2(3)
C(16)	41(3)	42(4)	29(3)	-3(3)	12(3)	-5(3)
Mo(2)	19(1)	23(1)	20(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(21)	31(3)	31(3)	38(3)	-7(2)	9(3)	1(2)
C(22)	36(3)	37(3)	17(3)	5(2)	-2(2)	0(3)
C(23)	23(2)	32(2)	40(3)	-6(2)	1(2)	-7(2)
C(24)	29(3)	35(4)	30(3)	7(2)	6(3)	1(2)
C(25)	38(3)	25(2)	33(3)	-8(2)	7(3)	-3(2)
C(26)	30(3)	38(4)	31(3)	5(2)	-10(3)	0(3)

Mo(3)	18(1)	22(1)	24(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(31)	45(3)	37(3)	28(3)	1(2)	-4(2)	5(2)
C(32)	24(2)	34(2)	37(3)	-6(2)	1(2)	-4(2)
C(33)	33(3)	32(2)	39(3)	-5(2)	11(2)	2(2)
C(34)	39(3)	35(3)	24(3)	-6(2)	2(2)	-6(3)
C(35)	34(3)	38(2)	26(2)	1(2)	5(2)	-3(2)
C(36)	24(2)	45(3)	39(3)	7(2)	-1(2)	2(2)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_6$.

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	8400(20)	6920(120)	6160(50)	43(3)
H(11B)	8670(20)	4300(110)	5270(50)	43(3)
H(11C)	8040(20)	5030(120)	5470(50)	43(3)
H(12A)	8950(20)	10940(120)	4430(60)	43(3)
H(12B)	9120(20)	8930(130)	4870(60)	43(3)
H(12C)	8820(20)	10040(140)	5420(70)	43(3)
H(13A)	7670(20)	9410(120)	5290(50)	43(3)
H(13B)	7790(20)	11370(110)	4350(60)	43(3)
H(13C)	7980(30)	9940(160)	4960(70)	43(3)
H(14A)	8030(20)	4810(120)	3550(50)	43(3)
H(14B)	8470(20)	4730(120)	3480(60)	43(3)
H(14C)	8200(30)	5700(130)	2790(60)	43(3)
H(15A)	7580(20)	8230(120)	3390(60)	43(3)
H(15B)	7880(20)	8210(120)	2330(60)	43(3)
H(15C)	7750(20)	10330(120)	3310(60)	43(3)
H(16A)	8530(20)	8230(120)	2140(50)	43(3)
H(16B)	8970(20)	8810(150)	3060(60)	43(3)
H(16C)	8580(20)	10510(120)	2850(60)	43(3)
H(21A)	7110(20)	3250(110)	5100(60)	43(3)
H(21B)	7330(20)	5380(120)	5030(50)	43(3)
H(21C)	6950(20)	4880(120)	4250(50)	43(3)
H(22A)	6500(20)	8270(120)	4220(60)	43(3)
H(22B)	6780(20)	9760(130)	4740(60)	43(3)
H(22C)	6320(20)	9720(120)	4710(50)	43(3)
H(23A)	5880(20)	5740(130)	5370(60)	43(3)
H(23B)	6010(20)	3270(110)	5790(50)	43(3)
H(23C)	6130(20)	4770(130)	4510(60)	43(3)
H(24A)	6060(20)	6390(150)	7210(50)	43(3)
H(24B)	6450(20)	6550(130)	7680(50)	43(3)
H(24C)	6300(20)	4290(120)	7140(60)	43(3)
H(25A)	6370(20)	10320(110)	6380(50)	43(3)
H(25B)	6930(20)	10480(110)	6160(50)	43(3)
H(25C)	6770(20)	9420(120)	7570(50)	43(3)
H(26A)	7130(20)	6490(130)	7520(60)	43(3)
H(26B)	7430(20)	6310(130)	6630(60)	43(3)
H(26C)	7130(20)	4680(120)	7110(60)	43(3)
H(31A)	5090(20)	7310(120)	9260(50)	43(3)
H(31B)	5390(20)	5740(120)	8370(50)	43(3)

H(31C)	4750(20)	5790(110)	8740(60)	43(3)
H(32A)	5500(20)	12240(120)	7680(50)	43(3)
H(32B)	5800(20)	10090(110)	7970(50)	43(3)
H(32C)	5470(20)	11460(120)	8640(60)	43(3)
H(33A)	4640(20)	11050(160)	8750(60)	43(3)
H(33B)	4420(20)	10260(130)	8550(60)	43(3)
H(33C)	4370(20)	11920(120)	7880(50)	43(3)
H(34A)	4710(20)	5460(120)	6960(50)	43(3)
H(34B)	5100(20)	5120(120)	6630(50)	43(3)
H(34C)	4860(30)	6000(130)	6140(70)	43(3)
H(35A)	5170(20)	9140(120)	5620(60)	43(3)
H(35B)	5640(20)	9250(110)	6190(50)	43(3)
H(35C)	5260(20)	11280(130)	5950(60)	43(3)
H(36A)	4260(20)	9520(110)	6570(50)	43(3)
H(36B)	4530(20)	8950(110)	5590(50)	43(3)
H(36C)	4460(20)	10740(130)	6260(60)	43(3)

5.2. HEXAMETHOXYMOLYBDÄN

5.2.1. Synthese und spektroskopische Daten

Bei Stickstofftemperatur werden 0.54 g (2.57 mmol) MoF₆ und 2.01 g (13.2 mmol) Si(OCH₃)₄ in einen 100 ml Dreihalskolben kondensiert. Nach langsamen Auftauen der Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionslösung sich whisky-braun färbt. Anschließend werden die flüchtigen Reaktionsprodukte abgepumpt und erneut 2.0 g (13.1 mmol) Si(OCH₃)₄ aufkondensiert. Bis zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen im Vakuum abgepumpt. Die Aufarbeitung kann bei 50 °C im Hochvakuum durch Sublimation erfolgen (Kühlfingertemperatur: -40 °C). Ausbeute: 0.58 g. Die Kristallisation erfolgt in 8 mm Glasampullen in *n*-Pentan beim Abkühlen von -30 °C bis -80 °C.

Raman-Spektrum (Pulver, -70 °C): $1/\nu = 2936(6), 2902(13), 2804(7), 1438(6), 1408(6), 1154(6), 1105(12), 1052(7), 937(2), 564(100), 486(3), 451(16), 388(12), 334(6), 304(17), 244(14), 150(21) \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CDCl₃, 18.9 °C): $\delta = 4.47 \text{ ppm}$ (Singulett).

¹³C-NMR (CDCl₃, 18.9 °C): $\delta = 64.6 \text{ ppm}$ (Singulett), aus NOE-Messung: $^1J_{\text{C,H}} = 143.2 \text{ Hz}$.

5.2.2. Kristall- und Strukturdaten für Mo(OCH₃)₆

Identifikationscode	moome6	
Farbe		gelb
Summenformel	C6 H18 Mo O6	
Molmasse	282.15 g/mol	
Meßtemperatur	-100 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pcmn
Zelldimensionen	a = 697.4(3) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1214.30(10) pm $\beta = 90^\circ$ c = 1294.8(2) pm $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1.0965(5) nm ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.709 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.195 mm ⁻¹
F(000)	576
Kristalldimensionen	0.3 × 0.3 × 0.05 mm ³
Theta-Bereich der Datensammlung	3.32° bis 30.82°.
Bereich der Indizes	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl der gemessenen Reflexe	11785
Unabhängige Reflexe	1729 [R(int) = 0.0436]
Vollständigkeit zu Theta = 30.82°	96.1 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / unterdrückt / Parameter	1729 / 0 / 92
Goodness-of-fit gegen F ²	1.139
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.1122
R (alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1148
Extinktionskoeffizient	0.0083(18)
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.750 und -0.570 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Mo(OCH₃)₆. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo	2459(1)	2500	7432(1)	22(1)
O(1)	662(6)	3127(3)	6501(3)	30(1)
O(2)	4451(6)	3144(3)	6633(3)	30(1)
O(3)	2543(5)	3739(4)	6542(4)	36(1)
O(4)	2611(5)	3764(4)	8259(4)	32(1)
O(5)	334(6)	3001(3)	8186(3)	33(1)
O(6)	4098(6)	3290(3)	8299(3)	34(1)
C(1)	-1559(7)	2500	8287(4)	57(1)
C(2)	4169(7)	4545(3)	8383(3)	73(1)
C(3)	4159(7)	3974(4)	5798(3)	72(1)
C(4)	-427(8)	2500	5701(4)	64(2)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Mo(OCH₃)₆.

Mo-O(6)	186.7(4)
Mo-O(6)#1	186.7(4)
Mo-O(4)#1	187.4(5)
Mo-O(4)	187.4(5)
Mo-O(5)	187.5(4)
Mo-O(5)#1	187.6(4)
Mo-O(3)#1	189.7(5)

Mo-O(3)	189.7(5)
Mo-O(1)#1	189.9(4)
Mo-O(1)	189.9(4)
Mo-O(2)	190.1(4)
Mo-O(2)#1	190.1(4)
O(1)-C(4)	149.3(5)
O(1)-O(3)	150.9(6)
O(1)-O(1)#1	152.3(8)
O(2)-C(3)	149.2(5)
O(2)-O(3)	151.8(6)
O(2)-O(2)#1	156.5(8)
O(3)-C(3)	151.0(6)
O(4)-O(6)	118.6(6)
O(4)-C(2)	145.1(5)
O(5)-O(5)#1	121.6(8)
O(5)-C(1)	145.9(6)
O(6)-C(2)	152.9(6)
C(1)-O(5)#1	145.9(6)
C(4)-O(1)#1	149.3(5)
O(6)-Mo-O(6)#1	61.9(3)
O(6)-Mo-O(4)#1	92.5(2)
O(6)#1-Mo-O(4)#1	36.98(17)
O(6)-Mo-O(4)	36.98(17)
O(6)#1-Mo-O(4)	92.5(2)
O(4)#1-Mo-O(4)	110.0(3)
O(6)-Mo-O(5)	90.26(18)
O(6)#1-Mo-O(5)	109.74(19)
O(4)#1-Mo-O(5)	90.77(17)
O(4)-Mo-O(5)	58.83(17)
O(6)-Mo-O(5)#1	109.74(19)
O(6)#1-Mo-O(5)#1	90.26(18)
O(4)#1-Mo-O(5)#1	58.82(17)
O(4)-Mo-O(5)#1	90.77(17)
O(5)-Mo-O(5)#1	37.8(2)
O(6)-Mo-O(3)#1	138.95(18)
O(6)#1-Mo-O(3)#1	86.5(2)
O(4)#1-Mo-O(3)#1	72.3(3)
O(4)-Mo-O(3)#1	174.35(17)
O(5)-Mo-O(3)#1	126.72(17)
O(5)#1-Mo-O(3)#1	94.79(18)
O(6)-Mo-O(3)	86.5(2)
O(6)#1-Mo-O(3)	138.95(18)
O(4)#1-Mo-O(3)	174.35(17)
O(4)-Mo-O(3)	72.3(3)
O(5)-Mo-O(3)	94.79(18)
O(5)#1-Mo-O(3)	126.72(17)
O(3)#1-Mo-O(3)	105.0(3)
O(6)-Mo-O(1)#1	172.69(17)
O(6)#1-Mo-O(1)#1	125.43(19)

