

**Synthese und Charakterisierung
neuartiger Phosphinliganden zur
Darstellung von
Distickstoffkomplexen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Thomas Weyrich

Kiel, 2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2018

Zum Druck genehmigt: 20.12.2018

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

*“There is nothing more deceptive
than an obvious fact.”*

Sir Arthur Conan Doyle (1859-1930)

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung multidentater Phosphinliganden, sowie die Synthese entsprechender Molybdän-Distickstoffkomplexe. Darüber hinaus wurde die katalytische Aktivität von Distickstoffkomplexen untersucht.

Der erste Teil dieser Dissertation handelt von der Synthese und Charakterisierung verschiedener Mo-N₂ Komplexe mit tdppcy als Ligand. Dabei wurden eine Reihe von Molybdän-Distickstoffkomplexen unter der Verwendung verschiedener Coliganden hergestellt. Beim Einsatz monodentater Coliganden konnten lediglich *cis*-ständige Bis(distickstoff)komplexe hergestellt werden. Mit dem bidentaten Coliganden „dmpm“ konnte allerdings ein definierter Stickstoffkomplex hergestellt werden. Über verschiedene spektroskopische Methoden konnte der Grad der Aktivierung, sowie die Pentaphosphinumgebung nachgewiesen werden. Die die Strukturauflösung an Einkristallen konnten die Beweise zusätzlich untermauert werden. Darüber hinaus wurden Reaktivitätsstudien an [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)] durchgeführt, indem der Komplex mit einer Reihe von Protonenquellen umgesetzt wurden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von makrozyklischen Liganden. Bei makrozyklischen Verbindungen handelt es sich um Moleküle, die ein geschlossenes Ringsystem aufweisen und über den makrozyklischen Effekt besonders stabile Komplex ausbilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Synthesestrategie erarbeitet und zahlreiche Zyklisierungsversuche unternommen.

Die katalytische Untersuchung von Molybdän-Distickstoffkomplexen wurde im dritten Teil dieser Arbeit behandelt. Hierfür wurde ein neues Katalyseverfahren entwickelt und mit jeder Iteration der Versuche eine Reihe verschiedenster Parameter verändert um die Ausbeute an Ammoniak zu steigern und um mögliche Einflussfaktoren der Parameter herauszufinden.

Abstract

This PhD thesis deals with the preparation of multidentate phosphine ligands as well as the synthesis of corresponding molybdenum dinitrogen complexes. Furthermore, experiments in order to gain insight into the catalytic activity of dinitrogen complexes has been carried out as well.

The first part of this thesis deals with the synthesis and characterization of diverse Mo-N₂ complexes supported by tdppcy as a ligand. Several different molybdenum dinitrogen complexes have been prepared by variation of the coligand. By employing monodentate coligands only *cis*-oriented bis(dinitrogen) complexes have been obtained. However, using dmpm as coligand a well-defined dinitrogen complex has been synthesized. By utilizing several spectroscopic methods, the degree of activation as well as the desired pentaphosphine environment has been verified. Furthermore, by single crystal X-ray structure determination, the results have been fortified additionally. The reactivity of the complex [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)] towards acid has been investigated by reaction of said complex with a series of different proton sources.

The second part of the PhD thesis deals with the preparation of macrocyclic ligands. Macrocyclic compounds are molecules with a closed ring system which forms stable complexes due to the macrocyclic effect. For that reason, a synthetic strategy has been developed and a series of attempts in order to obtain macrocyclic compounds have been carried out.

For the last part of the thesis catalytic investigation of molybdenum-dinitrogen complexes have been performed. For this purpose a novel catalytic method has been developed, while changing the parameters after every iteration of the catalytic run in order to improve the yield of ammonia as well as to identify possible impacts of the chosen parameters on the formation of ammonia.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wissenschaftlicher Hintergrund	3
2.1 Der Stickstoffkreislauf	3
2.2 Die Biologische Stickstofffixierung	4
2.2.1 Die Struktur der Nitrogenase	5
2.2.2 Der Einblick in den Mechanismus der Nitrogenase	7
2.3 Die Technische Stickstofffixierung	13
2.3.1 Das Haber-Bosch-Verfahren	14
2.4 Die Synthetische Stickstofffixierung.....	17
2.4.1 Das CHATT System	20
2.4.2 Das SCHROCK System	23
2.4.3 Das NISHIBAYASHI System	25
2.4.4 Das PETERS System	26
2.4.5 Weitere katalytische Systeme mit anderen Metallzentren	28
3. Aufgabenstellung und Motivation	30
3.1 Bisherige Arbeiten zur Optimierung von CHATT-Modellverbindungen.....	30
3.2 Aufgabenstellung Teil I & II	33
3.3 Aufgabenstellung Teil III	35
4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand	38
4.1 Darstellung des Liganden tdppcy	39
4.2 Koordination von tdppcy an Molybdän(III)-Komplexe	42
4.3 Koordination von tdppcy an Molybdän(0)-Komplexe	46
4.4 Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{tdppcy})]$ mit monodentaten Coliganden	51
4.4.1 Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$	52

4.4.2 Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PMe}_3)_2]$	56
4.5 Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{tdppcy})]$ mit bidentaten Coliganden	58
4.5.1 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	58
4.5.2 Darstellung des isotopenmarkierten $[\text{Mo}(\text{}^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	65
4.5.3 Protonierungsexperimente von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	69
4.5.4 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$	72
4.6 Diskussion	75
5. Synthese von makrozyklischen Liganden	79
5.1 Allgemeine Methoden zur Darstellung von Makrozyklen	82
5.1.1 Metall-Templatsynthese	82
5.1.2 Hochverdünnungsmethode	84
5.2 Versuchte Darstellung eines tridentaten Triphosphacyclononan	85
5.3 Synthesestrategie für die Darstellung 11-gliedriger Makrozyklen	89
5.3.1 Darstellung der Bis-Elektrophile	90
5.3.2 Darstellung des Bis-Nukleophils.....	92
5.3.3 Versuchte Darstellung der 11-gliedrigen Makrozyklen.....	96
5.4 Diskussion	97
6. Katalyseexperimente von Monodistickstoffkomplexen	98
6.1 Vorbereitung und Versuchsaufbau	99
6.2 Durchführung der Katalyseexperimente.....	100
6.3 Nachweis und Quantifizierung von Ammoniak.....	101
6.4 Untersuchung zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$	105
6.5 Untersuchung zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	106
6.6 Diskussion und Einordnung der Katalyseexperimente.....	107
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	109
7.1 Teil I	109
7.2 Teil II	115

7.3 Teil III.....	116
8. Geräte und Methoden	118
8.1 Spektroskopische Methoden	118
8.1.1 NMR-Spektroskopie	118
8.1.2 Schwingungsspektroskopie	118
8.1.3 Elementaranalysen.....	119
8.1.4 Kristallstrukturbestimmungen	119
9. Experimenteller Teil	120
9.1 Allgemein.....	120
9.2 Verwendete Lösungsmittel	120
9.3 Durchgeführte Synthesen	121
9.3.1 Synthese von $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$	121
9.3.2 Synthese von HBAr_4^{F}	122
9.3.3 Synthese von $\text{LutHBAr}_4^{\text{F}}$	124
9.3.4 Synthese von <i>cis,cis</i> -1,3,5-Cyclohexantritosylat	125
9.3.5 Synthese von <i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphine)cyclohexan.....	126
9.3.6 Synthese von Phenylphosphin.....	127
9.3.7 Synthese von Lithiumphenylphosphid	128
9.3.8 Synthese von Bis(phenylphosphino)benzol	129
9.3.9 Synthese von Bis(phenylphosphido)benzol	130
9.3.10 Synthese von Bis(3-chloropropyl)phenylphosphin	131
9.3.11 Synthese von Dipropanolamin.....	132
9.3.12 Synthese von Bis(3-chloropropyl)amin	133
9.3.13 Synthese von <i>N</i> -Phenyl-bis(3-hydroxypropyl)amin	134
9.3.14 Synthese von <i>N</i> -Benzyl-bis(3-hydroxypropyl)amin.....	135
9.3.15 Synthese von <i>N</i> -Benzyl-bis(3-chloropropyl)amin	136
9.3.16 Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$	137

9.3.17	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tdppcy})]$	138
9.3.18	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$	139
9.3.19	Synthese von <i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dmpm})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$	141
9.3.20	Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{tdppcy})]$	142
9.3.21	Synthese von $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$	143
9.3.22	Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{tdppcy})(\text{PPhMe}_2)]$	144
9.3.23	Synthese von $[\text{MoN}_2(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	145
9.3.24	Synthese von $[\text{Mo}(\text{}^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	146
9.3.25	Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	147
9.3.26	Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$	148
10.	Literaturverzeichnis	149
11.	Anhang	156
11.1	Abkürzungsverzeichnis	156
11.2	Daten aus den Katalyseexperimenten	157
11.3	Kristallographischer Anhang	158
11.3.1	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan	158
11.3.2	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$	168
11.4	Lebenslauf	182
11.5	Publikationen	183
11.6	Konferenzbeiträge.....	183
11.7	Danksagung.....	184
11.8	Eidesstattliche Erklärung	185

1. Einleitung

Mit einem Anteil von 78 Vol.-% besteht die Erdatmosphäre überwiegend aus Stickstoff und bietet dadurch das größte Reservoir an frei verfügbarem N_2 . Mit einer stabilen Dreifachbindung des natürlich vorkommenden, homoatomaren Moleküls, geht eine besonders hohe Bindungsdissoziationsenergie von 945 kJ/mol einher.^[1] Im Vergleich zu den isoelektronischen Verbindungen mit ähnlicher Dissoziationsenergie wie Acetylen (962 kJ/mol) oder Kohlenstoffmonoxid (1071 kJ/mol) besitzt Stickstoff darüber hinaus eine außerordentlich hohe Reaktionsträgheit.^[2] Dabei wird bei der Betrachtung der benötigten Energie für die Spaltung der ersten von drei Bindungen deutlich, dass für N_2 nahezu die Hälfte der gesamten Bindungsdissoziationsenergie benötigt wird und dabei doppelt so hoch ist als beim Acetylen.^[2]

Als Bestandteil der Aminosäuren ist Stickstoff direkt am Aufbau der Proteine, welche eine Fülle von Aufgaben und Funktionen in den jeweiligen Organismen erfüllen, beteiligt. Es ist ebenso am Aufbau der DNA und RNA beteiligt, die aus Nukleobasen aufgebaut sind. Darüber hinaus existieren in der Natur viele weitere stickstoffhaltige Liganden, die an ein Metallzentrum koordinieren. Die bekanntesten Vertreter dieser Art lassen sich im Chlorophyll (Magnesium), im Hämoglobin (Eisen) oder im Vitamin B_{12} (Cobalt) finden.

Ohne die facettenreichen, stickstoffhaltigen Verbindungen wäre somit das Leben auf diesem Planeten in dieser Form nicht möglich. Es ist allerdings nicht allen Organismen möglich N_2 direkt aus der Luft zu den existenziellen Biomolekülen umzuwandeln. Nur eine kleine Gruppe von Bakterien und Archaea (sogenannte Urbakterien) besitzt die Möglichkeit, Luftstickstoff in reaktivere Formen wie z.B. Ammonium oder Nitrate umzusetzen. Dieser Prozess ist als biologische Stickstofffixierung bekannt und stellt für die Pflanzen, Tiere und Menschen eine elementare Quelle an „nutzbaren“ Formen des Stickstoffes dar.

Im letzten Jahrhundert ist es Wissenschaftlern gelungen, einen großtechnischen Prozess zur Darstellung von Ammoniak und deren Weiterverarbeitung zu etablieren. So konnten Kunstdünger, Feinchemikalien, Sprengstoffe oder auch Fasern wie Nylon produziert werden. Die technische Stickstofffixierung hat somit einen signifikanten Beitrag für die Sicherung der Grundbedürfnisse der Menschen auf diesem Planeten geleistet.

1. Einleitung

Neben der biologischen und der technischen Stickstofffixierung hat sich in den letzten Jahrzehnten mit der synthetischen Stickstofffixierung ein weiteres bedeutsames Forschungsfeld entwickelt. Hierbei werden Übergangsmetallkomplexe synthetisiert, die in der Lage sind Stickstoff zu aktivieren und/oder katalytisch zu Ammoniak umzusetzen. Dabei können diese Verbindungen zur Aufklärung des Mechanismus der Nitrogenase entscheidend beitragen.

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1 Der Stickstoffkreislauf

Der globale Stickstoffkreislauf besitzt elementare Bedeutung für die Biogeochemie der Erde und ist hauptsächlich auf die verschiedensten Umwandlungsreaktionen des Stickstoffs durch Mikroorganismen angewiesen. Im Zuge des Kreislaufs (siehe Abbildung 2.1) durchläuft Stickstoff alle möglichen Oxidationsstufen von $-III$ (NH_3) bis $+V$ (NO_3^-) und es werden Verbindungen generiert, die harmlos sind oder aber auch das Klima nachhaltig beeinflussen.

Zuerst muss der inerte Stickstoff in eine reaktive Verbindung umgewandelt werden. Für diesen Prozess, ist die biologische Stickstofffixierung von elementarer Bedeutung.^[3] Dabei infizieren diazotrophe Bakterien die Wurzeln der Pflanzen und leben in Symbiose mit diesen. Die Pflanze wird mit stickstoffhaltigen Verbindungen versorgt, während diese Kohlenhydrate, die aus der Photosynthese generiert wurden, an die Knöllchenbakterien weitergeben.

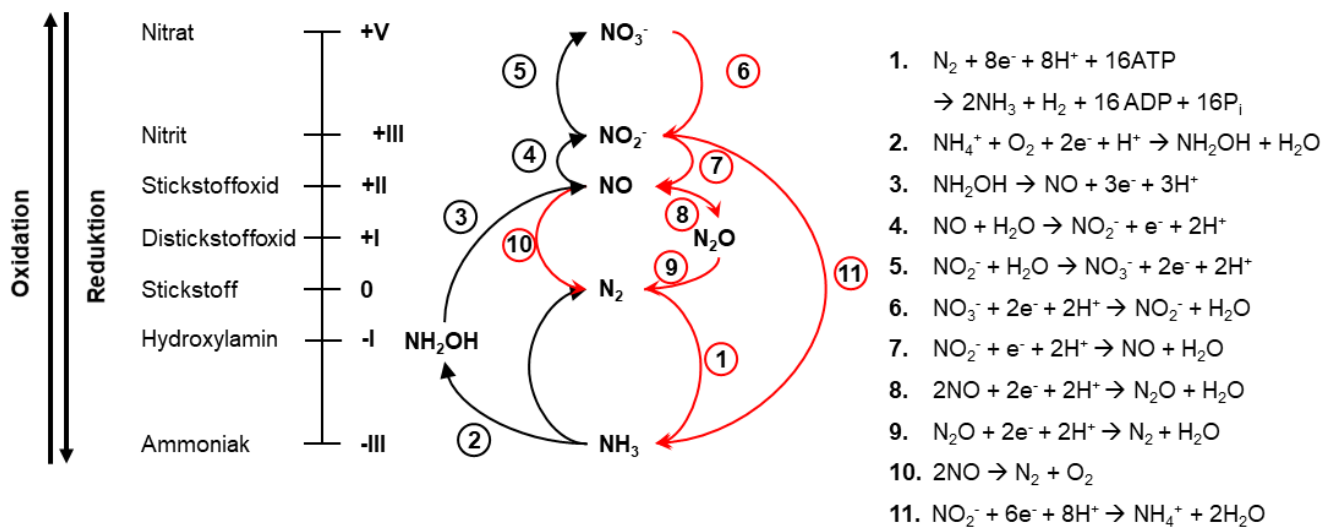


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung des Stickstoffkreislaufs mit allen elementaren Umwandlungsprozessen. Die Schwarzen Pfeile markieren alle Oxidationsreaktionen, alle rot markierten Pfeile stehen für die Reduktionsreaktionen.^[4]

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

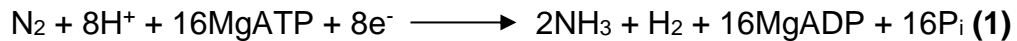
Das entstandene Ammonium-Salz kann nun in der Biomasse aufgenommen oder durch die verschiedenen Prozesse im Kreislauf in weitere reaktive Verbindungen transformiert oder abgebaut werden.

Über die Nitrifikation findet die biologische Oxidation von Ammonium zu Nitrat durch aerob lebende Bakterien statt. Dabei handelt es sich um einen mehrstufigen Prozess, bei dem die verschiedensten, chemoautotrophen Mikroorganismen (eine Form der Energiegewinnung aus anorganischen Verbindungen) beteiligt sind. Zuerst wird das Ammonium-Salz über die Ammonium-Monooxygenase (*amo*) zu Hydroxylamin (NH_2OH) umgesetzt. Im nächsten Schritt entsteht über die Hydroxylamin-Oxidoreduktase (*hao*) das Nitrit (NO_2^-). Nitrit ist chemisch hochreaktiv und besitzt daher nur eine sehr begrenzte, kurze Lebensdauer. Daher lassen sich nur sehr geringe Mengen an Nitriten in der Umwelt detektieren. Der Prozess der Umwandlung von Nitrit zu Nitrat wird über das Enzym Nitrit-Oxidoreduktase (*nxr*) katalysiert und somit ist das Nitrat das hauptsächliche Produkt des Nitrifikationsprozesses. In einem mehrstufigen Prozess der Denitrifikation wird das Nitrat sukzessive zum Stickstoff reduziert. An diesem Vorgang sind anaerobe Bakterien beteiligt, die zur Atmung statt Sauerstoff, auf verschiedene N-Oxide zurückgreifen. Ausgehend vom Nitrat kann die Nitrat-Reduktase zur Erzeugung zum Nitrit führen, die über die Nitrit-Reduktase (*nir*) zum Stickstoffmonoxid (NO) führt. Über die Stickstoffmonoxid-Reduktase (*norB*) entsteht Distickstoffmonoxid (N_2O). Der Zyklus kann anschließend mit der Erzeugung von Stickstoff über die Distickstoffmonoxid-Reduktase (*nosZ*) oder aber über die Disproportionierungsreaktion von NO zu N_2 geschlossen werden.

2.2 Die Biologische Stickstofffixierung

Alle lebenden Organismen sind auf die Fähigkeit von einer Gruppe Mikroorganismen abhängig, die in der Lage sind, Stickstoff zu fixieren. Historisch betrachtet haben HELLRIEGEL und WILFARTH Ende des 19. Jahrhunderts durch Experimente an Getreide und Hülsenfrüchten als erste den Prozess der biologischen Stickstofffixierung entdeckt.^[5] Dabei konnte herausgefunden werden, dass diazotrophe Mikroorganismen, die entweder als Knöllchenbakterien (*Rhizobiaceae*) in Symbiose mit der Pflanze leben oder als frei lebendes Bakterium (*Azotobacter*) auftreten, dafür verantwortlich sind.

Das Metalloenzym Nitrogenase ist dabei der entscheidende Faktor für die katalytische Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak. Unter optimalen Bedingungen ließe sich somit eine Reaktionsgleichung nach folgender Stöchiometrie formulieren:



Aus der Gleichung lassen sich auf den ersten Blick einige interessante Erkenntnisse gewinnen. Zum einen geht mit der katalytischen Umsetzung zu Ammoniak immer die Bildung von Wasserstoff einher. Zum anderen werden 16 Äquivalenten ATP für die Umwandlung benötigt; somit handelt es sich um eine hochgradig energieaufwendige Reaktion.

2.2.1 Die Struktur der Nitrogenase

Die Nitrogenase besteht aus zwei Metallproteinen (siehe Abbildung 2.2). Die erste Einheit ist für die Reduktase verantwortlich und wird als Eisen-Protein bezeichnet. Es besitzt zwei identische Untereinheiten, welche jeweils eine Nukleotid-Bindungsstelle besitzen und tritt somit als γ^2 -Homodimer auf. Die beiden Untereinheiten werden dabei durch ein kubisches $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster miteinander verbunden. Die Aufgabe des Eisenproteins liegt in der Bereitstellung der Elektronen, bei gleichzeitiger Hydrolyse der beiden gebundenen Moleküle ATP.

Die zweite Einheit, welche als MoFe-Protein bezeichnet wird, trägt mit dem aktiven Zentrum das Herzstück der Nitrogenase. An dieser Stelle im Enzym wird das Substrat gebunden und reduziert.

In der Natur existiert die Nitrogenase in drei Varianten, welche anhand der vorhandenen Metalle im Cofaktor unterschieden wird.^[6] Alle drei Formen sind strukturell sehr ähnlich, allerdings zeigen die Vanadium (FeVco)- und die Eisen (FeFeco)-Nitrogenase geringere katalytische Effizienz als die molybdänhaltige Nitrogenase (FeMoco), die in der Forschungsgemeinde daher am intensivsten untersucht wurde.

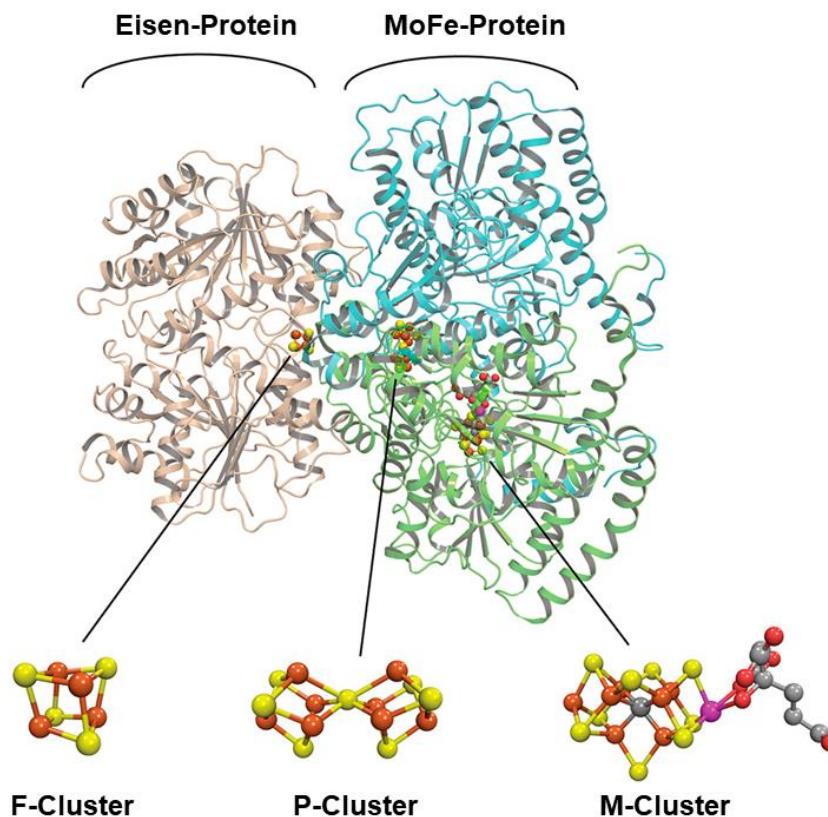


Abbildung 2.2: Darstellung einer Untereinheit der Nitrogenase, die sich aus dem Eisen-Protein (hellbraun) und MoFe-Protein (α =türkis; β =blaugrün) zusammensetzt.^[7]

Das MoFe-Protein zeichnet sich strukturell durch ein $\alpha_2\beta_2$ -Tetramer aus, wobei jede $\alpha\beta$ -Untereinheit über einen P-Cluster $[\text{Fe}_8\text{S}_7]$ verbunden ist.^[8,9] Der P-Cluster hat dabei die Aufgabe, die erzeugten Elektronen aus dem Eisen-Protein an das aktive Zentrum (FeMoco) zu transferieren.^[10] Erst vor wenigen Jahren konnte die Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors vollständig aufgeklärt werden.^[11–13] Die Struktur des FeMoco zeichnet sich über ein $[\text{Fe}_4\text{S}_3]$ -Untercluster, welches über drei Sulfidbrücken und ein zentrales μ_6 -Kohlenstoff-Atom (C^{4-}) mit einem $[\text{MoFe}_3\text{S}_3]$ -Untercluster verbunden, aus (siehe Abbildung 2.3). Die sechs zentralen Eisenatome spannen dabei ein trigonales Prisma auf, in deren Hohlraum das zentrale carbidische Kohlenstoffatom sitzt. Auch wenn es über Isotopenmarkierungsexperimente gelungen ist, den Einbau des Carbids in der Nitrogenase nachzuweisen,^[14] ist die Rolle des C-Atoms im Mechanismus der Nitrogenase weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. Erste Annahmen gehen davon aus, dass das Kohlenstoffatom eine wichtige Rolle in der Starrheit des aktiven Zentrums spielt. RIBBE *et al.*

haben in diesem Zusammenhang herausgefunden, dass das Carbid auch nach vielen Katalysezyklen weder ausgetauscht noch durch das Substrat in mögliche Produkte eingebaut wird.^[15] Über DFT-Rechnungen am FeMoco und experimentellen Ergebnissen an Eisenmodellkomplexen lässt sich jedoch eine andere Vermutung aufstellen, wonach das zentrale Carbidkohlenstoff sterische oder elektronische Einflüsse auf das aktive Zentrum ausübt.^[16–19]

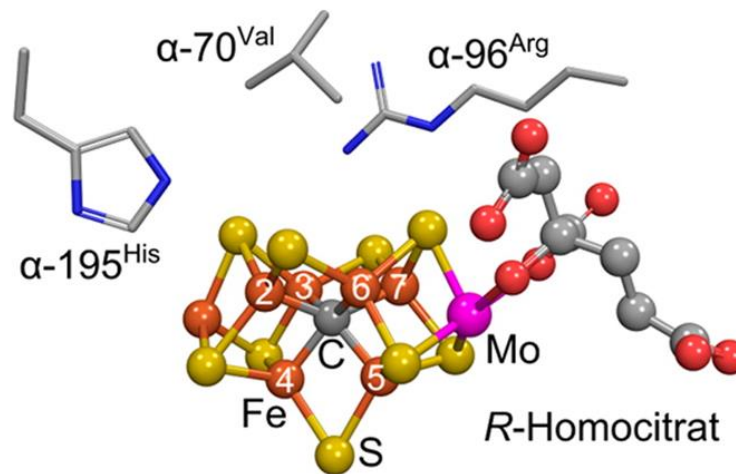


Abbildung 2.3: Struktur des FeMoco der Nitrogenase nach der Strukturaufklärung.^[7]

2.2.2 Der Einblick in den Mechanismus der Nitrogenase

Während sich viele Forschungsgruppen erfolgreich mit der vollständigen Strukturaufklärung auseinandergesetzt haben, ist die Faktenlage in Bezug auf den Mechanismus der Nitrogenase noch nicht eindeutig belegt. Es wurden allerdings zahlreiche Bemühungen unternommen, um den komplexen Reaktionsmechanismus der Nitrogenase aufzuklären.^[7] Hierfür wurden Modelle entwickelt, die eine Vorstellung zum Ablauf der katalytischen Reaktion zu Ammoniak liefern sollen.^[10] Bei der Nitrogenase gibt es nach derzeitiger Ansicht zwei Zyklen, die miteinander gekoppelt ablaufen. Der erste Zyklus wird vom Fe-Protein durchlaufen und besteht aus drei Schritten. In der Funktion der Reduktase ist das Eisen-Protein für die Bereitstellung der Elektronen verantwortlich, die für die Reduktion des Substrates benötigt wird. Aus der Reaktionsgleichung (1) wird ersichtlich, dass für die Erzeugung von 2 Äquivalenten Ammoniak 8 Elektronen benötigt werden. In jedem Zyklus

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

wird nur ein Elektron erzeugt und an das MoFe-Protein transferiert, wodurch in der Summe dieser Zyklus achtmal durchlaufen werden muss. Im ersten Schritt liegt das Eisen-Protein in der Oxidationsstufe +I vor und in den beiden Bindungstaschen befindet sich jeweils ein Molekül ATP. Anschließend wird eine vorübergehende Bindung zwischen dem Fe-Protein und dem MoFe-Protein ausgebildet. Danach werden die beiden MgATP zu MgADP und Phosphatrest (P_i) hydrolysiert, sowie ein einzelnes Elektron vom $[Fe_4S_4]$ -Cluster über den P-Cluster zum FeMoco übertragen. Das Eisen-Protein besitzt nach diesem Schritt die Oxidationsstufe +II. Nach erfolgreicher Dissoziation der beiden Proteine, welche gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wird das freie Eisen-Protein regeneriert und ein Austausch von ADP zu ATP findet statt. In welcher Reihenfolge dieser Prozess in Kraft tritt, konnte noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden.^[20]

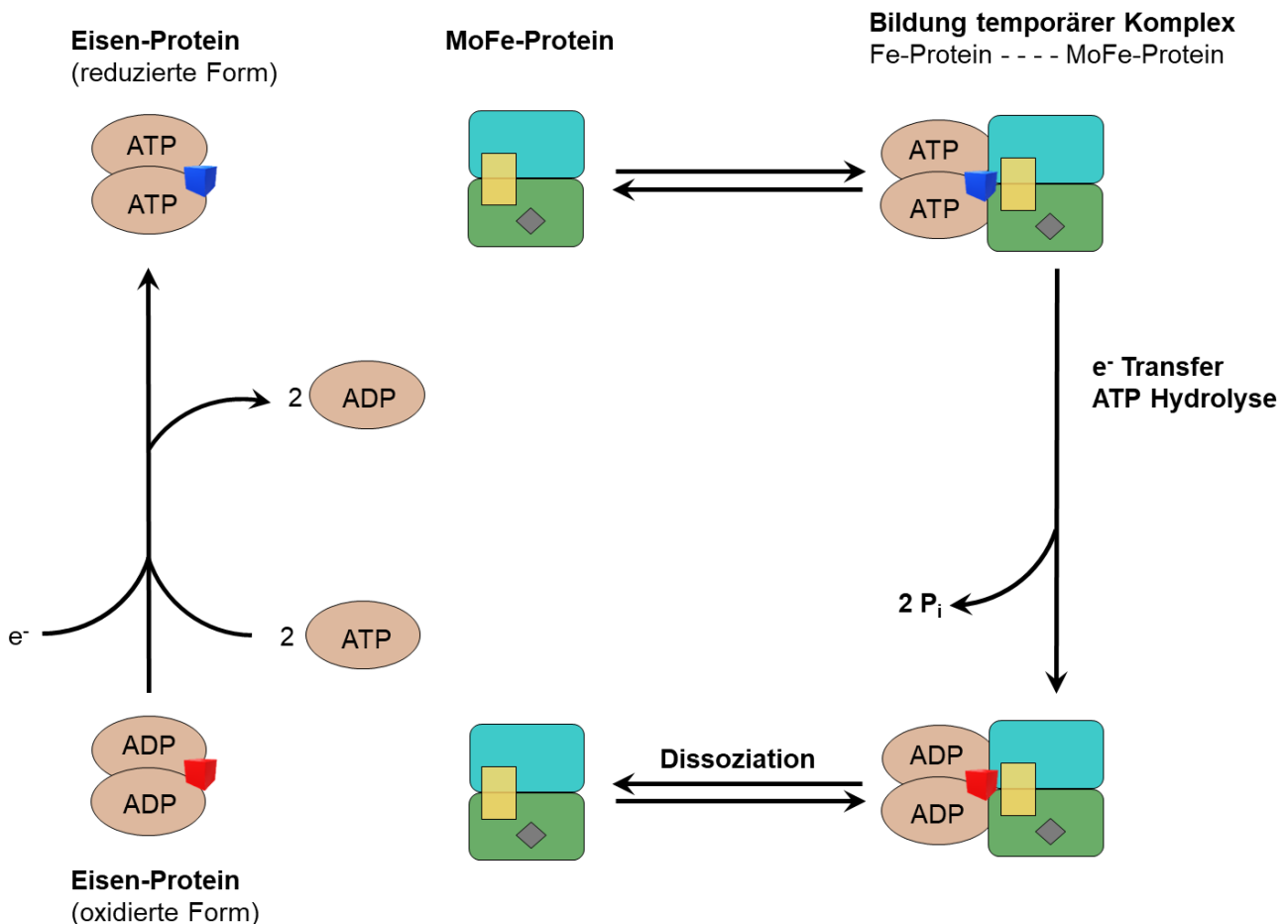


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung des mechanistischen Ablaufs der Nitrogenase. Der rote Würfel symbolisiert die oxidierte Form des $[4Fe-4S]$ -Clusters, blau steht für die reduzierte Form. Die Untereinheit des MoFe-Proteins wurde in türkis und blaugrün dargestellt. In dieser Untereinheit befindet sich der P-Cluster (gelb) und das aktive Zentrum (grau).^[21]

Die Bindung, sowie die Reduktion des Substrates ereignen sich am MoFe-Protein. Für die Darstellung des MoFe-Zyklus lässt sich dabei das kinetische Modell nach LOWE und THORNELEY anwenden.^[22] In diesem Modell werden einzelne Intermediate (E_n) des katalytischen Zyklus durchlaufen, die sich anhand der Anzahl der aufgenommenen Protonen und Elektronen orientieren.

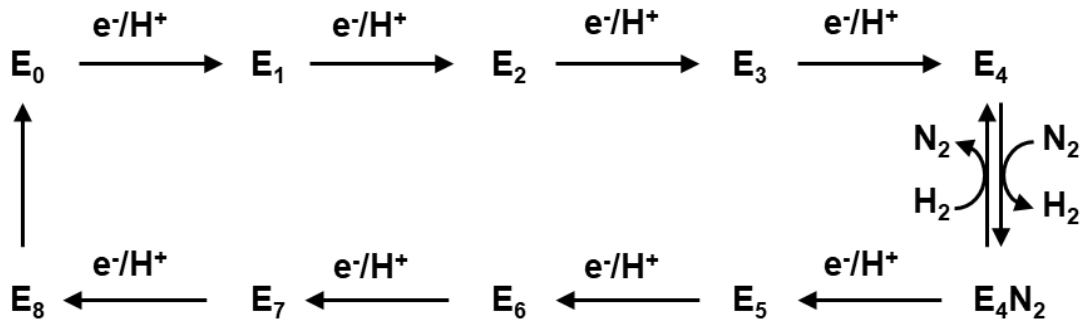


Abbildung 2.5: Modell nach LOWE-THORNELEY, jedes Intermediat nimmt jeweils ein Elektron und ein Proton auf. Mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt die Bindung des Substrates am E_4 Intermediat.^[22]

Dementsprechend führt die Aufnahme des ersten Äquivalents an Elektronen und Protonen zum E_1 Intermediat. Daraus resultiert ein einfach reduzierter Metall-Ion-Kern (M^-), während das Proton am Schwefel gebunden vorliegt. Das E_2 Intermediat wird folgerichtig durch die Aufnahme von zwei Elektronen und zwei Protonen erreicht. An diesem Punkt des Zyklus entsteht aus zwei Elektronen und einem Proton eine Hydridverbrückung zwischen den Eisenatomen ($Fe-H-Fe$), während das zweite Proton am Schwefel gebunden vorliegt. Gleichzeitig kehrt das aktive Zentrum zum Ruhezustand (M^0) zurück. Mit dem Erreichen des E_4 -Zustands besitzt das aktive Zentrum zwei $Fe-H-Fe$ Hydridbrücken, zwei am Schwefel gebundene Protonen und befindet sich im Ruhezustand. Das E_4 -Intermediat besitzt dabei eine Schlüsselrolle im LOWE-THORNELEY Modell. Zum einen wurde laut Gleichung (1) bereits die Hälfte der benötigten Elektronen und Protonen aufgenommen, die gleiche Menge ist somit noch erforderlich, um den katalytischen Zyklus zu schließen. An dieser Stelle wird sinnbildlich vom „Janus-Intermediat“ gesprochen, da es dieses Ereignis sehr gut symbolisiert (siehe Abbildung 2.6).^[23,7] In der römischen Mythologie hat „Janus“ die Dualität repräsentiert und stellt in diesem Zusammenhang den Anfang und das Ende des Zyklus dar. Durch den Einsatz verschiedenster spektroskopischer Untersuchung liegt die Vermutung nahe, dass

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

die Bindung des Stickstoffs am aktiven Zentrum erst beim Erreichen des Intermediats E_4 , bei gleichzeitiger Freisetzung von H_2 , stattfinden kann.^[23,7] Dieser Prozess erklärt, warum bei jedem Durchlauf des katalytischen Zyklus ein Äquivalent Wasserstoff erzeugt wird.

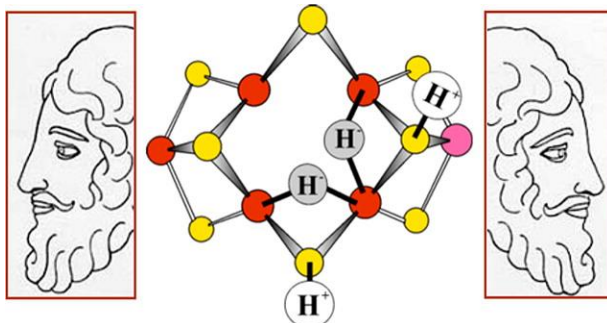


Abbildung 2.6: Verknüpfung des Janus-Sinnbildes mit dem E_4 -Intermediat. Das linke Gesicht blickt zurück; bereits 4 Äquivalente an Elektronen und Protonen wurden aufgenommen. Das rechte Gesicht blickt nach vorne; noch 4 weitere Äquivalente an Elektronen und Protonen sind für die katalytische Umsetzung zu Ammoniak nötig.^[7]

In der Nitrogenase spielt die Hydridverbrückung in Form von Fe-H-Fe eine elementare Rolle. Zum einen besitzen verbrückende Hydride eine geringere Affinität für eine Protonierung als terminal gebundene Hydride. Somit wird die Erzeugung von Wasserstoff auf dem Weg zum „Janus“-Intermediat zum größten Teil unterdrückt. Des Weiteren existiert im Vergleich zu den terminal gebundenen Hydriden eine deutlich niedrigere Reaktivität der verbrückten Hydride gegenüber den Substraten.^[24,25] Damit das N_2 auf der E_4 -Stufe am aktiven Zentrum binden kann, muss zuerst ein Äquivalent Wasserstoff freigesetzt werden. Dieses Ereignis kann entweder durch „Hydridprotonierung“ oder „reduktive Eliminierung“ stattfinden, wobei erste Beweise die Annahme unterstützen, dass der Prozess der N_2 -Bindung höchstwahrscheinlich über die reduktive Eliminierung stattfindet.^[7] Hierfür müssen beide Hydride die Verbrückung auflösen, damit diese kurzfristig terminal gebunden vorliegen. Anschließend erfolgt die reduktive Eliminierung von H_2 , während N_2 am aktiven Zentrum bindet.^[24,26–28] Bei der Freisetzung von Wasserstoff verbleiben zwei Reduktionsäquivalente, während das Eisenatom bei der Bindung von Stickstoff hochgradig aktiviert vorliegt. Dieser Zustand konnte durch die formelle Reduktion durch zwei Reduktionsäquivalente, z.B. könnte sich der Oxidationszustand von Eisen von + II auf 0 ändern, hervorgerufen werden. Bei der Bindung und sofortigen Reduktion des Stickstoffs wird der „push-pull“-Mechanismus

vermutet. Das zweifach reduzierte aktive Zentrum „schiebt“ die Elektronen zum Stickstoff. Dieser Vorgang wird durch den elektrostatischen Zug, der durch die Protonen am Schwefel ausgeübt wird, gefördert.

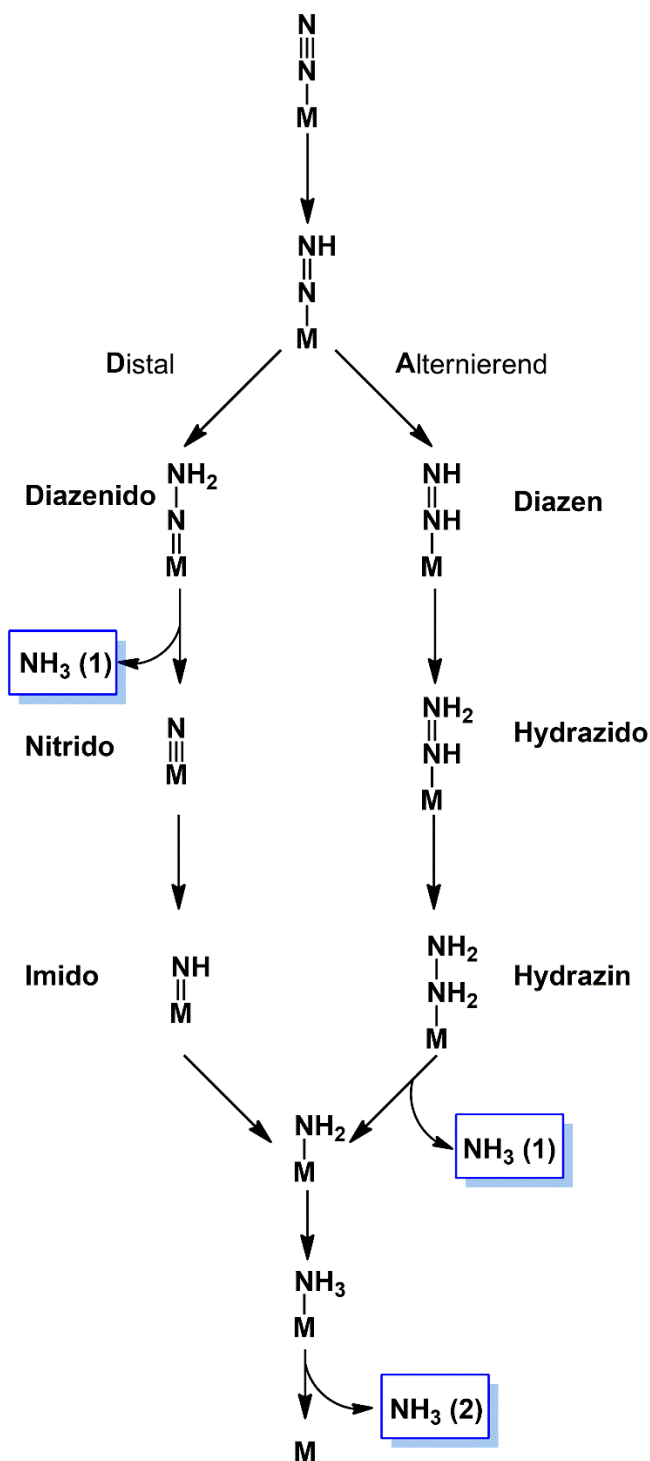


Abbildung 2.7: Die zwei wahrscheinlichsten Reaktionspfade durchlaufen entweder einen distalen oder alternierenden Mechanismus.^[7]

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

Für den weiteren Verlauf der Reduktion des Stickstoffs haben sich zwei mögliche Reaktionspfade herauskristallisiert und wurden auf ihre Plausibilität überprüft (siehe Abbildung 2.7).^[22,29,10] Der distale Reaktionspfad (D) ist eng mit den Modellsystemen der synthetischen Stickstofffixierung nach CHATT und SCHROCK verknüpft. Diese Systeme basieren auf einkernigen Molybdän-Distickstoffkomplexen, die in der Lage sind die $N\equiv N$ -Bindung zu spalten und/oder katalytisch zu Ammoniak umzusetzen. Bei dem Mechanismus nach dem distalen Reaktionspfad wird zuerst das apikale N vom N_2 sukzessive protoniert, sodass zuerst ein Äquivalent Ammoniak freigesetzt und dabei die Metall-Nitrido Stufe ausgebildet wird. In drei weiteren Protonierungsschritten wird das zweite Äquivalent Ammoniak freigesetzt. Danach kann der Zyklus von vorne beginnen.