O(4)#1-Mo-O(1)#1	94.12(18)
O(4)-Mo-O(1)#1	136.77(17)
O(5)-Mo-O(1)#1	86.49(18)
O(5)#1-Mo-O(1)#1	71.26(18)
O(3)#1-Mo-O(1)#1	46.85(17)
O(3)-Mo-O(1)#1	87.27(19)
O(6)-Mo-O(1)	125.42(19)
O(6)#1-Mo-O(1)	172.69(17)
O(4)#1-Mo-O(1)	136.77(17)
O(4)-Mo-O(1)	94.12(18)
O(5)-Mo-O(1)	71.26(18)
O(5)#1-Mo-O(1)	86.49(18)
O(3)#1-Mo-O(1)	87.27(19)
O(3)-Mo-O(1)	46.85(17)
O(1)#1-Mo-O(1)	47.3(2)
O(6)-Mo-O(2)	70.6(2)
O(6)#1-Mo-O(2)	95.26(19)
O(4)#1-Mo-O(2)	127.35(17)
O(4)-Mo-O(2)	86.13(18)
O(5)-Mo-O(2)	136.65(19)
O(5)#1-Mo-O(2)	173.78(16)
O(3)#1-Mo-O(2)	88.44(18)
O(3)-Mo-O(2)	47.13(16)
O(1)#1-Mo-O(2)	107.54(19)
O(1)-Mo-O(2)	88.4(2)
O(6)-Mo-O(2)#1	95.26(19)
O(6)#1-Mo-O(2)#1	70.6(2)
O(4)#1-Mo-O(2)#1	86.13(18)
O(4)-Mo-O(2)#1	127.35(17)
O(5)-Mo-O(2)#1	173.77(16)
O(5)#1-Mo-O(2)#1	136.65(19)
O(3)#1-Mo-O(2)#1	47.13(16)
O(3)-Mo-O(2)#1	88.44(18)
O(1)#1-Mo-O(2)#1	88.35(19)
O(1)-Mo-O(2)#1	107.54(19)
O(2)-Mo-O(2)#1	48.6(2)
C(4)-O(1)-O(3)	135.9(4)
C(4)-O(1)-O(1)#1	59.33(18)
O(3)-O(1)-O(1)#1	119.5(2)
C(4)-O(1)-Mo	124.9(3)
O(3)-O(1)-Mo	66.5(2)
O(1)#1-O(1)-Mo	66.36(12)
C(3)-O(2)-O(3)	60.2(3)
C(3)-O(2)-O(2)#1	132.5(2)
O(3)-O(2)-O(2)#1	118.4(2)
C(3)-O(2)-Mo	125.0(3)
O(3)-O(2)-Mo	66.3(2)
O(2)#1-O(2)-Mo	65.69(12)
O(1)-O(3)-C(3)	136.0(5)
O(1)-O(3)-O(2)	122.0(4)

C(3)-O(3)-O(2)	59.0(3)
O(1)-O(3)-Mo	66.6(2)
C(3)-O(3)-Mo	124.1(3)
O(2)-O(3)-Mo	66.6(2)
O(6)-O(4)-C(2)	70.0(3)
O(6)-O(4)-Mo	71.2(3)
C(2)-O(4)-Mo	129.9(3)
O(5)#1-O(5)-C(1)	65.37(17)
O(5)#1-O(5)-Mo	71.08(12)
C(1)-O(5)-Mo	128.8(3)
O(4)-O(6)-C(2)	63.2(4)
O(4)-O(6)-Mo	71.8(3)
C(2)-O(6)-Mo	125.1(3)
O(5)-C(1)-O(5)#1	49.3(3)
O(4)-C(2)-O(6)	46.8(2)
O(2)-C(3)-O(3)	60.8(3)
O(1)-C(4)-O(1)#1	61.3(4)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x, -y+1/2, z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{OCH}_3)_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	22(1)	18(1)	24(1)	0	1(1)	0
O(1)	27(2)	33(2)	31(2)	-1(2)	-6(1)	2(2)
O(2)	27(2)	31(2)	31(2)	5(2)	4(1)	-4(1)
O(3)	43(2)	26(2)	40(2)	9(2)	9(2)	1(2)
O(4)	37(2)	27(2)	33(2)	-8(2)	0(1)	-2(1)
O(5)	34(2)	32(2)	34(2)	3(2)	7(2)	4(2)
O(6)	35(2)	31(2)	35(2)	-10(2)	1(2)	-8(2)
C(1)	28(2)	93(4)	49(3)	0	11(2)	0
C(2)	110(4)	52(2)	56(2)	-20(2)	6(2)	-51(2)
C(3)	92(3)	79(3)	46(2)	28(2)	11(2)	-38(3)
C(4)	44(3)	111(5)	38(2)	0	-16(2)	0

5.3. HEXAMETHOXYWOLFRAM

5.3.1. Synthese und spektroskopische Daten

Bei Stickstofftemperatur werden 1.3 g (4.3 mmol) WF_6 und 4.0 g (26.3 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in einen 100 ml Dreihalskolben kondensiert. Nach langsamen Auftauen der Reaktionslösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung ist farblos. Anschließend werden die flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum entfernt und erneut 4.0 g (26.3 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ aufkondensiert. Bis zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen im Vakuum abgepumpt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes kann bei 40 °C im Hochvakuum durch Sublimation erfolgen

(Kühlfingertemperatur: $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ausbeute: 1.23 g (77 % d.Th.). Die Kristallisation erfolgt in 8 mm Glasampullen in *n*-Pentan beim Abkühlen von $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Raman-Spektrum (Pulver, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$): $1/\nu = 2944(8), 2914(16), 2869(4), 2815(14), 1447(7), 1417(7), 1167(6), 1125(6), 1058(1), 951(4), 584(100), 527(4), 476(9), 372(24), 324(10), 305(22), 239(17), 154(24)\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $19.1\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 4.60\text{ ppm}$ (Singulett), $J_{^{13}\text{C-Satelliten}} = 143.1\text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , $19.1\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 61.6\text{ ppm}$ (Singulett), aus NOE-Messung $^1J_{\text{C,H}} = 143.2\text{ Hz}$.

5.3.2. Kristall- und Strukturdaten für $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$

Identifikationscode	wome6	
Farbe	farblos	
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_6\text{W}$	
Molmasse	370.06 g/mol	
Meßtemperatur	$-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcmn	
Zelldimensionen	$a = 700.18(8)\text{ pm}$	$\alpha = 90^{\circ}$.
	$b = 1221.24(14)\text{ pm}$	$\beta = 90^{\circ}$.
	$c = 1301.72(14)\text{ pm}$	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volumen	$1.1131(2)\text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.208 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	10.377 mm^{-1}	
F(000)	704	
Kristalldimensionen	$0.4 \times 0.4 \times 0.1\text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.13° bis 32.06° .	
Bereich der Indizes	$-7 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12786	
Unabhängige Reflexe	1931 [$R(\text{int}) = 0.0657$]	
Vollständigkeit zu $\text{Theta} = 32.06^{\circ}$	95.6 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	1931 / 0 / 91	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.084	
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0301, wR2 = 0.0718$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.0577, wR2 = 0.0773$	
Größe und kleinste Restelektronendichte	1.564 und $-1.898\text{ e.}\text{Å}^{-3}$	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	2452(1)	2500	7417(1)	17(1)
O(1)	647(11)	3125(7)	6492(7)	25(2)
O(2)	4453(11)	3136(7)	6614(6)	25(2)

O(3)	2505(14)	3731(6)	6525(5)	29(2)
O(4)	2623(12)	3760(6)	8241(5)	25(2)
O(5)	323(11)	3005(7)	8178(5)	24(2)
O(6)	4111(12)	3288(8)	8289(7)	32(2)
C(1)	-1569(13)	2500	8277(8)	50(3)
C(2)	4174(15)	4563(7)	8377(6)	69(3)
C(3)	4157(14)	3990(8)	5768(6)	66(3)
C(4)	-479(16)	2500	5683(7)	61(4)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $W(OCH_3)_6$.

W(1)-O(4)#1	187.9(7)
W(1)-O(4)	187.9(7)
W(1)-O(6)#1	188.7(9)
W(1)-O(6)	188.7(9)
W(1)-O(5)#1	189.3(7)
W(1)-O(5)	189.3(7)
W(1)-O(3)	190.0(7)
W(1)-O(3)#1	190.0(7)
W(1)-O(1)	190.5(8)
W(1)-O(1)#1	190.5(8)
W(1)-O(2)	191.3(8)
W(1)-O(2)#1	191.3(8)
O(1)-O(3)	149.7(11)
O(1)-C(4)	152.1(11)
O(1)-O(1)#1	152.6(17)
O(2)-C(3)	153.0(11)
O(2)-O(3)	154.9(11)
O(2)-O(2)#1	155.4(17)
O(3)-C(3)	155.3(11)
O(4)-O(6)	119.2(11)
O(4)-C(2)	147.4(10)
O(5)-O(5)#1	123.4(16)
O(5)-C(1)	146.7(11)
O(6)-C(2)	156.2(12)
C(1)-O(5)#1	146.7(11)
C(4)-O(1)#1	152.1(11)
O(4)#1-W(1)-O(4)	109.9(4)
O(4)#1-W(1)-O(6)#1	36.9(4)
O(4)-W(1)-O(6)#1	92.0(4)
O(4)#1-W(1)-O(6)	92.0(4)
O(4)-W(1)-O(6)	36.9(4)
O(6)#1-W(1)-O(6)	61.3(6)
O(4)#1-W(1)-O(5)#1	59.0(3)
O(4)-W(1)-O(5)#1	91.1(3)
O(6)#1-W(1)-O(5)#1	90.2(4)
O(6)-W(1)-O(5)#1	109.7(3)
O(4)#1-W(1)-O(5)	91.1(3)
O(4)-W(1)-O(5)	59.0(3)

O(6)#1-W(1)-O(5)	109.7(3)
O(6)-W(1)-O(5)	90.2(4)
O(5)#1-W(1)-O(5)	38.1(5)
O(4)#1-W(1)-O(3)	174.5(3)
O(4)-W(1)-O(3)	72.5(3)
O(6)#1-W(1)-O(3)	139.4(4)
O(6)-W(1)-O(3)	87.3(4)
O(5)#1-W(1)-O(3)	126.3(4)
O(5)-W(1)-O(3)	94.4(3)
O(4)#1-W(1)-O(3)#1	72.5(3)
O(4)-W(1)-O(3)#1	174.5(3)
O(6)#1-W(1)-O(3)#1	87.3(4)
O(6)-W(1)-O(3)#1	139.4(4)
O(5)#1-W(1)-O(3)#1	94.4(4)
O(5)-W(1)-O(3)#1	126.3(4)
O(3)-W(1)-O(3)#1	104.6(4)
O(4)#1-W(1)-O(1)	137.0(4)
O(4)-W(1)-O(1)	94.3(4)
O(6)#1-W(1)-O(1)	172.9(4)
O(6)-W(1)-O(1)	125.7(4)
O(5)#1-W(1)-O(1)	86.5(4)
O(5)-W(1)-O(1)	71.2(3)
O(3)-W(1)-O(1)	46.3(4)
O(3)#1-W(1)-O(1)	86.7(4)
O(4)#1-W(1)-O(1)#1	94.3(4)
O(4)-W(1)-O(1)#1	137.0(4)
O(6)#1-W(1)-O(1)#1	125.7(4)
O(6)-W(1)-O(1)#1	172.9(4)
O(5)#1-W(1)-O(1)#1	71.2(3)
O(5)-W(1)-O(1)#1	86.5(4)
O(3)-W(1)-O(1)#1	86.7(4)
O(3)#1-W(1)-O(1)#1	46.3(4)
O(1)-W(1)-O(1)#1	47.2(5)
O(4)#1-W(1)-O(2)	126.7(3)
O(4)-W(1)-O(2)	86.1(4)
O(6)#1-W(1)-O(2)	94.9(4)
O(6)-W(1)-O(2)	70.8(4)
O(5)#1-W(1)-O(2)	174.2(3)
O(5)-W(1)-O(2)	136.9(4)
O(3)-W(1)-O(2)	48.0(3)
O(3)#1-W(1)-O(2)	88.4(4)
O(1)-W(1)-O(2)	88.7(3)
O(1)#1-W(1)-O(2)	107.6(3)
O(4)#1-W(1)-O(2)#1	86.1(4)
O(4)-W(1)-O(2)#1	126.7(3)
O(6)#1-W(1)-O(2)#1	70.8(4)
O(6)-W(1)-O(2)#1	94.9(4)
O(5)#1-W(1)-O(2)#1	136.9(4)
O(5)-W(1)-O(2)#1	174.2(3)
O(3)-W(1)-O(2)#1	88.4(4)

O(3)#1-W(1)-O(2)#1	48.0(3)
O(1)-W(1)-O(2)#1	107.6(3)
O(1)#1-W(1)-O(2)#1	88.7(3)
O(2)-W(1)-O(2)#1	47.9(5)
O(3)-O(1)-C(4)	135.9(8)
O(3)-O(1)-O(1)#1	119.6(4)
C(4)-O(1)-O(1)#1	59.9(4)
O(3)-O(1)-W(1)	66.6(4)
C(4)-O(1)-W(1)	125.5(6)
O(1)#1-O(1)-W(1)	66.4(3)
C(3)-O(2)-O(3)	60.5(6)
C(3)-O(2)-O(2)#1	132.9(5)
O(3)-O(2)-O(2)#1	117.9(4)
C(3)-O(2)-W(1)	124.8(6)
O(3)-O(2)-W(1)	65.6(4)
O(2)#1-O(2)-W(1)	66.0(3)
O(1)-O(3)-O(2)	122.4(6)
O(1)-O(3)-C(3)	136.9(7)
O(2)-O(3)-C(3)	59.1(6)
O(1)-O(3)-W(1)	67.0(4)
O(2)-O(3)-W(1)	66.5(4)
C(3)-O(3)-W(1)	124.3(6)
O(6)-O(4)-C(2)	70.8(7)
O(6)-O(4)-W(1)	71.9(6)
C(2)-O(4)-W(1)	131.3(6)
O(5)#1-O(5)-C(1)	65.1(3)
O(5)#1-O(5)-W(1)	71.0(2)
C(1)-O(5)-W(1)	128.3(6)
O(4)-O(6)-C(2)	63.0(7)
O(4)-O(6)-W(1)	71.2(6)
C(2)-O(6)-W(1)	124.7(7)
O(5)#1-C(1)-O(5)	49.8(7)
O(4)-C(2)-O(6)	46.1(5)
O(2)-C(3)-O(3)	60.3(5)
O(1)#1-C(4)-O(1)	60.2(7)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x, -y+1/2, z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	15(1)	17(1)	19(1)	0	1(1)	0
O(1)	19(4)	31(5)	25(4)	3(4)	-1(3)	6(4)
O(2)	16(4)	32(5)	28(5)	1(4)	6(3)	3(3)
O(3)	31(4)	31(4)	25(3)	6(3)	7(5)	3(5)
O(4)	26(4)	26(3)	24(3)	-1(3)	5(4)	-4(4)
O(5)	25(4)	32(4)	14(4)	-1(3)	3(3)	3(3)
O(6)	24(4)	35(5)	36(5)	-8(4)	9(4)	-6(4)
C(1)	15(4)	97(10)	38(5)	0	9(4)	0

C(2)	109(7)	56(5)	42(4)	-15(4)	8(5)	-58(5)
C(3)	94(7)	69(6)	35(4)	22(4)	7(4)	-42(5)
C(4)	42(6)	122(12)	18(4)	0	-19(4)	0

5.4. PENTAMETHYLMETHOXYMOLYBDÄN

5.4.1. Synthese

Bei -196 °C Stickstofftemperatur werden 360 mg (1.72 mmol) MoF_6 und 1.04 g (6.86 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in einen 100 ml Zweihalskolben kondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wurde für 25 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung gelbbraun färbt. Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen ca. eine Stunde im Hochvakuum abgepumpt und der Rückstand mit Et_2O aufgenommen. Nach dem Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf -60 °C werden 190 mg (1.99 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zukondensiert. Die Lösung färbt sich dabei orange und trübt sich. Nach 1/2 h Rühren bei -60 °C , max. bis -50 °C , wird bei dieser Temperatur der Et_2O bis auf wenige ml abgezogen. Mit dem verbleibenden Et_2O sublimiert, beim Auftauen bis auf Handwärme (ca. 36 °C), eine orange Substanz in eine mit Stickstoff gekühlte 8 mm Glasampulle. Aus dieser wird der restliche Et_2O abgezogen, und die Substanz in *n*-Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen der Lösung von -50 °C bis -90 °C kristallisieren orange Kristalle aus.

5.4.2. Kristall- und Strukturdaten von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$

Identifikationscode	mome5ome	
Farbe		orange
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{MoO}$	
Molmasse	202.15 g/mol	
Meßtemperatur	-80 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Zelldimensionen	$a = 667.74(4)\text{ pm}$ $b = 1817.1(1)\text{ pm}$ $c = 773.77(5)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 107.646(1)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$0.8947(1)\text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.501 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.392 mm^{-1}	
F(000)	416	
Kristalldimensionen	$0.4 \times 0.4 \times 0.4\text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.24° bis 30.54° .	
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9$, $-25 \leq k \leq 25$, $-11 \leq l \leq 11$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10562	
Unabhängige Reflexe	2737 [$R(\text{int}) = 0.0230$]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 30.54^\circ$	99.9 %	

Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2
Reflexe / unterdrückt / Parameter	2737 / 0 / 147
Goodness-of-fit gegen F^2	1.004
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0183, wR2 = 0.0394
R (alle Daten)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0409
Extinktionskoeffizient	0.0006(4)
Größe und kleinste Restelektronendichte	0.383 und -0.423 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo	736(1)	1423(1)	9121(1)	22(1)
O	-1660(2)	1085(1)	7405(1)	32(1)
C(6)	-2592(3)	743(1)	5710(2)	36(1)
C(1)	2136(4)	993(1)	7132(3)	44(1)
C(2)	39(4)	978(1)	11417(3)	41(1)
C(3)	3603(3)	855(1)	10713(3)	49(1)
C(4)	-455(3)	2472(1)	9536(3)	36(1)
C(5)	3199(3)	2219(1)	9083(3)	43(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$.

Mo-O	184.64(11)
Mo-C(4)	212.66(17)
Mo-C(2)	212.78(18)
Mo-C(1)	217.31(18)
Mo-C(3)	219.5(2)
Mo-C(5)	219.73(18)
O-C(6)	141.42(19)
C(6)-H(6A)	89(2)
C(6)-H(6B)	94(2)
C(6)-H(6C)	91(2)
C(1)-H(1A)	96(2)
C(1)-H(1B)	92(3)
C(1)-H(1C)	86(3)
C(2)-H(2A)	94(3)
C(2)-H(2B)	94(2)
C(2)-H(2C)	85(2)
C(3)-H(3A)	92(2)
C(3)-H(3B)	96(2)
C(3)-H(3C)	91(2)
C(4)-H(4A)	92(2)
C(4)-H(4B)	96(2)
C(4)-H(4C)	93(2)
C(5)-H(5A)	92(2)
C(5)-H(5B)	90(2)
C(5)-H(5C)	98(2)

O-Mo-C(4)	97.13(7)
O-Mo-C(2)	96.50(7)
C(4)-Mo-C(2)	91.59(9)
O-Mo-C(1)	80.60(7)
C(4)-Mo-C(1)	133.61(9)
C(2)-Mo-C(1)	134.80(10)
O-Mo-C(3)	131.73(7)
C(4)-Mo-C(3)	129.71(8)
C(2)-Mo-C(3)	74.16(10)
C(1)-Mo-C(3)	74.88(9)
O-Mo-C(5)	134.27(7)
C(4)-Mo-C(5)	74.20(8)
C(2)-Mo-C(5)	127.95(8)
C(1)-Mo-C(5)	75.09(8)
C(3)-Mo-C(5)	77.74(10)
C(6)-O-Mo	148.72(12)
O-C(6)-H(6A)	111.1(13)
O-C(6)-H(6B)	107.8(13)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.5(18)
O-C(6)-H(6C)	112.2(14)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.2(18)
H(6B)-C(6)-H(6C)	107.9(19)
Mo-C(1)-H(1A)	105.4(12)
Mo-C(1)-H(1B)	114.4(15)
H(1A)-C(1)-H(1B)	110.5(19)
Mo-C(1)-H(1C)	104.9(17)
H(1A)-C(1)-H(1C)	111(2)
H(1B)-C(1)-H(1C)	111(2)
Mo-C(2)-H(2A)	100.6(16)
Mo-C(2)-H(2B)	108.7(13)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108(2)
Mo-C(2)-H(2C)	114.3(15)
H(2A)-C(2)-H(2C)	114(2)
H(2B)-C(2)-H(2C)	110(2)
Mo-C(3)-H(3A)	104.5(16)
Mo-C(3)-H(3B)	108.4(13)
H(3A)-C(3)-H(3B)	113.3(19)
Mo-C(3)-H(3C)	112.0(14)
H(3A)-C(3)-H(3C)	113(2)
H(3B)-C(3)-H(3C)	105.6(19)
Mo-C(4)-H(4A)	113.0(14)
Mo-C(4)-H(4B)	110.4(12)
H(4A)-C(4)-H(4B)	111.3(18)
Mo-C(4)-H(4C)	102.3(13)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109(2)
H(4B)-C(4)-H(4C)	110.3(19)
Mo-C(5)-H(5A)	106.0(14)
Mo-C(5)-H(5B)	112.8(14)
H(5A)-C(5)-H(5B)	112.4(19)
Mo-C(5)-H(5C)	107.8(13)