Dagegen wird beim alternierenden (A) Reaktionspfad jedes N abwechselnd protoniert. Somit werden in dem Mechanismus die Diazen- ($HN=NH$), Hydrazido- ($H_2N=NH$) und Hydrazin-Stufe (H_2N-NH_2) durchlaufen, bevor das erste Äquivalent Ammoniak nach der Aufnahme von fünf Reduktionsäquivalenten freigesetzt wird. Im nächsten Schritt des Zyklus wird dann das zweite Äquivalent Ammoniak freigesetzt. Dieser Reaktionspfad liegt in guter Übereinstimmung mit der Vermutung, dass die Bindung und Reduktion des Stickstoffs höchstwahrscheinlich am Eisen passiert.

Ein starkes Indiz für die Stelle der Substratbindung und Reduktion an Eisen konnte neben der energetischen Betrachtung^[29] auch die Modifikation der näheren Proteinstruktur (α -70^{Val}) erbringen. An dieser Stelle des Proteins wird die Aufgabe des „Pfortners“ übernommen. Durch die Nähe am aktiven Zentrum kann der sterische Anspruch des Proteinrestes den Zugang des Substrats entweder ermöglichen oder versperren.^[7] Im konkreten Fall konnten nur Protonen am aktiven Zentrum binden, wenn Valin durch eine sterisch anspruchsvollere Aminosäure (Isoleucin) substituiert wurde.^[7]

Es lassen sich für beide Reaktionspfade Argumente anführen, warum der jeweilige Mechanismus die N_2 -Reduktion am wahrscheinlichsten widerspiegelt. Allerdings sprechen nach derzeitiger Faktenlage einige Argumente für den alternierenden Reaktionspfad. Zum einen konnte Hydrazin, welches ein mögliches Substrat der Nitrogenase ist und über basische oder saure Hydrolyse während der katalytischen Umsetzung der Nitrogenase freigesetzt wurde, detektiert werden.^[22,30,31] Des Weiteren haben die Arbeiten von PETERS und HOLLAND bewiesen, dass die NN-Spaltung oder die katalytische Umsetzung zu

Ammoniak über eisenbasierte Modellsysteme ebenfalls möglich ist.^[32] Durch „freeze-trapping“ und Anwendung von ENDOR-Spektroskopie konnten vier Intermediate „eingefangen“ und untersucht werden.^[10,33] Unter den Intermediaten konnte neben der N₂-Spezies die Diazen- und Hydrazin-Substrate nachgewiesen werden. Diese Substrate werden ebenfalls im alternierenden Reaktionspfad durchlaufen und somit sind diese Erkenntnisse ein starkes Argument für diesen Mechanismus.

2.3 Die Technische Stickstofffixierung

Ammoniak ist das zweitgrößte, synthetische, chemische Produkt und die Entwicklung des Prozesses ist gleichzeitig eines der größten Errungenschaften der industriellen Chemie.^[34] Die treibende Kraft hinter der Entwicklung eines großtechnischen Prozesses zur Herstellung von Ammoniak war die Suche nach einer Methode zur Herstellung von künstlichen Dünger.

Mit dem Beginn des 19. Jahrhunderts wurde ein exponentieller Zuwachs der Weltbevölkerung festgestellt. Daher wurde die Fragestellung aufgeworfen, wie die zukünftigen Generationen mit genug Nahrungsmitteln versorgt werden können. Die reine Erweiterung der Agrarfläche konnte dieses Problem nicht lösen, da der dazugewonnene Boden für eine ertragreiche Ernte erst mit wichtigen Nährstoffen (Dünger) versorgt werden muss. Für die landwirtschaftlichen Erträge spielten zu diesem Zeitpunkt der Abbau von Chilesalpeter aus der Atacamawüste und Guano aus Peru eine entscheidende Rolle, da aus diesen Rohstoffen Kunstdünger dargestellt werden konnte. Doch es war absehbar, dass diese Ressourcen nur begrenzt verfügbar sind. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, eine dauerhafte und nachhaltige Alternative zu der bisherigen Produktion der Kunstdünger zu etablieren. So begann die Suche nach einer Methode um reaktive Verbindungen des Stickstoffs industriell darzustellen. Andernfalls wäre eine katastrophale Hungersnot die Konsequenz.

In den folgenden Jahren wurde intensiv an möglichen Verfahren und Prozessen geforscht, wobei sich drei potentielle Methoden entwickelt haben, die für die kommerzielle Darstellung geeignet sind. Neben dem Lichtbogen-Prozess und dem Cyanamid-Prozess hat sich dabei die Ammoniak-Synthese als die vielversprechendste Variante herauskristallisiert.^[34]

2.3.1 Das Haber-Bosch-Verfahren

Die Darstellung von Ammoniak wird auch als Haber-Bosch-Prozess bezeichnet. Hierbei handelt es sich um einen katalytischen Prozess, der aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff Ammoniak nach folgender Gleichung produziert:^[34]



FRITZ HABER hat sich bereits Anfang des 20. Jahrhunderts mit dem Gleichgewicht der Ammoniaksynthese unter Standarddruck beschäftigt.^[35] Bei einer Temperatur von 1000 °C in einer Osmium katalysierten Reaktion konnten bereits Spuren von Ammoniak (0.012 %) gefunden werden.^[35] Nachfolgende Konzepte wie die Druckerhöhung bei der Reaktion, sowie die Notwendigkeit nicht-umgesetzte Edukte dem Prozess zurückzuführen, haben dabei geholfen, die Produktivität bei der Ammoniaksynthese stetig zu steigern. Bereits 1909 konnte HABER die Ammoniaksynthese im Labormaßstab durchführen und BASF überzeugen, einen industriellen Prozess aufzubauen. In weniger als 5 Jahren ist es CARL BOSCH *et al.* gelungen, diesen Prozess zu einer großtechnischen Produktion zu erweitern. Für diese Leistung wurden die Forscher mit dem Nobelpreis ausgezeichnet; FRITZ HABER im Jahr 1918 für die Ammoniaksynthese und 1931 CARL BOSCH für die Umsetzung zum industriellen Prozess.^[1] In den Anfängen der industriellen Ammoniaksynthese konnten somit schon bis zu 30 t NH₃ pro Tag hergestellt werden.^[34] Moderne Industrieanlagen sind heutzutage in der Lage, weltweit jährlich 175 mio. t Ammoniak zu produzieren.^[36]

Obwohl die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff exotherm verläuft, ist eine beträchtliche Energiezufuhr nötig. Dies mag auf den ersten Blick kontraproduktiv wirken, da eine Temperaturerhöhung bei exothermen Reaktionen das Gleichgewicht in die Richtung der Edukte verschiebt. Allerdings führt eine niedrige Temperatur zu einer extrem langsamen Reaktion aufgrund der stabilen NN-Dreifachbindung und der Reaktionsträgheit des Stickstoffs. Nur allein durch eine extrem hohe Temperatur (T=800 - 1200 K) oder Druckerhöhung (p>2000 bar) lässt sich die Barriere aufgrund technischer Limitierung in der

Prozessführung oder extremen Einbußen in der Effizienz dieses Verfahrens nicht überwinden.^[34]

Neben der Wahl der optimalen Parameter für die NH_3 -Synthese spielt der eingesetzte Katalysator eine entscheidende Rolle und kann somit als das Herzstück der Ammoniaksynthese angesehen werden. Es hat unmittelbare Auswirkungen auf die Wahl der Prozessparameter wie Temperatur und Druck, auf den Energiebedarf und sogar auf den Reinheitsgrad der eingesetzten Edukte. Das bedeutet, dass der eingesetzte Katalysator eine Reihe von Anforderungen erfüllen muss, damit die Ammoniaksynthese nach Möglichkeit effizient und profitabel wird. Besonders in der Reaktionsführung bei der Ammoniaksynthese benötigt der Katalysator neben einer hohen katalytischen Aktivität und einer optimalen Langlebigkeit auch Eigenschaften, die eine Unempfindlichkeit gegen Katalysatorgifte (sauerstoff- oder chlorhaltige Verbindungen) ausbildet. Federführend im Bereich der Entwicklung eines Katalysators für die Ammoniaksynthese war ALWIN MITTASCH, der mehr als 2500 verschiedene Zusammensetzungen untersucht und bis zu 22.000 Tests durchgeführt hat.^[34] Dabei wurden nahezu alle Elemente des Periodensystems auf ihre Eignung als Katalysator für den Prozess untersucht.^[37,38] Als Ergebnis konnte MITTASCH zeigen, dass promotiertes Eisen ein idealer Katalysator ist und sogar noch heute in nahezu unveränderter Form in der Industrie eingesetzt wird.^[37] Hierbei wird Eisenoxid zusammen mit Al_2O_3 , K_2O , MgO und CaO bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$ geschmolzen und nach dem Erstarren auf die nötige Größe zerkleinert.^[1] Die Promotoren haben zum einen die Aufgabe das Zusammensintern bei höheren Temperaturen zu verhindern (Al_2O_3) oder die Effektivität an der Eisenoberfläche signifikant zu erhöhen (K_2O). Erst nach der Reduktion des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur wird dieser aktiviert.

Schon durch frühe Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus am Eisenkatalysator wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Adsorption des Stickstoffs, sowie Dissoziation von der Oberfläche den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der NH_3 -Synthese darstellt.^[39–41] Diese Vermutung konnte durch weitere Untersuchungen eindeutig bestätigt werden.^[42,43] Insbesondere die Experimente an Einkristallen von GERHARD ERTL *et al.* haben entscheidend zum Verständnis über den Mechanismus der Ammoniaksynthese beigetragen (siehe Abbildung 2.8).^[44–48] Für die Ergebnisse dieser Forschung wurde ERTL im Jahre 2007 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

Es konnte herausgefunden werden, dass Stickstoff und Wasserstoff an der Oberfläche über dissoziative Adsorption in N_{ad} und H_{ad} aufgespalten werden. Das Oberflächennitrid $[FeN]$ wird anschließend schrittweise hydrogeniert und durchläuft die Imid- und Amid-Intermediate bevor Ammoniak gebildet werden kann und im letzten Schritt desorbiert.^[49]

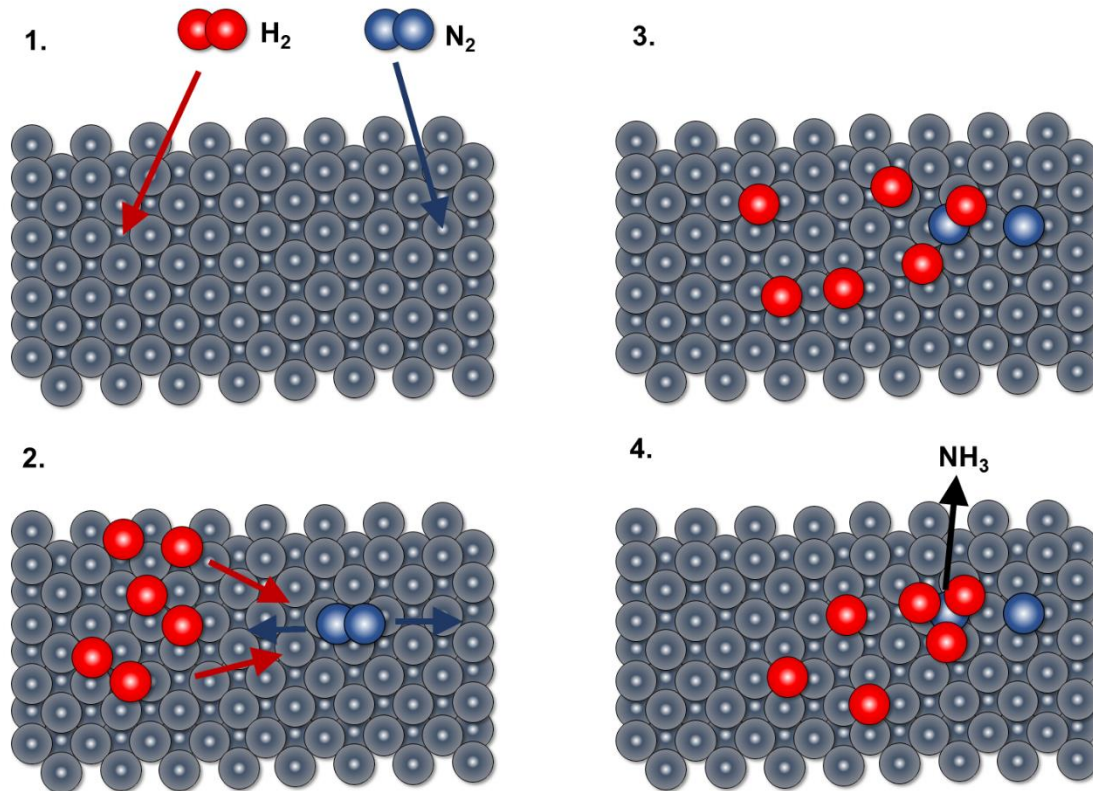


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Mechanismus vom HABER-BOSCH-Prozesses. Zunächst erfolgt die dissoziative Chemisorption von Wasserstoff und Stickstoff, wobei zuerst das Stickstoffmolekül an der Eisenoberfläche adsorbiert ($N_{2, ad}$) und anschließend das Eisen-Nitrid (N_{ad}) entsteht. (siehe 1. und 2.). Die bewegliche Wasserstoffspezies lagert sich Schritt für Schritt am Stickstoff an. (siehe 3.). Mit der Bildung von Ammoniak kann dieses von der Oberfläche desorbieren (siehe 4.).^[50]

Den Fortschritt der Reaktion lässt sich anhand eines Energieprofils beschreiben.^[42] Nach der Überwindung der Aktivierungsenergie für die Spaltung von Stickstoff sind die nachfolgenden Schritte der Hydrogenierung zwar energetisch ungünstig, aber aufgrund der thermischen Energie leicht zu überwinden.

Durch die Rückführung von nicht-reagiertem Restgas kann somit im Durchschnitt eine Ausbeute von 18 % erzielt werden.

Mit einem Anteil von 1-2 % am weltweiten Energieverbrauch für das Haber-Bosch-Verfahren, vor allem für die Erzeugung von Wasserstoff, wäre es erstrebenswert diesen Prozess zu optimieren.^[36]

2.4 Die Synthetische Stickstofffixierung

Mit dem Beginn der 1960er Jahre und der ersten Annäherung einer Strukturaufklärung der Nitrogenase^[51], befand sich der Forschungszweig der synthetischen Stickstofffixierung noch am Anfang. Eher zufällig gelang die Synthese des ersten Distickstoffkomplexes durch ALLEN und SENOFF im Jahre 1965.^[52] Interessanterweise sind ALLEN und SENOFF beim Versuch die Synthese von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ nach einer Literaturvorschrift zu reproduzieren gescheitert.^[53] Hierbei wurde $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt und eine heftige Reaktion trat ein, sodass große Mengen an N_2 und NH_3 freigesetzt wurden, während gleichzeitig Ruthenium von +III auf +II reduziert wurde. Nachdem der entstandene Komplex über IR-Spektroskopie untersucht wurde, konnten ALLEN und SENOFF eine starke Bande bei 2130 cm^{-1} feststellen und korrekterweise der NN-Schwingung zuordnen.^[52] Obwohl der Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ die Reduktion/Derivatisierung des gebundenen Stickstoffs nicht ermöglicht, so war diese Verbindung aus verschiedenen Gründen trotzdem richtungsweisend. Zum ersten Mal konnte ein Metall-Distickstoffkomplex isoliert werden. Nachfolgende Untersuchungen haben anschließend ergeben, dass die Synthese in Lösung durch Einleiten von Stickstoff anstatt Hydrazin reproduzierbar ist.^[54] Des Weiteren wurde das Potential erkannt, dass nachfolgende Koordinationsverbindungen dieser Art in der Lage sein könnten, die Nitrogenase in ihrer Funktion als Katalysator zu imitieren. Somit kann die Synthese von ALLEN und SENOFF als die Geburtsstunde der synthetischen Stickstofffixierung angesehen werden.

Im Vergleich zu den isoelektronischen Carbonylliganden, ist Stickstoff ein deutlich schlechterer Ligand. Es besitzt kein Dipolmoment und ist im Vergleich zum CO ein deutlich schwächerer σ -Donor und schlechterer π -Akzeptor.^[2] Trotzdem konnten zahlreiche Metall-Distickstoff-Komplexe hergestellt werden, die neben unterschiedlichen Eigenschaften auch

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

unterschiedlichste Bindungsmodi vom Stickstoff aufweisen und darüber hinaus einen entscheidenden Anteil an der Reaktivität der Stickstoffliganden besitzen (siehe Abbildung 2.9).

Bei einkernigen Komplexen sind *end-on* und *side-on* Bindungsmodi des Stickstoffs möglich. Allerdings handelt es sich beim *side-on* Bindungsmodus um ein metastabiles Intermediat, das durch Photolyse im Festkörper erzeugt wurde und somit geringe Relevanz für die Funktionalisierung des Stickstoffs besitzt.^[55] Die zweikernigen Metallkomplexe sind in der Lage über *end-on* verbrückend, *side-on* verbrückend, sowie *side-on/end-on* verbrückend drei unterschiedliche Bindungsmodi auszubilden.^[32]

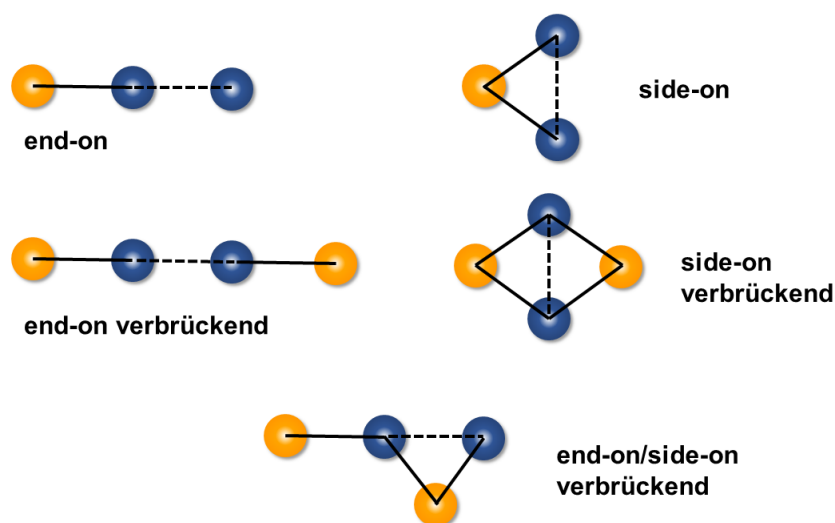


Abbildung 2.9: Darstellung der wichtigsten Bindungsmodi in der synthetischen Stickstofffixierung (Metallzentrum=orange; Stickstoff=blau).^[32]

Neben der Einteilung der Stickstoffkomplexe nach ihren Bindungsmodi, lassen sich diese auch anhand des Aktivierungsgrades einordnen.^[56] Somit können wichtige Informationen über Möglichkeiten der Derivatisierung der N₂-Liganden erhalten werden.

Die Aktivierung des Stickstoffs wird durch die Veränderung der Elektronendichte am Liganden bestimmt (siehe Abbildung 2.10). Dies geschieht bei der Koordination von N₂ an einem Metallzentrum, da die σ -Hinbindung aus dem bindenden Orbital des Liganden Elektronendichte in leere d-Orbitale des Metalls geeigneter Symmetrie schiebt. Gleichzeitig wird Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen des Metalls in die antibindenden Orbitale

des N_2 -Liganden verschoben; dieser Effekt wird als π -Rückbindung bezeichnet. Beide Effekte sorgen somit dafür, dass die Metall-Stickstoffbindung gestärkt und die NN-Bindung geschwächt wird. Es lässt sich hierbei die Kernaussage treffen, je schwächer die NN-Bindung, desto stärker die Aktivierung des N_2 -Liganden.

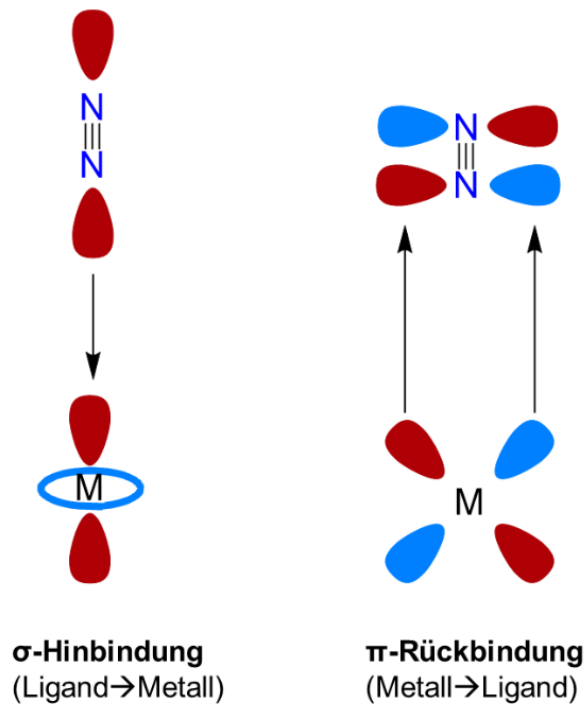


Abbildung 2.10: Bei der Aktivierung von Stickstoff wird die NN-Bindung geschwächt und die Metall-Stickstoff-Bindung gestärkt.

Über schwingungsspektroskopische Methoden, wie IR oder Raman, lässt sich dieser Sachverhalt quantifizieren. Freier Stickstoff aus der Atmosphäre besitzt eine Strecksschwingungsfrequenz von 2331 cm^{-1} . Bei der Koordination von N_2 an ein Metallzentrum kann die charakteristische NN-Bande je nach Bindungsmodus, Oxidationsstufe des Metalls oder der weiteren Ligandenumgebung gesenkt werden. Der Grad der Aktivierung spiegelt sich somit in der Absenkung der Frequenz nieder und ermöglicht eine Zuordnung der Komplexe zwischen den Aktivierungsgraden schwach, moderat, stark oder sehr stark aktiviert.^[56]

Bei schwach aktivierten N_2 -Komplexen ($\tilde{\nu}_{NN} \Rightarrow 2100\text{ cm}^{-1}$) ist die Derivatisierung des Stickstoffliganden unter ambienten Bedingungen nicht möglich und besitzt daher in der

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

synthetischen Stickstofffixierung eine untergeordnete Rolle. Auch stark bis sehr stark aktivierte Metall-Distickstoffkomplexe sind durch ihre Instabilität bei Raumtemperatur für die Erforschung (möglicher) katalytischer Eigenschaften irrelevant.

Daher sind moderat aktivierte Metall-Stickstoffkomplexe (Wellenzahlen im Bereich von 2100 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1}) für die synthetische Stickstofffixierung interessant. Da diese bei Raumtemperatur über einen langen Zeitraum stabil, sie in der Regel mit Säuren umsetzbar sind und die Möglichkeit der katalytischen Umsetzung zu Ammoniak unter ambienten Bedingungen bieten.^[57]

2.4.1 Das CHATT System

Die ersten erforschten Modellsystem von CHATT waren für die synthetische Stickstofffixierung revolutionär.^[58–60] CHATT *et al.* waren in der Lage durch die Protonierung von Bisdistickstoffkomplexen (Metall=W, Mo) mit Mineralsäuren (H_2SO_4) im protischen Medium (MeOH) unter ambienten Bedingungen Ammoniak zu erzeugen.^[58] Der Komplex *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ war unter den gegebenen Bedingungen bereits in der Lage, eine nahezu stöchiometrische Ausbeute an NH_3 zu erzeugen (90 %), bevor er sich zersetzen konnte.^[58] Schließlich haben sich PICKETT und TALARMIN 10 Jahre später mit einer zyklischen Umsetzung eines Stickstoffkomplexes zu Ammoniak beschäftigt. Hierfür wurde *trans*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ eingesetzt und mit *p*-Toluolsulfonsäure ein Hydrazidokomplex generiert.^[61] Diese Spezies wurde durch den Einsatz einer Quecksilber-Elektrode elektrochemisch umgesetzt, sodass 0.73 Äquivalente NH_3 pro Mol Komplex erzeugt werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen konnte ein potentieller katalytischer Zyklus entwickelt werden, der auch als „CHATT-Zyklus“ bekannt ist.^[62] In diesem Modellsystem werden Molybdän- oder Wolfram-bis(distickstoff)komplexe, sowie zwei äquatoriale Alkyl- oder Aryl-Diphosphinliganden eingesetzt. Durch die Zugabe einer Säure wird zunächst ein Stickstoffligand durch das Säureanion ausgetauscht, bei gleichzeitiger Erzeugung der Diazenido-Stufe ($\text{N}=\text{NH}$). Durch weitere abwechselnde Protonierungs- und Reduktionsschritte wird die Hydrazido- ($\text{N}=\text{NH}_2$) und Hydrazidium-Spezies ($\text{N}-\text{NH}_3$) durchlaufen. Eine weitere Protonierung induziert den NN-Bindungsbruch und liefert das erste Äquivalent Ammoniak, während die Metall-Nitrido-Stufe erzeugt wird. Bei weiteren

Protonierungs- und Reduktionsschritten werden anschließend die Imido-, Amido- und Ammino-Stufen durchlaufen. Mit der Freisetzung des zweiten Äquivalents an Ammoniak wird der Zyklus mit der Regeneration des Katalysators geschlossen. Im Zyklus muss das Zentralatom die Oxidationsstufen 0 bis +IV durchlaufen, gleichzeitig ändert sich die NN-Bindungsordnung sukzessive von 3 auf 1. Auf diese Weise wird die Metall-N Bindung verstärkt.

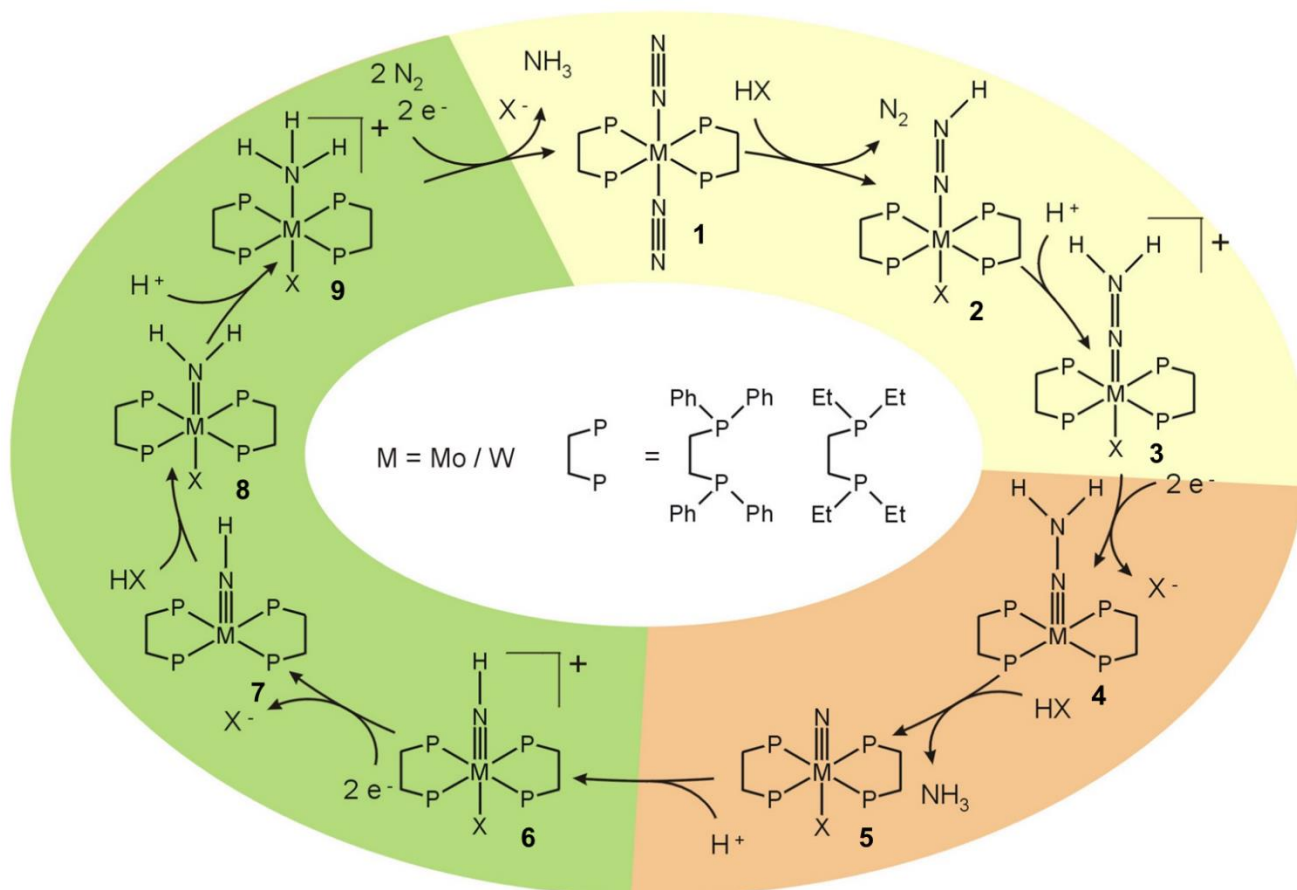


Abbildung 2.11: Der Mechanismus im Chatt-Zyklus folgt dem distalen Reaktionspfad. Daher wird zuerst das apikale Stickstoffatom protoniert und danach erst der am Metallzentrum koordinierte Stickstoff.^[58]

Es ergeben sich in diesem Zyklus einige Schwachstellen, die für die ungenügende Ausbeute an Ammoniak verantwortlich sind. Zum einen ergibt sich ein Problem zwischen dem Metallzentrum und den Phosphinliganden bei höheren Oxidationsstufen. Die kritische Stelle im Zyklus tritt zumeist während der Metall-Nitrido Stufe **5** auf. An diesem Punkt besitzt das

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

Metall bei einer Oxidationsstufe von +IV ein hartes Zentrum, während die Phosphine als weiche Donoren fungieren. Da die Überlappung zwischen dem Metall und dem Liganden nicht mehr optimal ist, folgt eine labile Metall-Phosphinbindung, die unerwünschte Nebenreaktionen am Katalysator ermöglicht. Ein weiterer Schwachpunkt existiert bei der Regeneration des Katalysators. Das $[M^{(II)}(N_2)X(diphos)_2]$ -Intermediat wird während der Regeneration durchlaufen. Es kann bei der Kreuzreaktion einerseits zur ursprünglichen katalytischen Spezies ($[M^{(0)}(N_2)_2(diphos)_2]$) reduziert werden oder zu $[M^{(II)}X_2(diphos)_2]$ reagieren. Diese Spezies besitzt allerdings keine Relevanz im Zyklus und somit keine katalytische Aktivität. Nach jedem Durchlaufen des CHATT-Zyklus wird dadurch jedes Mal die Hälfte des Katalysators irreversibel zerstört und hat damit unmittelbaren Einfluss auf die Effizienz bei der Darstellung von Ammoniak.

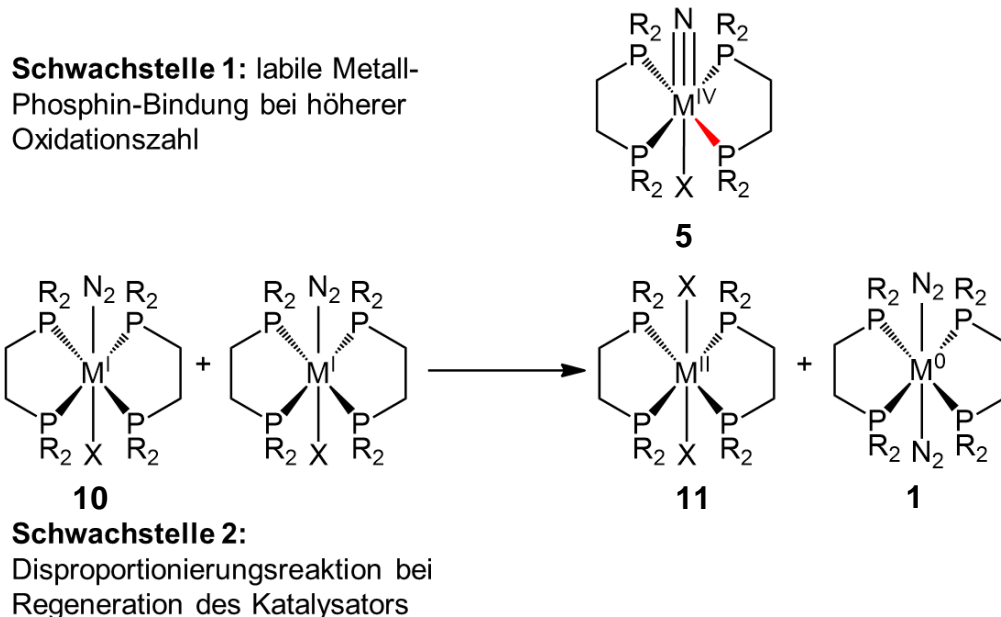


Abbildung 2.12: Darstellung der zwei größten Schwachstellen des CHATT-Zyklus. Möglichkeiten diese Schwachstellen durch die Synthese geeigneter Liganden zu beheben, werden im Arbeitskreis TUCZEK erforscht.^[63]

2.4.2 Das SCHROCK System

Nach den wegweisenden Arbeiten von CHATT *et al.* dauerte es ca. 30 Jahre, bis das erste überstöchiometrische System zur Erzeugung von Ammoniak entwickelt wurde. Dies ist schließlich SCHROCK und YANDULOV mit ihrem Molybdän(III)-Distickstoffkomplex gelungen. Am Komplex koordiniert neben N_2 ein sterisch anspruchsvoller Ligand.^[64] Die tetradentate Triamidoamin-Verbindung (HIPTN₃N)³⁻ sorgt zudem für eine trigonal-bipyramidale Komplexgeometrie. Der sterisch hohe Anspruch der Terphenyl-Gruppen verhindert zum einen eine mögliche Dimerisierung über verbrückende N_2 -Liganden, gleichzeitig entsteht eine kleine Bindungstasche für den Stickstoffliganden und schützt diesen vor Dissoziation durch Anionen.

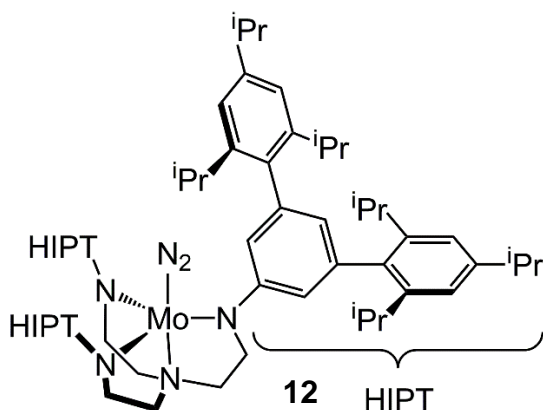


Abbildung 2.13: Die Verbindung nach SCHROCK *et al.* $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$ (**10**) ist in der Lage 8 Äquivalente an NH_3 zu erzeugen.^[64]

Die Amido-Gruppen tragen durch ihre π -Donor Eigenschaft maßgeblich für die Aktivierung des N_2 -Liganden bei. SCHROCK *et al.* konnten somit 8 Äquivalente an NH_3 erzeugen. Für die Katalyse wurden Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und $[LutH]BArF_4$ als Protonenquelle eingesetzt. Bezogen auf die eingesetzten Äquivalente an Reduktionsmittel, konnte somit eine Ausbeute von 66 % erzielt werden.^[64]

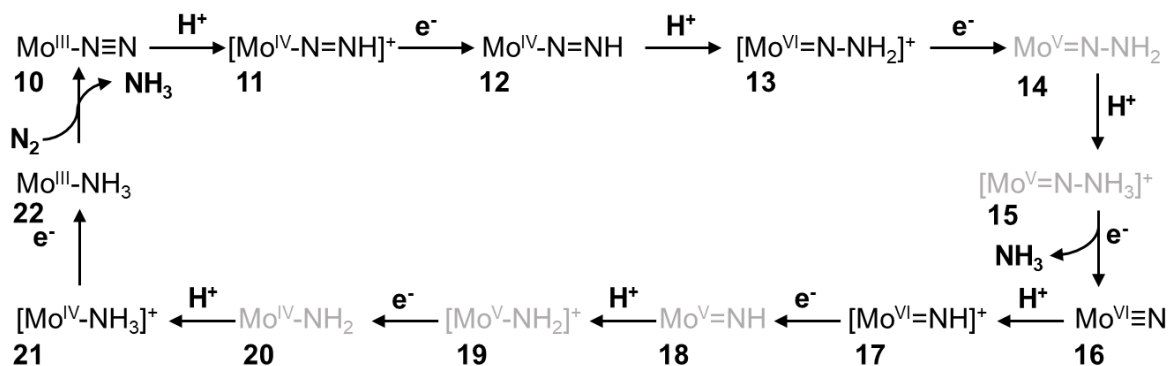


Abbildung 2.14: Reaktionspfad für die katalytische Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak nach SCHROCK *et al.* (theoretisch mögliche Intermediate **14**, **15**, **18**, **19** und **20** wurden grau markiert).^[64]

Aus dem vorgeschlagenen Reaktionspfad gingen zahlreiche Intermediate hervor, die zum größten Teil experimentell nachgewiesen werden konnte.^[65] Allerdings sind einige Intermediate im Zyklus zu instabil, sodass diese nur mit Hilfe von DFT Rechnungen und unter Berücksichtigung des Energieprofils in den Reaktionspfad eingegliedert werden konnten.^[66,67]

Nach mehrmaligem Durchlaufen des katalytischen Zyklus wird der HIPTN₃N-Ligand allmählich protoniert. Daraus folgt die Dekoordination der Stickstoff-Donoratome am Metallzentrum, so dass der Katalysator irreversibel zerstört wird.^[64] Erst vor kurzem ist es SCHROCK und seinen Mitarbeitern gelungen, die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen.^[68] Hierfür wurde das Design grundlegend verändert, um eine Verbesserung der katalytischen Aktivität zu erzielen. Das neue System beruht auf einem starren Pyridin-Diamido-Ligandensystem, welches durch eine koordinierte *tert*-Butanolat-Gruppe komplementiert wurde ([MoN(Ar₂N₃)(O-*t*-Bu)]).

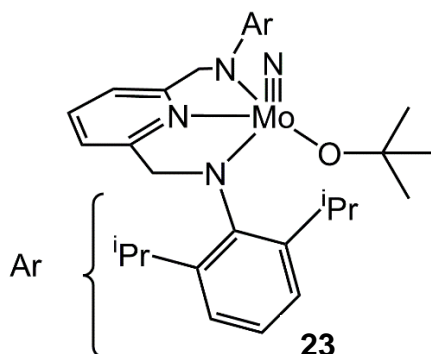


Abbildung 2.15: Das neue System von SCHROCK und seinen Mitarbeitern beruht auf einer Molybdän-Nitrido-Verbindung mit einem starren, tridentaten Pyridin-Diamido-Ligandensystem und einer *tert*-Butanolat-Gruppe. Strukturell ähnliche Komplexe konnten von SCHROCK *et al.* über Einkristallstrukturanalysen charakterisiert werden. Dabei konnte eine verzerrte quadratisch-pyramidale Komplexgeometrie in den jeweiligen Komplexen nachgewiesen werden.^[68]

Allerdings hat die geringe thermische Stabilität zur Folge, dass anschließende katalytische Versuche nur bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgreich waren.^[68] Neben einer Änderung der Temperatur wurden mit CoCp^*_2 als Reduktionsmittel und $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$ als Protonenquelle mit 10 Äquivalenten NH_3 das bisher beste Ergebnis im Arbeitskreis SCHROCK erzielt.^[68]

2.4.3 Das NISHIBAYASHI System

Ein weiteres auf Molybdän-basierendes System wurde von NISHIBAYASHI *et al.* im Jahr 2011 etabliert.^[69] Das Design von NISHIBAYASHI und seinen Mitarbeitern besteht aus einem zweikernigen Molybdänsystem, das über ein *end-on* verbrückten N_2 -Liganden miteinander verknüpft wurde. An jedes Molybdän-Atom ist ein PNP-Pincer Ligand meridional koordiniert, sowie zwei weitere *end-on* koordinierte Distickstoffliganden.^[69] Unter ambienten Bedingungen konnten unter Einsatz von Cobaltocen als Reduktionsmittel und $[\text{LutH}]\text{OTf}$ als Protonenquelle 23.2 Äquivalente NH_3 erzeugt werden. Dieses Ergebnis entspricht 11.6 Äquivalente an Ammoniak pro Mo-Atom.^[69] Bislang konnte noch keine allgemeingültige Aussage bezüglich des Reaktionspfades getroffen werden, somit steht die Formulierung eines Katalysezyklus noch aus.^[70] Dabei ist es ziemlich wahrscheinlich, dass der Zweikernige Komplex im Zuge der Katalyse zu zwei einkernigen Komplexen zerfällt. Daher

2. Wissenschaftlicher Hintergrund

wurden eine Reihe Molybdän-Nitrido Komplexe dargestellt und ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.^[71]

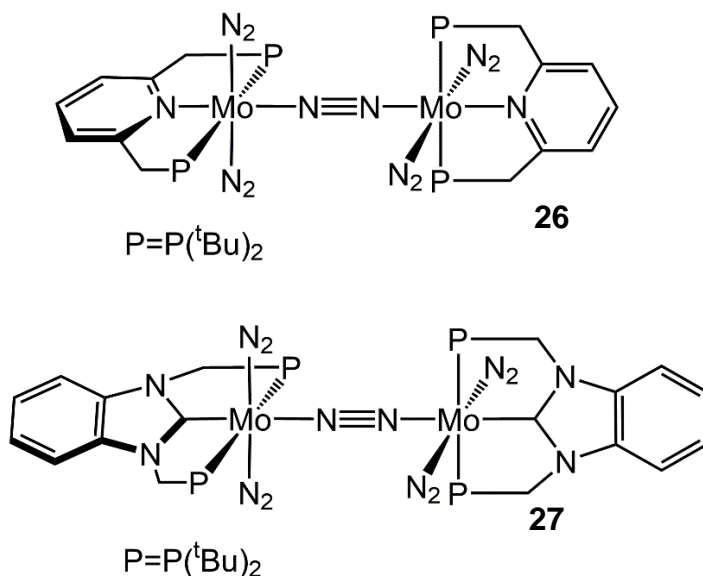


Abbildung 2.16: Mit dem Mo-N₂-Komplex **26** konnten NISHIBAYASHI *et al.* unter milden Bedingungen bereits 23.2 Äquivalente NH₃ generieren.^[69] Durch Modifikation am Ligandensystem, sowie Änderungen in den Katalyseexperimenten konnte die Ausbeute an Ammoniak um ein zehnfaches gesteigert werden (230 Äquivalente NH₃).^[72]

Mit der Einführung von PCP-Pincer Liganden konnte die Ausbeute an Ammoniak beträchtlich auf 230 Äquivalente NH₃ gesteigert werden; dieses System ist der bisher effektivste Katalysator in der synthetischen Stickstofffixierung.^[72]

2.4.4 Das PETERS System

Da die molybdänbasierte Nitrogenase die größte katalytische Aktivität besitzt, haben sich viele Arbeiten auf dem Gebiet der synthetischen Stickstofffixierung mit Mo-N₂-Komplexen beschäftigt. Es wurde vermutet, dass Molybdän eine zentrale Bedeutung in der katalytischen Umsetzung zu Ammoniak besitzt und sollte somit untermauert werden. Gleichzeitig sollten die Mo-N₂-Komplexe einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Nitrogenase beitragen, indem wichtige Intermediate eingefangen und analysiert werden.