H(5A)-C(5)-H(5C)	107.0(19)
H(5B)-C(5)-H(5C)	110.6(19)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	22(1)	23(1)	19(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
O	28(1)	38(1)	25(1)	-11(1)	4(1)	-4(1)
C(6)	44(1)	33(1)	25(1)	-7(1)	0(1)	-4(1)
C(1)	44(1)	53(1)	43(1)	-15(1)	24(1)	-3(1)
C(2)	55(1)	43(1)	27(1)	4(1)	13(1)	-10(1)
C(3)	36(1)	48(1)	51(1)	-10(1)	-3(1)	13(1)
C(4)	42(1)	28(1)	36(1)	-5(1)	11(1)	3(1)
C(5)	40(1)	48(1)	46(1)	-9(1)	20(1)	-18(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	-2270(30)	981(11)	4820(30)	46(6)
H(6B)	-4050(40)	760(12)	5470(30)	52(6)
H(6C)	-2210(30)	262(13)	5710(30)	59(7)
H(1A)	1720(30)	488(12)	6980(30)	43(6)
H(1B)	3580(40)	1034(13)	7460(30)	66(7)
H(1C)	1550(40)	1238(13)	6160(40)	62(8)
H(2A)	-1380(50)	1113(15)	11160(40)	76(8)
H(2B)	820(40)	1234(12)	12450(30)	53(6)
H(2C)	250(40)	519(14)	11560(30)	62(7)
H(3A)	3240(40)	362(14)	10630(30)	69(7)
H(3B)	3990(30)	1041(12)	11930(30)	52(6)
H(3C)	4710(30)	953(12)	10300(30)	51(6)
H(4A)	-530(30)	2794(13)	8610(30)	59(7)
H(4B)	350(30)	2672(11)	10680(30)	48(6)
H(4C)	-1810(30)	2359(11)	9550(30)	51(6)
H(5A)	2610(30)	2529(12)	8130(30)	52(6)
H(5B)	4370(40)	2002(12)	8990(30)	52(6)
H(5C)	3500(40)	2514(13)	10190(30)	62(7)

5.5. $[\text{MO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$

5.5.1. Synthese

Bei Stickstofftemperatur werden 1.0 g (4.78 mmol) MoF_6 und 4.16 g (27.12 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in einen 100 ml Zweihalskolben kondensiert. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung gelbbraun färbt.

Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen ca. eine Stunde im Hochvakuum abgepumpt und der Rückstand mit Et₂O aufgenommen. Nach dem Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf -60 °C, werden 350 mg (3.67 mmol) Zn(CH₃)₂ zukondensiert. Die Lösung färbt sich dabei orange und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach 2 h Rühren bei -60 °C, max. bis -50 °C, wird bei dieser Temperatur der Et₂O etwas eingengt. Die verbleibende etherische Lösung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches und Argonüberdruck in eine 8 mm Glasampulle gefüllt. In dieser wird der Et₂O ein wenig eingengt und n-Pentan aufkondensiert. Beim Durchmischen der abgeschmolzenen Ampulle wird die Lösung auf 0 °C erwärmt, so daß beim Abkühlen der Lösung von 0 °C bis -28 °C schwarze Kristalle auskristallisieren.

5.5.2. Kristall- und Strukturdaten von [Mo(CH₃)(OCH₃)₄]₂

Identifikationscode	mo2me2	
Farbe	schwarz	
Summenformel	C10 H30 Mo O8	
Molmasse	470.23 g/mol	
Meßtemperatur	-100 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 724.26(8) pm	α = 90°.
	b = 1645.6(2) pm	β = 109.084(6)°.
	c = 753.93(9) pm	γ = 90°.
Volumen	0.8492(2) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.258 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.537 mm ⁻¹	
F(000)	598	
Kristalldimensionen	0.2 × 0.2 × 0.1 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.48° bis 30.49°.	
Bereich der Indizes	-8 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 7	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9705	
Unabhängige Reflexe	2516 [R(int) = 0.1466]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.49°	97.0 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	2516 / 0 / 97	
Goodness-of-fit gegen F ²	0.999	
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0813, wR2 = 0.1892	
R (alle Daten)	R1 = 0.1240, wR2 = 0.2108	
Größte und kleinste Restelektronendichte	3.204 und -1.259 e.Å ⁻³	

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² × 10⁻¹) für [Mo(CH₃)(OCH₃)₄]₂. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	285(1)	803(1)	4502(1)	25(1)

O(1)	2719(8)	795(4)	6361(8)	31(1)
O(2)	-2332(9)	914(4)	3094(8)	31(1)
O(3)	-717(8)	312(3)	6542(8)	25(1)
O(4)	1190(8)	1245(3)	2570(8)	27(1)
C(5)	0(11)	1951(4)	5485(11)	22(2)
C(3)	-1594(15)	580(7)	7890(14)	45(3)
C(1)	3421(15)	930(7)	8322(13)	47(3)
C(2)	-4140(14)	1090(8)	3343(15)	51(3)
C(4)	1037(18)	2053(6)	1980(16)	50(3)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$.

Mo(1)-O(2)	185.4(6)
Mo(1)-O(1)	185.9(6)
Mo(1)-O(4)	192.5(5)
Mo(1)-O(3)#1	206.1(5)
Mo(1)-C(5)	206.5(7)
Mo(1)-O(3)	206.8(5)
Mo(1)-Mo(1)#1	281.52(13)
O(1)-C(1)	141.5(10)
O(2)-C(2)	141.2(11)
O(3)-C(3)	143.2(10)
O(3)-Mo(1)#1	206.1(5)
O(4)-C(4)	139.6(11)
C(5)-H(5A)	96.00
C(5)-H(5B)	96.00
C(5)-H(5C)	96.00
C(3)-H(3A)	96.00
C(3)-H(3B)	96.00
C(3)-H(3C)	96.00
C(1)-H(1A)	96.00
C(1)-H(1B)	96.00
C(1)-H(1C)	96.00
C(2)-H(2A)	96.00
C(2)-H(2B)	96.00
C(2)-H(2C)	96.00
C(4)-H(4A)	96.00
C(4)-H(4B)	96.00
C(4)-H(4C)	96.00
O(2)-Mo(1)-O(1)	166.5(2)
O(2)-Mo(1)-O(4)	93.9(2)
O(1)-Mo(1)-O(4)	95.7(2)
O(2)-Mo(1)-O(3)#1	97.1(2)
O(1)-Mo(1)-O(3)#1	93.2(2)
O(4)-Mo(1)-O(3)#1	85.1(2)
O(2)-Mo(1)-C(5)	85.0(3)
O(1)-Mo(1)-C(5)	85.3(3)
O(4)-Mo(1)-C(5)	91.4(3)
O(3)#1-Mo(1)-C(5)	176.1(2)

O(2)-Mo(1)-O(3)	85.6(2)
O(1)-Mo(1)-O(3)	85.0(2)
O(4)-Mo(1)-O(3)	178.9(2)
O(3)#1-Mo(1)-O(3)	94.0(2)
C(5)-Mo(1)-O(3)	89.4(2)
O(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	91.90(19)
O(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	88.72(19)
O(4)-Mo(1)-Mo(1)#1	132.26(17)
O(3)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	147.12(15)
C(5)-Mo(1)-Mo(1)#1	136.3(2)
O(3)-Mo(1)-Mo(1)#1	46.90(14)
C(1)-O(1)-Mo(1)	135.6(6)
C(2)-O(2)-Mo(1)	139.7(6)
C(3)-O(3)-Mo(1)#1	134.7(6)
C(3)-O(3)-Mo(1)	138.8(6)
Mo(1)#1-O(3)-Mo(1)	86.0(2)
C(4)-O(4)-Mo(1)	126.1(6)
Mo(1)-C(5)-H(5A)	109.5
Mo(1)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
Mo(1)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
O(3)-C(3)-H(3A)	109.5
O(3)-C(3)-H(3B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
O(3)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
O(1)-C(1)-H(1A)	109.5
O(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
O(1)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
O(2)-C(2)-H(2A)	109.5
O(2)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
O(2)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
O(4)-C(4)-H(4A)	109.5
O(4)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
O(4)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x, -y, -z+1

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	23(1)	27(1)	26(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
O(1)	23(3)	43(3)	30(3)	-2(3)	12(2)	-3(2)
O(2)	29(3)	36(3)	29(3)	-2(2)	9(2)	4(2)
O(3)	25(3)	23(3)	27(3)	-7(2)	10(2)	-2(2)
O(4)	27(3)	26(3)	32(3)	3(2)	16(2)	1(2)
C(5)	27(4)	12(3)	36(4)	0(3)	22(3)	3(3)
C(3)	36(5)	68(7)	41(5)	-12(5)	25(5)	3(4)
C(1)	34(5)	78(8)	32(5)	-15(5)	13(4)	-16(5)
C(2)	31(5)	72(7)	47(6)	-23(6)	10(4)	8(5)
C(4)	67(7)	39(6)	57(7)	19(5)	38(6)	1(5)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_4]_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	-985	2247	4537	73(11)
H(5B)	1224	2234	5781	73(11)
H(5C)	-372	1908	6592	73(11)
H(3A)	-2648	946	7298	73(11)
H(3B)	-634	854	8900	73(11)
H(3C)	-2088	119	8374	73(11)
H(1A)	2989	1452	8595	73(11)
H(1B)	4823	913	8760	73(11)
H(1C)	2926	515	8941	73(11)
H(2A)	-4320	740	4292	73(11)
H(2B)	-5179	1004	2183	73(11)
H(2C)	-4149	1646	3724	73(11)
H(4A)	-300	2225	1646	73(11)
H(4B)	1470	2102	910	73(11)
H(4C)	1835	2389	2979	73(11)

5.6. $[\text{MO}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})]_2$

5.6.1. Synthese

Bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ Stickstofftemperatur werden 330 mg (1.57 mmol) MoF_6 und 1.2 g (7.86 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in einen 100 ml Zweihalskolben kondensiert. Nach Auftauen des Reaktionsgemisches wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung

gelbbraun färbt. Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen ca. eine Stunde im Hochvakuum abgepumpt und der Rückstand mit Et₂O aufgenommen. Nach Abkühlen der gelben Reaktionslösung auf -60 °C, werden 350 mg (3.67 mmol) Zn(CH₃)₂ zukondensiert. Die Lösung färbt sich dabei orange und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach 1/2 h Rühren bei -60 °C, max. bis -40 °C, wird bei dieser Temperatur der Et₂O etwas eingengt. Die verbleibende etherische Lösung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches und Argonüberdruck in eine 8 mm Glasampulle gefüllt. In dieser wird der Et₂O ein wenig eingengt und n-Pentan aufkondensiert. Beim Abkühlen der Lösung von -45 °C bis -80 °C kristallisieren orangefarbene Kristalle aus. Zu diesem Zeitpunkt bewegten sich die H₂O-Werte um 20 ppm im Handschuhkasten und die Drybox wurde mehrmals fast vollständig mit Außenluft geflutet, so daß auf diese Weise die Reaktion gestört wurde.