Neuen Erkenntnissen zufolge ist allerdings Eisen an der Bindung und Reduktion des Stickstoffs beteiligt.^[7] Daher wäre es sinnvoll, den Fokus auch auf eisenbasierte Distickstoffkomplexe zu legen. Auf diesem Gebiet haben sich in den letzten Jahren HOLLAND und PETERS intensiv beschäftigt.^[32]

Schließlich waren es PETERS *et al.*, die den ersten katalytischen Eisen-Distickstoffkomplex synthetisiert haben.^[73] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{TPB})]$ (**28**) trägt einen tetradentaten, Triphosphinliganden, der eine trigonal-pyramidale Komplexgeometrie ausbildet. Somit liegen die Phosphingruppen in der äquatorialen Ebene, während die Boran-Gruppe *trans* zum Stickstoff koordiniert.

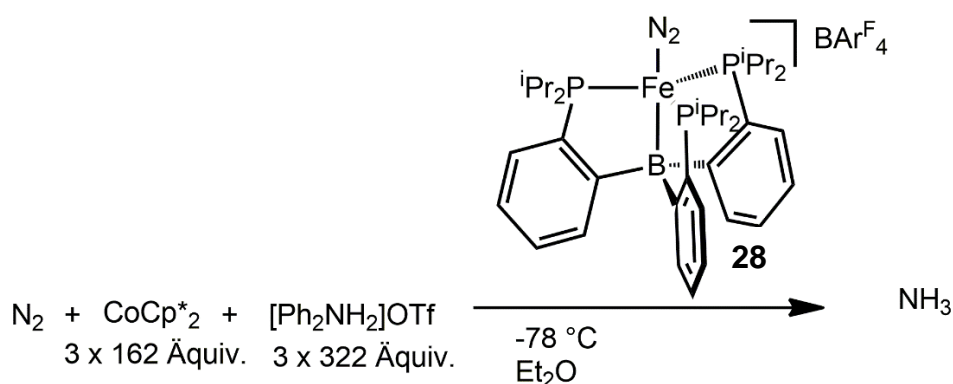


Abbildung 2.17: Für die katalytische Umsetzung von N_2 zu NH_3 hat sich bisher der Fe- N_2 Komplex **28** als das bisher effizienteste eisenbasierte System in der synthetischen Stickstofffixierung erwiesen.^[74]

Frühe Katalyseversuche haben bereits bis zu 8.5 Äquivalente Ammoniak erzeugt. Durch Variation der Parameter, wie die Wahl der Elektronen- und Protonenquelle, sowie Lösungsmittel konnte die Ausbeute von 8 Äquivalente Ammoniak auf 64 Äquivalente^[75] bis hin zu 89 Äquivalenten^[74] gesteigert werden. Um dieses Ergebnis zu erzielen, wurden milde Reduktionsmittel (162 Äquivalente Cp^*_2Co) und schwache Säuren (322 Äquivalente $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$) bei dreimaliger Erneuerung der e^-/H^+ -Beladung eingesetzt.^[74]

Neben umfangreichen Katalyseexperimenten^[57], sowie Optimierungsversuchen durch Modifikation der Liganden^[75–77], haben sich PETERS *et al.* auch mit der Charakterisierung möglicher Intermediate beschäftigt.^[78,79] Hierbei gehen PETERS *et al.* von einem distalen Reaktionspfad aus; es lässt sich aber nicht ausschließen, dass dieser Pfad sich nicht auch noch mit dem alternierenden Reaktionspfad kreuzt.^[78–80]

2.4.5 Weitere katalytische Systeme mit anderen Metallzentren

Die synthetische Stickstofffixierung hat sich seit den Anfängen nicht nur ausschließlich mit molybdän- oder eisenbasierten Systemen beschäftigt.^[2,32,81] Da die katalytisch effizienteste Nitrogenase Eisen und Molybdän enthält, lag der Fokus allerdings vermehrt auf der Untersuchung der entsprechenden Komplexe. Diese sollten eine wichtige Grundlage bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Nitrogenase liefern. Nun ist es einigen wenigen Forschungsgruppen gelungen, katalytische Stickstoffkomplexe darzustellen und den Fokus Metall-Distickstoffkomplexen abseits der Eisen- und Molybdän-Systeme zu erweitern.

Zum einen waren NISHIBAYASHI *et al.* erfolgreich, Cobalt-Stickstoffkomplexe mit katalytischen Eigenschaften auszustatten.^[82] In der Arbeit wurden zwei Cobaltkomplexe **29** und **30** dargestellt, an denen ein tridentater PNP-Pincer Ligand mit einer zentralen Pyrrol-Einheit und einem terminalen Stickstoffliganden koordiniert wurden. An den P-Donor Gruppen wurden *tert*-Butyl-Gruppen oder Cyclohexyl-Gruppen eingeführt. Über Einkristallstrukturanalysen konnte anschließend gezeigt werden, dass an diesem Komplex eine verzerrt-quadratisch-planare Geometrie vorherrscht.

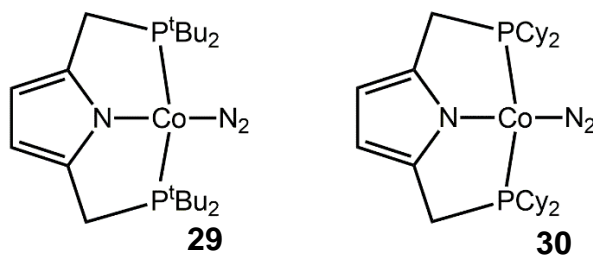


Abbildung 2.18: Darstellung der ersten, katalytischen Cobalt-Distickstoffkomplexe **29** und **30**. In umfangreichen Katalyseversuchen wurden 4.2 Äquivalente NH₃ generiert, wenn Komplex **29** als Katalysator eingesetzt wurde. Beim Komplex **30** konnten nur 3.1 Äquivalente Ammoniak nachgewiesen werden.^[82]

Anschließend wurden unter den PETERS-Bedingungen^[73,75] katalytische Versuche durchgeführt.^[82] Im Fall von [Co(N₂)(^tBuPNP)] (**29**) wurden ca. 4.2 Äquivalente Ammoniak und für [Co(N₂)(^{Cy}PNP)] (**30**) 3.1 Äquivalente NH₃ erzeugt. Für die katalytische Umsetzung zu Ammoniak haben NISHIBAYASHI *et al.* herausgefunden, dass koordinierende Lösungsmittel wie THF sich negativ auf die Ausbeute an Ammoniak auswirken, gleichzeitig

wird allerdings mit KC_8 ein starkes Reduktionsmittel benötigt. Zusätzlich wurde durch einen extremen Überschuss an Reduktionsmittel (200 Äquivalente KC_8) und Protonenquelle (184 Äquivalente $\text{HBAr}^{\text{F}_4} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$) unter Einsatz des Katalysators **29** die Ausbeute an Ammoniak auf 15.9 Äquivalente gesteigert werden.^[82]

Auch PETERS und seine Mitarbeiter haben sich neben eisenbasierten Systemen, mit weiteren Übergangsmetallverbindungen beschäftigt. In einer kürzlich erschienen Arbeit wurden die Ergebnisse zur katalytischen Erzeugung von Ammoniak durch Systeme veröffentlicht, die auf Osmium- **31** und Rutheniumstickstoffkomplexe **32** basieren.^[83]

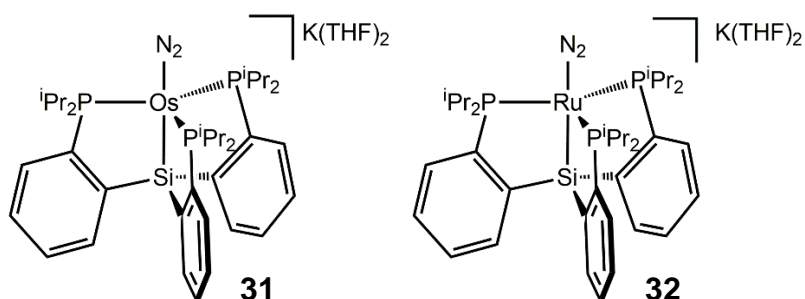


Abbildung 2.19: Die Komplexe **31** und **32** sind die ersten Osmium- und Ruthenium-Systeme, die in der Lage sind, die Reaktion von Stickstoff zu Ammoniak zu katalysieren.^[83]

Es wurden in der Vergangenheit schon einige Osmium- und Ruthenium-Koordinationsverbindungen hergestellt und untersucht, allerdings waren diese nicht für eine katalytische Umsetzung geeignet.^[52,81] Durch die Wahl von starren, tetradentaten Liganden, konnten niedervalente M-N_2 -Komplexe ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$) dargestellt werden. Das Design des Liganden wurde schon in früheren Arbeiten von Peters *et al.* eingesetzt.^[80,84] Durch den Einsatz milder Reduktionsmittel und Protonenquellen konnten 7.9 Äquivalente Ammoniak für den Os-N_2 -Komplex **31** erzeugt werden.^[83] Durch einen extremen Überschuss an Säure (1500 Äquivalente $[\text{H}_2\text{NPh}_2][\text{OTf}]$) und Reduktionsmittel (1800 Äquivalente CoCp^*_2) konnte dieser Wert auf 120 Äquivalente NH_3 gesteigert werden. Die gleichen Bedingungen sind allerdings nicht für den Ru-N_2 -Komplex **32** übertragbar. Es wurden mit KC_8 und $\text{HBAr}^{\text{F}_4} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ starke Elektronen- und Protonenquellen eingesetzt und auf diese Weise 4.3 Äquivalente Ammoniak erzeugt.^[83]

3. Aufgabenstellung und Motivation

Das Design von SCHROCK konnte eindrucksvoll zeigen, wie molybdänbasierte Katalysatoren in der Lage sind, die chemisch herausfordernde Reaktion von Stickstoff zu Ammoniak unter ambienten Bedingungen zu ermöglichen.^[64] Der Katalysator von SCHROCK besitzt allerdings ein intrinsisches Problem; es basiert auf den Triamidoamin-Liganden und lässt sich aufgrund der BRØNSTEDT-Basizität von Säuren leicht protonieren. Dies führt unvermeidbar zur Dissoziation des Liganden und somit zur Zerstörung des Katalysators während des katalytischen Zyklus. Somit müsste der SCHROCK Katalysator von Grund auf verändert werden, damit dieser während der Katalyse nicht zersetzt wird. Auch die Systeme von NISHIBAYASHI zeigen eindrucksvolle katalytische Aktivität.^[57] Diese sind allerdings zum einen schwer zu reproduzieren und zum anderen ist der Mechanismus der katalytischen Umsetzung bis auf einige wenige theoretische Betrachtungen noch nicht aufgeklärt worden.^[57]

Bei den CHATT-Modellkomplexen sind die Probleme in der zyklischen Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak hinlänglich bekannt. Durch den Einsatz entsprechender Liganden, können die intrinsischen Probleme des CHATT-Zyklus behoben werden. So kann der Einsatz von Phosphinen als Donoratome die Dissoziation des Liganden bei der Protonierung verhindern. Diese besitzen im Vergleich zu den Aminen eine deutlich niedrigere BRØNSTEDT-Basizität und werden somit durch Säuren nicht so leicht protoniert. Auch die Probleme der labilen Molybdän-Phosphin Bindung, sowie die Disproportionierungsreaktion bei der Regeneration des Katalysators lassen sich durch geschicktes Ligandendesign beheben. Somit bieten die CHATT-Modellkomplexe das größte Verbesserungspotential.

3.1 Bisherige Arbeiten zur Optimierung von CHATT-Modellverbindungen

Die zwei grundlegenden Probleme des CHATT-Zyklus sind zum einen die labile Molybdän-Phosphinbindung auf der Mo(IV)-Stufe und zum anderen die Disproportionierungsreaktion bei der Regeneration des Katalysators (siehe Abbildung 2.12).

Insbesondere im Arbeitskreis TUCZEK wurde vorrangig an Molybdän-Distickstoffkomplexen gearbeitet, die die Schwachstellen des CHATT-Zyklus durch die Wahl geeigneter Liganden beheben.^[63,85] Eine Methode um das Problem der labilen Molybdän-Phosphinbindung zu lösen, ist der Einsatz von multidentaten Phosphinliganden. Ein entscheidender Faktor im Design ist die höhere Anzahl an Phosphin-Donorgruppen im Vergleich zum ursprünglichen CHATT-Modellsystem (Tetraphosphin vs. Diphosphin). Auf diese Art und Weise kann ein besserer Chelateffekt gewährleistet werden, was zu einer besseren thermischen Stabilität bei höheren Oxidationsstufen vom Molybdän führt. Mit diesem Thema hat sich RÖMER intensiv beschäftigt.^[86,87] Hierfür wurde ein linearer prP_4 -Ligand **33** hergestellt um anschließend Molybdän- und Wolfram-Bisdistickstoffkomplexe darzustellen. Das Besondere am prP_4 -Liganden **33** ist die Tatsache, dass durch die beiden zentralen Phosphin-Gruppen *meso*- und *rac*-Isomerengemische ausgebildet werden können.^[87] Daher können theoretisch bis zu sechs verschiedene Komplexisomere gebildet werden.

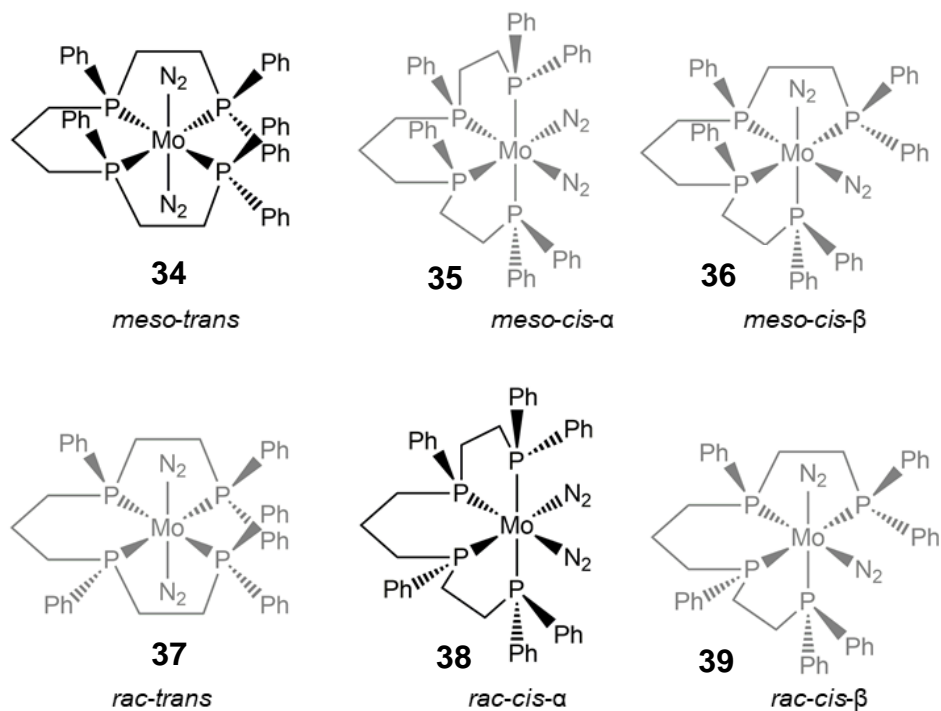


Abbildung 3.1: Darstellung der sechs möglichen isomeren Komplexstrukturen. Die grau markierten Verbindungen sind nur theoretisch mögliche Isomere vom $\text{Mo}-(\text{N}_2)_2$ -Komplex und konnten in der Form nicht nachgewiesen werden.^[87]

3. Aufgabenstellung und Motivation

Je nachdem welche Methode zur Komplexierung gewählt wurde (Elektrochemie, „One-Step Synthesis“ oder Substitutionsreaktion) konnten entweder ein isomerenreines Produkt oder ein Isomerengemisch erhalten werden.^[87] Darüber hinaus wurde die Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prP}_4)]$ (**34**) über schwingungsspektroskopische Methoden nachgewiesen. Dies ist ein wichtiger Befund, da der Komplex **34** in der Lage ist die ersten Schritte des CHATT-Zyklus zu tolerieren. Während ein N_2 Ligand zum NNH_2 umgesetzt wurde, wurde der zweite Stickstoff-Ligand gegen das Anion ausgetauscht.^[87] Auch wenn die ersten Stufen des CHATT-Zyklus möglich sind, so kann die Koordination des prP_4 Liganden die Disproportionierungsreaktion nicht verhindern, da dieser nicht die *trans*-Position zum N_2 absättigen kann. Daher ist dieses System als möglicher Katalysator ungeeignet.

Ein weiteres Design für mögliche CHATT-Modellverbindungen sind Molybdän-Distickstoffkomplexe an denen tripodale Phosphinliganden koordinieren. Diese basieren auf einem Neopentylgrundgerüst und besitzen gegenüber den linearen Phosphinliganden prP_4 **33** einige Vorteile. Zum einen wird durch das Grundgerüst des Liganden eine *faciale* Koordination des Triphosphinliganden am Metallzentrum forciert. Auf diese Art und Weise wird die *trans*-Position zum Distickstoffliganden automatisch durch eine Phosphin-Donorgruppe abgesättigt und somit die Disproportionierungsreaktion bei der Regeneration des Katalysators verhindert. Zum anderen ermöglicht das Tripod-Ligandendesign die Synthese von isomerenreinen Komplexe. Des Weiteren wird über die drei Phosphin-Donorgruppen ein Chelateffekt ausgebildet, der dem Metallzentrum bei höheren Oxidationsstufen eine bessere thermische Stabilität bietet. Auf dem Gebiet der tripodalen Arylphosphine hat sich KRAHMER eingehend beschäftigt.^[88] So konnte KRAHMER den ersten Molybdän-Distickstoffkomplex mit tdppme (1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan; **40**) als Ligand erfolgreich darstellen. Gleichzeitig konnte über die Wahl passender Coliganden, der Einfluss auf die Aktivierung des N_2 -Liganden untersucht werden.^[88] Mit dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan, **41**) als Coligand konnte ein moderat aktivierter Mo-N_2 Komplex **42** synthetisiert werden. Dieser Komplex wurde durch den Einsatz von Trifluoromethansulfonsäure zum entsprechenden Hydrazido-Komplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$ (NNH_2 -**42**) unter Erhalt der Pentaphosphinumgebung umgesetzt. Beim Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**43**) sind nur reine Arylphosphin-Donorgruppen am Metallzentrum koordiniert. Durch die Arylphosphin-Gruppen kann der N_2 -Ligand durch den sterischen Anspruch gegenüber koordinierenden Anionen besser

abgeschirmt werden, aber gleichzeitig wird durch den elektronenziehenden Effekt der Phenylsubstituenten die Elektronendichte aus dem Metallzentrum abgezogen. Dies führt dazu, dass die NN-Bindung nicht ausreichend genug geschwächt werden kann, um die Reaktion mit Protonenquellen zu ermöglichen.^[88]

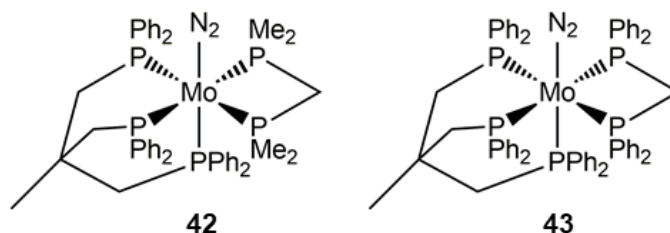


Abbildung 3.2: Die dargestellten Verbindungen **42** und **43** sind die ersten Mo-N₂ Komplexe mit einem Arylphosphin-Tripodliganden **40**. Aufgrund der schlechteren Aktivierung des Stickstoffs durch den Komplex [Mo(N₂)(tdppme)(dppm)] (**43**) ist dieser für die katalytische Umsetzung von N₂ zu NH₃ ungeeignet.

3.2 Aufgabenstellung Teil I & II

An diesem Punkt knüpft der **erste Teil** dieser Arbeit an. Ziel ist die Synthese eines tridentaten Phosphinliganden, dass durch ein passendes Backbone *facial* am Metallzentrum koordiniert. Durch die Wahl geeigneter Coliganden soll somit ein Monodickstoffkomplex in einer Pentaphosphinumgebung synthetisiert werden. Dabei konnte die Verbindung tdppcy (*cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan) (**44**) als idealer Ligand identifiziert werden.^[89] Dieser hat im Vergleich zum starren Tripod-System ein flexibleres Grundgerüst. Dies soll eine Koordination erleichtern und die Möglichkeit bieten, bei Bedarf sterisch anspruchsvollere Donorgruppen in das System zu integrieren. Ein weiterer positiver Nebeneffekt ist die Tatsache, dass durch die Koordination des Liganden eine Adamantanartige Käfigstruktur mit dem Metallzentrum ausgebildet wird, was zu einer zusätzlichen Stabilität führt.

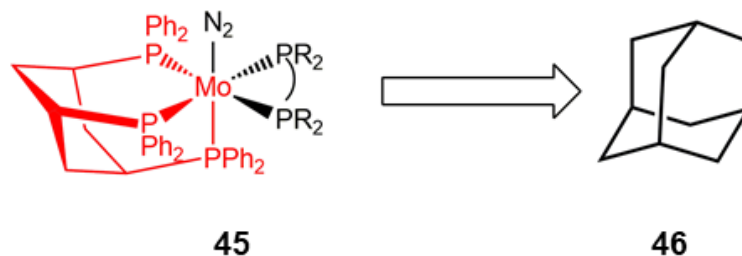


Abbildung 3.3: Vergleichende Darstellung des Zielsystems **45** (links) mit der Struktur des Adamantans **46** (rechts).

Eine weitere Möglichkeit Molybdän-Distickstoffkomplexe mit einer hohen Stabilität darzustellen, kann durch die Koordination von makrozyklischen Liganden ermöglicht werden.^[90] Es handelt sich dabei um zyklische Systeme, die durch den makrozyklischen Effekt in der Lage sind, besonders stabile Komplexe auszubilden. Dieses Themengebiet wird im **zweiten Teil** dieser Arbeit behandelt. Beim ersten Ligandendesign handelt es sich um einen 9-gliedrigen Triphosphacyclononan **47**.^[91] Auch dieser Ligand erzwingt durch seine Topologie eine *faciale* Koordination am Metallzentrum. Durch den Einsatz passender Coliganden soll ebenfalls eine Pentaphosphinumgebung erzeugt werden. Im Gegensatz zu den Liganden mit reinen Arylphosphin-Donorgruppen, besitzt dieses System einen größeren Anteil an Alkylgruppen am Phosphin.

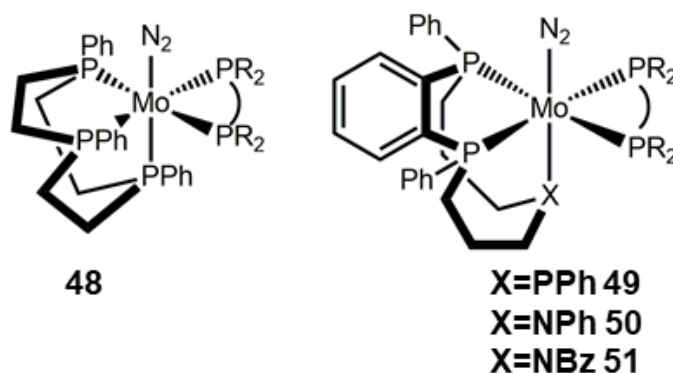


Abbildung 3.4: Darstellung der Zielsysteme, die auf einen 9-gliedrigen makrozyklischen Liganden (links) und auf einen 11-gliedrigen makrozyklischen Liganden (rechts) basieren.

Diese Tatsache führt zu der Überlegung, dass solche Systeme einen positiven Effekt auf den Grad der Aktivierung auf den Distickstoffliganden haben, da Alkylphosphine einen elektronendonierenden Einfluss auf das Metallzentrum ausüben. Dies führt zu einer Schwächung der NN-Bindung und ist nötig um den N₂-Liganden reduzieren zu können.

Eine zweite Variante von makrozyklischen Phosphinliganden stellt die Synthese eines tridentaten, elfgliedrigen Makrozyklus dar.^[92] Die Syntheseroute dieser Verbindungen erlaubt sogar das Einführen von Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff als Donoratome. Hierbei ist die Möglichkeit einen tridentaten P₂N-Makrozyklus darzustellen aus mehreren Gründen sehr reizvoll. So besitzen Amine σ -Donorfunktionen, aber keine π -Akzeptoreigenschaften wie die Phosphine. Somit wird durch das Amin keine Elektronendichte aus dem Metallzentrum abgezogen. Der Ligand wurde so konzipiert, dass die Phosphine in der äquatorialen Ebene koordinieren und das Amin axial vorliegt; das bedeutet, dass das Amin *trans* zum Distickstoff koordiniert. Die Arbeiten von KLATT, KRAHMER und SCHNOOR haben sich bereits mit der Koordination von P₂N-Liganden beschäftigt.^[93–95] Dabei führte die verminderte π -Akzeptoreigenschaft dazu, dass die Amingruppe schlecht an einem Metallzentrum koordiniert. Beim makrozyklischen System besitzt das Amin allerdings deutlich niedrigere Freiheitsgrade und wird somit förmlich in die Richtung des Metallzentrums geschoben.

3.3 Aufgabenstellung Teil III

Die Arbeiten von BRODA und DOMMASCHK (geb. HINRICHSSEN) haben sich umfassend mit dem Versuch der Erzeugung von Ammoniak durch Molybdän-Distickstoffkomplexe als mögliche Katalysatoren beschäftigt.^[96,97] BRODA hat die katalytischen Aktivität einiger Mono-Distickstoffkomplexe unter den etablierten Methoden nach CHATT, SCHROCK und NISHIBAYASHI untersucht.^[58,64,69] So konnte BRODA demonstrieren, dass die Komplexe [Mo(N₂)(tdppme)(dmpm)] (**42**), [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] (**52**), und [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**53**) unter den SCHROCK-Bedingungen in der Lage sind, substöchiometrische Mengen an Ammoniak zu erzeugen. Unter den Bedingungen nach CHATT oder NISHIBAYASHI konnten keine nennenswerten Mengen an NH₃ nachgewiesen werden.^[96]

3. Aufgabenstellung und Motivation

DOMMASCHK konnte bereits in ihrer Dissertation nachweisen, dass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) in der Lage ist, mit einer geeigneten Protonenquelle den entsprechenden Hydrazido-Komplex NNH_2 -**54** auszubilden.^[97] Der nächste Schritt war die Untersuchung der katalytischen Aktivität nach den NISHIBAYASHI-, PETERS- und SCHROCK-Bedingungen.^[64,69,73] Dabei konnten unter den Bedingungen nach NISHIBAYASHI und SCHROCK keine Spuren an Ammoniak gefunden werden.^[97] Deutlich erfolgreicher gestaltete sich der Katalyseversuch von **54** nach PETERS. Hierbei konnten 0.8 Äquivalente NH_3 nachgewiesen werden.^[97] Ein gravierender Unterschied zu den anderen Katalyse-Bedingungen war die tiefe Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$, die für das Katalyseexperiment essentiell zu sein scheint. Des Weiteren wurde mit KC_8 ein starkes Reduktionsmittel gewählt, während HBAr_4^{F} als Protonenquelle eingesetzt wurde. Die Wahl von HBAr_4^{F} hat hierbei den Vorteil, dass schwach koordinierende Anionen ausgebildet werden. Diese können durch den hohen sterischen Anspruch nicht am Metallzentrum koordinieren, was unerwünschte Nebenreaktionen während des Katalysezyklus unterdrückt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich somit eine Tendenz erkennen, wonach tiefe Temperaturen, sowie die Wahl des Reduktionsmittels und der Protonenquelle entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute an Ammoniak haben. DOMMASCHK konnte in ihrer Dissertation auch ein gravierendes Problem benennen - durch die vielen verschiedenen Katalyse-Bedingungen und Unterschieden in der Reaktionsführung stellt sich die Frage nach der Reproduzierbarkeit. Jede Methode hat eigene Vorschriften über Versuchsdauer, wie die Elektronen- und Protonenquellen dazugegeben werden und auf welche Art und Weise Ammoniak aufgefangen werden kann.^[97]

Der **dritte Teil** dieser Arbeit wird sich mit dieser Problematik beschäftigen. Es soll zunächst ein allgemeingültiger Versuchsaufbau für die katalytische Untersuchung der Molybdän-Distickstoffkomplexe ausgearbeitet werden. Dabei ist es wichtig, eine effiziente Methode für das Auffangen des Ammoniaks zu etablieren. Anschließend werden die Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Dabei gilt es zu beachten, dass eine ganze Bandbreite an möglichen Parametern die katalytische Umsetzung von N_2 zu NH_3 beeinflussen. So sind für die Katalyse Temperaturen im von Bereich von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Raumtemperatur möglich. Darüber hinaus hat die Fülle an möglichen Kombinationen von Elektronen- und Protonenquellen, sowie die Wahl des Lösungsmittels unmittelbaren Einfluss auf die

Katalyse.^[57] Aus diesen Parametern werden einige Bedingungen für Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak über die Mo-N₂-Komplexe **54** und **55** ausgewählt.

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

Neben der Auswahl verschiedener Substituenten am Phosphin-Donoratom hat das Backbone des Liganden ebenfalls einen großen Einfluss auf die Komplexisomerie, sowie auf das Koordinationsverhalten.^[94,98] SÖNCKSEN hat sich in seiner Arbeit ebenfalls mit Tripodliganden beschäftigt. Diese basieren im Gegensatz zu KRAHMER auf ein Isobutylgrundgerüst. Durch die fehlende Methylgruppe im Vergleich zum Neopentylgrundgerüst kann eine höhere Flexibilität gewährleistet werden. Dies führte allerdings zum Problem, dass diese Systeme nicht in der Lage sind eine κ^3 -Koordination des Liganden am Metallzentrum zu ermöglichen.

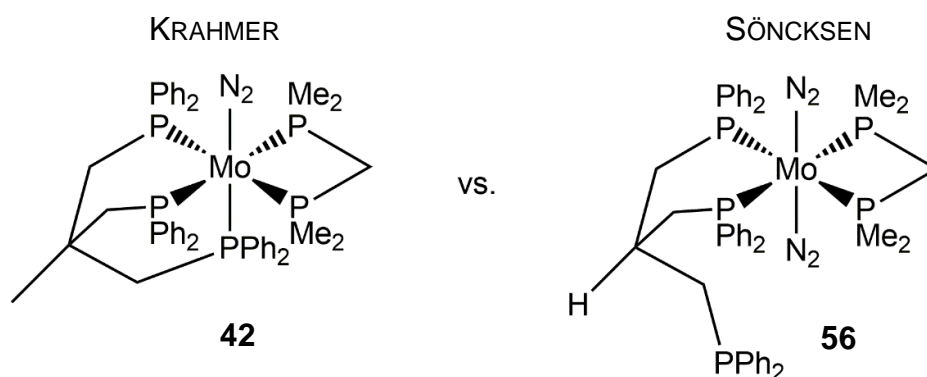


Abbildung 4.1: Die vergleichende Darstellung der beiden Tripodsysteme nach KRAHMER und SÖNCKSEN zeigt, dass der Tripodligand basierend auf das Neopentylgrundgerüst (links) eine κ^3 -Koordination gewährleistet. Beim Isobutylgrundgerüst (rechts) ist dieses aufgrund der höheren Flexibilität nicht möglich.^[94,98]

In diesem Abschnitt wird ein weiteres System basierend auf ein Cyclohexangrundgerüst diskutiert und die Eignung in Bezug auf die synthetische Stickstofffixierung ergründet.

MAYER *et al.* beschäftigen sich schon seit den frühen 90er Jahren mit der Synthese von tridentaten Phosphinliganden, die auf einem Cyclohexan-Backbone basieren.^[89,99] Aus der Fülle an Triphosphinliganden, die von MAYER *et al.* bereits erforscht wurden, wurde die Verbindung *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**) als geeignetes Design für die Koordination an Molybdän identifiziert.

4.1 Darstellung des Liganden tdppcy

Ausgehend von *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol (**57**) lässt sich der Ligand tdppcy **44** in zwei Stufen darstellen.^[89,100] Für die Einführung der Phosphine muss das Edukt **57** zunächst mit einer guten Abgangsgruppe funktionalisiert werden. Dabei sind die Möglichkeiten der Substitutionsreaktionen von **56** stark limitiert. Hierbei handelt es sich um einen sekundären Alkohol, der durch das zyklische Alkan zusätzlich gegenüber Angriffen von Nukleophilen Reagenzien abgeschirmt ist. Diese Kombination erschwert somit z.B. elementare Halogenierungsreaktionen. Die einzige, vielversprechende Methode zur Einführung einer optimalen Abgangsgruppe lieferte hierbei die Tosylierung nach STEINACKER und STETTER.^[100] Diese Reaktion liefert, neben einer guten Abgangsgruppe, ein sauberes Produkt in hoher Ausbeute. Anschließend erfolgte im letzten Schritt die Phosphanierung.^[89]

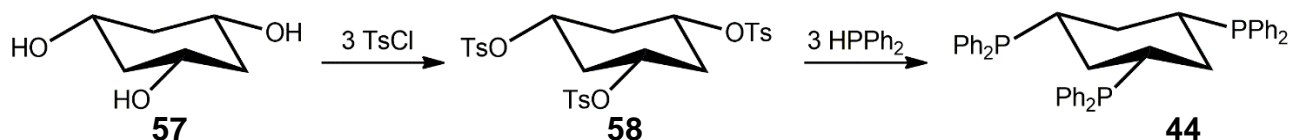


Abbildung 4.2: Syntheschema für die Darstellung von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**).

Die Darstellung von tdppcy **44** besitzt allerdings das Problem, dass aufgrund der aziden CH₂-Gruppen im Cyclohexan-Backbone diverse Nebenprodukte entstehen, sodass die Reaktion niedrige Ausbeuten an **44** liefert.^[89] Neben der Reinheit des Produktes ist auch die Fragestellung nach der Stereoisomerie des Liganden **44** wichtig. Diese konnte unter anderem über die NMR-Spektroskopie beantwortet werden. So konnten im ³¹P-NMR Spektrum nur ein Signal für die Diphenylphosphingruppe des Liganden identifiziert werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass es sich um das *cis,cis*-Isomer handelt, da für ein *cis,trans*-Gemisch des Liganden **44** ein weiteres Signal, sowie andere Signalmuster im Spektrum ersichtlich sein müssten. Des Weiteren konnten Kristalle des Liganden durch langsames Verdampfen einer benzolischen Lösung erhalten werden. Die Information aus der Einkristallstrukturanalyse zeigt dabei, dass das Produkt **44** die *cis,cis*-Isomerie sehr wahrscheinlich ausbildet. Aus der Kristallstruktur lassen sich ebenfalls die axialen, sowie äquatorialen Wasserstoffatome im Cyclohexan-Backbone erkennen. Darüber hinaus

4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

beweist die Einkristallstrukturanalyse, dass der Ligand im Festkörper die Sessel-Konformation ausbildet.

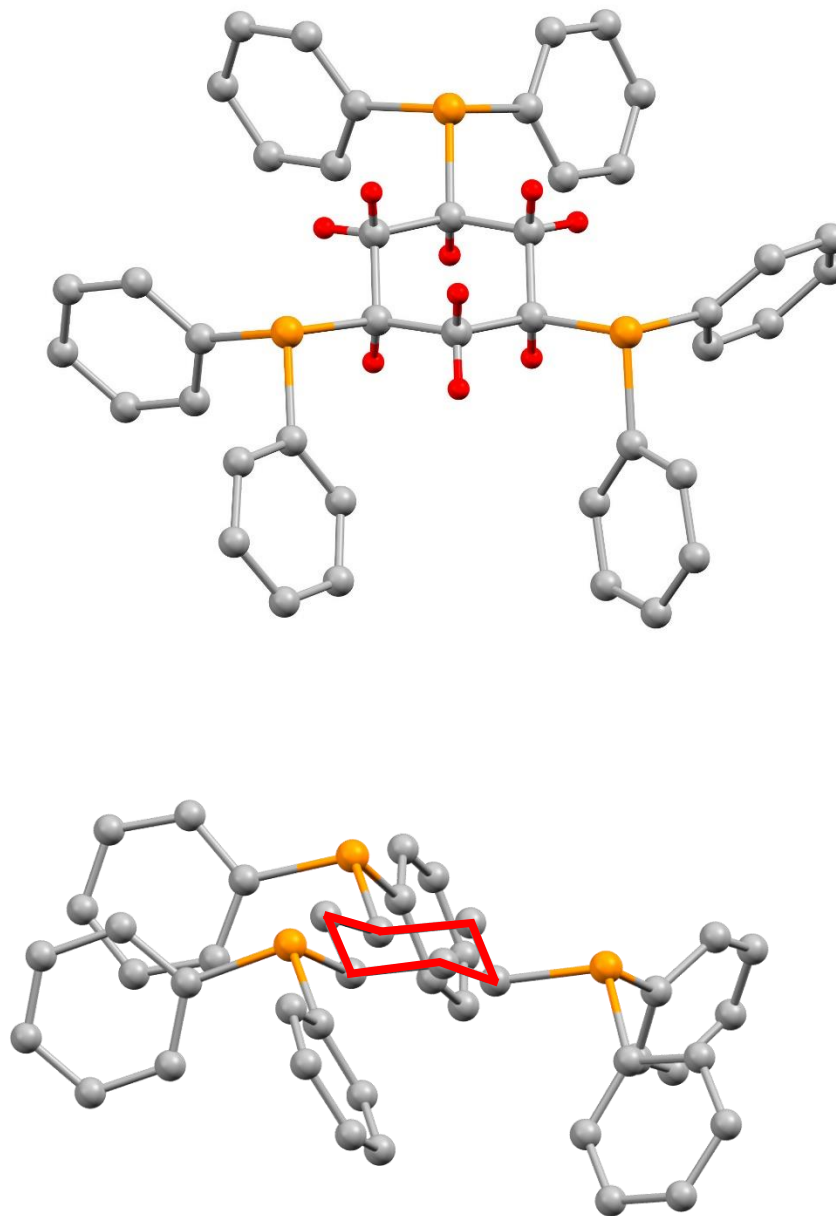


Abbildung 4.3: Darstellung der Kristallstruktur von tdppcy **44**. Bei der oberen Darstellung wurden die Wasserstoffatome an den Phenylringen für eine bessere Übersicht entfernt. Für die untere Darstellung fehlen die Wasserstoffatome gänzlich, damit aus dieser Ansicht die Sesselkonformation (rot markiert) des Cyclohexanringes leichter ersichtlich wird.

Tabelle 4.1: Kristallographische Parameter vom Triphosphinliganden tdppcy **44**.

Molekül	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (44)	
Summenformel	C ₄₂ H ₃₉ P ₃	
Molekulargewicht	636.64 g/mol	
Temperatur	170(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Elementarzelle	a=10.7012(2) Å	α=90°.
	b=23.6772(6) Å	β=90°.
	c=13.8942(4) Å	γ=90°.
Volumen	3520.44(15) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.201 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.197 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Kristallgröße	0.10 x 0.16 x 0.24 mm ³	
θ-Bereich der Datensammlung	1.699 to 27.005°.	
Indexgrenzen	-13<=h<=11, -30<=k<=30, -17<=l<=17	
Beobachtete Reflexe	23836	
Unabhängige Reflexe	7671 [R(int) = 0.0606]	
Completeness to θ = 25.242°	99.7 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	7671/1/406	
Goodness-of-fit on F²	1.043	
R [I>2σ(I)]	R1=0.0378, wR2=0.0900	
R Indizes (alle Reflexe)	R1=0.0421, wR2=0.0922	
Absolute Strukturparameter	-0.01(5)	
Extinktionskoeffizient	nicht vorhanden	
δF	0.178 und -0.208 e.Å ⁻³	

4.2 Koordination von tdppcy an Molybdän(III)-Komplexe

Eine im Arbeitskreis TUCZEK etablierte Methode zur Darstellung von Monodickstoffkomplexen ist zunächst die Koordination des Liganden an einem Molybdän(III)-Präkursor. Diese Vorstufe wird danach über eine Natriumamalgam-Reduktion in einer Stickstoffatmosphäre in Anwesenheit eines geeigneten Coliganden zum entsprechenden N₂-Komplex umgesetzt.^[63] Als Präkursoren haben sich dabei die oktaedrischen [MoX₃(thf)₃] Komplexe (X=Cl, Br, I) als geeignet herausgestellt.^[101–103] Bei der Reaktion des Liganden mit der Mo(III)-Vorstufe werden dabei die thf-Liganden idealerweise durch die mehrzähligen (Phosphin-)Liganden ausgetauscht. Dabei gilt es zu beachten, dass die Mo(III)-Vorstufen als *meridionale* Komplexisomere vorliegen und sich diese im Zuge der Ligandensubstitution von *meridional* zu *facial* ändern muss.^[88,104,105]

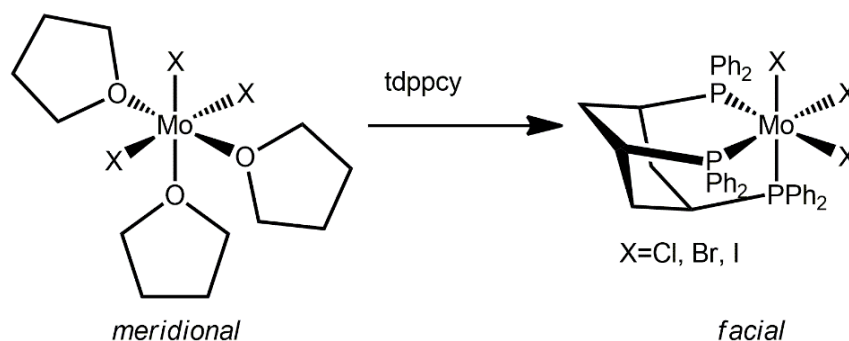


Abbildung 4.4: Reaktionsschema für die Koordination von tdppcy **44** an eine Molybdän(III)-Vorstufe.