5.6.2. Kristall- und Strukturdaten von [Mo(CH₃)₃(OCH₃)₂(OH)]₂

Identifikationscode	moohome2me	
Farbe	orange	
Summenformel	C10 H32 Mo2 O6	
Molmasse	440.24	
Meßtemperatur	-100 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 782.22(3) pm	α = 90°.
	b = 989.21(4) pm	β = 96.953(2)°.
	c = 1116.03(4) pm	γ = 90°.
Volumen	0.85721(6) nm ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.706 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.477 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Kristalldimensionen	0.5 × 0.2 × 0.1 mm ³	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.76° bis 30.56°.	
Bereich der Indizes	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 7, -15 ≤ l ≤ 14	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9514	
Unabhängige Reflexe	2553 [R(int) = 0.0476]	
Vollständigkeit zu Theta = 30.56°	97.3 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	2553 / 0 / 128	
Goodness-of-fit gegen F ²	1.029	
Endgültiger Fehler R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0822	
R (alle Daten)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0891	
Größte und kleinste Restelektronendichte	1.125 und -0.603 e.Å ⁻³	

Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm² × 10⁻¹) für [Mo(CH₃)₃(OCH₃)₂(OH)]₂. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	1006(1)	3455(1)	4564(1)	24(1)
O(1)	225(2)	5477(2)	4019(2)	20(1)
O(2)	-1153(3)	2797(2)	4142(2)	28(1)
O(3)	2936(3)	4197(2)	5370(2)	31(1)
C(1)	1455(5)	3585(4)	2688(3)	36(1)
C(2)	1076(5)	1937(4)	5998(3)	37(1)
C(3)	2574(5)	1672(4)	4111(4)	43(1)
C(31)	3824(5)	4522(4)	6509(4)	44(1)
C(21)	-2675(5)	2255(5)	4521(4)	42(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2]$.

Mo(1)-O(3)	181.6(2)
Mo(1)-O(2)	181.8(2)
Mo(1)-O(1)	215.66(18)
Mo(1)-C(1)	216.9(3)
Mo(1)-C(2)	219.0(3)
Mo(1)-O(1)#1	221.56(18)
Mo(1)-C(3)	224.1(4)
O(1)-Mo(1)#1	221.56(18)
O(2)-C(21)	141.6(4)
O(3)-C(31)	141.0(4)
C(1)-H(1A)	103(4)
C(1)-H(1B)	100(4)
C(1)-H(1C)	107(5)
C(2)-H(2A)	97(5)
C(2)-H(2B)	97(5)
C(2)-H(2C)	95(5)
C(3)-H(3A)	106(5)
C(3)-H(3B)	100(5)
C(3)-H(3C)	96(5)
C(31)-H(31A)	76(5)
C(31)-H(31B)	82(5)
C(31)-H(31C)	88(5)
C(21)-H(21A)	93(5)
C(21)-H(21B)	95(5)
C(21)-H(21C)	86(5)
O(3)-Mo(1)-O(2)	164.51(10)
O(3)-Mo(1)-O(1)	87.44(9)
O(2)-Mo(1)-O(1)	92.10(8)
O(3)-Mo(1)-C(1)	103.40(12)
O(2)-Mo(1)-C(1)	91.43(12)
O(1)-Mo(1)-C(1)	75.30(11)

O(3)-Mo(1)-C(2)	88.26(12)
O(2)-Mo(1)-C(2)	83.34(12)
O(1)-Mo(1)-C(2)	145.38(11)
C(1)-Mo(1)-C(2)	138.87(14)
O(3)-Mo(1)-O(1)#1	82.04(9)
O(2)-Mo(1)-O(1)#1	83.43(8)
O(1)-Mo(1)-O(1)#1	68.07(7)
C(1)-Mo(1)-O(1)#1	142.73(11)
C(2)-Mo(1)-O(1)#1	77.31(11)
O(3)-Mo(1)-C(3)	89.12(13)
O(2)-Mo(1)-C(3)	100.14(13)
O(1)-Mo(1)-C(3)	144.12(13)
C(1)-Mo(1)-C(3)	70.82(16)
C(2)-Mo(1)-C(3)	70.07(16)
O(1)#1-Mo(1)-C(3)	146.43(13)
Mo(1)-O(1)-Mo(1)#1	111.93(7)
C(21)-O(2)-Mo(1)	147.8(2)
C(31)-O(3)-Mo(1)	145.8(2)
Mo(1)-C(1)-H(1A)	106(2)
Mo(1)-C(1)-H(1B)	101(3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	121(4)
Mo(1)-C(1)-H(1C)	120(2)
H(1A)-C(1)-H(1C)	103(3)
H(1B)-C(1)-H(1C)	106(4)
Mo(1)-C(2)-H(2A)	113(3)
Mo(1)-C(2)-H(2B)	121(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	110(4)
Mo(1)-C(2)-H(2C)	108(3)
H(2A)-C(2)-H(2C)	99(4)
H(2B)-C(2)-H(2C)	104(4)
Mo(1)-C(3)-H(3A)	110(2)
Mo(1)-C(3)-H(3B)	110(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	105(3)
Mo(1)-C(3)-H(3C)	110(3)
H(3A)-C(3)-H(3C)	104(4)
H(3B)-C(3)-H(3C)	117(4)
O(3)-C(31)-H(31A)	122(4)
O(3)-C(31)-H(31B)	112(3)
H(31A)-C(31)-H(31B)	88(5)
O(3)-C(31)-H(31C)	113(3)
H(31A)-C(31)-H(31C)	107(5)
H(31B)-C(31)-H(31C)	112(4)
O(2)-C(21)-H(21A)	112(3)
O(2)-C(21)-H(21B)	114(3)
H(21A)-C(21)-H(21B)	118(4)
O(2)-C(21)-H(21C)	110(3)
H(21A)-C(21)-H(21C)	106(4)
H(21B)-C(21)-H(21C)	95(4)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x,-y+1,-z+1

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	26(1)	25(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
O(1)	29(1)	18(1)	12(1)	2(1)	6(1)	0(1)
O(2)	28(1)	31(1)	25(1)	1(1)	4(1)	-6(1)
O(3)	32(1)	32(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)
C(1)	45(2)	40(2)	26(2)	-6(1)	15(1)	-9(1)
C(2)	43(2)	32(2)	35(2)	6(1)	2(1)	1(1)
C(3)	41(2)	37(2)	53(2)	-6(2)	10(2)	6(2)
C(31)	44(2)	42(2)	40(2)	-4(2)	-15(2)	-5(2)
C(21)	30(2)	51(2)	48(2)	12(2)	11(1)	-4(2)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2]$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2710(60)	3880(50)	2690(40)	51(3)
H(1B)	480(60)	4180(50)	2350(40)	51(3)
H(1C)	1380(50)	2700(50)	2140(40)	51(3)
H(2A)	2170(60)	1910(50)	6510(40)	51(3)
H(2B)	660(60)	1020(50)	5820(40)	51(3)
H(2C)	370(60)	2250(50)	6570(40)	51(3)
H(3A)	3460(60)	1960(40)	3520(40)	51(3)
H(3B)	1820(60)	980(50)	3660(40)	51(3)
H(3C)	3280(60)	1360(40)	4820(50)	51(3)
H(31A)	3500(60)	5060(50)	6910(40)	51(3)
H(31B)	4670(60)	5000(50)	6450(40)	51(3)
H(31C)	4080(60)	3810(50)	6970(40)	51(3)
H(21A)	-2450(60)	1540(50)	5060(50)	51(3)
H(21B)	-3600(60)	2150(50)	3900(40)	51(3)
H(21C)	-3180(60)	2860(50)	4910(40)	51(3)

5.7. TETRAMETHYLDIMETHOXYMOLYBDÄN

5.7.1. Synthese

In einem Handschuhkasten werden 284 mg (1.12 mmol) MoOCl_4 in einen Zweihalskolben eingewogen und in 15 ml Et_2O bei -78°C gelöst. Die entstehende Lösung ist tiefbordeauxfarben. Anschließend werden 230 mg (2.41 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zur Lösung kondensiert, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfällt und sich die Lösung orangebraun färbt. Es wird für weitere 60 min gerührt, bevor der Reaktionskolben innerhalb von 10 min, zunächst bis auf -50°C und dann bis auf -10°C , aufgetaut wird. Beim Auftauen kann ab -30°C eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach kurzem Rühren, 5 min, bei -10°C wird der Kolben schnell wieder auf -78°C eingefroren und im dynamischen Vakuum der Et_2O abgezogen. Der zurückbleibende

Reaktionssumpf wird in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen und 18 Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ digeriert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in kurzer Zeit, wieder zunächst bis $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann bis $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, aufgetaut. Bei dieser Temperatur wird nun das Lösungsmittel fast vollständig abkondensiert. Mit dem Rest *n*-Pentan sublimiert, beim Auftauen bis auf Handwärme, eine gelbe Substanz in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr. Das *n*-Pentan wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ restlos abgezogen. Der Feststoff wird in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ gelöst, wobei beim Abkühlen von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$, an der stärker gebogenen Seite des U-Rohres, orangefarbene, faserige Nadeln von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5\text{OCH}_3$ auskristallisieren. Unter ihnen befand sich ein einziges Mal ein fast kugelförmiger, sonnengelber Kristall, der als $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ identifiziert werden konnte.

5.7.2. Kristall- und Strukturdaten von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$

Identifikationscode	mome4or2	
Farbe	sonnengelb	
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{MoO}_2$	
Molmasse	218.15 g/mol	
Temperatur	$-153\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{m}$	
Zelldimensionen	$a = 626.6(1)\text{ pm}$	$\alpha = 90^{\circ}$.
	$b = 1214.3(1)\text{ pm}$	$\beta = 108.95(1)^{\circ}$.
	$c = 638.8(1)\text{ pm}$	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volumen	$0.4597(1)\text{ nm}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.576 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.368 mm^{-1}	
F(000)	224	
Kristalldimensionen	$0.3 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.36° bis 24.96° .	
Bereich der Indizes	$0 \leq h \leq 7, -14 \leq k \leq 0, -7 \leq l \leq 7$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	938	
Unabhängige Reflexe	853 [$R(\text{int}) = 0.0200$]	
Vollständigkeit zu $\Theta = 24.96^{\circ}$	100.0 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	853 / 0 / 75	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.124	
Endgültiger Fehler $R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0171, wR_2 = 0.0411$	
R (alle Daten)	$R_1 = 0.0206, wR_2 = 0.0424$	
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.415 und $-0.492\text{ e.}\text{Å}^{-3}$	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo	5568(1)	7500	8079(1)	16(1)
C(1)	2189(6)	7500	5846(6)	32(1)

C(2)	3295(7)	7500	10076(6)	38(1)
C(3)	7214(4)	8589(2)	10839(4)	27(1)
O	6363(3)	8669(1)	6604(3)	30(1)
C(4)	7666(4)	9628(2)	6781(4)	28(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Mo(CH₃)₄(OCH₃)₂.

Mo-O	185.94(16)
Mo-O#1	185.94(16)
Mo-C(1)	213.4(4)
Mo-C(3)#1	217.7(2)
Mo-C(3)	217.7(2)
Mo-C(2)	219.9(4)
C(1)-H(1A)	87(3)
C(1)-H(1B)	94(4)
C(2)-H(2A)	92(3)
C(2)-H(2B)	89(4)
C(3)-H(3A)	93(3)
C(3)-H(3B)	95(3)
C(3)-H(3C)	95(3)
O-C(4)	140.5(3)
C(4)-H(4A)	92(3)
C(4)-H(4B)	95(3)
C(4)-H(4C)	95(3)
O-Mo-O#1	99.57(11)
O-Mo-C(1)	91.83(8)
O#1-Mo-C(1)	91.83(9)
O-Mo-C(3)#1	137.71(9)
O#1-Mo-C(3)#1	79.18(8)
C(1)-Mo-C(3)#1	130.36(9)
O-Mo-C(3)	79.18(9)
O#1-Mo-C(3)	137.71(9)
C(1)-Mo-C(3)	130.36(9)
C(3)#1-Mo-C(3)	74.79(14)
O-Mo-C(2)	128.66(6)
O#1-Mo-C(2)	128.66(6)
C(1)-Mo-C(2)	72.49(15)
C(3)#1-Mo-C(2)	75.88(11)
C(3)-Mo-C(2)	75.88(11)
Mo-C(1)-H(1A)	114.3(19)
Mo-C(1)-H(1B)	101(3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	112(2)
Mo-C(2)-H(2A)	107.5(18)
Mo-C(2)-H(2B)	116(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107(2)
Mo-C(3)-H(3A)	103.7(18)
Mo-C(3)-H(3B)	119.1(18)
H(3A)-C(3)-H(3B)	111(2)
Mo-C(3)-H(3C)	106.7(17)

H(3A)-C(3)-H(3C)	107(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109(2)
C(4)-O-Mo	146.72(15)
O-C(4)-H(4A)	109.8(19)
O-C(4)-H(4B)	108.7(18)
H(4A)-C(4)-H(4B)	112(3)
O-C(4)-H(4C)	112.9(18)
H(4A)-C(4)-H(4C)	106(2)
H(4B)-C(4)-H(4C)	108(3)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x, -y+3/2, z
 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$. Der anisotrope
 Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	17(1)	15(1)	17(1)	0	6(1)	0
C(1)	22(2)	49(2)	26(2)	0	8(1)	0
C(2)	29(2)	63(3)	24(2)	0	12(2)	0
C(3)	31(1)	24(1)	25(1)	-6(1)	7(1)	-2(1)
O	38(1)	26(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-14(1)
C(4)	32(1)	21(1)	33(1)	1(1)	12(1)	-6(1)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $\text{Mo}(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1390(50)	6940(20)	5990(50)	44(3)
H(1B)	2440(70)	7500	4470(70)	44(3)
H(2A)	2430(50)	8130(20)	9730(50)	44(3)
H(2B)	3970(70)	7500	11540(70)	44(3)
H(3A)	8680(50)	8640(30)	10810(50)	44(3)
H(3B)	7190(50)	8400(20)	12280(50)	44(3)
H(3C)	6550(50)	9300(30)	10460(50)	44(3)
H(4A)	7010(50)	10200(30)	7290(50)	44(3)
H(4B)	7810(50)	9790(20)	5380(50)	44(3)
H(4C)	9150(50)	9560(20)	7820(50)	44(3)

5.8. TRICHLORTRIMETHYLWOLFRAM

5.8.1. Synthese

In einem Handschuhkasten werden 313 mg (0.79 mmol) WCl_6 abgewogen, bei -78°C in 20 ml Et_2O aufgenommen und mit 110 mg (1.15 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ versetzt. Für drei Stunden wird das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur gerührt, anschließend bis -35°C aufgetaut. Nach 1/2stündigem Rühren bei dieser Temperatur, färbt sich die zunächst schwarzgrüne Lösung rotbraun. Dann wird der Et_2O abgezogen und *n*-Pentan aufkondensiert. Die orangebraune

Lösung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches in eine 8mm Glasampulle überführt und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingengt. Nach Abschmelzen der Ampulle wird sie von $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, wobei rote, plättchenförmige Kristalle auskristallisieren.

5.8.2. Kristall- und Strukturdaten für $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$

Identifikationscode	wclx	
Farbe	rot	
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_3\text{W}$	
Molmasse	335.31 g/mol	
Meßtemperatur	$-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{m}$	
Zelldimensionen	$a = 636.4(1)\text{ pm}$	$\alpha = 90^{\circ}$.
	$b = 1056.8(2)\text{ pm}$	$\beta = 113.887(3)^{\circ}$.
	$c = 670.7(1)\text{ pm}$	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volumen	$0.4124(1)\text{ nm}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.744 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	15.192 mm^{-1}	
F(000)	302	
Kristalldimensionen	$0.5 \times 0.5 \times 0.1\text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	3.32° bis 30.45° .	
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 14, -9 \leq l \leq 9$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4977	
Unabhängige Reflexe	1315 [$R(\text{int}) = 0.0775$]	
Vollständigkeit zu $\text{Theta} = 30.45^{\circ}$	99.8 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	1315 / 0 / 38	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.394	
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1455$	
R alle Daten	$R_1 = 0.0557, wR_2 = 0.1467$	
Größe und kleinste Restelektronendichte	3.808 und $-3.057\text{ e.}\text{\AA}^{-3}$	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	975(1)	2500	9200(1)	21(1)
Cl(1)	-1684(6)	2500	10759(5)	31(1)
Cl(2)	3002(9)	959(5)	11605(10)	85(1)
C(1)	-2190(20)	2500	6310(20)	32(3)
C(2)	1810(20)	1241(12)	7126(18)	39(2)

Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] für $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$.

W(1)-C(2)#1	214.3(11)
W(1)-C(2)	214.3(11)
W(1)-C(1)	215.7(13)
W(1)-Cl(2)	228.7(6)
W(1)-Cl(2)#1	228.7(6)
W(1)-Cl(1)	232.1(3)
C(2)#1-W(1)-C(2)	76.8(7)
C(2)#1-W(1)-C(1)	78.8(4)
C(2)-W(1)-C(1)	78.8(4)
C(2)#1-W(1)-Cl(2)	133.0(4)
C(2)-W(1)-Cl(2)	78.3(4)
C(1)-W(1)-Cl(2)	133.49(16)
C(2)#1-W(1)-Cl(2)#1	78.3(4)
C(2)-W(1)-Cl(2)#1	133.0(4)
C(1)-W(1)-Cl(2)#1	133.49(16)
Cl(2)-W(1)-Cl(2)#1	90.8(3)
C(2)#1-W(1)-Cl(1)	135.3(3)
C(2)-W(1)-Cl(1)	135.3(3)
C(1)-W(1)-Cl(1)	79.5(4)
Cl(2)-W(1)-Cl(1)	89.32(17)
Cl(2)#1-W(1)-Cl(1)	89.32(17)

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 x, -y+1/2, z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{W}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W(1)	15(1)	27(1)	21(1)	0	6(1)	0
Cl(1)	25(1)	46(2)	26(1)	0	14(1)	0
Cl(2)	66(3)	71(3)	103(3)	-6(3)	19(2)	6(2)
C(1)	21(6)	53(9)	17(5)	0	3(4)	0
C(2)	41(6)	43(6)	37(5)	-5(4)	22(5)	3(5)

5.9. LITHIUM-HEPTAMETHYLMOLYBDAT(V)

5.9.1. Synthese und spektroskopische Daten

In einen Zweihalskolben werden 1.09 g (5.19 mmol) MoF_6 kondensiert und in 30 ml Et_2O gelöst. Die bordeauxfarbene Lösung wird auf $-130\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 1.04 g (10.89 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ versetzt. Die Lösung färbt sich gelb, weißes ZnF_2 fällt aus. Nach 12-stündigem Rühren des Gemisches bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird vom ZnF_2 Niederschlag abfiltriert. Zum Filtrat werden langsam 10 ml (16 mmol) LiCH_3 (1.6M in Et_2O) getropft, wobei sich die Lösung hellrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 1.5 h nachgerührt. Anschließend wird bei dieser Temperatur der Et_2O abgezogen und der Rückstand mit wenig *n*-Pentan aufgenommen. Mit Hilfe eines Teflonschlauches wird die Lösung in eine 8mL-Glasampulle überführt und

eingengt. Beim Abkühlen der zugeschmolzenen Ampulle von -20 °C auf -35 °C kristallisieren rubinrote Plättchen aus. Ausbeute etwa 30 %, Verluste treten bei der Filtration und Kristallisation auf.