Bei der Auswahl der Molybdän-Vorstufe lässt sich aus den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten aus dem Arbeitskreis TUCZEK keine eindeutige Tendenz erkennen, welcher Präkursor für den jeweiligen Liganden besser geeignet ist. BRODA hat für die Koordination seines Tripodsystems [Mo(N₂)(SiP₃)(dppm)] (**53**) [MoCl₃(thf)₃] (**59**) verwendet, während KRAHMER saubere Komplexe bei der Koordination des Tripodliganden **40** erhalten konnte, wenn [MoBr₃(thf)₃] (**60**) als Präkursor eingesetzt wurde.^[88,106] Bei SÖNCKSEN mit seinen gemischten Alkyl-/Arylphosphinen (trpd-1, **61**) und SCHNOOR mit dem NP₃-System **62** war der Einsatz von [MoI₃(thf)₃] (**63**) als Präkursor elementar.^[104,107] Somit wurde die Koordination des Liganden tdppcy **44** mit den drei möglichen MoX₃-Vorstufen durchgeführt, um den optimalen Präkursor für den Liganden zu finden.

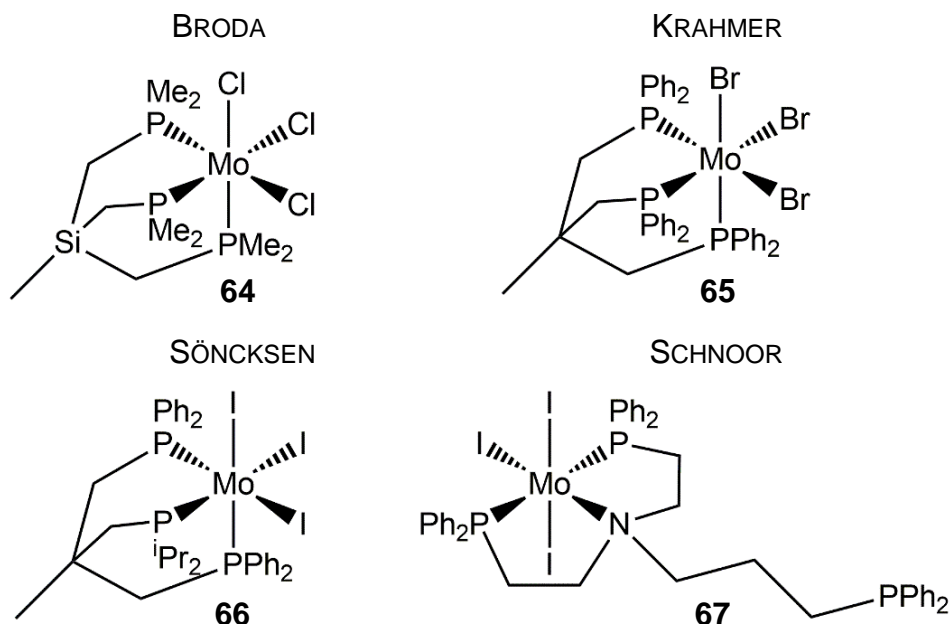


Abbildung 4.5: Darstellung der verschiedenen Mo(III)-Komplexe mit den jeweiligen Ligandensystemen.^[94–96,98]

Dafür wurden die Reaktionsbedingungen vorangegangener Arbeiten aus dem Arbeitskreis TUCZEK übernommen. So wurde für die Koordination der Systeme nach BRODA, SCHNOOR und SÖNCKSEN an die Mo(III)-Präkursoren (**59** und **63**) mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt.^[95,96,98] Für die Koordination von KRAHMERS Tripodligand **40** an [MoBr₃(thf)₃] (**60**) wurde für vier Stunden refluxiert.^[94]

Im ersten Versuch wurde die Reaktion von tdppcy **44** an [MoCl₃(thf)₃] (**59**), sowie [MoI₃(thf)₃] (**63**) bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittelgemisch aus THF/Dichlormethan durchgeführt. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend mit THF, Diethylether und *n*-Hexan gewaschen. Da es sich bei den Mo(III)-Vorstufen um paramagnetische Verbindungen handelt, sind die Möglichkeiten der Strukturaufklärung dieser Verbindungen limitiert. Eine bewährte Methode um Aussagen über die Reinheit der jeweiligen Produkte treffen zu können ist der Einsatz der Elementaranalyse. Diese kann zwar keine Informationen über die genaue Struktur der Komplexe liefern. Aber es werden Information über den prozentualen Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und den Halogeniden an den jeweiligen Mo(III)-Verbindungen erhalten.

Für die Komplexe **68** und **69** lagen die Kohlenstoff- und Halogenidwerte zu weit vom errechneten Wert für das Produkt auseinander. Trotz längerer Reaktionszeit und intensiver

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

Aufarbeitung konnten keine sauberen Komplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen dargestellt werden.

Bei der Methode nach KRAHMER wurde die Koordination des Triphosphinliganden **44** an $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**60**) durchgeführt.^[88,94] Aber auch dieser Reaktionsansatz erbrachte, trotz intensiver Aufarbeitung, keinen sauberen Komplex.

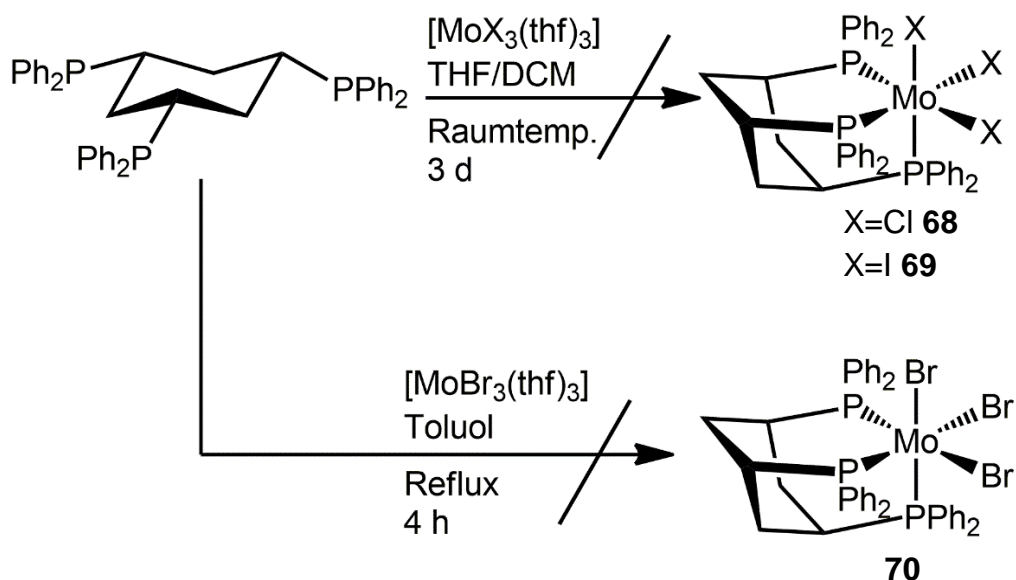


Abbildung 4.6: Syntheseschema für die versuchte Darstellung von tdppcy an geeignete Mo-Präkursoren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen.

Die Ursache für die verunreinigten Komplexe liegt am Backbone des Liganden, welches sehr flexibel ist. Bei 1,3,5-substituierten Cyclohexan-Systemen ist bekannt, dass die Konformation, bei der alle Substituenten axial zum Cyclohexanring stehen, ungünstig ist.^[108] Bezogen auf den Liganden tdppcy **44** mit seinen sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphingruppen, ist es energetisch günstig, wenn diese so weit wie möglich voneinander entfernt stehen.

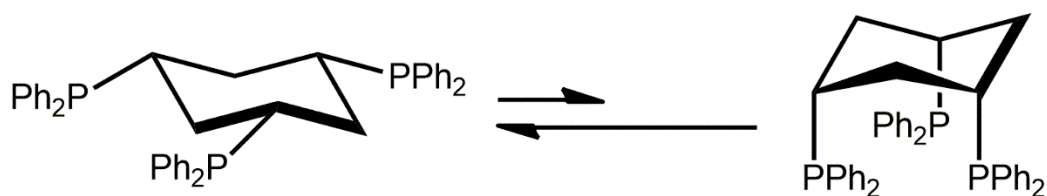


Abbildung 4.7: Darstellung der beiden möglichen Konformere des Liganden *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**). Für den Liganden ist die äquatoriale Stellung der Phosphine am günstigsten.

Des Weiteren besitzen Arylphosphine im Vergleich zu den Alkylphosphinen eine geringere Nucleophilie, d.h. die Neigung der Koordination der Diphenylphosphin-Gruppen des Liganden ist nicht stark genug ausgeprägt, um die Konformation des Liganden zu verändern. Diese intrinsischen Eigenschaften des Liganden *tdppcy* **44** führen dazu, dass saubere Mo-P₃ Komplexe im Vergleich zum Tripodsystem von KRAHMER nach anderen Reaktionsbedingungen oder einem anderen Ansatz zur Koordination an das Metallzentrum verlangen.

Daher wurde ein weiterer Ansatz verfolgt, der durch eine andere Reaktionsbedingung die Koordination von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**) an Molybdän gewährleistet. Hierfür wurde erneut auf die Mo(III)-Vorstufen [MoX₃(thf)₃] (X=Cl, Br, I) zurückgegriffen und die Syntheseparameter verändert.^[72,88] Dabei wurde der Präkursor zusammen mit einem leichten Überschuss an Ligand **44** eingewogen und für drei Tage in Toluol refluxiert.

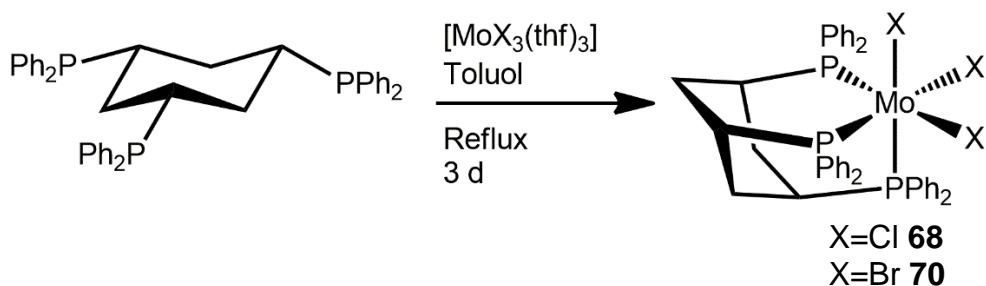


Abbildung 4.8: Es konnten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zwei saubere Mo(III)-P₃ Komplexe dargestellt werden.

Im Fall von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (**59**) und $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (**60**) konnten saubere Mo(III)-P₃ Komplexe in guter Ausbeute dargestellt werden. Dies galt, trotz verbesserter Reaktionsbedingungen, nicht für die Koordination von **44** an $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ (**61**). Vermutlich verhindern die größeren Iodido-Liganden, eine optimale Koordination des Liganden am Metallzentrum, bei gleichzeitiger Veränderung der Komplexisomerie von *meridional* zu *facial*.

4.3 Koordination von *tdppcy* an Molybdän(0)-Komplexe

Da die Koordination des Liganden **44** an Molybdän(III)-Vorstufen problematisch war, wurde simultan eine weitere Syntheseroute verfolgt, die im Ergebnis ebenso Monodickstoffkomplexe liefern sollte. Hierfür wurde mit *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ (**71**) eine Molybdän(0)-Vorstufe synthetisiert, die verschiedenste Substitutionsreaktionen ermöglicht. ^[109–112] Strukturell zeichnet sich der Komplex **71** durch zwei *trans*-ständigen N₂-Liganden und vier monodentate Methylphenylphosphine (**72**) aus. Dabei führt der hohe sterische Anspruch der Substituenten des Monophosphins **72** zu einer labilen koordinativen Bindung zwischen dem Molybdänzentrum und dem Liganden **72**. Diese sollten sich besonders durch die Verwendung von Chelatliganden besonders leicht substituieren lassen. Da sich das Metallzentrum bereits auf der Oxidationsstufe ±0 befindet, wird auf den Einsatz starker Reduktionsmittel verzichtet. Dies kann dazu führen, dass im Vergleich zu Reduktionsreaktionen deutlich weniger Nebenprodukte gebildet werden, die erst mühsam aus dem Rohprodukt entfernt werden müssten. Des Weiteren handelt es sich bei der Mo(0)-Stufe um eine diamagnetische Spezies; Strukturaufklärung über NMR-Spektroskopie liefert dadurch zu jeder Zeit elementare Informationen über das Koordinationsverhalten der Liganden am Metallzentrum. Bei den Mo(III)-Präkursoren ist dies durch den Paramagnetismus des Komplexes nicht gegeben. Eine weitere Möglichkeit der Reaktionskontrolle liefert die Schwingungsspektroskopie. Dabei wird die charakteristische N₂-Bande des Komplexes als „Sonde“ betrachtet, die über den Reaktionsverlauf Aufschluss gibt. Die NN-Bande für moderat aktivierte Stickstoffkomplexe ist stark ausgeprägt und befindet sich im Bereich von ca. 1900 cm⁻¹ bis 2100 cm⁻¹.^[56] Durch die Koordination der gewünschten Liganden ändert sich auch die elektronische Umgebung am Metallzentrum. Dies hat unmittelbare Konsequenzen auf die Stärke der NN-Bindung, was sich dann

unmittelbar auf die Lage der Stickstoffbande im Spektrum auswirkt. In einem aktuellen Beispiel konnte GRADERT durch diese Syntheseroute einen definierten Monodistickstoffkomplex darstellen und über die Schwingungsspektroskopie den Verlauf der Reaktion überwachen.^[113,114]

Für die Darstellung vom Komplex **71** existieren in der Literatur zwei etablierte Darstellungsmöglichkeiten.^[111,112] Bei der ersten Route konnte *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) aus MoCl₅ (**73**) dargestellt werden. Hierfür wurde die Reaktion nach NING *et al.* gewählt.^[112] Bei dieser Synthese wird Molybdän über aktivierte Magnesiumspäne im stickstoffgesättigtem THF reduziert und anschließend langsam mit vier Äquivalenten an Methyl-diphenylphosphin (**72**) versetzt. Die Reaktion ist allerdings mit einigen potentiellen Fehlerquellen behaftet, sodass von vielen Reaktionsansätzen nur ein Ansatz funktioniert hat. Versuche die Darstellung vom Komplex **71** zu reproduzieren blieben erfolglos. In vielen Fällen ist der Komplex während der Reaktion zerfallen. So war es essentiell, dass für die gesamte Reaktionsdauer ein leichter N₂-Gasstrom durch die Lösung über eine Kanüle eingeleitet wird. In vielen Fällen wurde die Kanüle von den Magnesiumspänen verstopft, sodass der erwünschte Komplex im Laufe der Reaktion zerfallen ist. Bei der Reaktionsvorschrift nach NING *et al.*^[112] wird dem Reduktionsmedium nur stückweise das Edukt zugeführt; bei einer zu schnellen Zugabe von MoCl₅ konnte ebenfalls beobachtet werden, dass das Molybdän nur unvollständig reduziert wird.

Für den zweiten Reaktionspfad wurde die Vorschrift nach GEORGE *et al.* verwendet.^[111] Ausgehend von [MoCl₃(thf)₃] (**59**) kann der Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) über die Natriumamalgamreduktion in Anwesenheit von vier Äquivalenten des Monophosphins **72** generiert werden. Die Synthese bietet den Vorteil einer einfachen Reaktionsführung und zuverlässigen Reproduzierbarkeit.

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

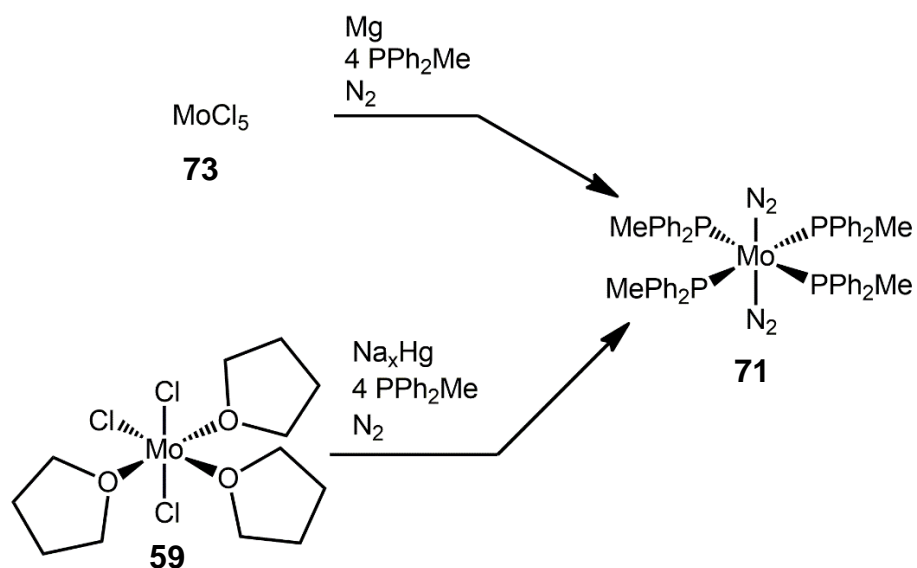


Abbildung 4.9: Darstellung der beiden möglichen Syntheserouten für die Darstellung von $\text{trans-[Mo(N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me)}_4]$ (**71**).

Mit der erfolgreichen Synthese von **71** haben sich zwei potentielle Herangehensweisen bei der Ligandensubstitution eröffnet. Bei der ersten Variante soll zuerst der Komplex **71** mit dem Coliganden umgesetzt werden. Somit werden die ersten beiden Monophosphine zugunsten des bidentaten Coliganden ausgetauscht. Anschließend wird im zweiten Schritt dieser Komplex **74** mit dem tridentaten Liganden **44** umgesetzt. Dabei werden die letzten beiden verbliebenden Monophosphinliganden, sowie ein Stickstoffligand ausgetauscht.

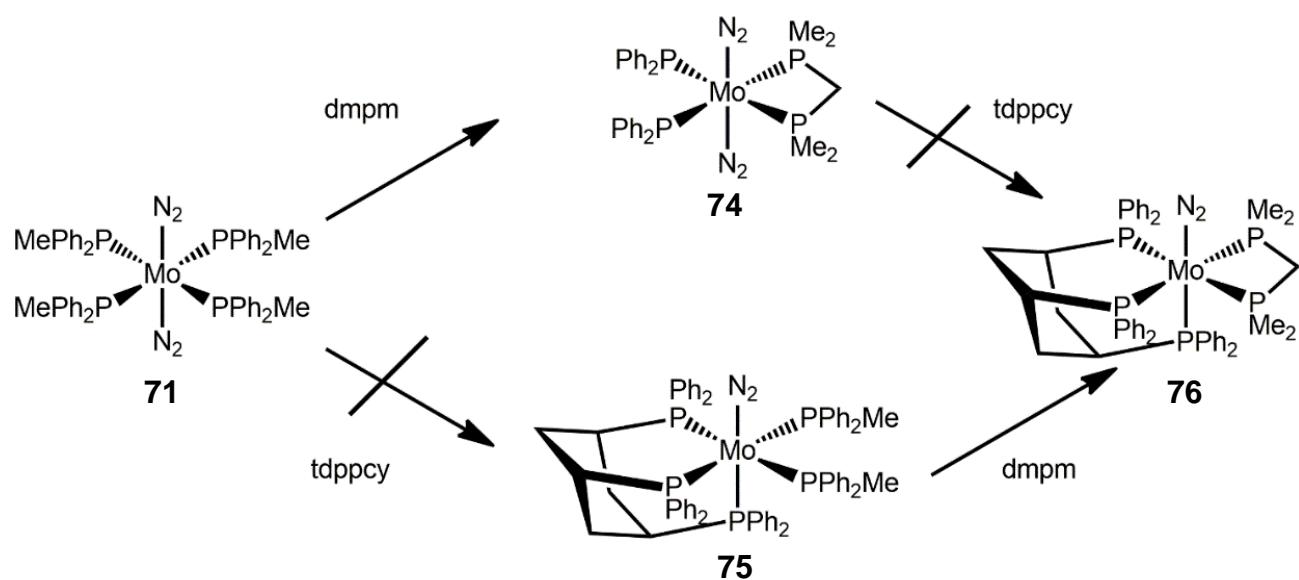


Abbildung 4.10: Reaktionsschema für die Darstellung des Zielkomplexes $[\text{Mo(N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**76**).

Bei der zweiten Herangehensweise erfolgt die Ligandensubstitution nach der umgekehrten Reihenfolge. Hierfür wird zuerst der tridentate Ligand **44** am Metallzentrum koordiniert und im Anschluss der Coligand.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Produkte konnte die Umsetzung zum Produkt zusätzlich über IR-Spektroskopie beobachtet werden. Das Edukt *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) besitzt für einen typischen *trans*-N₂ Komplex eine ausgeprägte, antisymmetrische Stickstoff-Schwingungsbande bei 1925 cm⁻¹ und eine schwache Bande für die symmetrische NN-Schwingung bei 2000 cm⁻¹. Bei der Substitution weiterer Liganden „shiftet“ die NN-Schwingungsbande, je nachdem welche elektronische Umgebung vorherrscht.^[114]

Im ersten Reaktionsansatz wurde zuerst Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm; **41**) als Coligand eingesetzt. Beim dmpm **41** handelt es sich um ein bidentates Alkylphosphin mit einem niedrigen sterischen Anspruch. Bei sterisch anspruchsvolleren Gruppen wie dpmp (Bis(diphenylphosphino)methan; **77**) ist eine unvollständige Koordination am Metallzentrum schon eher wahrscheinlich.^[104]

Unter leichter Erwärmung bei 40 °C in THF konnte der Coligand dmpm **41** am Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) koordinieren. Über ³¹P-NMR Spektroskopie und IR-Spektroskopie konnte die Koordination nachgewiesen werden. Es zeigte sich bei der Bildung des Komplexes **74** ein deutlich verändertes Signalmuster im ³¹P-NMR Spektrum. Der Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) besitzt nur ein Singulett für die vier monodentaten Methylphenylphosphinliganden (**72**). Bei der Koordination des bidentaten Liganden dmpm **41** änderte sich dieses zu einem AA'XX'-Aufspaltungsmuster.^[113–115] Dieses Signalmuster ist typisch für asymmetrische *trans*-Mo(N₂)₂ Komplexe.^[87,114] Über die IR-Spektroskopie konnte zudem eine für den Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(dmpm)(PPh₂Me)₂] (**74**) intensive, asymmetrische NN-Schwingungsbande bei 1935 cm⁻¹ und eine schwache Bande bei 2004 cm⁻¹, die für die symmetrische NN-Schwingung typisch ist, beobachtet werden. Diese spektroskopischen Daten stimmen mit den Ergebnissen von GRADERT sehr gut überein.^[113,114]

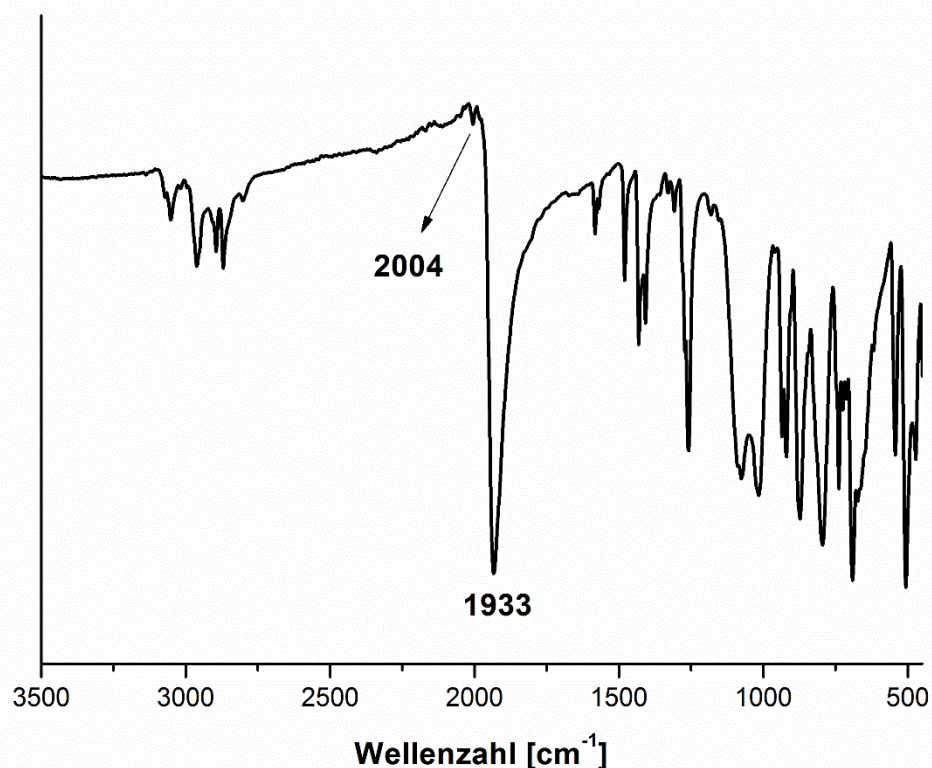


Abbildung 4.11: Das IR-Spektrum vom Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(dmpm)(PPh₂Me)₂] (**74**) zeigt ein typisches Signalmuster mit einer schwachen Bande bei 2004 cm⁻¹ für die symmetrische NN-Schwingung, sowie eine intensive Bande bei 1933 cm⁻¹ für die asymmetrische NN-Schwingung.

Im nächsten Schritt wurde die Reaktion des Liganden tdppcy **44** an *trans*-[Mo(N₂)₂(dmpm)(PPh₂Me)₂] (**74**) ebenfalls unter leicht erhöhter Reaktionstemperatur von 40 °C durchgeführt. Hierbei wurde in regelmäßigen Abständen eine Probe aus der Reaktionslösung für die Messung des entsprechenden IR-Spektrums entnommen. Diese Methode erlaubt es den Reaktionsverlauf untersuchen zu können. Nach 3 h wurde eine erste Reaktionskontrolle über das IR-Spektrum des Rohproduktes durchgeführt. Es konnte allerdings keine signifikante Änderung in der N₂-Bande beobachtet werden. Im Fall von GRADERT war die Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen bereits abgeschlossen und ein Shift der N₂-Bande war deutlich zu erkennen.^[113,114] Daher wurde die Temperatur auf 50 °C erhöht und nach einer weiteren Stunde erneut ein IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte aber weiterhin keine deutliche Änderung im Bereich der N₂-Bande. Anschließend wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht und das Rohprodukt nach einer weiteren Stunde über die IR-Spektroskopie untersucht. Da noch immer keine Änderung der

N₂-Bande beobachtet werden konnte, wurde über Nacht bei 65 °C gerührt. Bei der anschließenden Auswertung des resultierenden IR Spektrums war die NN-Bande gänzlich verschwunden. Somit lässt sich feststellen, dass die Koordination von tdppcy **44** am Komplex [Mo(N₂)₂(dmpm)(PPh₂Me)₂] (**74**) unter den gegebenen Bedingungen nicht funktioniert hat. Selbst durch die stufenweise Erhöhung der Temperatur konnte die Koordination von **44** am Metallzentrum nicht eingeleitet werden. Vermutlich haben die Bedingungen bzw. die Nukleophilie des Liganden nicht ausgereicht, um eine Konformation des Ligand **44** zu bewirken, bei der alle Phosphindonoratome axial zum Grundgerüst („all-axial“) zueinanderstehen. Dies ist eine zwingende Voraussetzung, damit der Ligand *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**) am Metallzentrum vollständig koordinieren kann. Die Messung des Schwingungsspektrums nach der letzten Temperaturerhöhung zeigte zudem den Verlust der NN-Bande, was auf einen Zerfall des N₂-Komplexes schließen lässt.

Bei der zweiten Herangehensweise soll zunächst der Ligand **44** am Komplex *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) koordinieren und erst im Anschluss wird der Coligand dazugegeben. Schon beim Versuch der Koordination von tdppcy **44** an *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (**71**) hat sich die typische Farbe für Stickstoffkomplexe von orange auf grün verändert. Nach dem Messen des IR-Spektrums konnte keine N₂-Bande gefunden werden, was die Vermutung bestätigt, dass der Komplex **71** im Laufe der Ligandensubstitution zerfällt. Aufgrund des schwierigen Koordinationsverhaltens des Liganden tdppcy **44** bei diesen Reaktionsbedingungen wurde die Reaktionsroute nicht weiterverfolgt.

4.4 Reduktion von [MoX₃(tdppcy)] mit monodentaten Coliganden

Die Natriumamalgamreduktion von Mo(III)-Präkursoren in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von Coliganden ist eine Methode, die im Arbeitskreis TUCZEK bereits erfolgreich eingesetzt wurde.^[63] Trotzdem besitzt die Reaktion einige Probleme. Bei der Darstellung ereignen sich viele Prozesse innerhalb eines Reaktionsschrittes. So wird das Metallzentrum von +III auf ±0 reduziert, die Halogenidliganden dissoziieren vom Molybdän, während gleichzeitig der Coligand koordiniert und die letzte freie Bindungsstelle vom N₂-Liganden besetzt wird. Darüber hinaus ist das Natriumamalgam kein mildes Reduktionsmittel. So kann

4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

es im Zuge der Reduktion vorkommen, dass die Liganden vom Metallzentrum dekoordinieren. Im folgenden Abschnitt werden hier dargestellte Metall-Distickstoffkomplexe anhand ihrer spektroskopischen Daten diskutiert, die über die Natriumamalgamreduktion erhalten wurden.

4.4.1 Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PPh}_2\text{Me}_2)_2]$

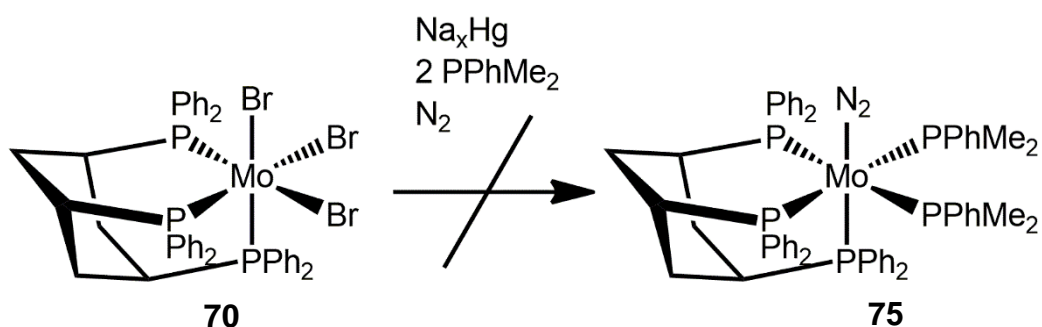


Abbildung 4.12: Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PPhMe}_2)_2]$ (**75**) unter Verwendung von zwei Äquivalenten des Coliganden PPhMe₂ (**72**).

Bei der Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PPhMe}_2)_2]$ (**75**) wurde der Komplex $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (**70**) zusammen mit zwei Äquivalenten des Coliganden PPhMe₂ (**72**) über eine Natriumamalgamreduktion umgesetzt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten deuten allerdings darauf hin, dass der Zielkomplex **75** nicht gebildet werden konnte.

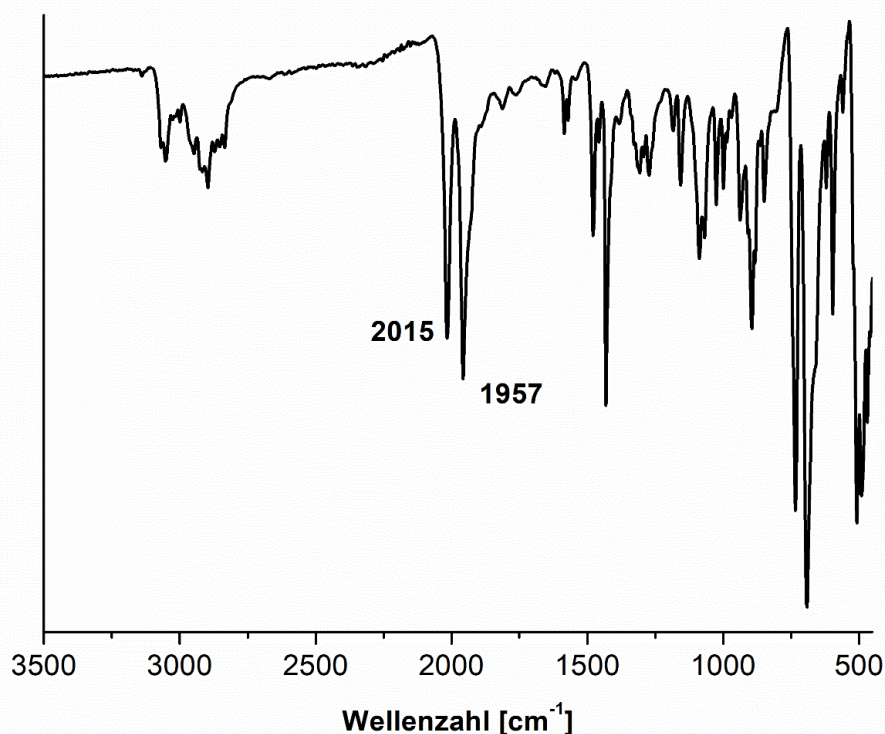


Abbildung 4.13: Die beiden charakteristischen N_2 -Banden bei 2015 cm^{-1} und 1957 cm^{-1} im IR-Spektrum lassen anhand der Intensität, sowie Signalmuster die Vermutung zu, dass es sich um einen *cis*-ständigen Bis(distickstoff)komplex handeln muss.

Das IR-Spektrum zeigt zwei intensive Banden bei 2015 cm^{-1} und bei 1957 cm^{-1} . Anhand ihrer Signalintensität und des Signalmusters kann ein *cis*-Bis(distickstoff)komplex angenommen werden. In diesem Fall koordiniert der erste N_2 -Ligand in der axialen und der zweite N_2 -Ligand in der äquatorialen Ebene. KRAHMER hat in seiner Arbeit die Reaktion von $[\text{MoBr}_3(\text{tdppme})]$ (**65**) unter Verwendung von zwei Äquivalenten PPhMe_2 (**72**) durchgeführt und als Resultat ebenfalls einen *cis*-Bis(distickstoff)komplex **76** erhalten.^[94] Die IR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{tdppcy})(\text{PPhMe}_2)]$ (**77**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}_3)(\text{PPhMe}_2)]$ (**76**) liegen in guter Übereinstimmung.^[94]

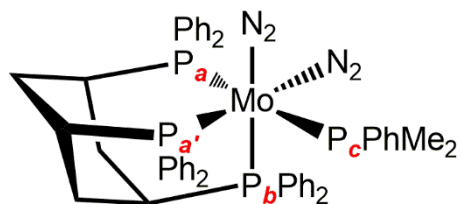
Bei der Betrachtung des ^{31}P -NMR Spektrums von **77** wird die Vermutung, dass ein *cis*-Komplex erzeugt wurde weiter untermauert. Es lassen sich im Spektrum drei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:2:1 bei $40.81(\text{P}_b)$ ppm, $39.86(\text{P}_a/\text{P}_{a'})$ ppm und -3.86 ppm (P_c) den jeweiligen Phosphinen am Molybdänzentrum zuordnen. Das axiale Phosphin vom Liganden tdppcy (P_b), welches sich *trans* zum ersten N_2 -Liganden befindet, zeichnet sich

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

durch ein Dublett vom Triplett aus. Dabei konnten Kopplungskonstanten von 90.3 Hz und 14.0 Hz identifiziert werden. Im Fall der beiden äquatorialen Phosphine des Liganden (P_a und $P_{a'}$) wurde ein Dublett vom Dublett mit Kopplungskonstanten von 14.0 Hz und 24.0 Hz bestimmt. Das dritte Signal konnte dem Coliganden $PPhMe_2$ (P_b) zugeordnet werden. Allerdings wurde dieses durch Verunreinigungen anderer Komplexspezies verdeckt. Dennoch war es möglich ein weiteres Dublett vom Triplett mit den Kopplungskonstanten von 90.3 Hz und 24.0 Hz zu ermitteln. Die gefundenen Signalmuster, sowie die ermittelten Kopplungskonstanten decken sich mit den Ergebnissen vom *cis*-Komplex **76** den Kraemer in seiner Arbeit identifiziert hat.^[94] Eine Simulation auf Basis der spektroskopischen Daten untermauert das Ergebnis zusätzlich.

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der chemischen Verschiebung und Kopplungskonstanten von $[Mo(N_2)_2(tdppcy)(PPh_2Me)]$ (**77**).

P-Atom	δ [ppm]	J [Hz] P_a	J [Hz] $P_{a'}$	J [Hz] P_b	J [Hz] P_c
P_a	39.86	/	/	14.00	24.00
$P_{a'}$	39.86	/	/	14.00	24.00
P_b	40.81	14.00	14.0	/	90.30
P_c	-3.86	24.00	24.0	90.30	/



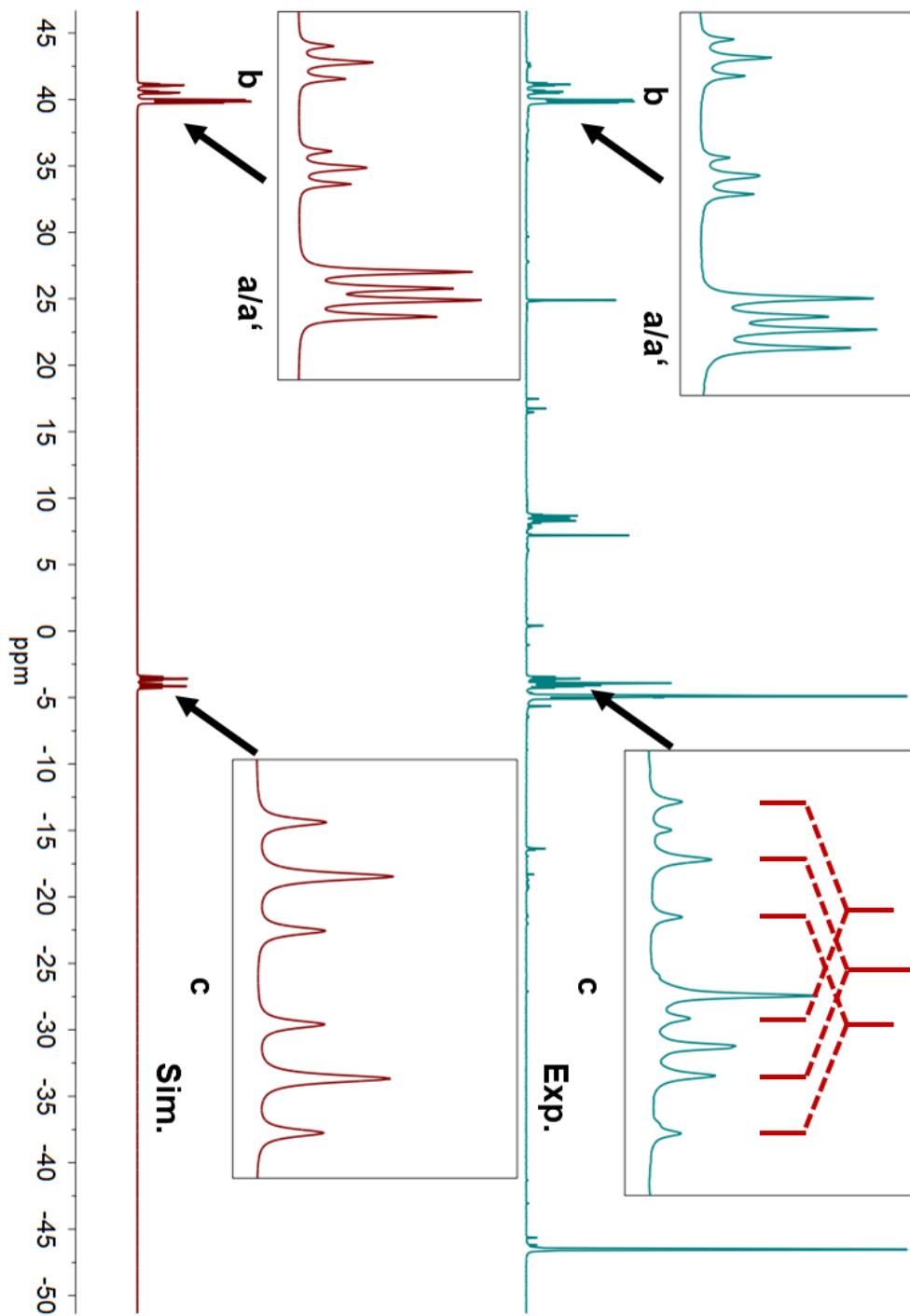


Abbildung 4.14: Der Vergleich der ^{31}P -NMR Spektren zwischen dem gemessenen Spektrum (blau) und der Simulation (rot) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{tdppcy})(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**77**) zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Signal für das Monophosphin (P_c) vom Komplex **77** wird durch Verunreinigungen verdeckt, dennoch konnte das Signalmuster identifiziert und die Kopplungskonstanten für die Simulation des ^{31}P -NMR Spektrums bestimmt werden.

4.4.2 Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PMe}_3)_2]$

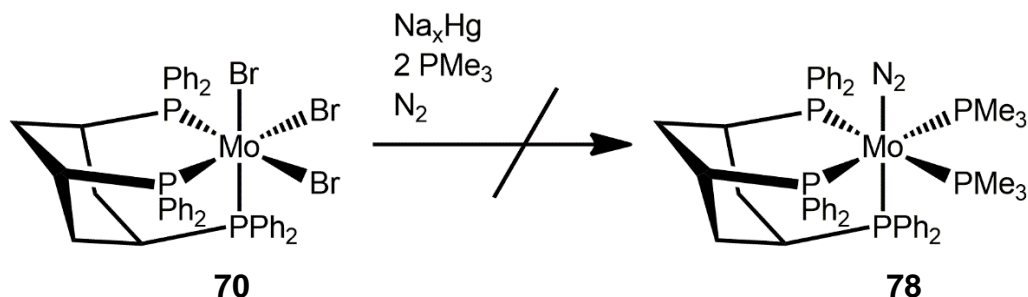


Abbildung 4.15: Versuchte Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{PMe}_3)_2]$ (**78**).

Die Reduktion des Komplexes **70** mit zwei Äquivalenten an PMe_3 **79** führte trotz der versuchten Fällung und einer säulenchromatographischen Aufreinigung nicht zum gewünschten Produkt.

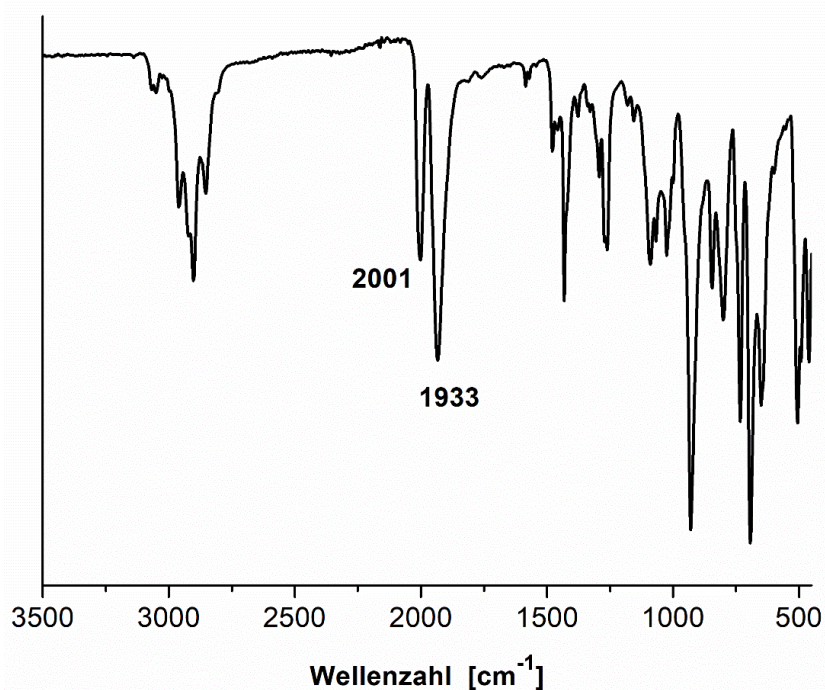


Abbildung 4.16: Das IR-Spektrum von der versuchten Darstellung des Komplexes **78** zeigt anhand des Signalmusters, dass vermutlich ein *cis*-Komplex entstanden ist.

4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

Anhand der N₂-Banden im IR-Spektrum (2001 cm⁻¹ und 1933 cm⁻¹) lässt sich hier auch die Vermutung aufstellen, dass lediglich der *cis*-Komplex gebildet wurde. Aufgrund starker Verunreinigungen im ³¹P-NMR lässt sich diese These allerdings nicht bestärken. Hierbei konnten keine definierten Signalmuster identifiziert werden, die mit anderen definierten Signalen koppeln könnten.

4.5 Reduktion von $[\text{MoX}_3(\text{tdppcy})]$ mit bidentaten Coliganden

4.5.1 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$

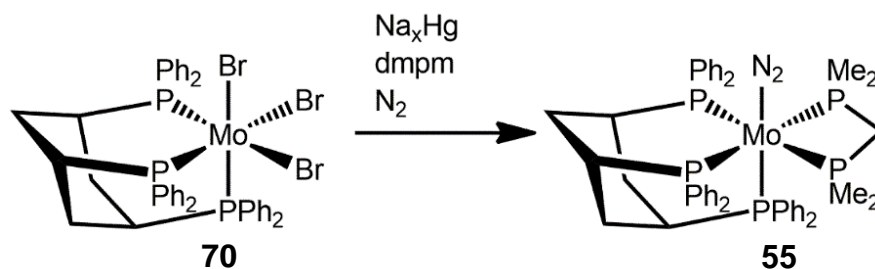


Abbildung 4.17: Darstellung des Monodickstoffkomplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**).

Die Natriumamalgamreduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (**70**) mit einem Äquivalent an dmpm **41** führte zu der gewünschten Zielverbindung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**).

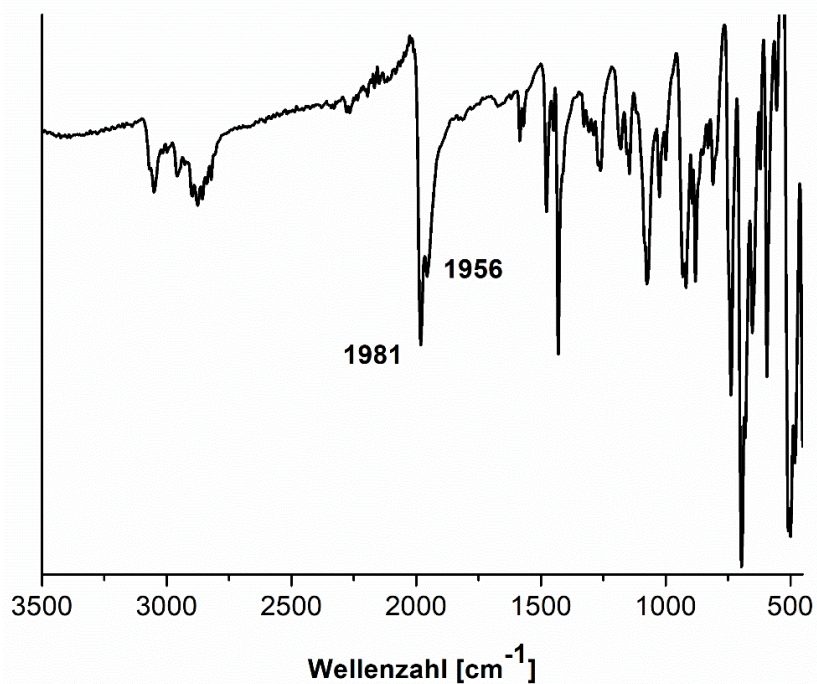


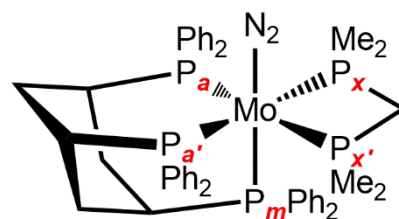
Abbildung 4.18: Das IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) besitzt eine ungewöhnliche Doppelbande bei 1981 und 1956 cm^{-1} .

Das IR-Spektrum zeigt eine für Monodistickstoffkomplexe unübliche, scharfe Doppelbande bei 1981 cm^{-1} und 1956 cm^{-1} . Anhand des Signalmusters und der Signalintensität lassen sich *trans*- und *cis*-Komplexe nahezu ausschließen. Dennoch lässt sich die Verbindung **55** definitiv zu den moderat aktivierten Distickstoffkomplexen einordnen.^[56]

Weitere wichtige Details bezüglich der Struktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) lässt sich aus dem ^{31}P -NMR Spektrum entnehmen. Dabei konnte ein AA'XX'M-Kopplungsmuster mit einem Integralverhältnis von 2:2:1 für den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) identifiziert werden. Das erhaltene Kopplungsmuster ist für Koordinationsverbindungen mit einer Pentaphosphinumgebung typisch.^[94,96,97] Dabei besitzt jedes AA'- oder XX'-Halbspektrum 10 Linien, die aufgrund des *trans*-ständigen Phosphins in zusätzliche Dubletts aufgespalten werden. Die Methode nach GÜNTHER ermöglicht die Bestimmung der jeweiligen Kopplungskonstanten, die für die Simulation des ^{31}P -NMR Spektrums benötigt wird.^[115] Mit 91.65 Hz ist die größte Kopplung die metallvermittelte *trans*-Kopplung zwischen den P_a und $\text{P}_{x'}$ beziehungsweise $\text{P}_{a'}$ und P_x Donoratomen. Bei der *cis*-Kopplung zwischen den P_a und P_x , sowie $\text{P}_{a'}$ und $\text{P}_{x'}$ Atomen konnte ein Wert von -29.79 Hz ermittelt werden. Bei vergleichbaren Systemen konnten Kopplungskonstanten in ähnlichen Wertebereichen bestimmt werden.^[94,96,97]

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der wichtigsten Daten für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) nach der Auswertung des ^{31}P -NMR Spektrums.

P-Atom	δ [ppm]	J [Hz] P_a	J [Hz] $\text{P}_{a'}$	J [Hz] P_x	J [Hz] $\text{P}_{x'}$	J [Hz] P_m
P_a	49.92	/	13.44	-29.79	91.65	18.70
$\text{P}_{a'}$	49.92	13.44	/	91.65	-29.79	18.70
P_x	-25.91	-29.79	91.65	/	9.57	25.20
$\text{P}_{x'}$	-25.91	91.65	-29.79	9.57	/	25.20
P_m	41.50	18.70	18.70	25.20	25.20	/



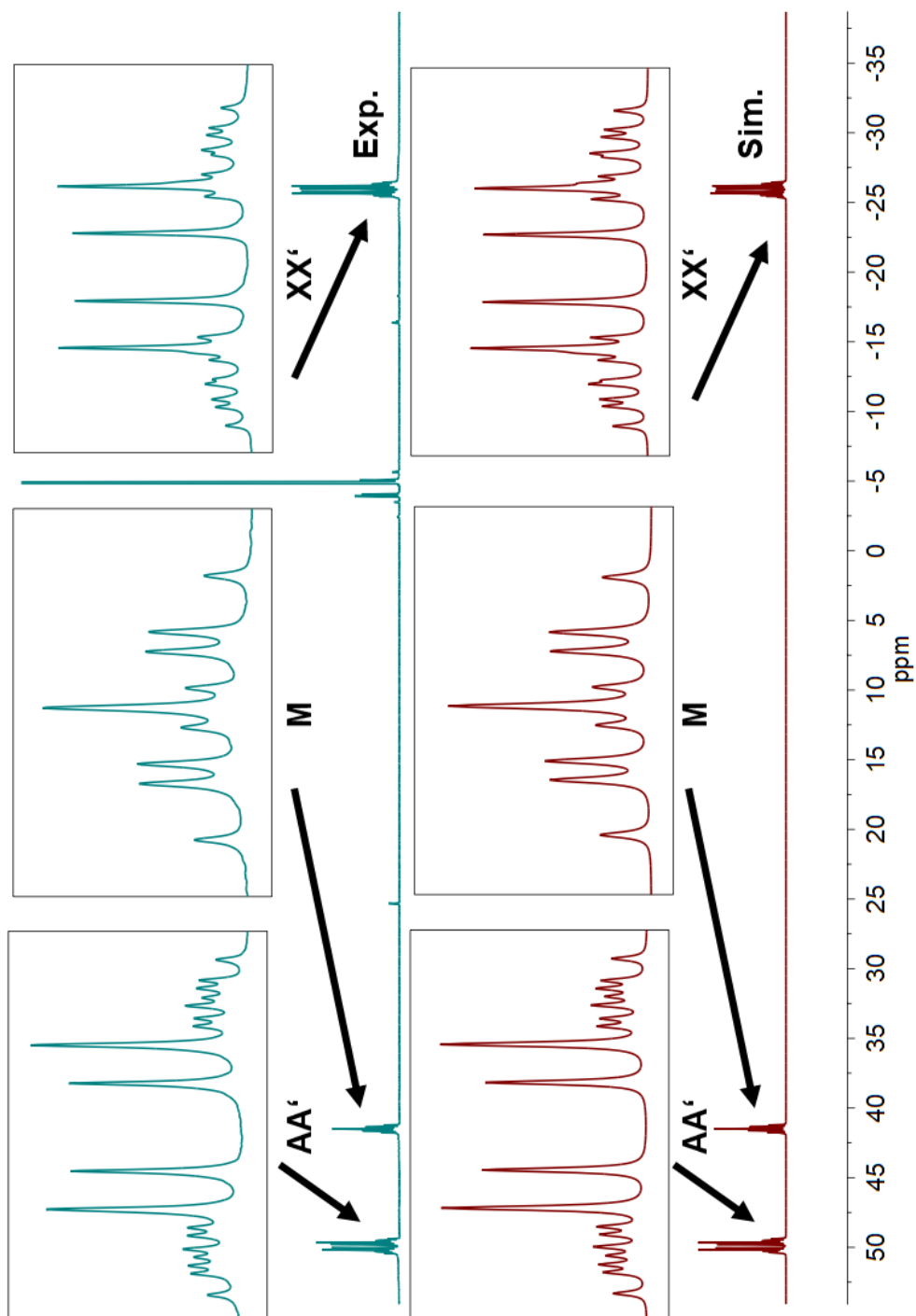


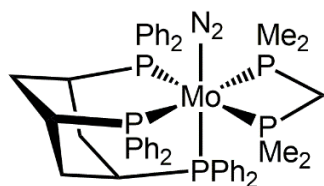
Abbildung 4.19: Darstellung des gemessenen (blau) und simulierten (rot) ^{31}P -NMR Spektrums von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (55). Aus dem gemessenen Spektrum lassen sich kleinere Verunreinigungen, sowie freier Ligand (ca. -5 ppm) erkennen.

Durch langsames Verdampfen einer benzolischen Lösung von **55** konnten zusätzlich Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_{1/c}$.

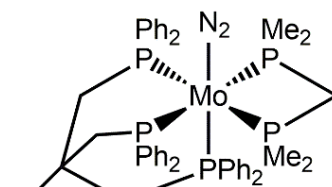
Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) liefert viele wichtige Erkenntnisse bezüglich der Struktur des Komplexes. Der verzerrt oktaedrische Komplex (**55**) besitzt neben einer Pentaphosphinumgebung einen koordinierten Stickstoffliganden, der die sechste Bindungsstelle absättigt. Dabei konnten die Daten aus der Kristallstruktur von **55** einen N-N-Bindungsabstand des N_2 -Liganden von 1.067 Å feststellen. Dieser ist im Vergleich zu den Mo- N_2 Komplexen von KRAHMER **42** und DOMMASCHK **54** etwas kürzer.^[94,97] Bisher konnte nur der Mo- N_2 Komplex **54** von DOMMASCHK eine leichte Verlängerung des N-N-Bindungsabstandes im Vergleich zum freien Stickstoff (1.098 Å)^[1] festgestellt werden. Mit einem Mo-N-Bindungsabstand von 2.058 Å ist der Komplex **55** etwas kürzer als beim Tripodsystem **42** von KRAHMER (2.066 Å), aber deutlich länger als beim Pentapodsystem **54** von DOMMASCHK (2.033 Å). Aus diesem Ergebnis kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die π -Rückbindung zwischen Molybdän und Stickstoff bei $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) etwas stärker ausgeprägt ist als bei $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**42**). Ein weiterer wichtiger Parameter aus der Kristallstrukturanalyse ist der Mo- P_{ax} Abstand. Dieser ist im Fall von Komplex **55** mit 2.4607 Å im Vergleich zu den Komplexen **42** (2.4454 Å) und **54** (2.3868 Å) auffällig lang. Diese Information lässt die Schlussfolgerung zu, dass das *trans*-Phosphin aufgrund des verlängerten Bindungsabstandes zum Molybdän eher eine schwache koordinative Bindung aufbaut. Der Mo-N-N Bindungswinkel für den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**76**) liegt bei 179.0° und kann somit als nahezu linear betrachtet werden. Verglichen mit den Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dmpm})]$ (**42**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) mit Mo-N-N Bindungswinkeln von 176.7° und 174.1° ist der Komplex **55** dem idealen Winkel für oktaedrische Komplexe relativ nah. Der Winkel zwischen N-Mo- P_{ax} ist mit 174.16° leicht verkleinert.

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

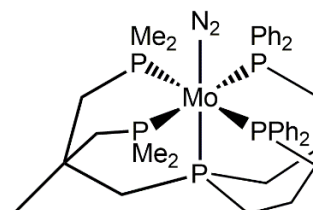
Tabelle 4.4: Tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Parameter die über die Kristallstrukturanalyse von **42**, **54** und **55** erhalten werden konnten.^[94,97]



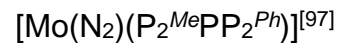
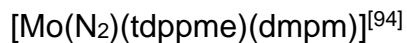
55



42



54



$\tilde{\nu}_{\text{NN}}$	1981 cm ⁻¹ /1956 cm ⁻¹	1980 cm ⁻¹	1929 cm ⁻¹
N-N	1.067(6) Å	1.069(8) Å	1.099(5) Å
Mo-N	2.058(5) Å	2.066(6) Å	2.033(5) Å
Mo-P_{ax}	2.4607(11) Å	2.4454(16) Å	2.3868(12) Å
Mo-P_{äq} (ø)	2.4618 Å	2.4621 Å	2.4481 Å
N-N-Mo	179.0(5)°	176.7(6)°	174.1(4)°
N-Mo-P_{ax}	174.16(13)°	177.37(17)°	170.9(11)°

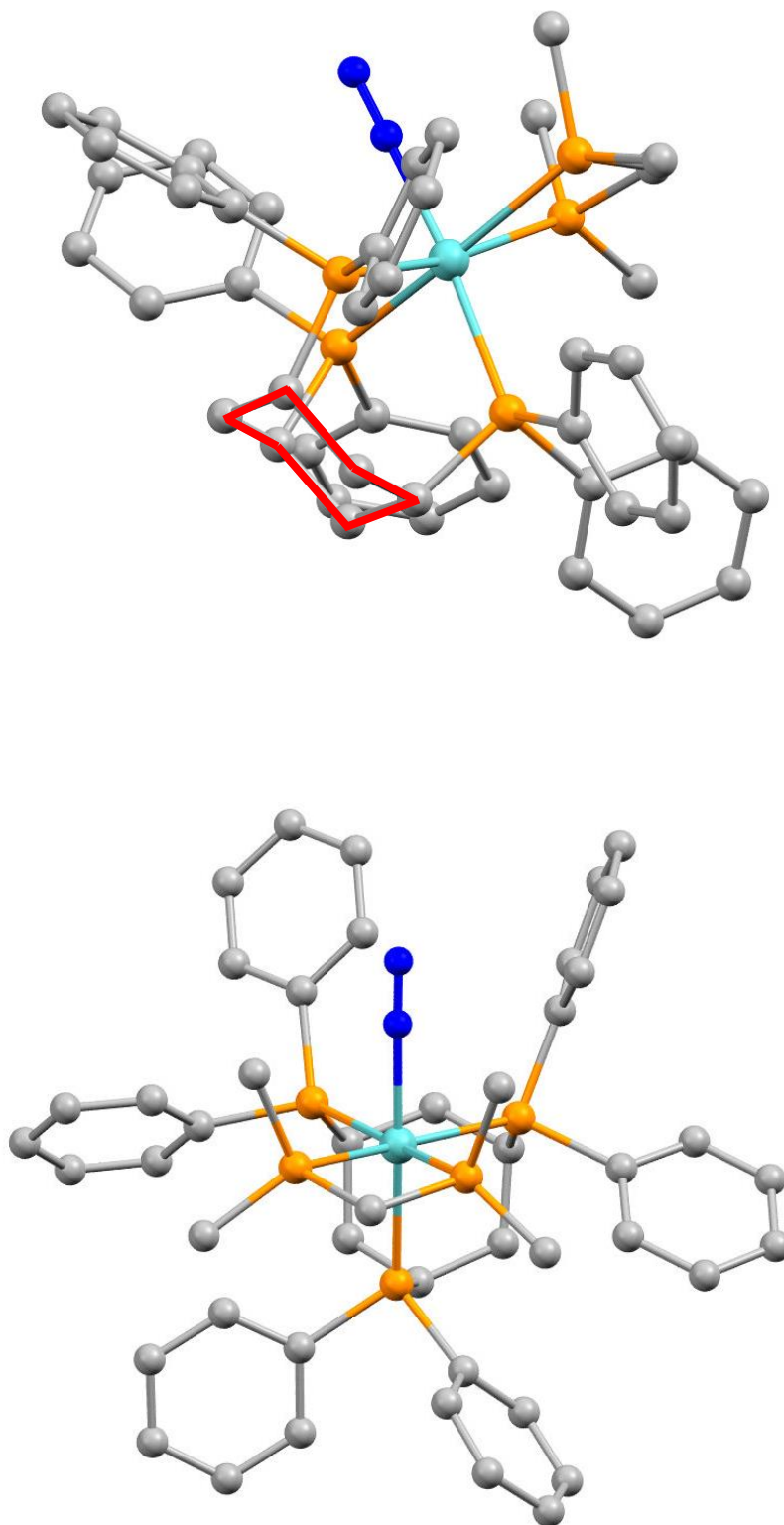


Abbildung 4.20: Darstellung der Kristallstruktur von Komplex **55**. Aus der ersten Darstellung wird ersichtlich, dass die Sesselkonformation des Liganden (rot markiert) bei der Koordination weiterhin besteht. Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter vom Komplex **55**.

Molekül	[Mo(N ₂)(tdppcy)(dmpm)] (55)
Summenformel	C ₅₉ H ₄₈ MoN ₂ P ₅
Molekulargewicht	1035.78 g/mol
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Elementarzelle	a=12.9372(4) Å α=90°. b=22.1222(5) Å β=108.947(3)°. c=19.5024(7) Å γ=90°.
Volumen	5279.2(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.303 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.439 mm ⁻¹
F(000)	2132
Kristallgröße	0.08 x 0.10 x 0.12 mm ³
θ-Bereich der Datensammlung	1.902 to 25.229°.
Indexgrenzen	-15<=h<=15, -25<=k<=26, -19<=l<=23
Beobachtete Reflexe	25674
Unabhängige Reflexe	9552 [R(int) = 0.0494]
Completeness to θ = 25.242°	99.2 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	9552/192/659
Goodness-of-fit on F ²	1.043
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0598, wR2=0.1440
R Indizes (alle Reflexe)	R1=0.0862, wR2=0.1587
Absolute Strukturparameter	-0.01(5)
Extinktionskoeffizient	0.0025(4)
δF	0.631 und -0.672 e.Å ⁻³

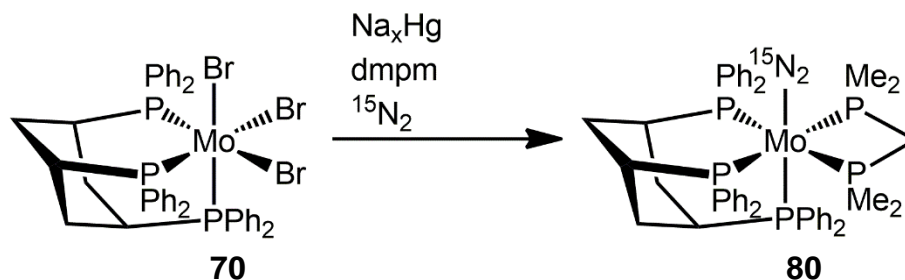
4.5.2 Darstellung des isotopenmarkierten $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ 

Abbildung 4.21: Darstellung des isotopenmarkierten Mo- $^{15}\text{N}_2$ Komplexes **80**.

Die Isotopenmarkierung von Molybdän-Distickstoffkomplexen ist eine bewährte Methode, um zusätzliche Informationen zu erhalten. Hierfür wird die Synthese analog zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) allerdings in einer Atmosphäre von $^{15}\text{N}_2$ durchgeführt. Dabei gilt es zu beachten, dass die Synthese möglichst frei von $^{14}\text{N}_2$ sein sollte. Dadurch wird eine Schlenklinie mit Argonanschluss eingesetzt und über einen Dreiwegehahn kann nach Bedarf eine Atmosphäre aus $^{15}\text{N}_2$ erzeugt werden. Durch die Isotopenmarkierung können zusätzliche Informationen in der Schwingungs- sowie Kernresonanzspektroskopie erhalten werden. In der Schwingungsspektroskopie äußert sich der Effekt der Isotopenmarkierung im Shift der Stickstoffbande zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies liegt an der veränderten reduzierten Masse des Isotops. Aus der Formel des harmonischen Oszillators lässt sich der Shift der Stickstoffbande vorhersagen.

Im IR-Spektrum von der Verbindung **80** lassen sich insgesamt vier intensive N_2 -Banden identifizieren. Zwei davon können dem Komplex **55** zugeordnet werden (1984 cm^{-1} und 1954 cm^{-1}) und die verbleibenden zwei N_2 -Banden gehören zum Komplex **80** (1919 cm^{-1} sowie 1884 cm^{-1}). Die Herleitung für die Beziehung zwischen ^{14}N und ^{15}N verhält sich wie folgt:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v^{14\text{N}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu^{14\text{N}}}} \quad v^{15\text{N}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu^{15\text{N}}}}$$

4. Monodickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

$$\frac{\nu^{14N}}{\nu^{15N}} = \frac{\sqrt{\mu^{15N}}}{\sqrt{\mu^{14N}}} \quad \nu^{14N} = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{14}} \nu^{15N}$$
$$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{14}} = 1.035.$$

Somit liegt der Faktor zwischen der $^{14}\text{N}_2$ -Bande und der $^{15}\text{N}_2$ -Bande bei annähernd 1.035. Bei einer N_2 -Schwingungsfrequenz von 1984 cm^{-1} beim Komplex **55** müsste demnach laut Berechnung für das $^{15}\text{N}_2$ -Isotop eine Bande bei 1916 cm^{-1} liegen. Dieser Wert entspricht bei einer leichten Abweichung dem experimentellen Wert von 1919 cm^{-1} . Für die Zweite N_2 Bande bei 1954 cm^{-1} ergibt sich ein errechneter Wert von 1887 cm^{-1} für den $^{15}\text{N}_2$ -Komplex **80**. Dieser deckt sich ebenfalls mit dem gemessenen Wert von 1884 cm^{-1} .

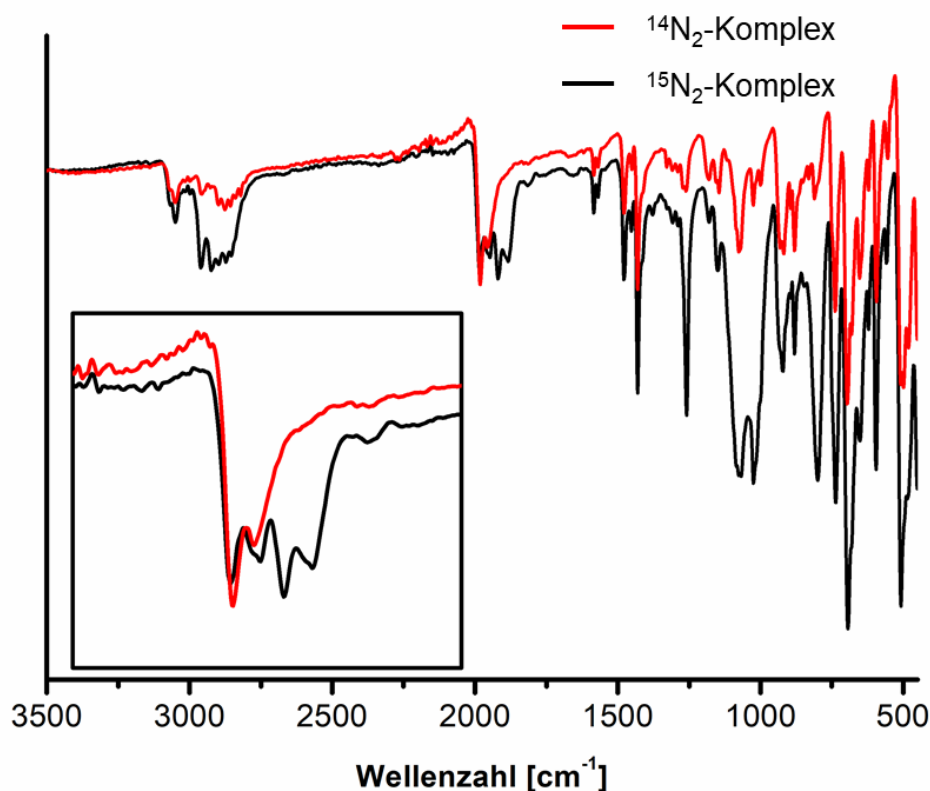


Abbildung 4.22: Das Schwingungsspektrum vom Komplex $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**80**) (schwarz) zeigt zum einen, dass auch der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**44**) (rot) gebildet wurde und zum anderen existiert auch für den Komplex **80** die N_2 -Doppelbande.

Eine zweite Konsequenz der Isotopenmarkierung ist die Möglichkeit ein ^{15}N -NMR Spektrum zu messen. Somit werden weitere Informationen über die Koordination des N_2 -Liganden am Molybdänzentrum zugänglich.

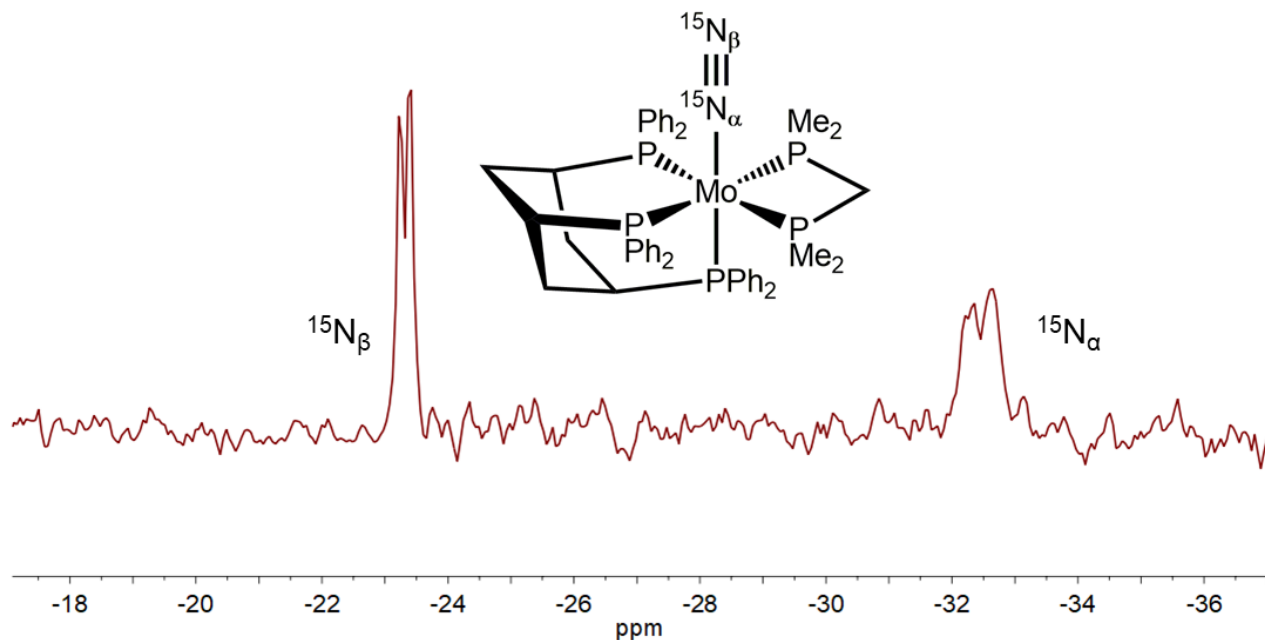


Abbildung 4.23: Das ^{15}N -NMR Spektrum von $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (80) zeigt die für Monodickstoffkomplexe typischen Signale.

Im ^{15}N -NMR wurden zwei Signale identifiziert und lassen sich dem N_α - und N_β -Atomen des Stickstoffliganden zuordnen. Das Dublett wurde dabei vom N_β -Atom mit einer Kopplungskonstante von 6.3 Hz erzeugt. Als zweites Signal wurde ein Multiplett identifiziert und konnte dem N_α -Atom zugeordnet werden. Die zusätzliche Aufspaltung ist eine Konsequenz aus der metallvermittelten zusätzlichen Kopplung mit den Phosphinen. Es lässt sich darüber hinaus feststellen, dass die Signallage und das Aufspaltungsmuster ein starkes Indiz für einen Monodickstoffkomplex liefert. DOMMASCHK und KRAHMER haben für ihre Systeme ein ähnliches Spektrum messen können.^[94,97]

Im ^{31}P -NMR sind die zusätzlichen Aufspaltungen im $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}$ -Kopplungsmuster ebenfalls vorhanden und sind eine unmittelbare Folge der zusätzlichen Kopplung mit dem $^{15}\text{N}_\alpha$. Dieser Effekt ist insbesondere beim *trans*-Phosphin stark ausgeprägt. Dieses besitzt zu dem $^{15}\text{N}_\alpha$ einen Winkel der nahezu 180° beträgt und die starke Kopplung somit ermöglicht.

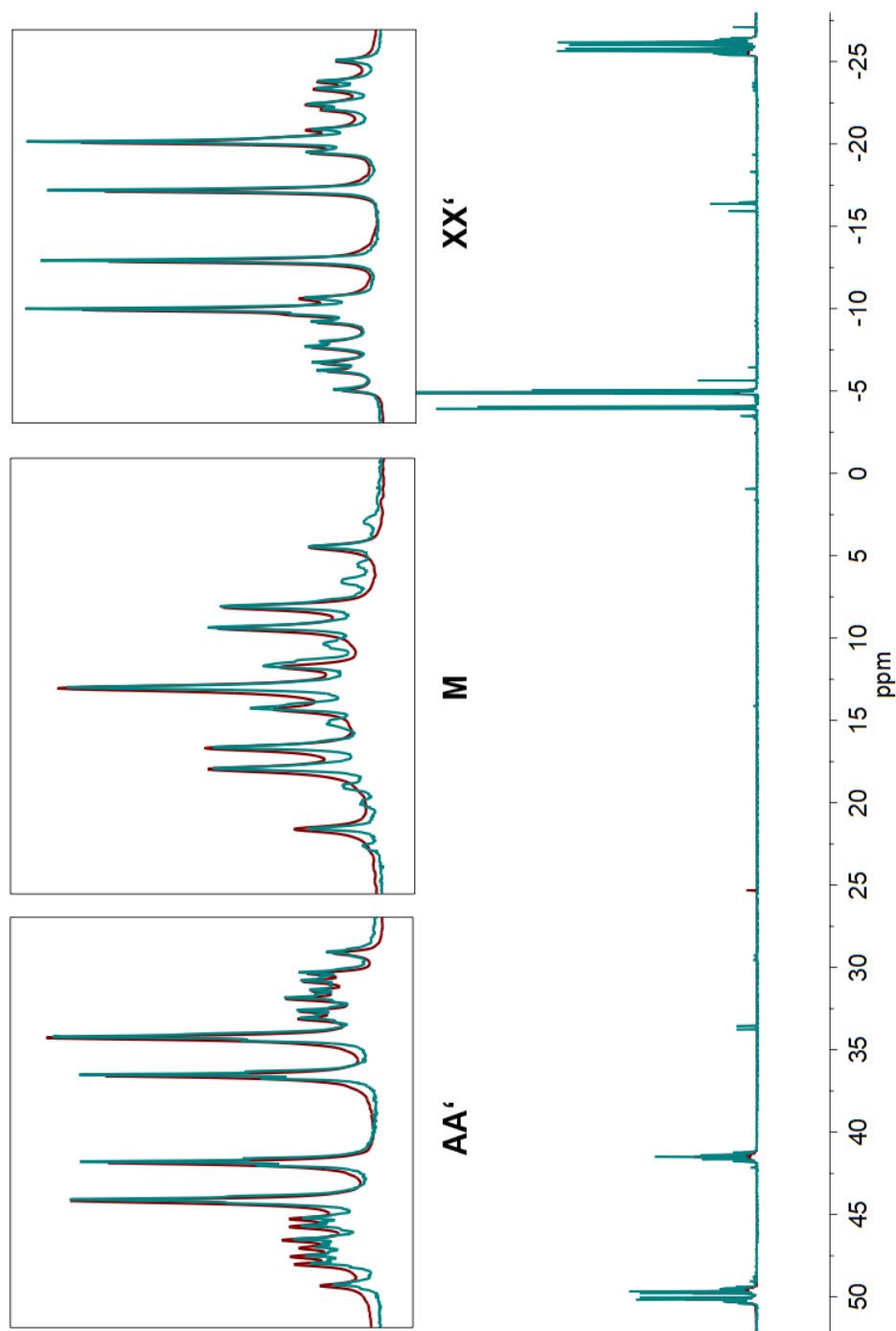


Abbildung 4.24: Die Darstellung des ^{31}P -NMR zeigt die Überlagerung von $[\text{Mo}^{14}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) (rot) und $[\text{Mo}^{15}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**80**) (blau). Dabei ist die zusätzliche Aufspaltung beim M-Teil des Aufspaltungsmusters am stärksten ausgeprägt.

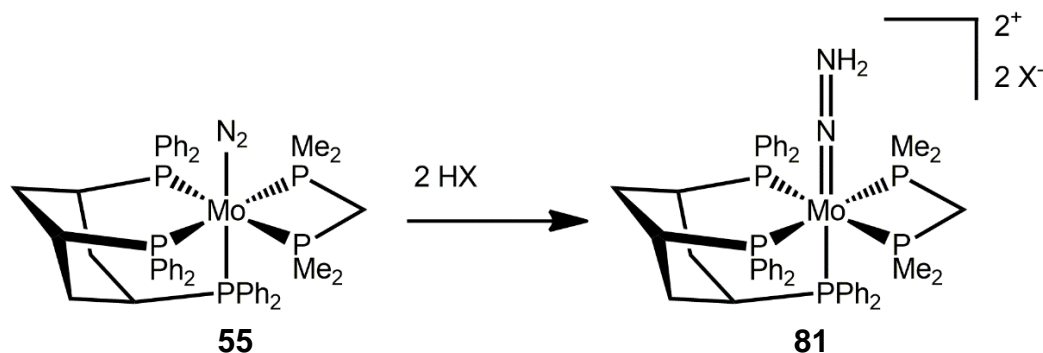
4.5.3 Protonierungsexperimente von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ 

Abbildung 4.25: Allgemeine Reaktion für die Erzeugung der Hydrazidospezies **81**.

Mit der Darstellung des ersten Mo-N₂ Komplexes, das auf ein Cyclohexan-Backbone System beruht, ist der nächste Schritt die Untersuchung der Reaktion vom Komplex **55** mit Säuren. Auf diese Art und Weise kann eine Hydrazidospezies **81** generiert werden. Die Reaktion stellt gleichzeitig einen elementaren Schritt für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) dar. Mit dem Nachweis einer Hydrazidospezies **81** können, aus einem Pool möglicher Protonenquellen und Lösungsmittel, bereits grundlegende Parameter für die Durchführung der Katalyseexperimente von Komplex **55** festgelegt werden. Dafür wurden NMR-Experimente durchgeführt, bei der eine Lösung aus zwei Äquivalenten der Säure zu einer Lösung des Komplexes dazugegeben wurde. Diese wurde anschließend in ein Young-Tube überführt um anschließend eine NMR-Messung durchzuführen.

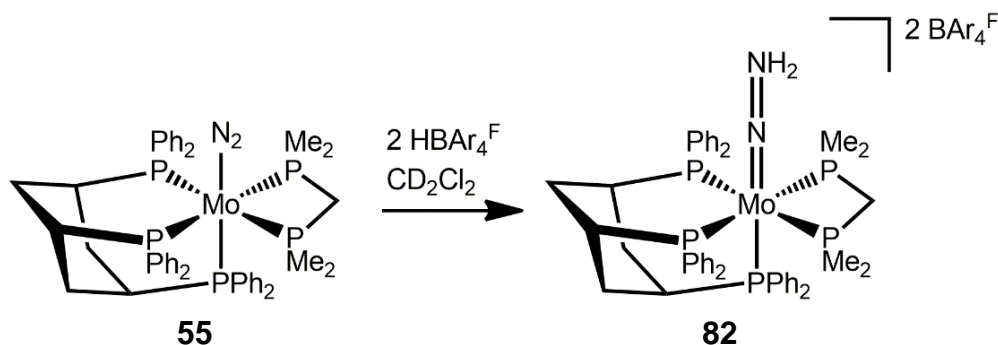


Abbildung 4.26: Für das NMR-Experiment wurden zwei Äquivalente der Säure im deuterierten Lösungsmittel gelöst und zum Distickstoffkomplex **55** dazugegeben.

4. Monodistickstoffkomplexe mit *tdppcy* als Ligand

Das NMR-Experiment in Dichlormethan mit HBAr_4^{F} als Protonenquelle konnte ein erstes Indiz für die Erzeugung der Hydrazidospezies **83** liefern. Bei der Protonenquelle HBAr_4^{F} (Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat) handelt es sich um einen protonierten Diethylether mit einem schwach koordinierenden Anion ($\text{BAr}_4^{\text{F}^-}$).^[116] Durch den hohen sterischen Anspruch werden nukleophile Angriffe des Anions auf die Koordinationssphäre des Komplexes weitestgehend verhindert. Gleichzeitig wird die Löslichkeit erhöht und ermöglicht auf diesem Wege die Protonierungsexperimente in unpolaren, nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Diethylether.

Im ^{31}P -NMR Spektrum von der Hydrazidospezies **83** lassen sich die AA'XX'M Kopplungsmuster wiederfinden, allerdings hat sich die chemische Verschiebung der jeweiligen Signalmuster signifikant verändert. Es zeigt zum einen, dass die Pentaphosphinumgebung vom Komplex **83** noch immer intakt ist und zum anderen ist die Veränderung der chemischen Verschiebung ins Hochfeld eine Konsequenz der Protonierung des N_2 -Liganden. Im Zuge der Bildung des Hydrazidokomplexes **83** ändert das Metallzentrum seinen Oxidationszustand, was eine Veränderung der elektronischen Umgebung zur Folge hat. Bei den äquatorialen Phosphinen konnte eine Veränderung der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta\text{P}_{a/a'}=22.8$ ppm und $\Delta\delta\text{P}_{x/x'}=5.08$ ppm festgestellt werden. Beim trans-Phosphin P_m war der Effekt der veränderten chemischen Verschiebung von $\Delta\delta\text{P}_m=44.62$ ppm am stärksten ausgeprägt. Dieser Effekt konnte ebenfalls von DOMMASCHK, KRAHMER und SÖNCKSEN bei ihren Protonierungsexperimenten beobachtet werden.^[94,97,98] Aufgrund der thermischen Instabilität des Komplexes **83** konnten keine weiteren spektroskopischen Daten gesammelt werden. Daher ist das ^{31}P -NMR von der Spezies **83** nur als starkes Indiz für die erfolgreiche Protonierung gewertet worden. Es wurden eine Reihe weiterer Protonierungsexperimente mit unterschiedlichen Säuren und weiteren deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Tendenziell führen Protonenquellen mit Triflaten als Anion, wie zum Beispiel $[\text{LutH}]\text{OTf}$, $[\text{ColH}]\text{OTf}$ und $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ zu Zerfallsprodukten. Auch bei der Reaktion vom Komplex **55** mit $[\text{LutH}]\text{BAr}_4^{\text{F}}$ konnte nur der Zerfall vom Komplex beobachtet werden. Versuche der Protonierung mit dem $^{15}\text{N}_2$ -markierten Komplex **80** blieben erfolglos.