$^1\text{H-NMR}$ (*n*-Pentan, $[\text{D}_6]$ -Aceton, -20 °C): $\delta = 1.91$ (Singulett, CH_3), 3.07 {q, 7.1 Hz , $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ }, 0.77 {t, 7.0 Hz , $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ } ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (*n*-Pentan, $[\text{D}_6]$ -Aceton, -20 °C): $\delta = 60.2$ (breites Singulett, CH_3) ppm, aus NOE-Messungen $^1J_{\text{C,H}} = 123.4\text{ Hz}$, $\delta = 65.6$ {m, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ }, 15.0 {m, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ } ppm

5.9.2. Kristall- und Strukturdaten von $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$

Identifikationscode	mome7	
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{LiMoO}$	
Molmasse	282.25 g/mol	
Meßtemperatur	-100 °C	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$\text{Pbc}2_1$	
Zelldimensionen	$a = 694.6(3)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 1278.5(1)\text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 1733.6(4)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1.5395(7)\text{ nm}^3$	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.229 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.827 mm^{-1}	
F(000)	610	
Kristalldimensionen	$0.5 \times 0.4 \times 0.1\text{ mm}^3$	
Theta-Bereich der Datensammlung	2.35° bis 31.44° .	
Bereich der Indizes	$-8 \leq h \leq 9$, $-18 \leq k \leq 18$, $-25 \leq l \leq 24$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17322	
Unabhängige Reflexe	4603 [$R(\text{int}) = 0.0508$]	
Vollständigkeit zu $\text{Theta} = 31.44^\circ$	95.2 %	
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2	
Reflexe / unterdrückt / Parameter	4603 / 1 / 222	
Goodness-of-fit gegen F^2	1.021	
Endgültiger Fehler R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0323$, $wR2 = 0.0778$	
R (alle Daten)	$R1 = 0.0358$, $wR2 = 0.0797$	
Absoluter Strukturparameter (Flack)	0.34(4)	
Größe und kleinste Restelektronendichte	1.493 und -1.408 e.Å^{-3}	

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo	7745(1)	7079(1)	7493(1)	18(1)
C(1)	7056(6)	8050(3)	6476(2)	39(1)
C(2)	10658(4)	7392(2)	7106(2)	28(1)
C(3)	6198(4)	8319(2)	8079(2)	31(1)
C(4)	6056(5)	5939(2)	6857(2)	31(1)
C(5)	5856(4)	6258(2)	8398(2)	26(1)
C(6)	9493(4)	7409(2)	8594(2)	26(1)
C(7)	9379(4)	5524(2)	7615(2)	27(1)
Li	8646(7)	5807(3)	8794(3)	27(1)
O	9844(3)	5011(1)	9596(1)	23(1)
C(11)	12229(5)	6041(3)	10318(2)	35(1)
C(12)	11877(4)	5189(2)	9730(2)	26(1)
C(13)	8964(4)	4352(2)	10170(2)	28(1)
C(14)	6938(6)	4108(3)	9945(2)	42(1)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$.

Mo-C(3)	216.8(2)
Mo-C(2)	216.9(3)
Mo-C(4)	217.1(3)
Mo-C(1)	220.8(3)
Mo-C(7)	229.9(2)
Mo-C(5)	229.9(3)
Mo-C(6)	230.1(3)
Mo-Li	285.0(4)
C(1)-H(1A)	110(5)
C(1)-H(1B)	99(5)
C(1)-H(1C)	99(6)
C(2)-H(2A)	110(4)
C(2)-H(2B)	98(5)
C(2)-H(2C)	88(5)
C(3)-H(3A)	91(5)
C(3)-H(3B)	93(4)
C(3)-H(3C)	145(4)
C(4)-H(4A)	96(4)
C(4)-H(4B)	113(5)
C(4)-H(4C)	105(4)
C(5)-Li	213.5(5)
C(5)-H(5A)	108(4)
C(5)-H(5B)	88(5)
C(5)-H(5C)	103(4)
C(6)-Li	215.9(5)
C(6)-H(6A)	100(5)
C(6)-H(6B)	95(4)
C(6)-H(6C)	103(4)
C(7)-Li	213.7(5)
C(7)-H(7A)	90(4)
C(7)-H(7B)	101(4)

C(7)-H(7C)	96(4)
Li-O	191.4(5)
Li-H(5A)	209(4)
Li-H(5C)	208(4)
Li-H(6A)	219(5)
Li-H(6B)	208(4)
Li-H(7B)	201(4)
Li-H(7C)	207(4)
O-C(13)	143.9(3)
O-C(12)	144.9(3)
C(11)-C(12)	151.3(4)
C(11)-H(11A)	109(4)
C(11)-H(11B)	87(5)
C(11)-H(11C)	105(4)
C(12)-H(12A)	92(5)
C(12)-H(12B)	111(5)
C(13)-C(14)	149.4(5)
C(13)-H(13A)	88(4)
C(13)-H(13B)	98(4)
C(14)-H(14A)	93(4)
C(14)-H(14B)	96(4)
C(14)-H(14C)	92(4)
C(3)-Mo-C(2)	118.17(11)
C(3)-Mo-C(4)	117.46(12)
C(2)-Mo-C(4)	118.11(12)
C(3)-Mo-C(1)	81.70(14)
C(2)-Mo-C(1)	81.48(13)
C(4)-Mo-C(1)	81.68(14)
C(3)-Mo-C(7)	146.47(11)
C(2)-Mo-C(7)	74.19(10)
C(4)-Mo-C(7)	74.53(11)
C(1)-Mo-C(7)	131.83(13)
C(3)-Mo-C(5)	74.38(10)
C(2)-Mo-C(5)	145.84(10)
C(4)-Mo-C(5)	74.48(12)
C(1)-Mo-C(5)	132.68(13)
C(7)-Mo-C(5)	79.87(10)
C(3)-Mo-C(6)	74.82(11)
C(2)-Mo-C(6)	74.33(10)
C(4)-Mo-C(6)	146.04(11)
C(1)-Mo-C(6)	132.28(13)
C(7)-Mo-C(6)	79.73(9)
C(5)-Mo-C(6)	79.54(10)
C(3)-Mo-Li	98.89(13)
C(2)-Mo-Li	98.33(12)
C(4)-Mo-Li	97.92(13)
C(1)-Mo-Li	179.39(15)
C(7)-Mo-Li	47.58(11)
C(5)-Mo-Li	47.51(12)

C(6)-Mo-Li	48.12(11)
Mo-C(1)-H(1A)	112(3)
Mo-C(1)-H(1B)	112(3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	112(3)
Mo-C(1)-H(1C)	106(3)
H(1A)-C(1)-H(1C)	113(4)
H(1B)-C(1)-H(1C)	101(3)
Mo-C(2)-H(2A)	101(2)
Mo-C(2)-H(2B)	97(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108(3)
Mo-C(2)-H(2C)	114(3)
H(2A)-C(2)-H(2C)	115(3)
H(2B)-C(2)-H(2C)	119(4)
Mo-C(3)-H(3A)	112(3)
Mo-C(3)-H(3B)	94(2)
H(3A)-C(3)-H(3B)	120(4)
Mo-C(3)-H(3C)	101.3(16)
H(3A)-C(3)-H(3C)	118(3)
H(3B)-C(3)-H(3C)	108(3)
Mo-C(4)-H(4A)	104(3)
Mo-C(4)-H(4B)	105(2)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109(3)
Mo-C(4)-H(4C)	118(2)
H(4A)-C(4)-H(4C)	114(3)
H(4B)-C(4)-H(4C)	107(3)
Li-C(5)-Mo	79.91(16)
Li-C(5)-H(5A)	73(2)
Mo-C(5)-H(5A)	116(2)
Li-C(5)-H(5B)	173(3)
Mo-C(5)-H(5B)	103(3)
H(5A)-C(5)-H(5B)	111(4)
Li-C(5)-H(5C)	73(2)
Mo-C(5)-H(5C)	112(2)
H(5A)-C(5)-H(5C)	114(3)
H(5B)-C(5)-H(5C)	100(3)
Li-C(6)-Mo	79.37(14)
Li-C(6)-H(6A)	79(2)
Mo-C(6)-H(6A)	115(2)
Li-C(6)-H(6B)	72(2)
Mo-C(6)-H(6B)	116(2)
H(6A)-C(6)-H(6B)	113(3)
Li-C(6)-H(6C)	178(2)
Mo-C(6)-H(6C)	98(2)
H(6A)-C(6)-H(6C)	102(3)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109(3)
Li-C(7)-Mo	79.86(14)
Li-C(7)-H(7A)	175(2)
Mo-C(7)-H(7A)	97(3)
Li-C(7)-H(7B)	69(2)
Mo-C(7)-H(7B)	118(2)

H(7A)-C(7)-H(7B)	116(3)
Li-C(7)-H(7C)	73(2)
Mo-C(7)-H(7C)	112(2)
H(7A)-C(7)-H(7C)	105(4)
H(7B)-C(7)-H(7C)	108(3)
O-Li-C(5)	140.5(3)
O-Li-C(7)	120.1(2)
C(5)-Li-C(7)	87.4(2)
O-Li-C(6)	120.2(2)
C(5)-Li-C(6)	86.53(19)
C(7)-Li-C(6)	86.68(19)
O-Li-Mo	166.9(2)
C(5)-Li-Mo	52.58(12)
C(7)-Li-Mo	52.56(11)
C(6)-Li-Mo	52.52(12)
O-Li-H(5A)	120.5(11)
C(5)-Li-H(5A)	29.7(11)
C(7)-Li-H(5A)	82.0(10)
C(6)-Li-H(5A)	115.2(11)
Mo-Li-H(5A)	71.2(10)
O-Li-H(5C)	123.1(10)
C(5)-Li-H(5C)	28.2(10)
C(7)-Li-H(5C)	113.7(10)
C(6)-Li-H(5C)	78.8(11)
Mo-Li-H(5C)	68.4(10)
H(5A)-Li-H(5C)	50.1(15)
O-Li-H(6A)	101.2(12)
C(5)-Li-H(6A)	111.7(13)
C(7)-Li-H(6A)	80.2(12)
C(6)-Li-H(6A)	26.5(13)
Mo-Li-H(6A)	67.9(12)
H(5A)-Li-H(6A)	138.1(16)
H(5C)-Li-H(6A)	104.9(17)
O-Li-H(6B)	109.2(11)
C(5)-Li-H(6B)	81.9(11)
C(7)-Li-H(6B)	111.7(11)
C(6)-Li-H(6B)	25.8(11)
Mo-Li-H(6B)	68.7(11)
H(5A)-Li-H(6B)	111.0(15)
H(5C)-Li-H(6B)	63.7(15)
H(6A)-Li-H(6B)	44.7(16)
O-Li-H(7B)	106.6(11)
C(5)-Li-H(7B)	84.3(12)
C(7)-Li-H(7B)	28.0(11)
C(6)-Li-H(7B)	114.2(11)
Mo-Li-H(7B)	71.4(11)
H(5A)-Li-H(7B)	66.4(16)
H(5C)-Li-H(7B)	112.2(16)
H(6A)-Li-H(7B)	107.3(16)
H(6B)-Li-H(7B)	138.1(16)