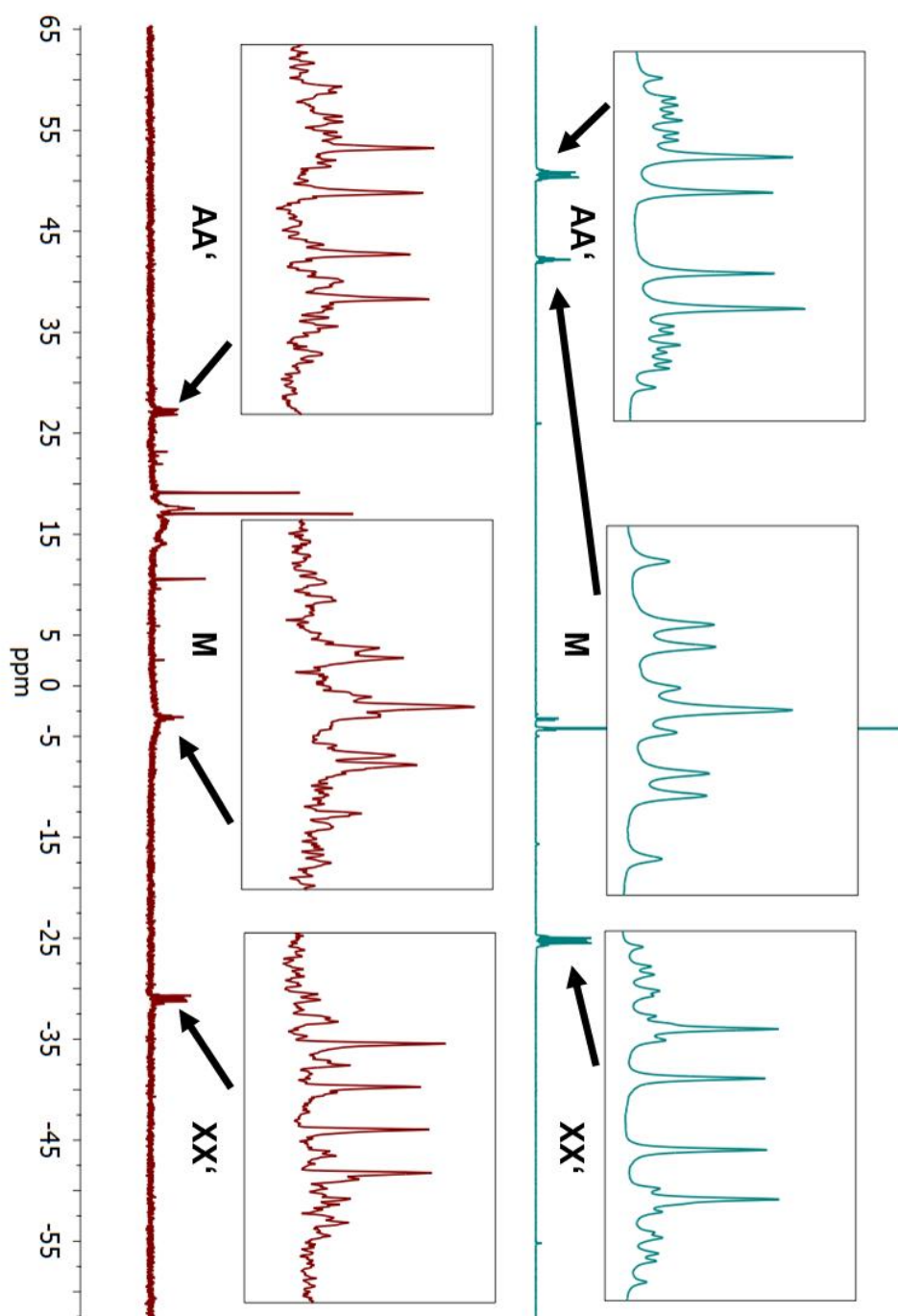


Abbildung 4.27: Vergleichende Darstellung des ^{31}P -NMR Spektrums von Komplex **55** (blau) und Komplex **83** (rot). Das Signal für die „M-Kopplung“ erfährt eine signifikante Verschiebung in das Hochfeld.

4.5.4 Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$

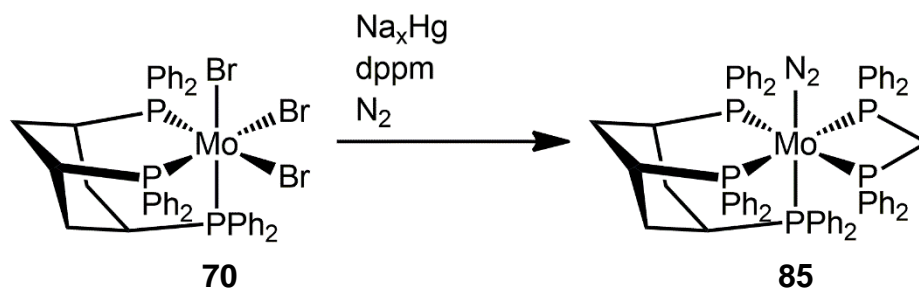


Abbildung 4.28: Die Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) lieferte trotz intensiver Aufarbeitung kein sauberes Produkt.

Die Reduktion von **70** in einer Stickstoffatmosphäre mit einem Äquivalent an dppm **84** als Coligand führte zum Komplex **85**.

Auf den ersten Blick zeigt sich jedoch im IR-Spektrum, dass neben dem Produkt **85** weitere Nebenprodukte gebildet wurden. Trotz intensiver Aufarbeitungen konnte die Reinheit von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) nicht signifikant erhöht werden. Beim Versuch das Produkt aus Methanol auszufällen ist der gewünschte Komplex zerfallen und zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes über neutrales Alox konnte die entstandenen Nebenprodukte nicht abtrennen. Bei 2010 cm^{-1} konnte eine charakteristische und scharfe Bande im IR-Spektrum identifiziert werden, die höchstwahrscheinlich dem Produkt **85** zugeordnet werden kann. Das vergleichbare System von KRAHMER $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppme})(\text{dppm})]$ (**43**) besitzt eine N_2 -Bande bei 2035 cm^{-1} und liegt somit im Bereich für Mo-N_2 Komplexe mit Arylphosphin-Substituenten.^[94]

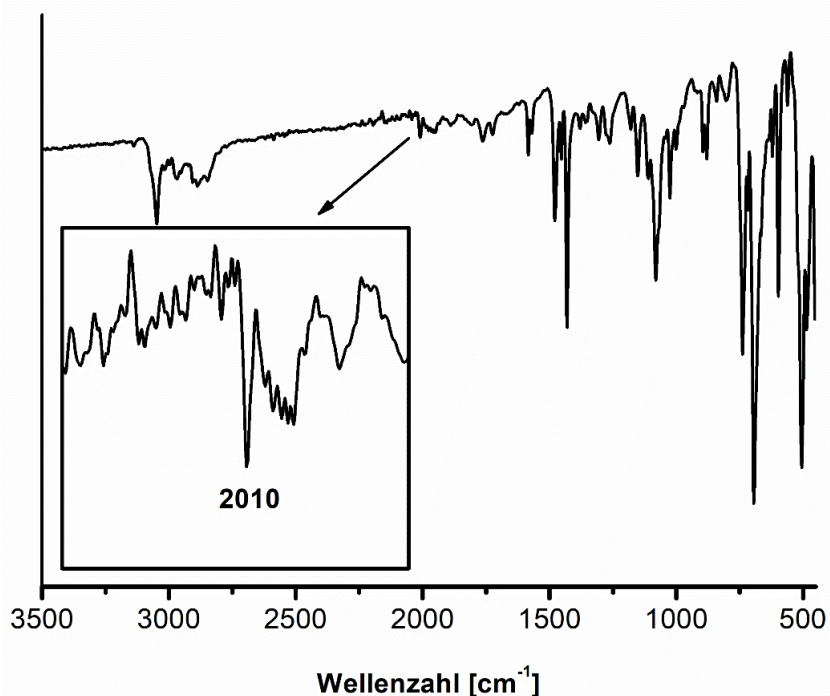
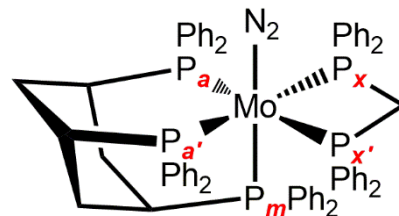


Abbildung 4.29: Das IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) zeigt neben einer definierten N_2 -Bande bei 2010 cm^{-1} weitere Banden. Dies ist ein eindeutiges Indiz für weitere undefinierte Komplexspezies.

Trotz der starken Verunreinigung im ^{31}P -NMR Spektrum konnte das AA'XX'M-Kopplungsmuster identifiziert und ausgewertet werden. Nach der Bestimmung der jeweiligen Kopplungskonstanten konnte eine entsprechende Simulation durchgeführt werden. Der Vergleich zwischen dem gemessenen und simulierten Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der wichtigsten Daten für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) nach der Auswertung des ^{31}P -NMR Spektrums.

P-Atom	δ [ppm]	J [Hz] P_a	J [Hz] $P_{a'}$	J [Hz] P_x	J [Hz] $P_{x'}$	J [Hz] P_m
P_a	50.10	/	-40.94	-27.65	88.97	16.80
$P_{a'}$	50.10	-40.94	/	88.97	-27.65	16.80
P_x	6.12	-27.65	88.97	/	8.94	22.70
$P_{x'}$	6.12	88.97	-27.65	8.94	/	22.70
P_m	35.84	16.80	16.80	22.70	22.70	/



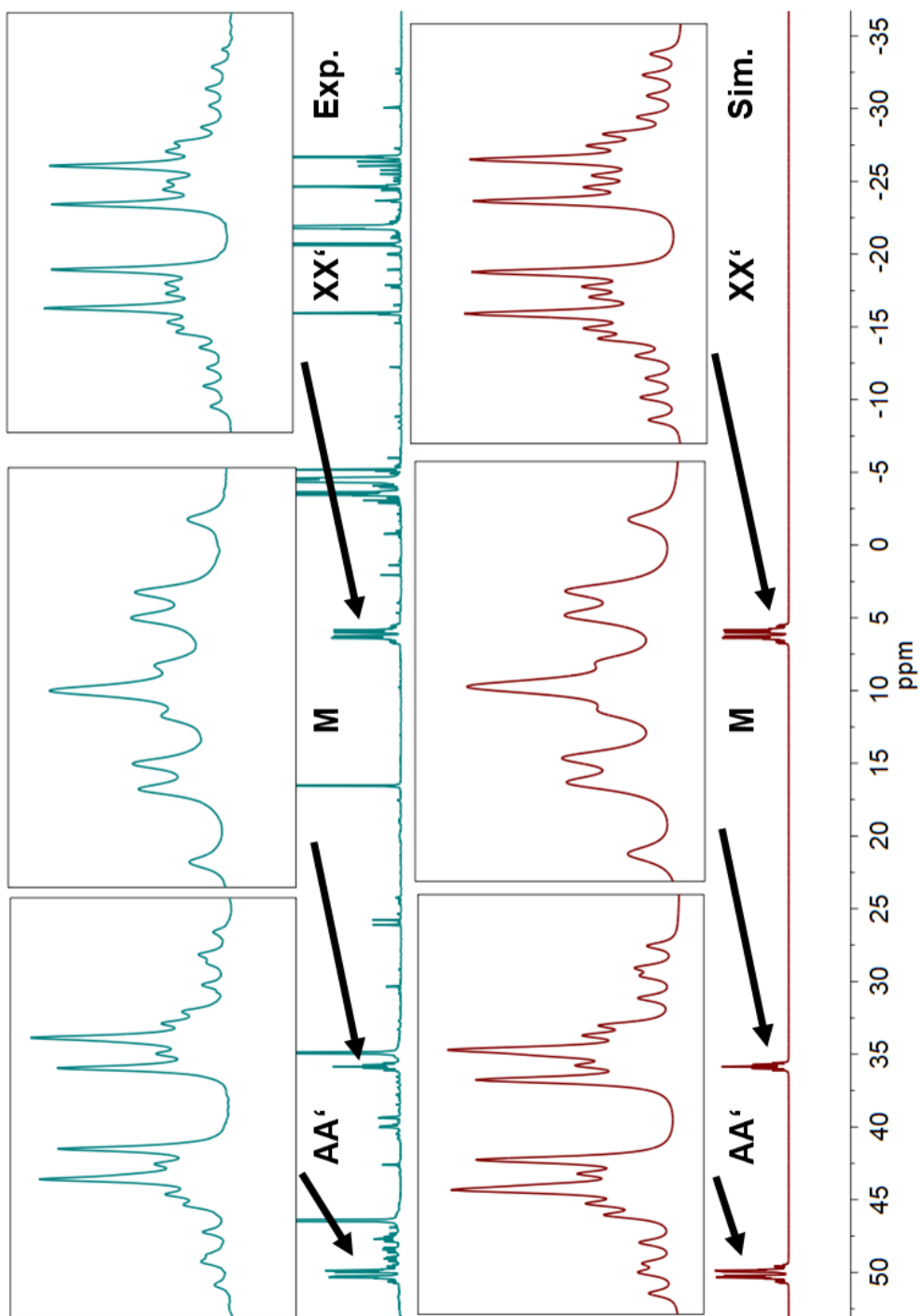


Abbildung 4.30: Im ^{31}P -NMR Spektrum vom Komplex **85** (blau) zeigen sich weitere Signale für die Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten. Es war trotzdem möglich, die wichtigsten Daten für die Simulation (rot) zu extrahieren.

4.6 Diskussion

Trotz großer Ausbeutenverluste bei der Synthese des Liganden tdppcy **44** konnten umfangreiche Versuche zur Koordination des Liganden an Molybdän durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass die Substitutionsreaktionen unter milden Bedingungen bei den jeweiligen Mo(0)- und Mo(III)-Präkursoren nicht zum erwünschten Produkt führten.

Möglicherweise ist die Stellung der Phosphine zueinander das Problem bei der Koordination des Liganden **44** am Molybdän. Damit der Ligand vollständig am Metallzentrum koordinieren kann, müssen die Phosphine von der äquatorialen Ebene in die axiale Ebene wechseln. Da die Diphenylphosphingruppen einen großen sterischen Anspruch besitzen, wird eine hohe Temperatur benötigt, um die den Wechsel zu „all-axial“ zu ermöglichen und somit saubere Mo(III)-P₃ Komplexe darzustellen.

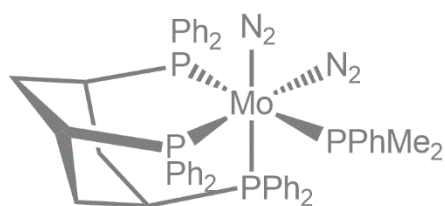
Auf diesem Wege konnten die Komplexe [MoCl₃(tdppcy)] (**68**) und [MoBr₃(tdppcy)] (**70**) dargestellt werden. Diese konnten anschließend zu Molybdän-Distickstoffkomplexen umgesetzt werden. Dabei wurden die Präkursoren **68** und **70** in einer Stickstoffatmosphäre über Natriumamalgam reduziert und die entsprechende Pentaphosphinumgebung durch verschiedene mono- oder bidentate Coliganden aufgebaut.

Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten an Monophosphin (PPhMe₂ **72** und PMe₃ **79**) konnte jedoch kein definierter Monodistickstoffkomplex erhalten werden. Im Fall der versuchten Synthese von [Mo(N₂)(tdppcy)(PPhMe₂)₂] (**75**) konnte aus dem IR-Spektrum anhand des Bandenmusters und der Signallage (2015 cm⁻¹ und 1957 cm⁻¹) ein *cis*-Bis(distickstoff)komplex **77** angenommen werden. Diese Vermutung konnte über die Auswertung und der entsprechenden Simulation des ³¹P-NMR Spektrums weiter untermauert werden. Bei der versuchten Darstellung von Komplex **78** unter Verwendung von zwei Äquivalenten an PMe₃ (**79**) als Coligand deutete das IR Spektrum ebenfalls in die Richtung eines *cis*-Bis(distickstoff)komplexes, aber entsprechende Signale koppelnder Phosphine konnten im ³¹P-NMR Spektrum aufgrund überlagernder Signale nicht eindeutig identifiziert werden.

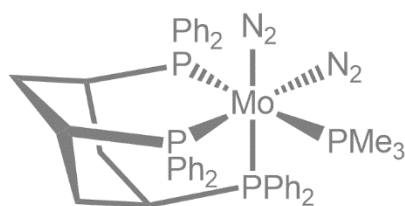
Der Aufbau einer Pentaphosphinumgebung über einen dreizähligen und zwei einzähligen Phosphinliganden hat sich bereits in der Vergangenheit als problematisch herausgestellt. Bereits KRAHMER und SÖNCKSEN konnten ihrerseits mit den Tripodsystemen und den

4. Monodistickstoffkomplexe mit tdppcy als Ligand

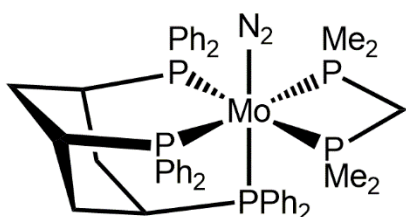
jeweiligen Monophosphinen keine sauberen Monodistickstoffkomplexe darstellen.^[94,98] Möglicherweise sind sterische Ansprüche der entsprechenden Liganden das ursächliche Problem bei der versuchten Darstellung von den Distickstoffkomplexen.



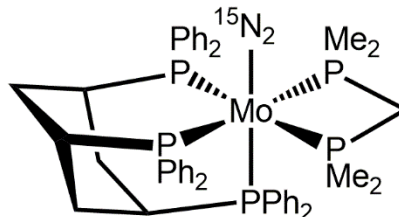
$$\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2015 \text{ cm}^{-1} \text{ \& } 1957 \text{ cm}^{-1}$$



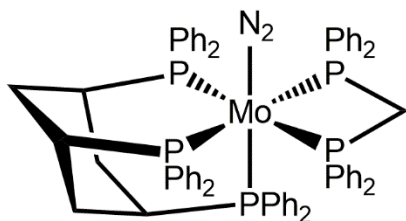
$$\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2001 \text{ cm}^{-1} \text{ \& } 1933 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1984 \text{ cm}^{-1} \text{ \& } 1956 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1984 \text{ cm}^{-1}, 1954 \text{ cm}^{-1}, 1919 \text{ cm}^{-1} \text{ \& } 1884 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2010 \text{ cm}^{-1}$$

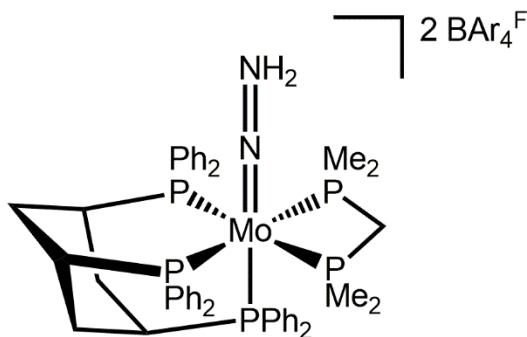


Abbildung 4.31: Zusammenstellung aller dargestellten Mo-N₂-Komplexe und Protonierungsprodukte (grau markierte Strukturen konnten vermutlich dargestellt werden).

Bei der Verwendung von dmpm **41** konnte allerdings ein Monodistickstoffkomplex **55** über die Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Dabei konnte über die Einkristallstrukturanalyse die verzerrt oktaedrische Geometrie von

[Mo(N₂)(*tdppcy*)(*dmpm*)] (**55**) nachgewiesen werden. Das entsprechende IR aus diesem Kristallansatz zeigte eine für Monodistickstoff unübliche, scharfe und definierte Doppelbande (1981 cm⁻¹ und 1956 cm⁻¹). Diese zeigte sich auch bei der isotopenmarkierten Verbindung [Mo(¹⁵N₂)(*tdppcy*)(*dmpm*)] (**80**), allerdings um den Faktor 1.035 reduziert. Dies ist ein erwartbarer Effekt, der sich aus der veränderten reduzierten Masse von ¹⁵N₂ ergibt. Aus dem entsprechenden IR Spektrum geht außerdem hervor, dass ein nicht geringer Teil an ¹⁴N₂-Spezies bei der Synthese gebildet wurde. Obwohl versucht wurde, die Reaktion von **80** frei von ¹⁴N₂ zu halten und die ¹⁵N₂ Gasflasche eine Reinheit von 98 % garantieren sollte, ist der Anteil an Komplex **55** im Vergleich zu vorangegangenen Isotopenmarkierungsexperimenten aus dem Arbeitskreis TUCZEK deutlich zu hoch. Allerdings konnte KINDJAJEV bei seinen Versuchen der Synthese von sauberen ¹⁵N₂-Komplexen, trotz umfangreicher Optimierungsbemühungen, ebenfalls den Anteil an ¹⁴N₂ nicht signifikant reduzieren.^[117] Es wird davon ausgegangen, dass die garantierte Reinheit der ¹⁵N₂ Gasflasche aus unterschiedlichen Chargen nicht eingehalten werden konnte und somit zu der zusätzlichen Bildung von Komplex **55** führte.

Darüber hinaus zeigte die Auswertung des ¹⁵N-NMR Spektrums von **80** zwei Signale die eindeutig anhand ihrer chemischen Verschiebung (N_α=-32.34 ppm und N_β=-23.32 ppm) sowie ihres Aufspaltungsmusters (N_α=Multipllett und N_β=Dublett) dem Distickstoffliganden zugeordnet werden konnte. Aus diesem Spektrum lässt sich ein möglicher *cis*-Bis(distickstoff)komplex ausschließen, da hierbei weitere Signale vorhanden sein müssten.

Das ³¹P-NMR Spektrum von [Mo(N₂)(*tdppcy*)(*dmpm*)] (**55**) bestätigte über das AA'XX'M-Aufspaltungsmuster, das Vorhandensein der Pentaphosphinumgebung. Im Fall von Komplex **80** ist dieses Signalmuster über die zusätzliche Kopplung mit dem ¹⁵N-Kern weiter aufgespalten.

Anschließend wurden intensive Protonierungsexperimente an Komplex [Mo(N₂)(*tdppcy*)(*dmpm*)] (**55**) durchgeführt. Dabei konnten bei der versuchten Protonierung des N₂-Liganden durch [LutH]OTf, [ColH]OTf oder [Ph₂NH₂]OTf nur noch Zerfallsprodukte aus dem ³¹P-NMR Spektrum identifiziert werden. Bei den Protonierungsexperimenten zeigt sich, dass der Ligand *tdppcy* **44** im Vergleich zum Tripodligand **40** trotz Ausbildung einer Adamantan-artigen Struktur deutlich schwächer am Metallzentrum bindet. Diese Tatsache kann zum einen daran liegen, dass die Diphenylphosphingruppen am Backbone einen

4. Monodistickstoffkomplexe mit *tdppcy* als Ligand

hohen sterischen Anspruch besitzen, was die Koordination am Metallzentrum erschwert. Und zum anderen besitzt das Cyclohexan-Backbone, anders als das Neopentylgrundgerüst von *tdppme* **40**, eine hohe Flexibilität. Das starre Backbone des Liganden *tdppme* **40** erzwingt formal eine faciale Koordination am Metallzentrum.

Es konnte trotzdem eine Hydrazido-Spezies unter Verwendung von HBAr_4^{F} in deuterierten Dichlormethan angenommen werden. Dabei wurde im ^{31}P -NMR der Erhalt der Pentaphosphinumgebung über das AA'XX'M-Kopplungsmuster bestätigt worden. Dabei wurden alle Signale in Richtung des Hochfeldes verschoben; den größten Effekt konnte beim *trans*-Phosphin ausfindig gemacht werden. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten zur Protonierung von Distickstoffkomplexen aus dem Arbeitskreis TUCZEK.^[94,97,98]

Bei der Verwendung von *dppm* **84** als Coligand konnte für den Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) eine scharfe Bande bei 2010 cm^{-1} ermittelt werden. Somit lässt sich feststellen, dass der Komplex **85** eine etwas niedrigere Aktivierung besitzt als $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**). Es wurden allerdings weitere Banden im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} gefunden und somit kann geschlussfolgert werden, dass im Zuge der Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ (**85**) weitere, undefinierte Stickstoffkomplexe entstanden sind. Diese konnten trotz umfangreicher Aufreinigungen nicht aus dem Produkt entfernt werden. Es konnte allerdings eine Pentaphosphinumgebung von **85** ebenfalls im ^{31}P -NMR nachgewiesen und eine entsprechende Simulation durchgeführt werden. Der hohe sterische Anspruch des Liganden *tdppcy* **44** sowie des Coliganden **84** sind vermutlich für eine saubere Darstellung eines Monodistickstoffkomplexes **85** hinderlich.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Erkenntnis ableiten, dass im Vergleich zum Tripodsystem von KRAHMER^[94] weder eine bessere Koordination des Liganden *tdppcy* **44**, noch eine höhere Stabilität durch das Cyclohexangrundgerüst vorherrscht. Es konnte eine sehr geringe Verbesserung in der Aktivierung des Distickstoffliganden über die IR-Spektroskopie gefunden werden. Aber aufgrund der schlechten Stabilität des Komplexes **80** konnten nur Indizien für die Erzeugung der Hydrazido-Stufe **83** gefunden werden.

5. Synthese von makrozyklischen Liganden

Makrozyklische Verbindungen sind geschlossene Ringsysteme, die aus mindestens neun kovalent gebundenen Atomen (meistens Kohlenstoff) bestehen. Dabei müssen im Ringsystem mindestens drei Donoratome integriert sein, damit die Grundvoraussetzung eines Makrozyklus erfüllt werden kann.^[90]

In der Natur lassen sich vor allem stickstoffbasierte makrozyklische Systeme finden. Ein bekanntes Beispiel ist dabei das Hämoglobin. Hierbei handelt es sich um einen eisenhaltigen Proteinkomplex, der für den Sauerstofftransport bei den Lebewesen verantwortlich ist. Die makrozyklische Einheit, dass als Protoporphyrin IX bezeichnet wird, besitzt als tetradentater Ligand vier Stickstoffdonoratome. Aufgrund der Ringgröße des Porphyrins, sowie durch den Ionenradius des Eisens, wird das Zentralion vom Makrozyklus umschlossen. Die übrigen beiden freien Bindungsstellen werden vom Proteinrest (Globin) und Sauerstoff abgesättigt.

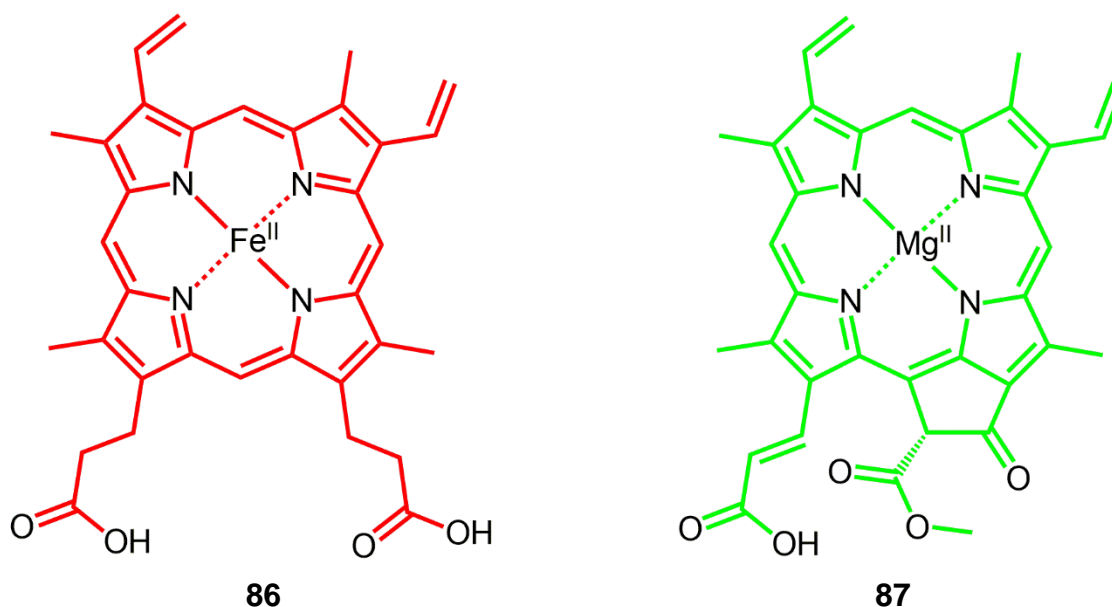


Abbildung 5.1: Darstellung der Häm-Gruppe **86** und der Grundstruktur des Chlorophylls **87**.

Während der Eisen-Porphyrinkomplex auch als roter Blutfarbstoff bezeichnet werden kann, ist das magnesiumhaltige Chlorophyll in der Natur als Blattgrün bekannt. Dieses unterstützt

5. Synthese von makrozyklischen Liganden

durch die Fähigkeit Licht zu absorbieren und die absorbierte Energie weiterzuleiten unmittelbar die Photosynthese.

Im Allgemeinen führt das ausgedehnte, konjugierte π -System der Porphyrine zu einer reichhaltigen Farbvielfalt; daher werden die verschiedenen Porphyrinsysteme auch als „Pigmente des Lebens“ bezeichnet, da durch Veränderungen der Substituenten, sowie des Zentralatoms charakteristische Farbänderungen resultieren.^[118]

Nicht nur in der Natur besitzen Makrozyklen eine große Bedeutung; sie werden auch in der Forschung in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Dabei können die Einsatzbereiche der Makrozyklen von potentiell neuen Kontrastmitteln^[119] bis hin zur synthetischen Stickstofffixierung^[120] umfassen. Ein wichtiger Faktor für den Einsatz von Makrozyklen als Liganden ist der makrozyklische Effekt und wurde Ende der 60er Jahre von CABBINESS und MARGERUM zum ersten Mal im Detail beschrieben.^[121] Dabei führt die Koordination von Makrozyklen am Metallzentrum zu besonders stabilen Komplexen, der über den Chelateffekt hinausgeht.^[121] Insbesondere für Katalysatoren ist dieser Effekt von großer Bedeutung, da das Metallzentrum viele verschiedene Oxidationsstufen während der katalytischen Umsetzung durchläuft und der Komplex auf diese Weise bei Redoxreaktionen stabil bleibt. Um diesen Effekt beschreiben zu können, muss der Makrozyklus immer in Relation zum offenkettigen, analogen Chelatliganden betrachtet werden.

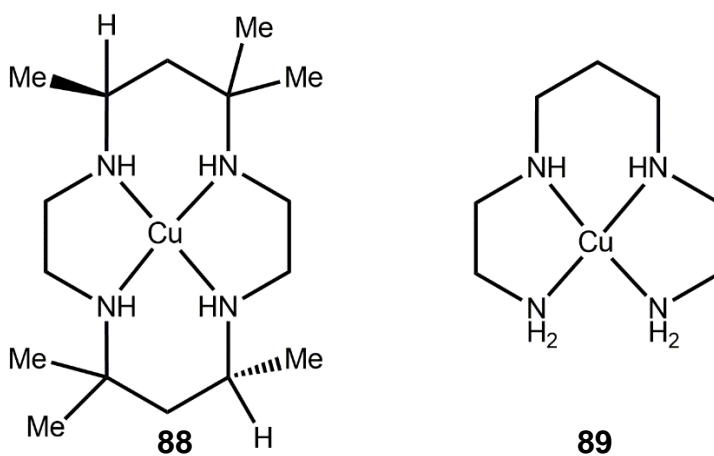


Abbildung 5.2: Durch den Vergleich der Stabilitätskonstante der beiden Strukturen **88** und **89** konnte der makrozyklische Effekt zum ersten Mal quantifiziert werden.^[121]

Es konnten unter anderem Stabilitätskonstanten für das zyklische- **88** und nicht-zyklische System **89** ermittelt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass der Kupferkomplex mit dem makrozyklischen Liganden **88** einen signifikant höheren Wert für die Stabilitätskonstante im Vergleich zum offenkettigen System **89** besitzt.^[121] Da hierbei der alleinige Chelateffekt aufgrund der großen Ähnlichkeit der beiden Liganden dieses Ergebnis nicht erklären kann, muss es eine Folge des makrozyklischen Effektes sein. Dieser setzt sich aus einem thermodynamischen und kinetischen Beitrag zusammen und äußert sich in stärkeren Bindungskonstanten und langsameren Dissoziationsraten.^[121] Die langsamere Dissoziationsrate lässt sich durch die Tatsache erklären, dass das geschlossene Ringsystem im Vergleich zum offenkettigen System kein „freies Ende“ besitzt, an denen das Donoratom von anderen Reagenzien oder Lösungsmitteln angegriffen werden kann.

Darüber hinaus kann dieser Effekt durch die Betrachtung der enthalpischen und entropischen Faktoren betrachtet werden, die von den Donoratomen, der Ringgröße, dem Metallzentrum und von der Art der Lösungsmittelinteraktion abhängig sind.^[122] Ein wichtiges Beispiel ist die Interaktion zwischen dem freien Makrozyklus und dem Lösungsmittel. In der Regel lassen sich freie Makrozyklen schlechter von Lösungsmitteln stabilisieren, da diese aufgrund des starren Ringsystems über eine geringere Flexibilität verfügen und somit ein Verlust der Konfigurationsentropie resultiert. Dadurch kann der Makrozyklus im Vergleich zum offenkettigen System seine Form und die Lage im Raum nicht verändern. Durch die Einschränkung der Konfiguration kann zum Beispiel die Ausbildung potentieller Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel nicht gewährleistet werden.^[122] Die Wechselwirkung mit dem Metallzentrum über die Koordination ist daher für diese Verbindungen günstiger.

5.1 Allgemeine Methoden zur Darstellung von Makrozyklen

In der Literatur wurden Makrozyklen basierend auf Sauerstoff-, Schwefel-, und Stickstoffdonoratome aufgrund synthetischer Zugänglichkeit umfassend behandelt. Bei den Makrozyklen mit Phosphinen ist die Darstellung der Verbindungen aus vielerlei Gründen problematischer. Zum einen werden bei der Synthese niedrige Ausbeuten erzielt und es sind für die Darstellung der Verbindungen oftmals viele Reaktionsschritte nötig. Zum anderen sind gerade Phosphine an der Luft instabil, was die Aufarbeitung und Lagerung zusätzlich erschwert.^[123] Es haben sich trotzdem einige Arbeitsgruppen mit der Synthese von Makrozyklen mit P-Donoratomen beschäftigt und dabei zwei grundlegende Synthesestrategien entwickelt.

5.1.1 Metall-Templatsynthese

Bei der Templatsynthese fungiert das Metallzentrum als Sammelpunkt für Liganden mit funktionellen, reaktiven Gruppen. Durch diese Methode kann die Stöchiometrie, sowie die Stereoisomerie kontrolliert werden. Darüber hinaus kann durch die Anordnung der Liganden am Metallzentrum die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Makrozyklen erhöht werden. Ein weiterer positiver Nebeneffekt der Templatsynthese ist die Möglichkeit der Reaktionskontrolle über die ³¹P-NMR Spektroskopie. Dadurch können u.a. die nötige Reaktionsdauer ermittelt, sowie wichtige Informationen zur Produktbildung erhalten werden.

NORMAN *et al.* haben sich zuerst mit der Synthese von tridentaten Phosphin-Makrozyklen über die Templatsynthese beschäftigt.^[124] Dabei konnte über diese Methode ein 12-gliedriger P₃-Makrozyklus durch ein Molybdäntemplat **90** dargestellt werden. Hierfür wurden drei Äquivalente an Allylphosphin (**91**) an Molybdän koordiniert und über eine radikalische Reaktion miteinander zu der Verbindung **93** verknüpft.^[124] Zusätzlich kann die P-H Azidität, sowie die Nukleophilie der Phosphide durch die Koordination an Molybdän erhöht werden und ermöglicht dadurch die weitere Funktionalisierung der Liganden durch Alkyl- oder Arylgruppen.^[124]

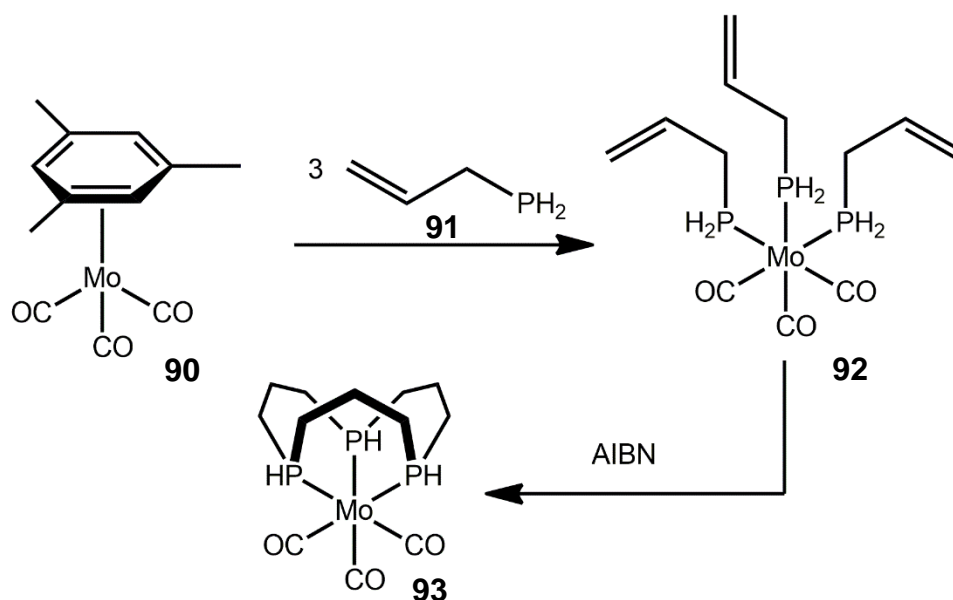


Abbildung 5.3: Syntheschema nach Norman *et al.* für die Darstellung eines 12-gliedrigen Makrozyklus über die Metalltemplatsynthese.^[124]

Während NORMAN *et al.* mit der Synthese von 12-gliedrigen Makrozyklen bahnbrechende Ergebnisse erzielen konnten, so war die Darstellung eines 9-gliedrigen Triphosphin-Makrozyklus unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich.^[90]

Das lag einerseits an der Reaktivität von Vinylphosphinen im Vergleich zu den Allylphosphinen und zum anderen an der ungünstigen Ringgröße kleiner Makrozyklen.

Die Forschung auf diesem Gebiet konnte EDWARDS weiterführen und darüber hinaus einige grundlegende Probleme der Templatsynthese beheben. So konnte EDWARDS durch harsche Reaktionsbedingungen Makrozyklen vom Metalltemplat befreien und durch die Wahl eines geeigneten Eisen-Templates den ersten 9-gliedrigen Makrozyklus darstellen.^[125,126]

Trotzdem konnte das größte Problem dieser Synthesemethode, die Dekoordination makrozyklischer Liganden, nicht vollumfänglich behoben werden. Da die Liganden stabile Komplexe ausbilden, wird der Versuch freie Makrozyklen zu erhalten deutlich erschwert. In vielen Fällen wird eine oxidative Addition am Metallzentrum durchgeführt und anschließend eine Dissoziation des Makrozyklus durch den Einsatz starker Basen eingeleitet.^[127,128] Dabei werden jedoch häufig die Phosphine im Makrozyklus oxidiert und lassen sich aufgrund der schlechten Löslichkeit, sowie der sterischen Abschirmung schlecht reduzieren.^[90]

5.1.2 Hochverdünnungsmethode

KYBA *et al.* waren die ersten, die über die Hochverdünnungsmethode erfolgreich makrozyklische Systeme herstellen konnten.^[129] Für die Synthese des 11-gliedrigen Phosphin-Makrozyklus wurde auf ein spezielles Glasgerät für Hochverdünnungssynthesen zurückgegriffen. Diese patentierte Apparatur wurde von VÖGTLE konzipiert um den Bedarf an Lösungsmitteln für diese Art der Reaktion drastisch zu reduzieren.^[130] Dabei verfügt das Glasgerät über zwei Reservoirs, die allmählich durch kondensierendes Lösungsmittel gefüllt werden. Durch die langsame Zugabe der Edukte werden diese in den Reservoirs vorverdünnt. Mit dem Voranschreiten der Synthese laufen diese Reservoirs allmählich über, sodass die vorverdünnten Reagenzien erst im Reaktionskolben im siedendem Lösungsmittel miteinander reagieren können.

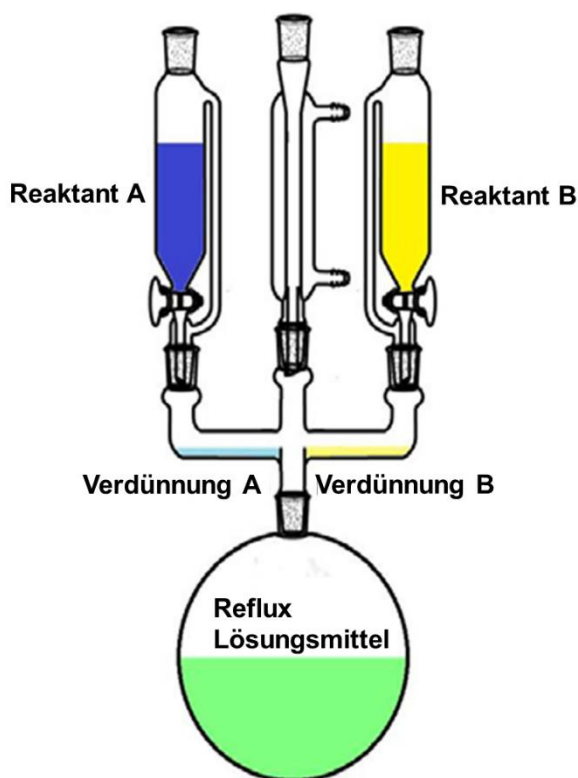


Abbildung 5.4: Für die Durchführung der Hochverdünnungssynthese wird ein spezielles Glasgerät benötigt, welches von VÖGTLE konzipiert wurde.^[90,130] Diese Apparatur unterstützt die Bildung von Makrozyklen, bei einem verhältnismäßig niedrigen Verbrauch an Lösungsmittel.

Neben der Ersparnis an Lösungsmitteln ermöglicht die Verwendung dieser speziellen Apparatur eine zu jeder Zeit niedrige Konzentration an Reaktanden während der Reaktion. Dadurch kann die Polymerbildung im optimalen Fall minimiert werden, während gleichzeitig die Ausbeute an Makrozyklus erhöht wird. Mit dieser Methode konnten in der Literatur Ausbeuten von maximal 22 % erhalten werden.^[129] Im weiteren Verlauf haben KYBA *et al.* gemischte P₂N-, P₂O- oder P₂S-Systeme dargestellt, sowie deren Koordinationsverhalten bei verschiedenen Metallzentren erforscht.^[92,131]

Bei der Hochverdünnungsmethode lässt sich zwar die Bildung von Polymeren weitestgehend unterdrücken, auf die Stereochemie der erhaltenen Produkte lässt sich allerdings kein Einfluss ausüben. Dies liegt einerseits an den oft eingesetzten flexiblen Edukten, sowie andererseits an der hohen Inversionsbarriere von 125-146 kJ/mol bei den Phosphinen.^[132] Dadurch bilden sich verschiedene Isomere aus, die sich je nach Produktverteilung ungünstig auf das Koordinationsverhalten des Liganden auswirken können oder aber auch zu Problemen beim Ringschluss führen. Trotzdem ist die Hochverdünnungsmethode die beste Möglichkeit, freie makrozyklische Liganden darzustellen, da die Dissoziation des Makrozyklus über die Templatsynthese noch nicht ausgereift ist. Daher erscheint die Darstellung freier Makrozyklen über die Hochverdünnungsmethode deutlich vorteilhafter.

5.2 Versuchte Darstellung eines tridentaten Triphosphacyclononan

Für die Darstellung des kleinsten, tridentaten Phosphin-Makrozyklus **47** über die Hochverdünnungsmethode wurde nach der Synthesevorschrift von HELM und LOWRY gearbeitet.^[91,133] Für die Synthese eines Makrozyklus muss zunächst ein Bis-Nukleophil, sowie ein Bis-Elektrophil erzeugt werden. Dabei handelt es sich um Teilstücke eines Makrozyklus mit jeweils zwei reaktiven Enden, die für den Ringschluss benötigt werden.

Als Ausgangspunkt für die Erzeugung des Bis-Nukleophils konnte Triphos **94** identifiziert werden.^[133] Um diese Spezies **95** zu erzeugen, müssen von den terminalen Phosphinen jeweils eine Phenylgruppe abgespalten werden, um auf diese Art Diphosphide zu generieren (siehe Abbildung 5.4). Hierfür wurde das Edukt **94** mit einem Überschuss (xs) an Lithium in einem Ultraschallbad umgesetzt. Dieses sorgt für die P-C_{Phenyl} Spaltung der terminalen

5. Synthese von makrozyklischen Liganden

Phosphine. Die niedrige Temperatur von 0 °C sollte zusätzlich dafür sorgen, dass vorrangig nur die terminalen P-C_{Phenyl} Bindungen gespalten werden.

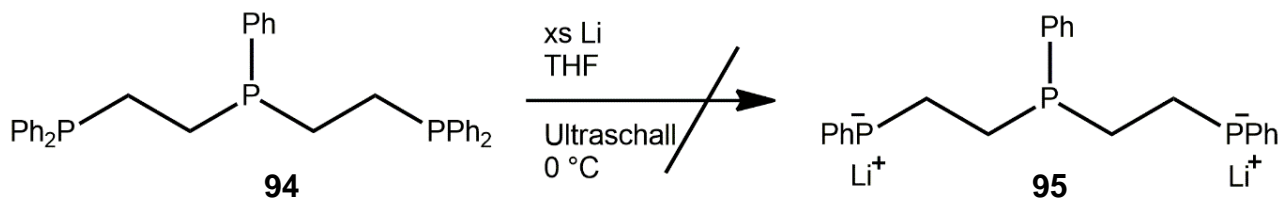


Abbildung 5.5: Das reaktive Lithium-Diphosphid **94** konnte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht dargestellt werden.

Es konnte allerdings kein sauberes Produkt erhalten werden. Das liegt an der fehlenden Reaktionskontrolle durch die Ultraschallbehandlung des Triphos **94**. Im Laufe der Reaktion ist auch eine P-C_{Alkyl} Spaltung wahrscheinlich, sowie die Bindungsspaltung des zentralen Phosphins. Aufgrund der hohen Reaktivität des Diphosphids **95** ist eine Aufarbeitung nicht ohne weiteres möglich, da das Produkt **94** währenddessen zerfällt.

Daher wurde eine andere Synthesestrategie verfolgt, die durch eine wässrige Aufarbeitung sekundäre Phosphine **95** erzeugt.^[134]

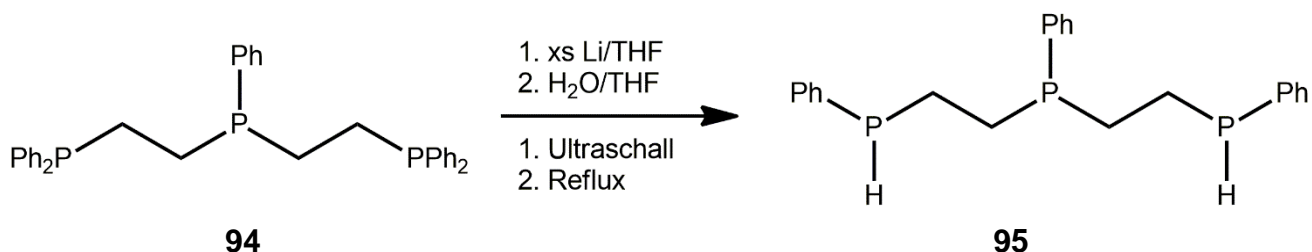


Abbildung 5.6: Reaktion zur Darstellung von sekundären Phosphinen **95** durch die wässrige Aufarbeitung.

Bei der Charakterisierung von Bis(phenylphosphinoethyl)phenylphosphin (**95**) über die ³¹P-NMR Spektroskopie wurde die fehlende Kontrolle über die Stereochemie der Phosphin-Spezies **95** deutlich. Dabei konnten drei Signalsätze für das Phosphin **95** identifiziert werden, die auf ein Isomergemisch hindeuten (siehe Abbildung 5.7).^[135]

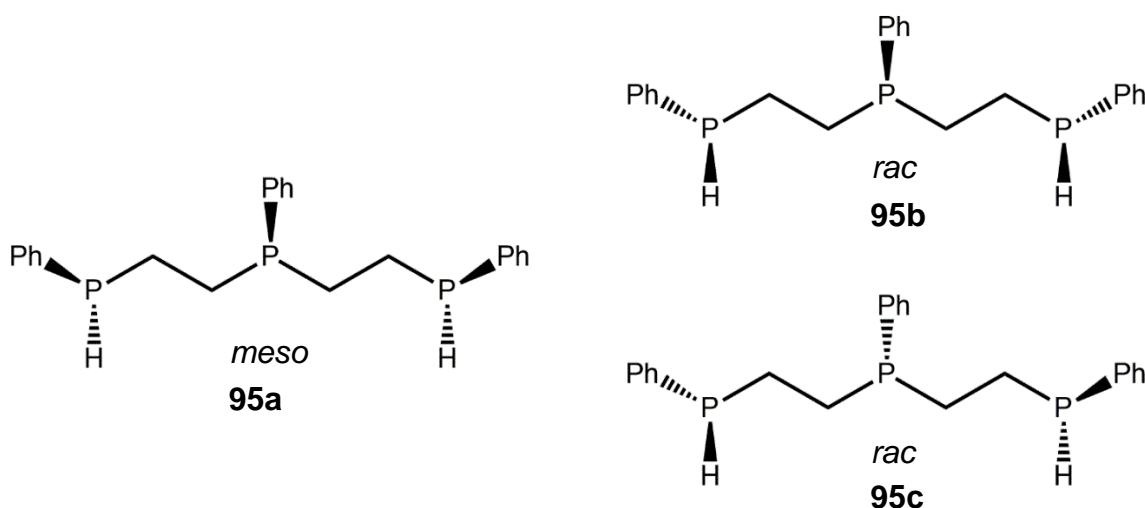


Abbildung 5.7: Darstellung der Struktur des Isomerengemisches für die sekundären Phosphine **95a-c**.

Aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung und identischer Signalmuster konnten die Peaks nicht allen Isomeren **95a-c** eindeutig zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.8). Im Fall vom *rac*-Produkt **95c** lässt sich zumindestens das Signal für das zentrale Phosphin eindeutig identifizieren. Dieses zeigt bei -21.57 ppm ein Dublett vom Dublett und lässt sich durch die nicht vorhandene magnetische Äquivalenz der terminalen Phosphine zum zentralen Phosphin erklären. Die beiden terminalen Phosphine von **95c** besitzen jeweils ein Dublett. Anhand der Kopplungskonstanten und der Zuordnung über das 2D-Spektrum konnten die Dubletts bei -49.00 ppm und -48.26 ppm der Spezies **95c** zugeordnet werden. Für die Produkte *meso*-**95a** und *rac*-**95b** wurden für die zentralen Phosphine jeweils ein Triplet (-21.09 ppm und -22.02 ppm) und jeweils ein Dublett (-48.34 ppm und -49.00 ppm) für die terminalen Phosphine identifiziert. Aus dem Integralverhältnis des Isomerengemisches geht hervor, dass das Produkt *rac*-**95c** mit ca. 50 % mehrheitlich gebildet wurde, während die Produkte *meso*-**95a** und *rac*-**95b** mit jeweils 25 % im gleichen Verhältnis entstanden sind.

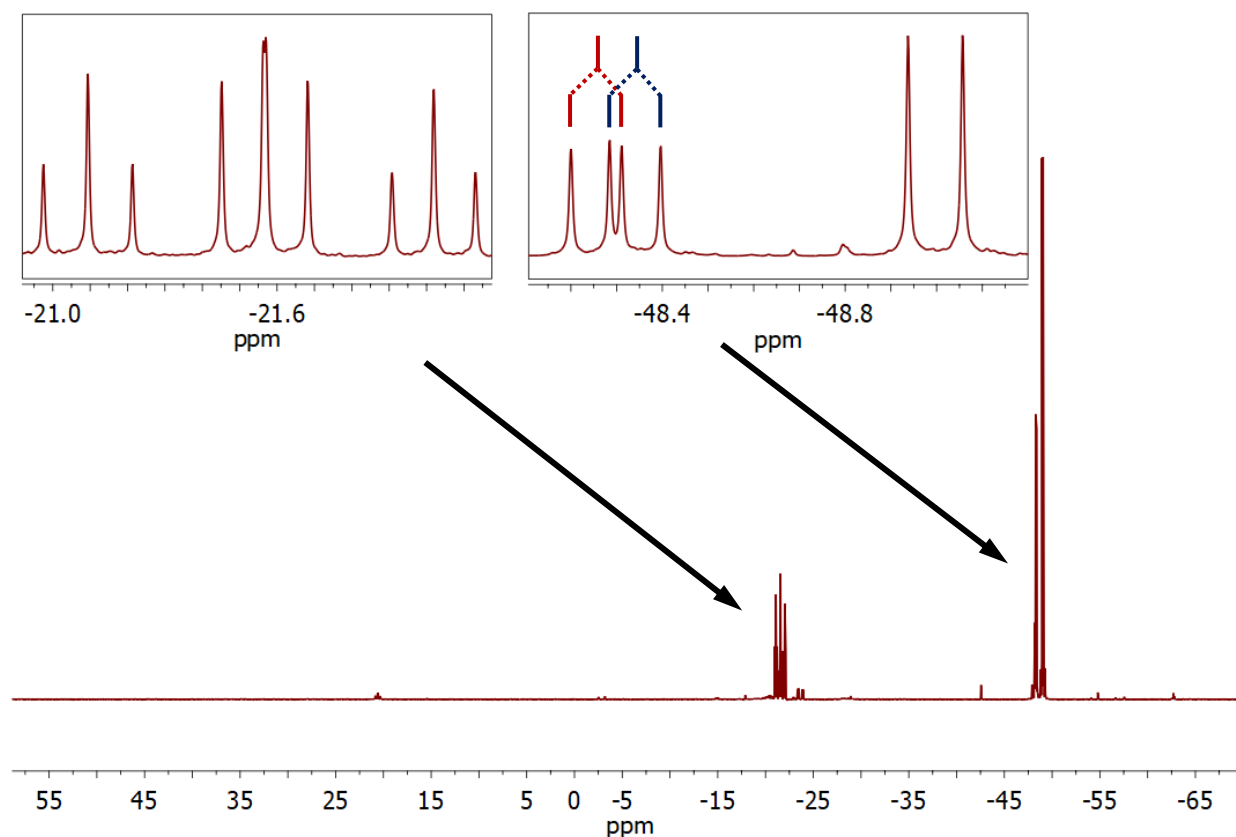


Abbildung 5.8: Über die Signalmuster im ^{31}P -NMR von **95a-c** lassen sich die einzelnen Stereoisomere nicht eindeutig zuordnen.

Trotz leichter Verunreinigungen und des Isomerengemisches von der Verbindung **95** wurde die Umsetzung mit dem Bis-Elektrophil 1,2-Dichlorethan durchgeführt, um das Triphosphacyclononan **47** darzustellen. Es wurde die Synthese nach HELM und LOWRY versucht zu reproduzieren.^[91]

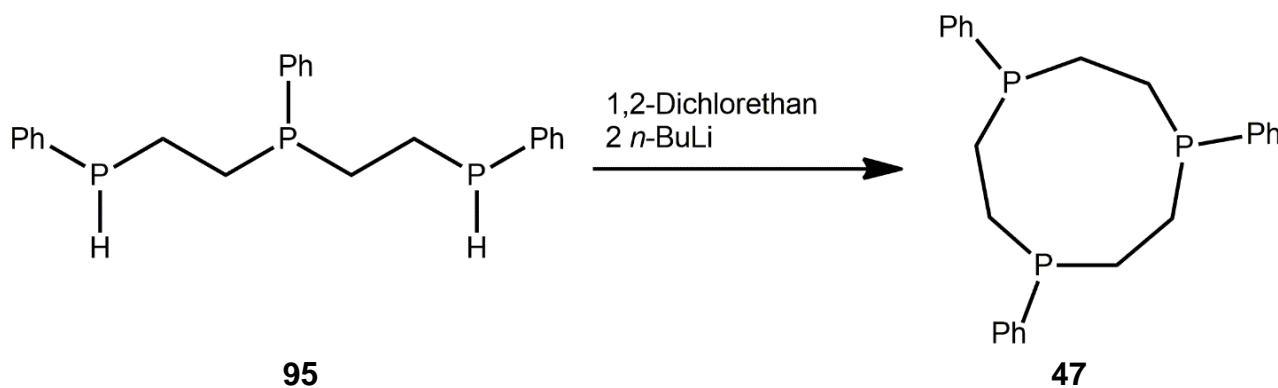


Abbildung 5.9: Darstellung von Triphosphacyclononan **47** nach HELM und LOWRY.^[91]

Zuerst wurde das Bis-Nukleophil über *n*-BuLi deprotoniert und im großen THF-Lösungsmittelvolumen gelöst und refluxiert. Anschließend wurde eine hohe Verdünnung an 1,2-Dichlormethan in THF über eine Spritzenpumpe innerhalb von 12 Stunden langsam hinzugegeben. Obwohl die entsprechenden Signale des Makrozyklus im ^{31}P -NMR Spektrum identifiziert werden konnten, lag das Produkt noch stark verunreinigt vor.^[135] Weitere Aufarbeitungsversuche über Fällungsreaktionen oder Umkristallisationen waren nicht erfolgreich. Vermutlich führt das Isomerengemisch von **95** zu vielfältigen Nebenprodukten, die sich nur schwer vom Hauptprodukt abtrennen lassen.

5.3 Synthesestrategie für die Darstellung 11-gliedriger Makrozyklen

Aufgrund der Möglichkeit verschiedene Donoratome und Substituenten in den Makrozyklus zu implementieren, war die Syntheseroute von KYBA *et al.* ideal um makrozyklische Liganden für die synthetische Stickstofffixierung darzustellen.^[92] Durch die Variation der Donoratome und Substituenten an den Donoratomen kann ein Einfluss auf die Aktivierung der Stickstoffkomplexe oder auf die Stabilität ausgeübt werden.

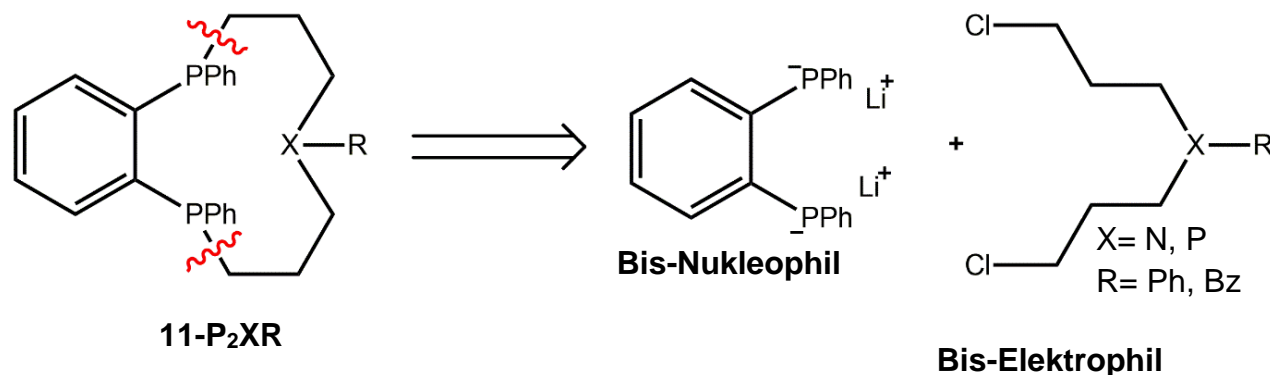


Abbildung 5.10: Die retrosynthetische Zerlegung des Makrozyklus erfolgt idealerweise zwischen P-C_{Alkyl} (rot markiert), um den Makrozyklus in zwei reaktive Bestandteile zu zerlegen.

Zu diesem Zweck wurde versucht, die Makrozyklen 11-P₂PPh **49**, 11-P₂NPh **50** und 11-P₂NBz **51** darzustellen.

5.3.1 Darstellung der Bis-Elektrophile

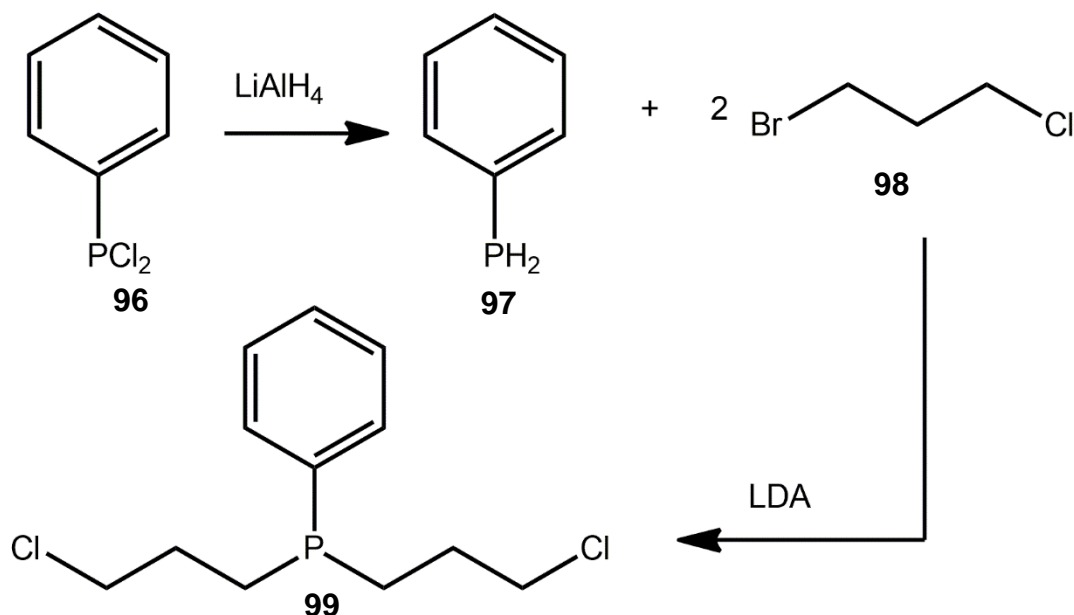


Abbildung 5.11: Syntheseroute für die Darstellung des Bis-Elektrophils **99**.

Zunächst wurde das phosphinbasierte Bis-Elektrophil **99** dargestellt. Hierfür wurde Dichlorophenylphosphin (**96**) über LiAlH_4 reduziert und destillativ aufgearbeitet.^[136] Anschließend wurde das Phenylphosphin (**97**) mit zwei Äquivalenten 1-Bromo-3-chloropropan (**98**) umgesetzt und auf diese Weise das erwünschte Produkt **99** in guter Ausbeute und hoher Reinheit dargestellt.^[137]

Anschließend wurden die stickstoffbasierten Bis-Elektrophil Verbindungen mit einer Benzyl-**103** und einer Phenylgruppe **104** dargestellt.^[138]

Hierfür wurde zuerst Dipropanol **101** nach einer Vorschrift von GRANIER dargestellt und anschließend mit Benzylbromid umgesetzt.^[138] Im letzten Schritt wurden die Hydroxylgruppen durch Chloride substituiert, sodass das Produkt **103** in drei Syntheseschritten erhalten werden konnte.^[138,139]

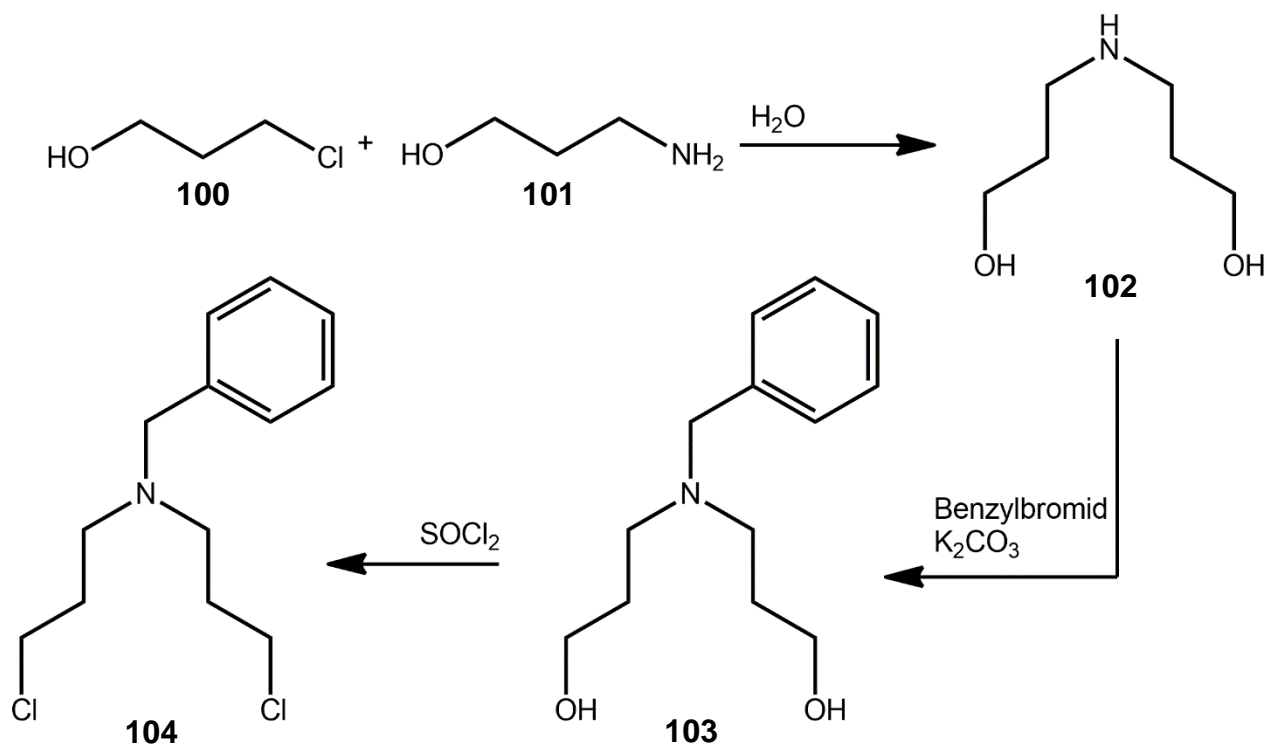


Abbildung 5.12: Syntheseroute für die Darstellung des benzyl-substituierten Bis-Elektrophils **104**.

Analog zu der Vorschrift von KRYMAN konnte das Phenyl-substituierte Bis-Elektrophil **105** in einem Reaktionsschritt dargestellt werden.^[140,141] Hierfür wurden zwei Äquivalente an 1-Bromo-3-chloropropan mit Anilin umgesetzt um das erwünschte Produkt **106** zu synthetisieren.

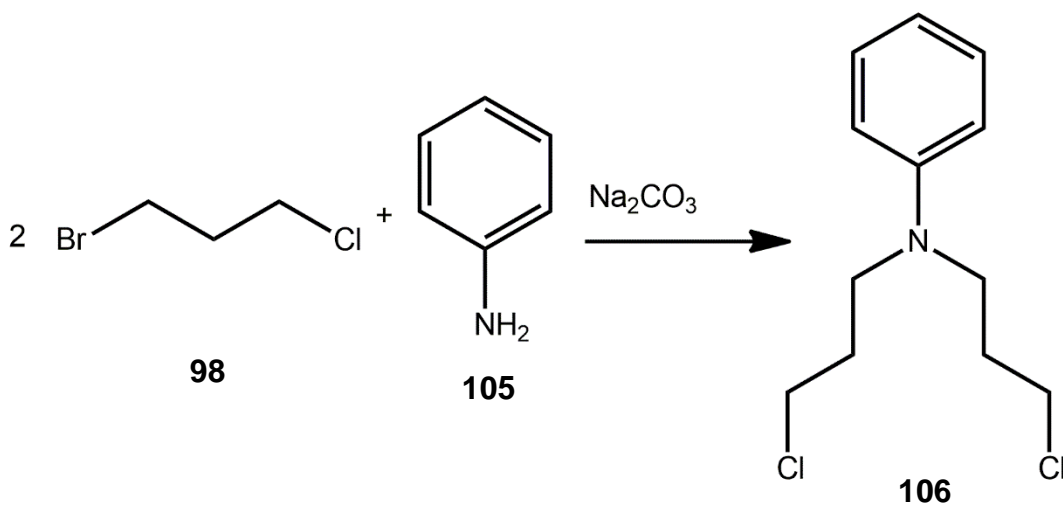


Abbildung 5.13: Die Darstellung des Phenyl-substituierten Produktes **106** erfolgte in einem Reaktionsschritt.

5.3.2 Darstellung des Bis-Nukleophils

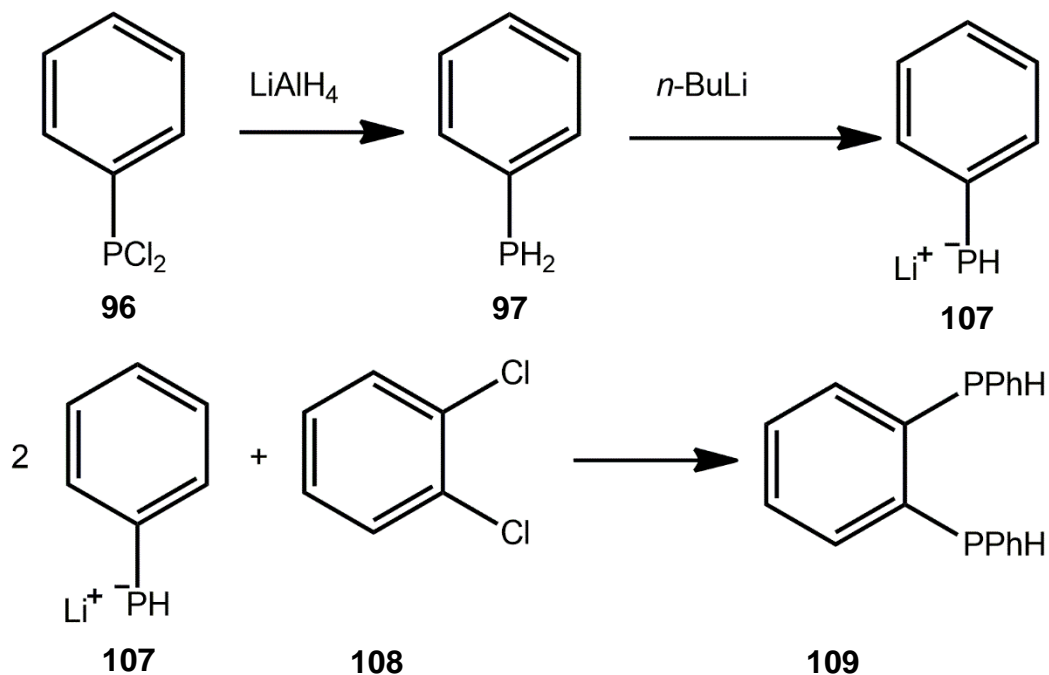


Abbildung 5.14: Syntheseroute für die Darstellung des Bis-Nukleophils **109** für die Synthese des 11-gliedrigen Makrozyklus.

Für die Darstellung des Bis-Nukleophils **109** musste zunächst Dichlorophenylphosphin (**96**) über LiAlH_4 reduziert werden, sodass nach destillativer Aufarbeitung das Phenylphosphin (**97**) hergestellt werden konnte.^[136] Anschließend wurde das Phenylphosphin (**97**) mit einem Äquivalent an $n\text{-BuLi}$ umgesetzt, um die Phenylphosphid-Spezies **107** zu erzeugen. Aufgrund der stark pyrophoren und toxischen Eigenschaft der Verbindung **107** wurde diese umgehend mit 1,2-Dichlorobenzol (**108**) zur Reaktion gebracht. Nach der destillativen Aufarbeitung konnte das Bis-Nukleophil mit leichter Verunreinigung in Form sekundärer Phosphine **109** erhalten werden.^[142]

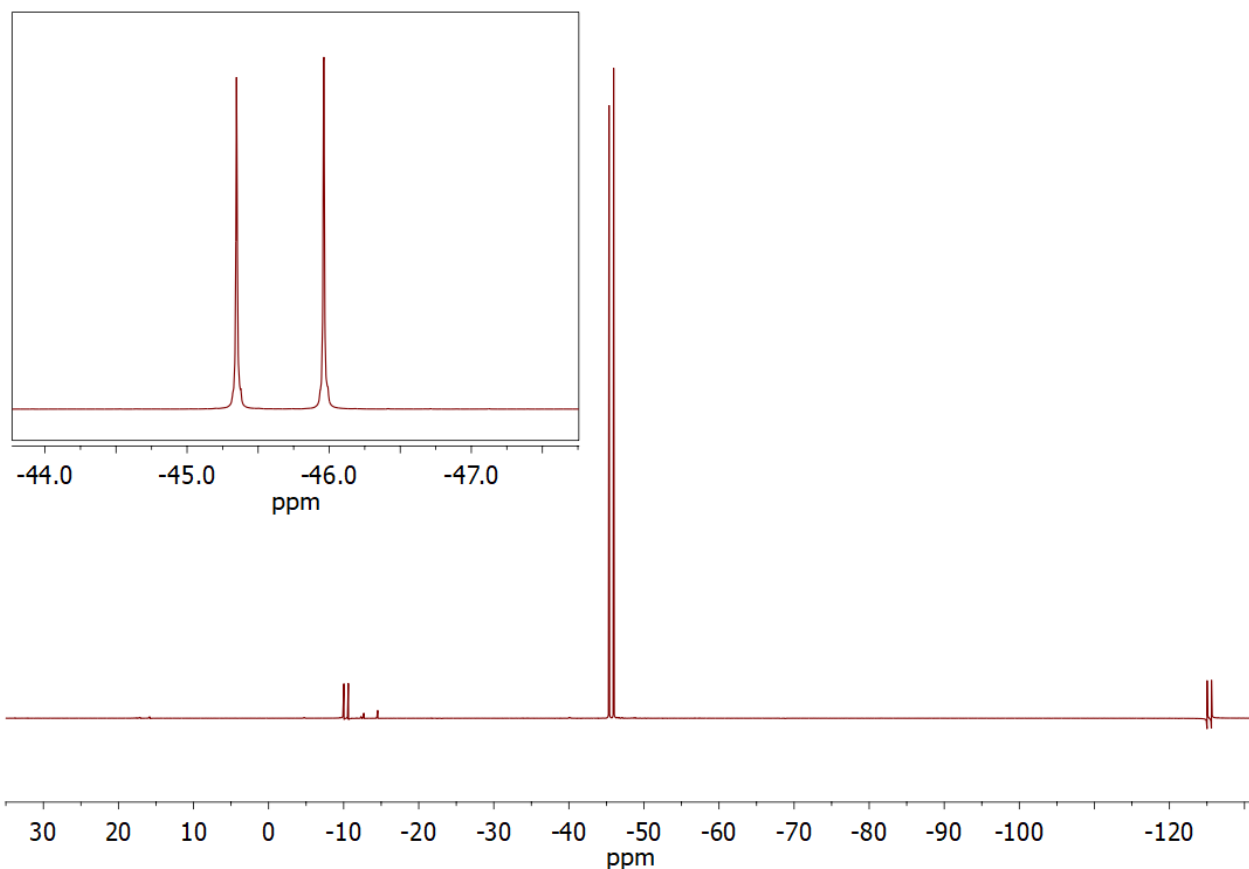


Abbildung 5.15: ^{31}P -NMR Spektrum der Phosphin-Spezies **109**.

Das Problem der fehlenden Kontrolle über die Stereoisomerie tritt bei der Phosphin-Spezies **109** ebenfalls auf. Im ^{31}P -NMR konnten zwei Singulets im gleichen Integralverhältnis identifiziert werden, die zu dem *meso*- und *rac*-Produkt von **109** gehören.

Für die Synthese des Makrozyklus muss das Bis-Nukleophil **109** als Phosphid vorliegen. In der Synthesebeschreibung von KYBA wurde dieses *in situ* durch *n*-BuLi erzeugt.^[92] Daher wurde eine Reaktionskontrolle durchgeführt, um die Deprotonierung von **109** zu untersuchen. Hierfür wurde das 1,2-Bis(phenylphosphino)benzol (**109**) mit *n*-Buli umgesetzt und in festen Zeitintervallen über die ^{31}P -NMR Spektroskopie untersucht.

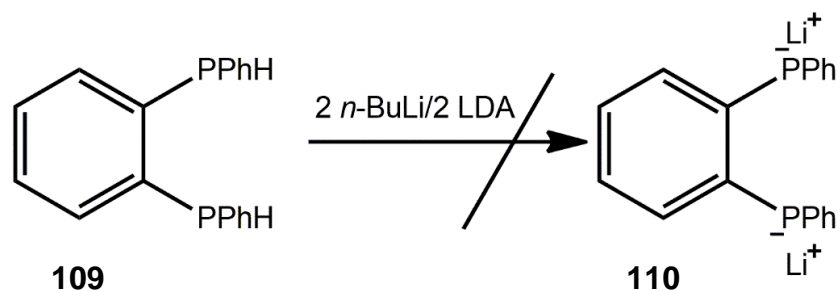


Abbildung 5.16: Die Bildung eines sauberen Diphosphids **110** war durch den Einsatz von *n*-BuLi oder LDA nicht erfolgreich.

Es konnten lediglich viele weitere, undefinierte Phosphin-Spezies im ^{31}P -NMR Spektrum identifiziert werden. Auch bei der Verwendung von LDA konnten nur Nebenprodukte im ^{31}P -NMR gefunden werden (siehe Abbildung 5.18).

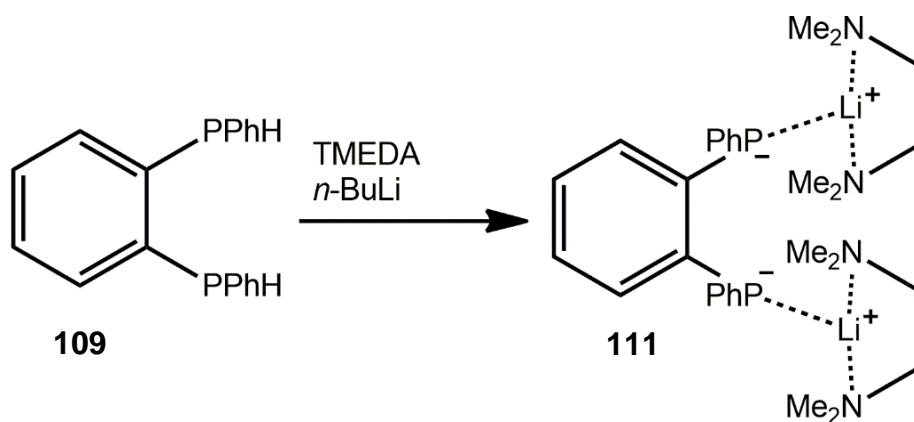


Abbildung 5.17: Die Erzeugung des Diphosphids **111** konnte durch die Zugabe von TMEDA bewerkstelligt werden.

Durch den Einsatz von TMEDA bei der Deprotonierung der sekundären Phosphine **109** über *n*-BuLi konnte schließlich doch noch eine definierte Phosphid-Spezies generiert werden.

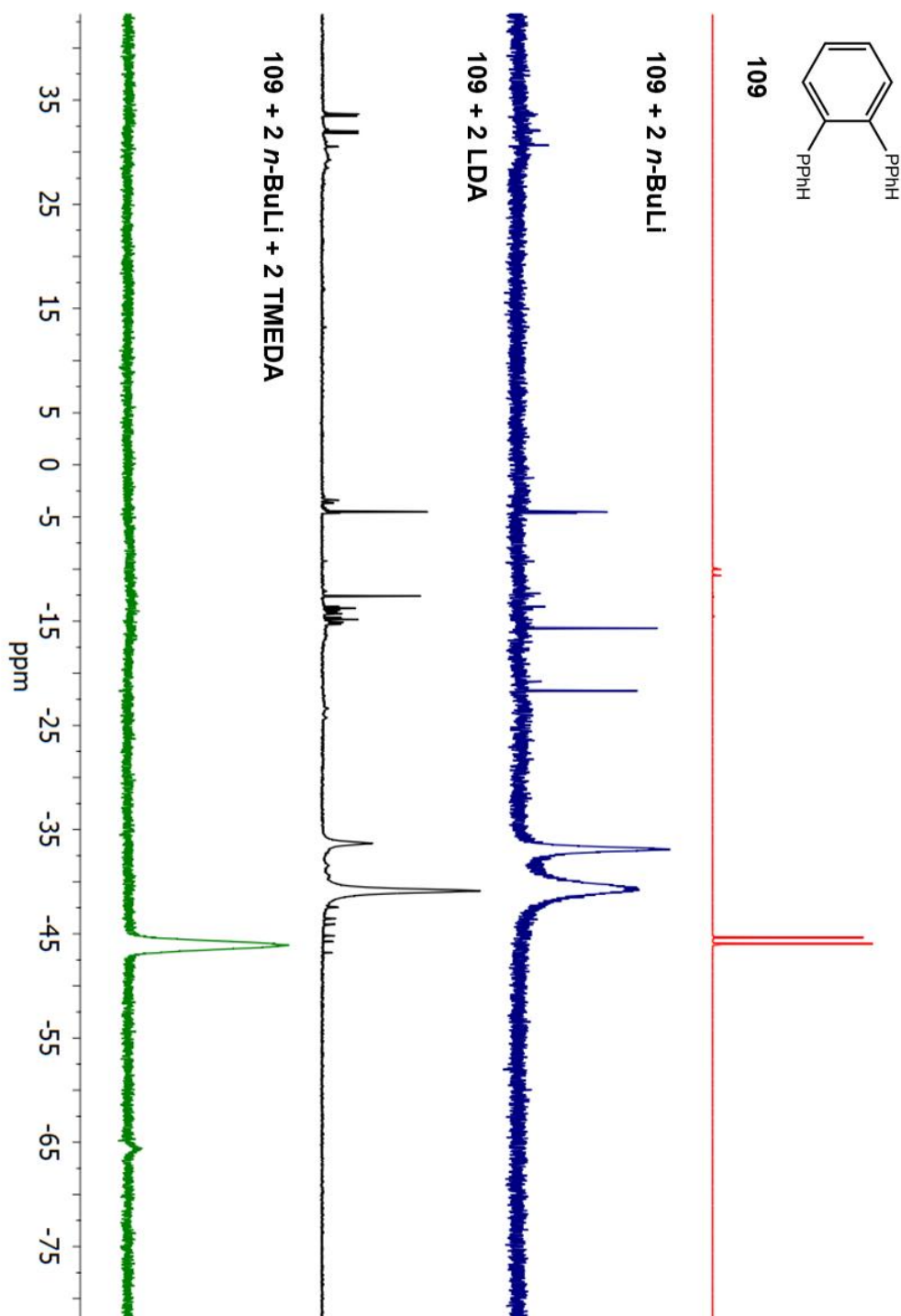


Abbildung 5.18: Die Reaktionskontrolle für die Bildung des Phosphids **110** aus 1,2-Bis-(phenylphosphino)benzol (**109**) wurde über die ^{31}P -NMR Spektroskopie in festen Zeitintervallen durchgeführt. Bei der Verwendung von *n*-BuLi (blau) und LDA (schwarz) konnten nur undefinierte Nebenprodukte gebildet werden. Erst mit der Zugabe von TMEDA (grün) konnte ein sauberes Produkt **111** erhalten werden.

5.3.3 Versuchte Darstellung der 11-gliedrigen Makrozyklen

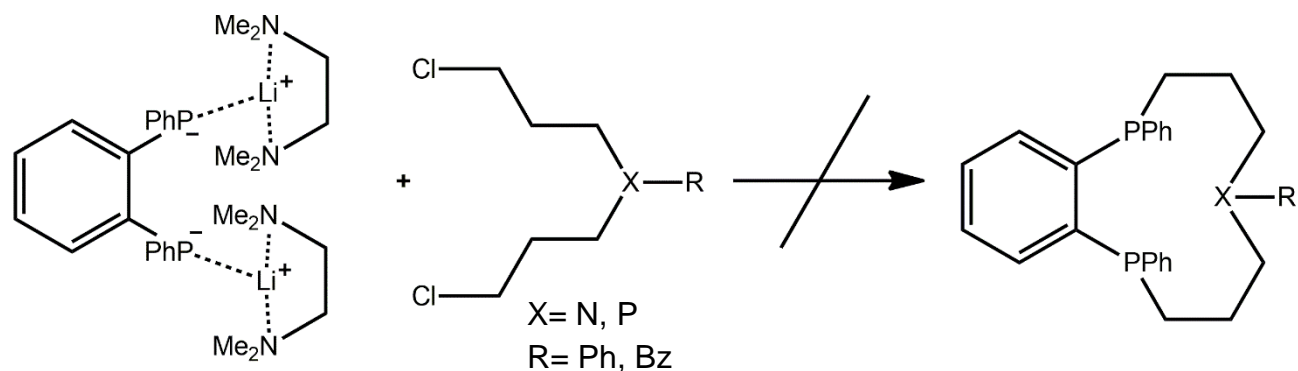


Abbildung 5.19: Für die Darstellung eines 11-gliedrigen Makrozyklus nach der Hochverdünnungsmethode wird ein Bis-Nukleophil und ein Bis-Elektrophil benötigt.

Mit der Synthese der nötigen Komponenten für die Darstellung der 11-gliedrigen Makrozyklen nach KYBA, wurden mithilfe der Hochverdünnungsapparatur einige Reaktionsansätze durchgeführt.^[92] Dabei wurden die Reaktanden über eine Spritzenpumpe innerhalb von 16 Stunden in das Reservoir zugegeben. Bei einem Volumen von ca. 52 mL ergab sich somit eine Tropfrate von 3.25 mL pro Stunde. Nach der Aufarbeitung wurde in allen Fällen ein viskoses Öl erhalten. Aus der Charakterisierung des Produktes geht hervor, dass dieses stark verunreinigt vorliegt. Obwohl die Vorschrift aus der Literatur mit einem kleineren Ansatz durchgeführt wurde, konnten keine sauberen Makrozyklen erhalten werden.^[92] Über die Fällung oder Umkristallisation des Rohproduktes konnte keine signifikante Erhöhung der Reinheit hervorgerufen werden. Eine Möglichkeit der Aufarbeitung bot sich durch die Verwendung von Boran-Schutzgruppen an. Diese Methode wurde bereits erfolgreich im Arbeitskreis TUCZEK eingesetzt.^[98] Dabei wird das Phosphin mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ umgesetzt, sodass ein Phosphin-Boran-Addukt entsteht. Dadurch ist das Phosphin an der Luft stabil und bietet die Möglichkeit der säulenchromatographischen Aufreinigung. Danach lässt sich die Boran-Schutzgruppe über Morpholin abspalten und destillativ entfernen.