O-Li-H(7C)	101.7(11)
C(5)-Li-H(7C)	112.0(11)
C(7)-Li-H(7C)	26.2(11)
C(6)-Li-H(7C)	79.8(11)
Mo-Li-H(7C)	67.3(10)
H(5A)-Li-H(7C)	107.9(16)
H(5C)-Li-H(7C)	135.2(15)
H(6A)-Li-H(7C)	63.5(16)
H(6B)-Li-H(7C)	105.1(16)
H(7B)-Li-H(7C)	45.8(14)
C(13)-O-C(12)	113.2(2)
C(13)-O-Li	129.0(2)
C(12)-O-Li	117.2(2)
C(12)-C(11)-H(11A)	107(2)
C(12)-C(11)-H(11B)	101(3)
H(11A)-C(11)-H(11B)	122(4)
C(12)-C(11)-H(11C)	111(2)
H(11A)-C(11)-H(11C)	101(3)
H(11B)-C(11)-H(11C)	114(4)
O-C(12)-C(11)	112.2(2)
O-C(12)-H(12A)	102(3)
C(11)-C(12)-H(12A)	117(3)
O-C(12)-H(12B)	102.7(19)
C(11)-C(12)-H(12B)	115(2)
H(12A)-C(12)-H(12B)	105(4)
O-C(13)-C(14)	110.0(2)
O-C(13)-H(13A)	113(3)
C(14)-C(13)-H(13A)	115(3)
O-C(13)-H(13B)	109(2)
C(14)-C(13)-H(13B)	112(2)
H(13A)-C(13)-H(13B)	97(3)
C(13)-C(14)-H(14A)	111(2)
C(13)-C(14)-H(14B)	112(2)
H(14A)-C(14)-H(14B)	113(3)
C(13)-C(14)-H(14C)	114(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	99(4)
H(14B)-C(14)-H(14C)	108(4)

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo	21(1)	13(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	43(2)	39(2)	36(2)	13(1)	-6(1)	7(1)
C(2)	28(1)	27(1)	28(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(3)	34(1)	19(1)	38(2)	-4(1)	3(1)	9(1)
C(4)	34(1)	28(1)	30(1)	-6(1)	-6(1)	-4(1)
C(5)	25(1)	22(1)	31(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	30(1)	22(1)	25(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)

C(7)	34(1)	17(1)	29(2)	0(1)	1(1)	6(1)
Li	30(2)	24(2)	27(2)	4(2)	-5(2)	2(2)
O	25(1)	21(1)	23(1)	4(1)	-2(1)	0(1)
C(11)	42(2)	28(1)	35(2)	-6(1)	-10(2)	-1(1)
C(12)	27(1)	24(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(13)	36(1)	25(1)	22(1)	6(1)	3(1)	0(1)
C(14)	29(2)	51(2)	44(2)	20(2)	3(1)	-2(2)

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Li}\{\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}][\text{Mo}(\text{CH}_3)_7]$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7670(50)	8840(40)	6520(30)	41(2)
H(1B)	5660(70)	8070(30)	6370(30)	41(2)
H(1C)	7530(50)	7650(50)	6020(30)	41(2)
H(2A)	10650(60)	8250(30)	7080(20)	41(2)
H(2B)	10510(80)	7120(30)	6580(30)	41(2)
H(2C)	11550(60)	7130(20)	7400(30)	41(2)
H(3A)	6170(70)	8220(30)	8600(30)	41(2)
H(3B)	5080(60)	8230(30)	7790(20)	41(2)
H(3C)	7180(50)	9240(30)	7790(20)	41(2)
H(4A)	6640(70)	5930(30)	6350(20)	41(2)
H(4B)	4580(70)	6300(30)	6810(20)	41(2)
H(4C)	5860(60)	5190(30)	7100(20)	41(2)
H(5A)	5900(60)	5410(30)	8400(20)	41(2)
H(5B)	4690(70)	6480(30)	8290(20)	41(2)
H(5C)	6030(50)	6580(30)	8940(20)	41(2)
H(6A)	10770(80)	7050(30)	8620(20)	41(2)
H(6B)	8800(60)	7390(30)	9070(20)	41(2)
H(6C)	9870(60)	8170(30)	8480(20)	41(2)
H(7A)	9730(60)	5460(30)	7120(20)	41(2)
H(7B)	8670(60)	4910(30)	7850(20)	41(2)
H(7C)	10560(60)	5600(30)	7890(20)	41(2)
H(11A)	11360(60)	6710(30)	10140(20)	41(2)
H(11B)	13490(70)	6060(40)	10330(30)	41(2)
H(11C)	11600(70)	5850(30)	10850(20)	41(2)
H(12A)	12340(60)	5300(40)	9240(30)	41(2)
H(12B)	12400(50)	4400(40)	9890(30)	41(2)
H(13A)	9120(60)	4590(30)	10640(20)	41(2)
H(13B)	9750(60)	3720(30)	10230(20)	41(2)
H(14A)	6240(60)	4720(30)	9860(20)	41(2)
H(14B)	6330(60)	3640(30)	10300(20)	41(2)
H(14C)	6830(70)	3830(30)	9460(30)	41(2)

5.10. PENTAMETHYLMOLYBDÄN(V)

5.10.1. Synthese und spektroskopische Daten

In einem Handschuhkasten werden 450 mg (1.65 mmol) MoCl_5 in einen Zweihalskolben eingewogen und in 20 ml Et_2O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Anschließend werden 560 mg (5.87 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ zu der Lösung kondensiert, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfällt. Es wird für 45 min nachgerührt und nach kurzzeitigem Erwärmen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$, der Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im dynamischen Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Reaktionssumpf wird mit 15 ml *n*-Pentan aufgenommen und 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ digeriert. Nach erneutem Auftauen des Reaktionsgemisches auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Lösungsmittel bei dieser Temperatur fast vollständig abkondensiert. Mit dem Rest *n*-Pentan sublimiert, beim Erwärmen auf Handwärme, eine hellblaue bis türkisfarbene Substanz in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingeengt und die konzentrierte Lösung in eine mit Stickstoff gekühlte 8 mm Glasampulle umkondensiert. Nach Abziehen des restlichen *n*-Pentans und Aufnehmen der Substanz in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, kristallisieren beim langsamen Abkühlen der abgeschmolzenen Ampulle von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ türkisfarbene Nadeln aus, die durch beginnende Zersetzung oberflächlich schwarz sind.

Raman-Spektrum (Pulver mit Resten von *n*-Pentan, $-70\text{ }^\circ\text{C}$): $1/\nu = 1181(10), 960(10), 900(50), 887(10), 783(10), 672(60), 620(30), 565(15), 523(100), 507(70), 451(15), 366(25), 308(100), 267(19), 167(100)\text{ cm}^{-1}$. Die CH-Schwingungsbereiche wurden durch *n*-Pentan Peaks verdeckt.

ESR-Spektrum (*n*-Pentan, 130 K): Meßfrequenz = 9.44 GHz, $g = 1.993$,

$$a(^{95}\text{Mo}/^{97}\text{Mo}) = 4.8(1)\text{ mT}, a'(\text{H}) = 0.54(1)\text{ mT}.$$

5.10.2. Kristall- und Strukturdaten von $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$

Identifikationscode	moch3	
Farbe	türkis	
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Mo}$	
Molmasse	171.12 g/mol	
Meßtemperatur	$-153\text{ }^\circ\text{C}$	
Wellenlänge	71.069 pm	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4	
Zelldimensionen	$a = 768.0(2)\text{ pm}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 768.0(2)\text{ pm}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 649.0(2)\text{ pm}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$0.3828(2)\text{ nm}^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.485 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.602 mm^{-1}	
F(000)	174	
Kristalldimensionen	$0.5 \times 0.1 \times 0.1\text{ mm}^3$	

Theta-Bereich der Datensammlung	3.75° bis 24.84°.
Bereich der Indizes	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -7 \leq l \leq 7$
Anzahl der gemessenen Reflexe	982
Unabhängige Reflexe	340 [R(int) = 0.0479]
Vollständigkeit zu Theta = 24.84°	100.0 %
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / unterdrückt / Parameter	340 / 0 / 26
Goodness-of-fit gegen F ²	1.111
Endgültiger Fehler R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0446
R (alle Daten)	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0446
Absoluter Strukturparameter (Flack)	0.0(7)
Größte und kleinste Restelektronendichte	0.492 und -0.325 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Mo(CH₃)₅. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	10000	0	0	20(1)
C(1)	10006(11)	2527(7)	-1300(9)	69(2)
C(2)	10000	0	3180(15)	36(2)

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Mo(CH₃)₅.

Mo(1)-C(2)	206.4(9)
Mo(1)-C(1)#1	211.6(5)
Mo(1)-C(1)#2	211.6(5)
Mo(1)-C(1)#3	211.6(5)
Mo(1)-C(1)	211.6(5)
C(1)-H(1A)	96.00
C(1)-H(1B)	96.00
C(1)-H(1C)	96.00
C(2)-H(2A)	105.42
C(2)-H(2B)	105.43
C(2)-H(2C)	105.43
C(2)-Mo(1)-C(1)#1	113.50(16)
C(2)-Mo(1)-C(1)#2	113.50(16)
C(1)#1-Mo(1)-C(1)#2	80.85(12)
C(2)-Mo(1)-C(1)#3	113.50(16)
C(1)#1-Mo(1)-C(1)#3	133.0(3)
C(1)#2-Mo(1)-C(1)#3	80.85(12)
C(2)-Mo(1)-C(1)	113.50(16)
C(1)#1-Mo(1)-C(1)	80.85(12)
C(1)#2-Mo(1)-C(1)	133.0(3)
C(1)#3-Mo(1)-C(1)	80.85(12)
Mo(1)-C(1)-H(1A)	109.5
Mo(1)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
Mo(1)-C(1)-H(1C)	109.5

H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
Mo(1)-C(2)-H(2A)	115.7
Mo(1)-C(2)-H(2B)	115.7
H(2A)-C(2)-H(2B)	102.5
Mo(1)-C(2)-H(2C)	115.7
H(2A)-C(2)-H(2C)	102.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	102.5

Verwendete Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -y+1, x-1, z #2 -x+2, -y, z #3 y+1, -x+1, z

Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} \times U_{11} + \dots + 2 h k a^* \times b^* \times U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	20(1)	20(1)	20(1)	0	0	0
C(1)	136(6)	27(3)	44(3)	7(3)	8(4)	3(3)
C(2)	44(4)	44(4)	21(5)	0	0	0

Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Mo}(\text{CH}_3)_5$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8941	3112	-951	123(15)
H(1B)	10103	2441	-2771	123(15)
H(1C)	10975	3175	-768	123(15)
H(2A)	10654	981	3673	123(15)
H(2B)	10523	-1056	3673	123(15)
H(2C)	8824	76	3673	123(15)