Auch die Makrozyklen wurden mit der Boran-Schutzgruppe umgesetzt. Aber es konnte kein Laufmittel gefunden werden, das alle vorhandenen Fraktionen optimal trennt. Hierbei zeigte sich das Problem, dass bei der Synthese für die Darstellung 11-gliedriger Makrozyklen zu

viele Nebenprodukte entstanden sind, die sich unter den gegebenen Bedingungen und Möglichkeiten der Aufarbeitungen nicht abtrennen lassen.

Darüber hinaus wurde über die Sublimation versucht, ein sauberes Produkt zu erhalten. Aber auch diese Methode war nicht erfolgreich.

5.4 Diskussion

Die Versuche der Darstellung von 9- und 11-gliedrigen Makrozyklen nach den Vorschriften von LOWRY und HELM, sowie KYBA war im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich.^[91,92] Die Herstellung der nötigen Komponenten für die Synthese von Makrozyklen hat mit guten Ausbeuten und hoher Reinheit funktioniert. Es konnte allerdings die fehlende Kontrolle der Stereochemie bei den Phosphin-Verbindungen **95** und **109** als ein Faktor für die Probleme bei der Darstellung von Makrozyklen identifiziert werden. Dies führt bei der Produktbildung zu nicht definierbaren Nebenprodukten, sowie zu einem kleinen Prozentsatz von Oligo- und Polymeren, die sich bei der Aufreinigung schwer abtrennen lassen. Darüber hinaus führten die Isomerengemische zu Problemen beim Ringschluss, was zu weiteren Nebenprodukten führte. Eine entscheidende Fehlerquelle konnte durch die Reaktionskontrolle bei der Erzeugung von Diphosphiden abgestellt werden. Diese lassen sich nicht durch die reine Zugabe an *n*-BuLi oder LDA erzeugen. Aus dem ³¹P-NMR Spektrum konnten viele weitere Signale identifiziert werden, die den Nebenprodukten zugeordnet werden können. Erst durch die Zugabe von TMEDA konnte ein sauberes Diphosphid **111** generiert werden. Dabei verhindert das TMEDA die Bildung von Aggregaten, beziehungsweise die Bildung von Polymeren bei der Deprotonierung von **109**.

Ein weiteres signifikantes Problem ist die Aufreinigung der Makrozyklen. Diese lassen sich an der Luft leicht oxidieren und können unter den gegebenen Bedingungen nicht ohne weiteres reduziert werden. Alle gängigen Methoden der Aufreinigung haben nicht zu einer Erhöhung der Reinheit der Makrozyklen geführt.

6. Katalyseexperimente von Monodistickstoffkomplexen

Neben der Synthese von Distickstoffkomplexen ist auch die Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen ein weiteres wichtiges Forschungsfeld. Tatsächlich haben sich in den letzten Jahren insbesondere die Arbeitsgruppen von PETERS und NISHIBAYSHI eingehend mit der Untersuchung katalytischer Eigenschaften von eisen- bzw. molybdänbasierten Distickstoffkomplexen beschäftigt und herausragende Ergebnisse erzielt.^[36,57]

In diesem Kapitel dieser Arbeit werden die Resultate zu den durchgeführten Katalyseexperimenten von den Komplexen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) vorgestellt. Dabei wurde die Verbindung $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) bereits von DOMMASCHK und GRUND auf seine katalytischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen untersucht.^[97,143] Mit HBAr_4^{F} als Protonenquellen und KC_8 als Reduktionsmittel wurden bereits umfangreiche Katalyseexperimente in Diethylether im Temperaturbereich von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

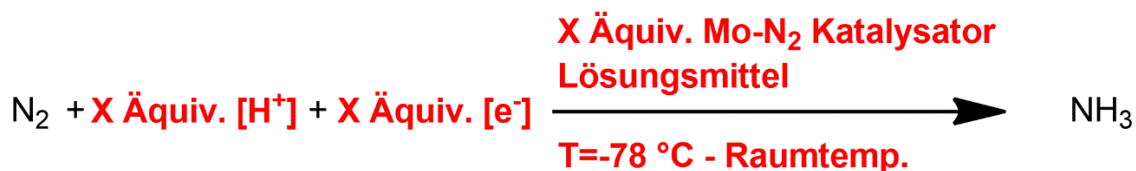


Abbildung 6.1: Bei der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Distickstoffkomplexen existieren viele Parameter (rot markiert), die einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute an Ammoniak ausüben können.

Da dieses Ergebnis von vielen Faktoren abhängt (Wahl der Elektronen- und Protonenquelle, eingesetzte Äquivalente, Lösungsmittel, Temperatur etc.), wurden weitere Katalyseexperimente mit dem Komplex **54** unter veränderten Parametern durchgeführt.

Im Kapitel 4 dieser Arbeit konnten schon erste Indizien erhalten werden, dass der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) durchaus protoniert werden kann. Daher wurde als Startpunkt für die katalytische Untersuchung von **55** HBAr_4^{F} als Protonenquelle und Dichlormethan als Lösungsmittel gesetzt und mit jeder erneuten Iteration des Experimentes ein Parameter verändert.

6.1 Vorbereitung und Versuchsaufbau

Vor dem Versuchsstart mussten alle Glasgeräte und eingesetzten Hilfsmittel (Norprene-Schläuche, Rührfische und Septen) vorbereitet werden, um mögliche Kontamination und somit Verfälschung der Ergebnisse zu verhindern. Diese wurden intensiv mit dest. Wasser gespült und einen Tag im Trockenschrank bei ca. 130 °C gelagert. Am nächsten Tag wurde die Apparatur aufgebaut, unter Vakuum gesetzt und nochmal mit einer Heatgun ausgeheizt, um restliche Spuren von Wasser an der Glasoberfläche aus der Apparatur auszutreiben.

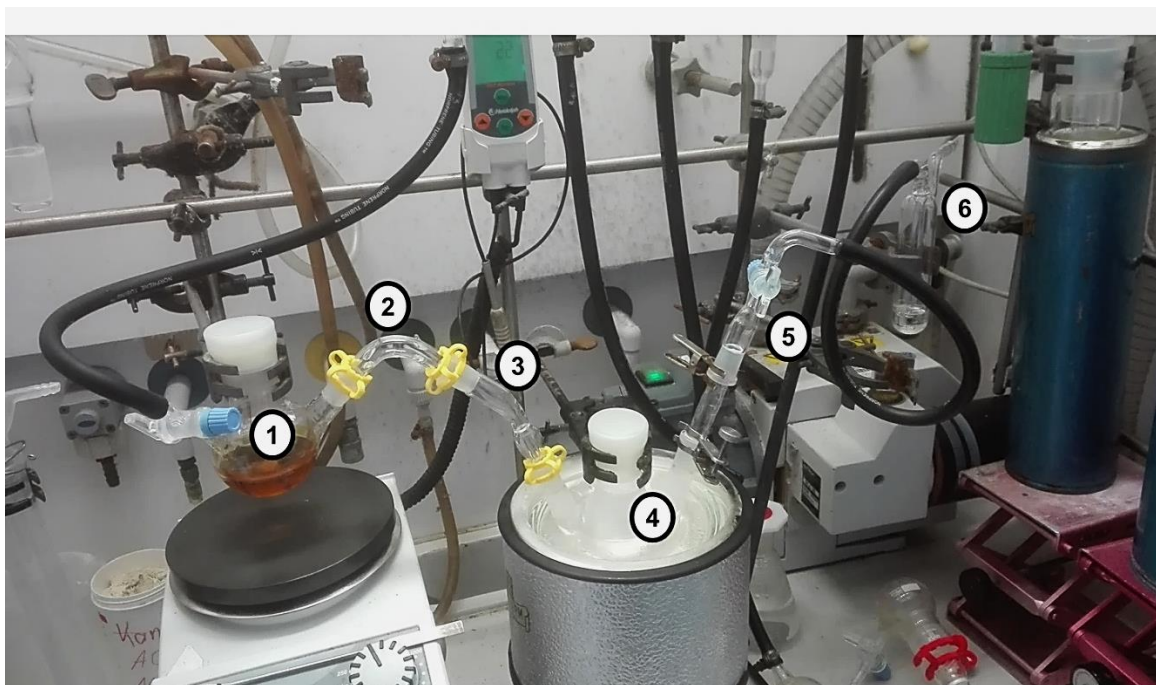


Abbildung 6.2: Allgemeiner Versuchsaufbau für die Durchführung der Katalyseexperimente.

Aus dem Versuchsaufbau (siehe Abbildung 6.2) gehen folgende Komponenten hervor:

1. Schlenkkolben mit großem Septum; in diesem Kolben findet die (katalytische) Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak statt,
2. gebogene Glasbrücke; verbindet den Reaktionskolben (1) mit dem Auffangkolben (4),
3. Gaseinleitungsrohr; führt das entstandene Ammoniak direkt in die etherische Salzsäure-Lösung und minimiert somit den Verlust an Ammoniak,

6. Katalyseexperimente von Monodistickstoffkomplexen

4. Dreihalskolben mit Septum; enthält die etherische HCl-Lösung, damit das entstandene gasförmige Ammoniak zum Ammoniumchlorid umgesetzt werden kann,
5. gebogene Olive mit Hahn; verbindet den Auffangkolben mit dem Blasenähler,
6. Blasenähler; Einstellen des N₂-Gasstromes, sowie für das Erkennen eines Unterdruckes beim Abkühlen des Auffangkolbens.

6.2 Durchführung der Katalyseexperimente

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Monodistickstoffkomplexen musste zuerst ein eigenes Durchführungsprotokoll entwickelt werden, um einen einheitlichen Standard für die Katalyseexperimente im Arbeitskreis TUCZEK gewährleisten zu können.

Zuerst wurde der Komplex eingewogen, in 10 mL des gewählten Lösungsmittels gelöst und in eine Spritze überführt. Die Protonenquelle wurde ebenfalls in 10 mL des Lösungsmittels gelöst und in eine Spritze aufgezogen, während für die Elektronenquelle 20 mL verwendet wurde. Anschließend wurde die Stickstoffkomplexlösung in den Schlenkkolben gegeben und die Protonenquelle dazugetropft und für 20 Minuten gerührt. Für eine erwünschte (niedrige) Temperatur wurde der Reaktionskolben durch ein Aceton/fl. Stickstoff Kühlbad runtergekühlt und über ein Tieftemperaturthermometer kontrolliert. Anschließend wurde das Reduktionsmittel hinzugetropft und für eine Stunde gerührt. Danach wurde das Kühlbad entfernt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit wurde der Auffangkolben vorbereitet indem 8 mL einer 2 M etherischen HCl-Lösung in den leeren Dreihalskolben vorgelegt und über das Aceton-Stickstoff Kühlbad auf -78 °C abgekühlt wurde. Nun konnte der Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben werden, indem 10 mL einer methanolischen NaOH-Lösung in das Reaktionsgemisch gegeben wurde. Eine sofortige Dampfentwicklung konnte im Auffangkolben beobachtet werden. Unter konstantem N₂-Gasstrom wurde das Lösungsmittel aus dem Reaktionskolben ausgetrieben, in dem Auffangkolben aufgefangen und so oft Lösungsmittel in den Schlenkkolben dazugegeben, bis keine Dampfentwicklung sichtbar war. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Auffangkolben i. Vak. entfernt und der Rückstand für den Ammoniaknachweis in dest. Wasser aufgenommen.

6.3 Nachweis und Quantifizierung von Ammoniak

Für den Nachweis, sowie der quantitativen Bestimmung von Ammoniak wurde die etablierte Methode nach BERTHELOT verwendet. Bei dieser Reaktion wird $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ durch die Reagenzien Hypochlorit und Phenol im alkalischen Milieu zu Indophenol umgesetzt.^[144] Beim Indophenol handelt es sich um einen blauen Farbstoff mit einem konjugierten, aromatischen System. Durch das charakteristische Absorptionsmaximum von Indophenol bei 633 nm und Zuhilfenahme des LAMBERT-BEER'SCHEN Gesetzes, lässt sich die Konzentration an Ammoniak rechnerisch bestimmen. Für die Entstehung des Farbstoffes werden zwei Reagenzien benötigt, die frisch hergestellt werden müssen und bei kühler Lagerung für ca. einen Monat verwendet werden können.

- **Reagenz 1:** In einem 100 mL Messkolben wurden 1.00 g Phenol und 5.00 mg Natriumnitroprussid vorgelegt und in 100 mL dest. Wasser gelöst.
- **Reagenz 2:** In einem 100 mL Messkolben wurden 0.5 g Natriumhydroxid und 678 μL Natriumhypochloritlösung vorgelegt und in 100 mL dest. Wasser gelöst.
- **1 mM Ammoniumchlorid-Lösung:** In einem 100 mL Messkolben wurden 5.35 g Ammoniumchlorid vorgelegt und in 100 mL dest. Wasser gelöst.

Für die zu messenden Proben muss die Küvette nach folgender Reihenfolge, die zwingend einzuhalten ist, befüllt werden:

- **1.5 mL Reagenz 1**
- **300 μL der Probe oder Ammoniumchloridlösung für die Kalibriergerade** (Dabei gilt es zu beachten, dass eine Verdünnungsreihe durchgeführt wird; siehe Tabelle 6.1)
- **1.5 mL Reagenz 2**

6. Katalyseexperimente von Monodistickstoffkomplexen

Nach dem Einfüllen der Reagenzien in die Küvetten wurden diese für 30 Minuten stehen gelassen und sind für einen Zeitraum von einem Tag stabil. In dieser Zeit wurde eine Blaufärbung der Lösungen deutlich. Dabei ist die Intensität der Blaufärbung abhängig von der Konzentration des Ammoniaks in der Probe. Nach der erfolgten Wartezeit von 30 Minuten wurden die Proben über die UV/vis-Spektroskopie gemessen.

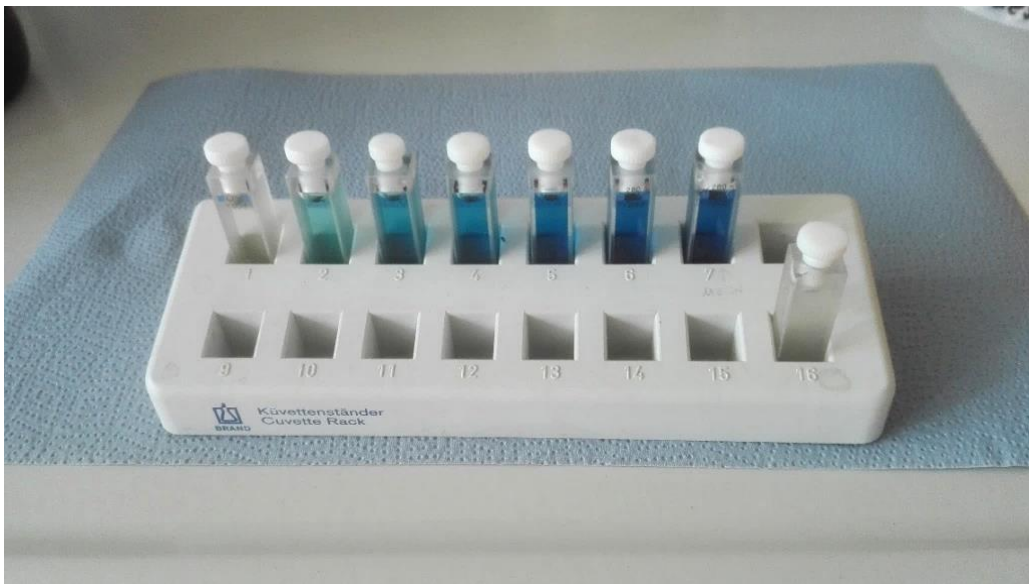


Abbildung 6.3: Bei der Verdünnungsreihe wird der Gehalt an Ammoniak sukzessive erhöht und äußert sich in der Intensität der Blaufärbung.

Das Indophenol entsteht erst nach mehreren Stufen. Zuerst reagiert Ammoniak mit dem Hypochlorit und wird zum Monochloramin. Durch die Reaktion des Monochloramins mit dem Natriumnitroprussid und Phenol entsteht anschließend Chinonchloramin. Diese Verbindung reagiert mit einem weiteren Molekül Phenol zum Indophenol.

6. Katalyseexperimente von Monodickstoffkomplexen

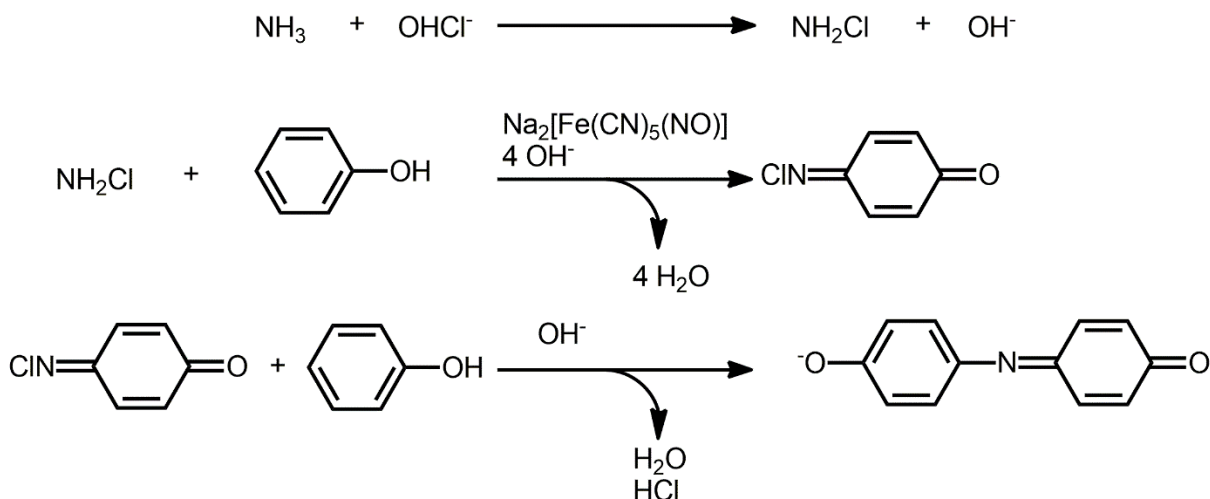


Abbildung 6.4: Reaktionsmechanismus der BERTHELOT-Reaktion zur Darstellung von Indophenol.

Bevor die Nachweismethode zur Bestimmung von Ammoniak zuverlässige Werte liefern konnte, musste zunächst eine Kalibriergerade erstellt werden. Hierfür wurde eine Verdünnungsreihe mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung (siehe oben) angefertigt (siehe Tabelle 6.1) und der Wert für das Absorptionsmaximum bei 633 nm ermittelt und in die Tabelle 6.1 übernommen.

Tabelle 6.1: Ermittelte Daten für die Erstellung der Kalibriergeraden.

V (Stammlsg.) [μL]	c(NH ₃) [mmol/L]	Absorption	n(NH ₄ Cl) [mmol]	V(Küv.) [mL]
0	0	0.015544514	0	3.3
10	0.003030303	0.084946156	0.00001	3.3
25	0.007575758	0.173506618	0.000025	3.3
50	0.015151515	0.336167634	0.00005	3.3
100	0.03030303	0.657856166	0.0001	3.3
150	0.045454545	0.982303023	0.00015	3.3
200	0.060606061	1.30668604	0.0002	3.3
250	0.075757576	1.56699383	0.00025	3.3
300	0.090909091	1.86012352	0.0003	3.3

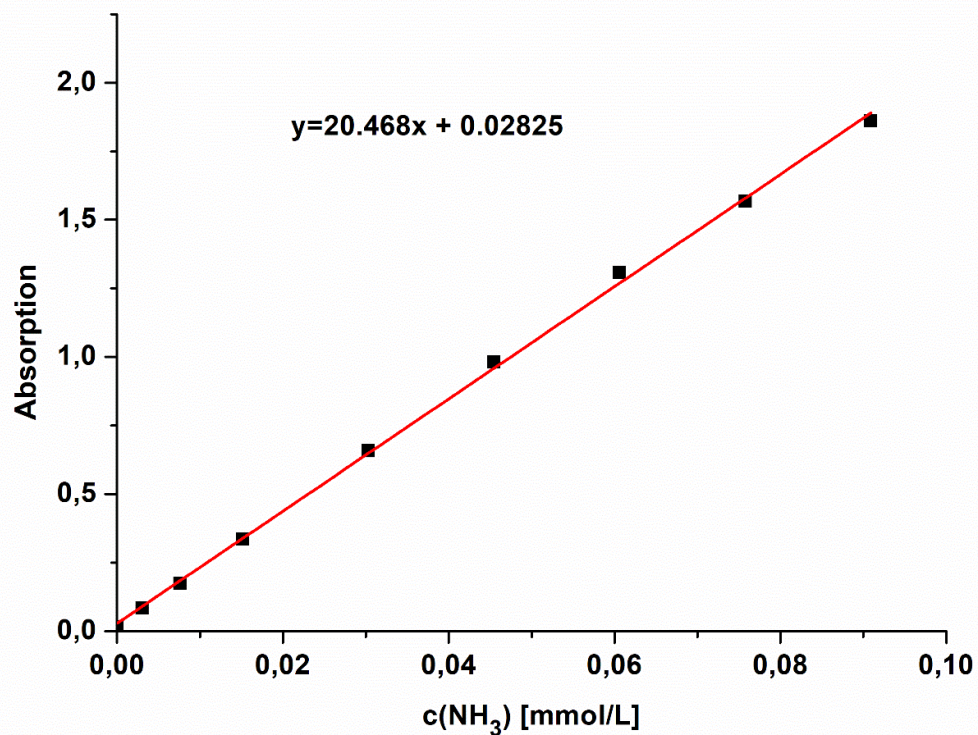


Abbildung 6.5: Darstellung der Kalibriergerade die sich aus den Werten aus der Tabelle 6.1 ergeben.

Zwischen der Konzentration von Ammoniak und der Absorption besteht folgender Zusammenhang:

$$\text{Absorption} = 20.468 \cdot c(\text{NH}_3) \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] + 0.02825$$

$$c(\text{NH}_3) \left[\frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{Absorption} - 0.02825}{20.468}$$

Nach der Anfertigung der Kalibriergeraden wurde der Versuchsaufbau, insbesondere der Nachweis von Ammoniak getestet. Hierfür wurde eine genaue Menge an Ammoniumchlorid eingewogen, im Lösungsmittel aufgenommen und anschließend durch die Zugabe der methanolischen NaOH-Lösung Ammoniak ausgetrieben. Über diese Methode konnten ca. 98 % Ammoniak wiedergefunden werden. In vorigen Arbeiten zu diesem Thema wurde eine andere Methode ausgewählt, die nicht so gut ausgereift war, da die Streuung deutlich zu groß war und somit der Wert für den gefundenen Ammoniak zwischen 71 % und 97 % lag.^[96]

6.4 Untersuchung zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ **Tabelle 6.2:** Zusammenfassung der Versuchsreihen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (54).

Versuchsnummer	Katalysator [mg]; [mmol]	$[\text{H}^+]$	$[\text{e}^-]$	LM	T [°C]	% (NH ₃)
1	20 mg; 0.0249 mmol	20 Äquiv. HBAr ₄ ^F	15 Äquiv. CrCp ₂ [*]	Et ₂ O	-40	1.83
2	20 mg; 0.0249 mmol	20 Äquiv. HBAr ₄ ^F	15 Äquiv. CrCp ₂ [*]	Et ₂ O	-40	0
3	2 mg; 0.00249 mmol	200 Äquiv. HBAr ₄ ^F	150 Äquiv. CrCp ₂ [*]	Et ₂ O	-40	17.3

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen von DOMMASCHK und GRUND wurde mit CrCp₂^{*} ein milderes Reduktionsmittel im Vergleich zu KC₈ verwendet. Als Startpunkt für die Temperatur wurde 40 °C gewählt, da GRUND unter dieser Bedingung die besten Ausbeuten an Ammoniak erzielen konnte.^[143] Des Weiteren wurde untersucht, ob sich in diesem Fall eine schnelle Zugabe der Elektronenquelle positiv auf die Ausbeute an Ammoniak auswirkt, da dieses Ereignis von GRUND beobachtet werden konnte. Hierbei wurde KC₈ innerhalb von wenigen Minuten dazugegeben und eine signifikante Ausbeutensteigerung an NH₃ konnte ermittelt werden.^[143]

Im Versuch Nr.1 wurde nach der Protonierung das Reduktionsmittel innerhalb von 33 Minuten dazugegeben. Bei der Auswertung konnte nur eine Ausbeute von 1.83 % an Ammoniak gefunden werden. Daher wurde im zweiten Versuch die Elektronenquelle innerhalb von wenigen Minuten hinzugetropft. Es konnte allerdings kein Ammoniak nachgewiesen werden. Daher wird vermutet, dass durch die schnelle Zugabe des Reduktionsmittels die Erzeugung von Wasserstoff bevorzugt wurde.

Im dritten Katalyseexperiment wurden die Äquivalente an Protonen- und Elektronenquelle verändert. Um die benötigte Menge an HBAr₄^F und CrCp₂^{*} für den Versuch zu realisieren, wurde die Einwaage am Katalysator drastisch reduziert. Mit 17.3 % konnte im Vergleich zum ersten Versuch eine deutliche Steigerung an Ammoniak ermittelt werden. Der Wert ist

6. Katalyseexperimente von Monodistickstoffkomplexen

allerdings deutlich kleiner, als die Substöchiometrische Menge an NH_3 den DOMMASCHK gefunden hat.^[97]

6.5 Untersuchung zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Versuchsreihen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Komplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**).

Versuchsnummer	Katalysator [mg]; [mmol]	$[\text{H}^+]$	$[\text{e}^-]$	LM	T [°C]	% (NH_3)
1	10 mg; 0.0115 mmol	38 Äquiv. HBAr_4^{F}	40 Äquiv. KC_8	CH_2Cl_2	-40	5.12
2	10 mg; 0.0115 mmol	40 Äquiv. HBAr_4^{F}	38 Äquiv. KC_8	CH_2Cl_2	-78	1.28
3	10 mg; 0.0115 mmol	40 Äquiv. HBAr_4^{F}	38 Äquiv. KC_8	CH_2Cl_2	-20	1
4	10 mg; 0.0115 mmol	40 Äquiv. HBAr_4^{F}	38 Äquiv. CrCp_2^*	CH_2Cl_2	-40	8.87

Es zeigte sich bereits bei den Protonierungsexperimenten, dass der Komplex **55** keine hohe Stabilität besitzt. Daher wurde die Protonierung bei den jeweiligen Temperaturen durchgeführt, die für die Katalyseexperimente gewählt wurden (siehe Tabelle 6.3). Im ersten Versuch konnten ca. 5 % Ammoniak gefunden werden. Hierbei wurden die Äquivalente an HBAr_4^{F} und KC_8 erhöht. Dabei wurde das Reduktionsmittel im leichten Überschuss eingesetzt und innerhalb von wenigen Minuten zur Reaktionslösung dazugegeben.

Im zweiten Versuch wurde nun die Protonenquelle im Überschuss eingesetzt und die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Komplex **55** bei -78 °C durchgeführt. Dabei konnte wie auch im 3. Versuch nahezu kein Ammoniak nachgewiesen werden. Es lässt sich hierbei die Tendenz ableiten, dass die tiefkalte Temperatur keinen positiven Einfluss auf die Effizienz bei der Umwandlung von N_2 zu NH_3 besitzt. Gleichzeitig kann auch die Vermutung

aufgestellt werden, dass KC_8 womöglich ein zu starkes Reduktionsmittel ist oder einfach die Bildung von Wasserstoff unter diesen Bedingungen bevorzugt wird.

Für den vierten Versuch wurde daher mit $CrCp_2^*$ ein deutlich milderes Reduktionsmittel gewählt. Da es in Dichlormethan löslich ist, wurde es in eine Spritze überführt und über die Spritzenpumpe innerhalb von einer Stunde zur Reaktionsmischung getropft. Dabei konnte eine signifikante Steigerung der Ausbeute an Ammoniak um fast das doppelte beobachtet werden.

6.6 Diskussion und Einordnung der Katalyseexperimente

Es lässt sich festhalten, dass ein allgemeingültiger Versuchsaufbau und eine einheitliche Durchführung der Katalyseexperimente erarbeitet werden konnte. Darüber hinaus zeigte der Test der Apparatur, dass innerhalb der Fehlertoleranzen NH_3 nahezu vollständig in der etherischen HCl-Falle aufgefangen werden konnte. Dies ist ein wichtiger Befund, da somit der Fokus auf die Optimierung der Reaktionsparameter gelegt werden konnte.

Für das System von DOMMASCHK (**54**) konnten substöchiometrische Mengen an Ammoniak gefunden werden. Im Vergleich zu den Katalyseexperimenten von DOMMASCHK (78 % Ausbeute an Ammoniak) sind diese mit 17.3 % allerdings deutlich zu niedrig.^[97] Ein möglicher Faktor könnte hierbei die gewählte Elektronenquelle sein. Es ist denkbar, dass das Redoxpotential nicht ausreicht, um die Molybdän-Nitridspezies auf der Oxidationsstufe (+IV) zu reduzieren. Somit kann der Katalysezyklus nicht durchlaufen werden und hätte demnach extreme Verluste an Ammoniak zur Folge.

Dem Trend entsprechend führte der Einsatz von Protonen- und Elektronenquelle im großen Überschuss (Tabelle 6.2; Versuchsnummer 3) auch zu einer größeren Ausbeute an Ammoniak.

Auch für den Komplex $[Mo(N_2)(tdppcy)(dmpm)]$ (**55**) lassen sich Tendenzen erkennen. So konnte durch den Einsatz von Decamethylchromocen die Ausbeute an Ammoniak nahezu verdoppelt werden. Es kann daher angenommen werden, dass KC_8 zum Zerfall des Katalysators beiträgt. Interessanterweise konnte durch die Änderung der Temperatur (Tabelle 6.3; Versuch 2 & 3) keine Veränderung in der Ausbeute an Ammoniak beobachtet

6. Katalyseexperimente von Monodickstoffkomplexen

werden. Dies führt zu der Annahme, dass die gewählten Reaktionsbedingungen eine (mögliche) katalytische Umsetzung zu Ammoniak nicht begünstigen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Teil I

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Darstellung, sowie Koordination von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**) an Molybdän behandelt. Dieser Ligand verfügt aufgrund seines Cyclohexan-Backbones über eine hohe Flexibilität. Zusätzlich sorgt die Ausbildung einer Adamantan-artigen Struktur durch die Koordination des Liganden tdppcy **44** an ein Metallzentrum zu einer zusätzlichen Stabilität. Unter den etablierten Methoden für die Koordination tridentater Phosphinliganden an geeignete Molybdän-Präkursoren konnte allerdings keine Darstellungsmöglichkeit das erwünschte Produkt liefern. Erst durch Verlängerung der Reaktionsdauer, sowie durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Einsatz von Toluol als Lösungsmittel konnten die Komplexe $[\text{MoCl}_3(\text{tdppcy})]$ (**68**) und $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (**70**) dargestellt werden. Diese wurden anschließend zu Distickstoffkomplexen umgesetzt. Hierfür wurden die Verbindungen **68** und **70** über Natriumamalgame reduziert und durch den Einsatz passender Coliganden versucht, eine Pentaphosphinumgebung am Metallzentrum auszubilden. Bei dem Versuch saubere Distickstoffkomplexe durch den Einsatz von zwei Äquivalenten an Monophosphinen darzustellen, konnten allerdings nur Bis(distickstoffkomplexe) erhalten werden.

Unter Verwendung von dmpm **41** als Coligand konnte ein Monodistickstoffkomplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) synthetisiert werden. Dieser zeigte allerdings anstatt einer charakteristischen N_2 -Bande im IR, zwei scharfe Banden bei 1984 cm^{-1} und 1954 cm^{-1} . Daher lag die Vermutung nahe, dass der Komplex nicht sauber erhalten werden konnte. Anhand der Signalstruktur im IR Spektrum vom Komplex **55** hätte man auf einen *cis*-Bis(distickstoffkomplex) schließen können. Allerdings zeigte sich im ^{31}P -NMR für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) nur ein Signalsatz mit einem AA'XX'M Aufspaltungsmuster. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf das Vorhandensein einer Pentaphosphinumgebung. Des Weiteren konnten Einkristalle erhalten werden, die eindeutig zeigen, dass der Monodistickstoffkomplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) hergestellt werden konnte. Darüber hinaus wurde die Synthese in einer $^{15}\text{N}_2$ -markierten Atmosphäre wiederholt, um weitere Information über die Struktur des Stickstoffkomplexes zu erhalten. So konnte die Verbindung

[Mo(¹⁵N₂)(tdppcy)(dmpm)] (**80**) synthetisiert werden und über die ¹⁵N-NMR Spektroskopie anhand der Signale der Beweis untermauert werden, dass sich nur eine Komplexspezies in Lösung gebildet haben kann. Dabei wurden zwei Signale im ¹⁵N-NMR identifiziert, die eindeutig dem koordinierten Distickstoff (N_α und N_β) von [Mo(¹⁵N₂)(tdppcy)(dmpm)] (**80**) zugeordnet werden konnte. Interessanterweise existieren im IR-Spektrum des Komplexes **80** zwei scharfe Doppelbanden. Eine Doppelbande (1984 cm⁻¹ und 1954 cm⁻¹) entspricht dem Komplex [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)] (**55**), während die zweite Doppelbande (1919 cm⁻¹ und 1887 cm⁻¹) anhand des Isotopenshifts dem Komplex **80** zugeordnet werden konnte. Das AA'XX'M-Aufspaltungsmuster konnte ebenfalls über das ³¹P-NMR Spektrum für die Verbindung [Mo(¹⁵N₂)(tdppcy)(dmpm)] (**80**) identifiziert werden, wobei das *trans*-Phosphin (M) durch die metallvermittelte Kopplung zum Distickstoffliganden (N_α) zusätzlich aufgespalten wurde.

Nachdem die grundlegende Struktur des Monodistickstoffkomplexes **55** aufgeklärt werden konnte, wurden umfangreiche Versuche unternommen, um die Hydrazido-Spezies **81** durch die Protonierung über geeignete Säuren zu generieren. Dabei hat sich gezeigt, dass unter Verwendung von zwei Äquivalenten an HBAR₄^F in Dichlormethan neben einer Farbänderung auch die Signallage im ³¹P-NMR verschoben wurde. Typischerweise verändert sich die chemische Verschiebung am stärksten beim *trans*-Phosphin. Dies kann als erstes Indiz für eine Protonierung gewertet werden. Aufgrund der hohen thermischen Instabilität von [Mo(NNH₂)(tdppcy)(dmpm)](BAR₄^F)₂ (**82**) konnte keine weiteren Daten zur Analytik erhalten werden.

Des Weiteren konnte ein weiterer Stickstoffkomplex unter Verwendung von dppm **84** als Coligand hergestellt werden. Allerdings zeigte sich bei der Auswertung der IR- und NMR-Spektren, dass dieser Komplex noch verunreinigt ist. Dabei konnte die Reinheit trotz Fällungsversuche und mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung nicht signifikant erhöht werden. Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten konnte trotzdem eine scharfe N₂ Bande bei 2010 cm⁻¹ im IR identifiziert werden. Darüber hinaus konnte die Pentaphosphinumgebung durch die Existenz des AA'XX'M-Aufspaltungsmusters nachgewiesen und über die Simulation des Spektrums die Pentaphosphinumgebung von [Mo(N₂)(tdppcy)(dppm)] (**85**) bestätigt werden.

Ein Problem bei der Koordination von **tdppcy 44** ist zum einen die geringe Nukleophilie des Liganden durch die Diphenylphosphingruppen in Kombination mit dem flexiblen Backbone des Liganden **44**. SÖNCKSEN konnte bereits mit seinen Systemen zeigen, dass ein zu flexibles Backbone eine *faciale* Koordination des Liganden am Metallzentrum nicht unterstützt.^[98] Darüber hinaus besitzen Phenylsubstituenten am Phosphin einem höheren sterischen Anspruch und erschweren somit zusätzlich die *faciale* Koordination der Liganden am Metallzentrum. Hierbei wäre die Einführung von Dimethylphosphin (**112**) am Backbone eine denkbare Option, um das Koordinationsverhalten des Liganden zu verbessern. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass Alkylphosphine im Vergleich zu Arylphosphinen eine höhere Nukleophilie besitzen und dadurch die Neigung an einem Metallzentrum zu koordinieren höher ist. Zusätzlich besitzt das Dimethylphosphin (**112**) einen deutlich geringeren sterischen Anspruch und sorgt zusätzlich zu einer größeren Aktivierung von Stickstoff durch die Alkylphosphingruppen.

Zuvor muss die Darstellung der Dimethylphosphingruppe (**112**) erfolgen, um diese in das Ligandendesign zu implementieren. Beim Dimethylphosphin (**112**) handelt es um ein toxisches, pyrophores Gas, das in der Lagerung und Handhabung problematisch ist.^[145] Mit der Synthese des Dimethylphosphins (**112**) hat sich bereits KINDJAJEV intensiv beschäftigt und konnte durch die Synthese des Lithiumsdimethylphosphids (**113**) einen Feststoff erhalten, der sich bei niedrigen Temperaturen sicher lagern lässt und die Weiterverwendung dabei erleichtert.^[117] Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte DOMMASCHK das Dimethylphosphin (**112**) für die Darstellung des Pentapods erfolgreich integrieren.^[97] Durch die Koordination des Pentapodliganden konnte auf diese Weise ein Distickstoffkomplex hergestellt werden, der in einer reinen Pentaphosphinumgebung die stärkste Stickstoffaktivierung aufweist.^[97]

Dabei lässt sich das Dimethylphosphin (**112**) in zwei Reaktionsschritten herstellen. Hierfür wird Thiophosphorylchlorid (**114**) als Edukt eingesetzt und über eine Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid das Tetramethyldiphosphinsulfid (**115**) generiert. Diese Verbindung wird anschließend mit LiAlH_4 umgesetzt und destillativ aufgereinigt. Da die Isolation des Dimethylphosphins (**112**) schwierig ist, wird diese unmittelbar in eine über Aceton/fl. Stickstoff gekühlte *n*-BuLi Lösung destilliert, damit das Lithiumsdimethylphosphid (**113**) als Feststoff gefällt werden kann.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Anschließend kann analog zur beschriebenen Synthese von **tdppcy 44** die Dimethylphosphingruppen (**112**) über eine Substitutionsreaktion an den Cyclohexanring zu integrieren.

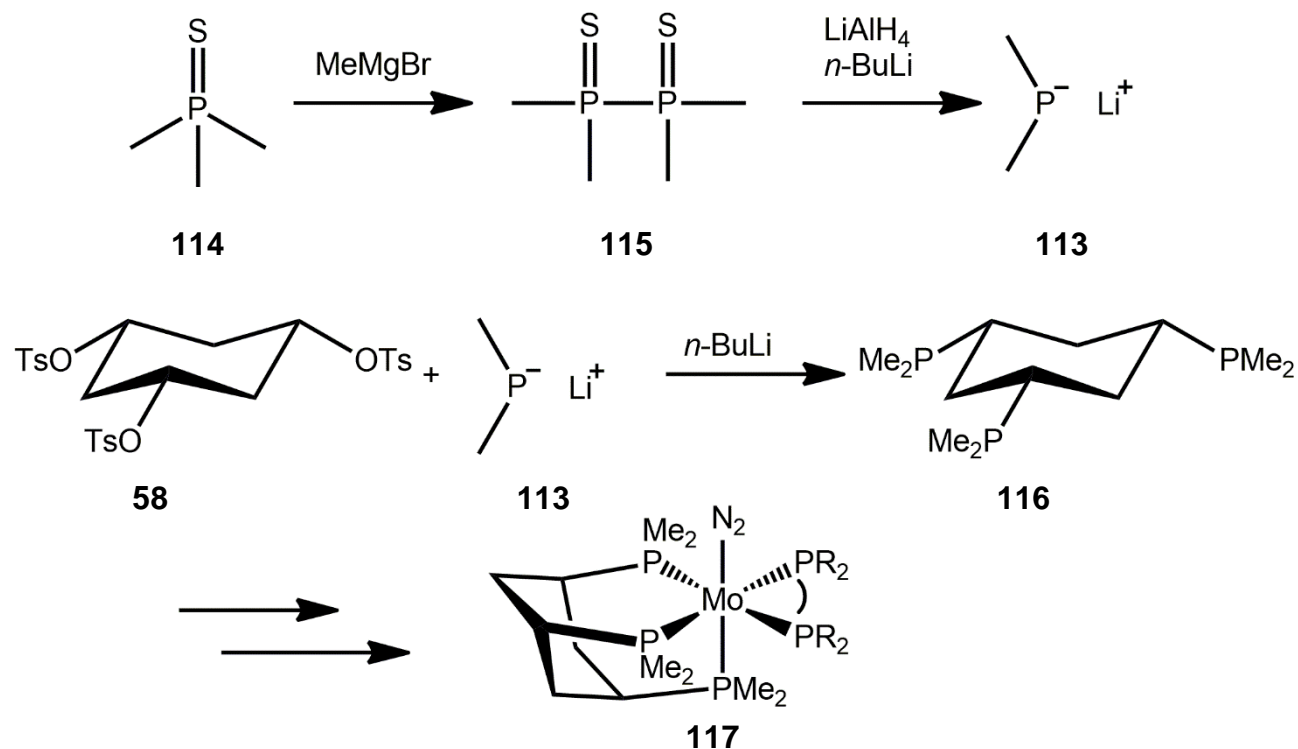


Abbildung 7.1: Reaktionsschema für ein potentielles System mit Dimethylphosphingruppen.

Anschließend kann die Synthese entsprechender Distickstoffkomplexe durchgeführt werden. Dabei sollten Arylphosphine, wie z.B. **dppm 84** als Coliganden eingesetzt werden, da eine Pentaphosphin Umgebung aus reinen Alkylphosphinen zu sehr stark aktivierten N₂-Komplexen führen kann, was sich im Hinblick auf die thermische Stabilität vermutlich negativ auswirkt.

Eine Möglichkeit das Gebiet der Systeme, die auf ein Cyclohexan Grundgerüst basieren, zu erweitern, ist die Oberflächenfixierung entsprechender Systeme auf Gold. Hierbei bietet sich das Potential heterogene Katalysatoren für die synthetische Stickstofffixierung zu entwickeln.

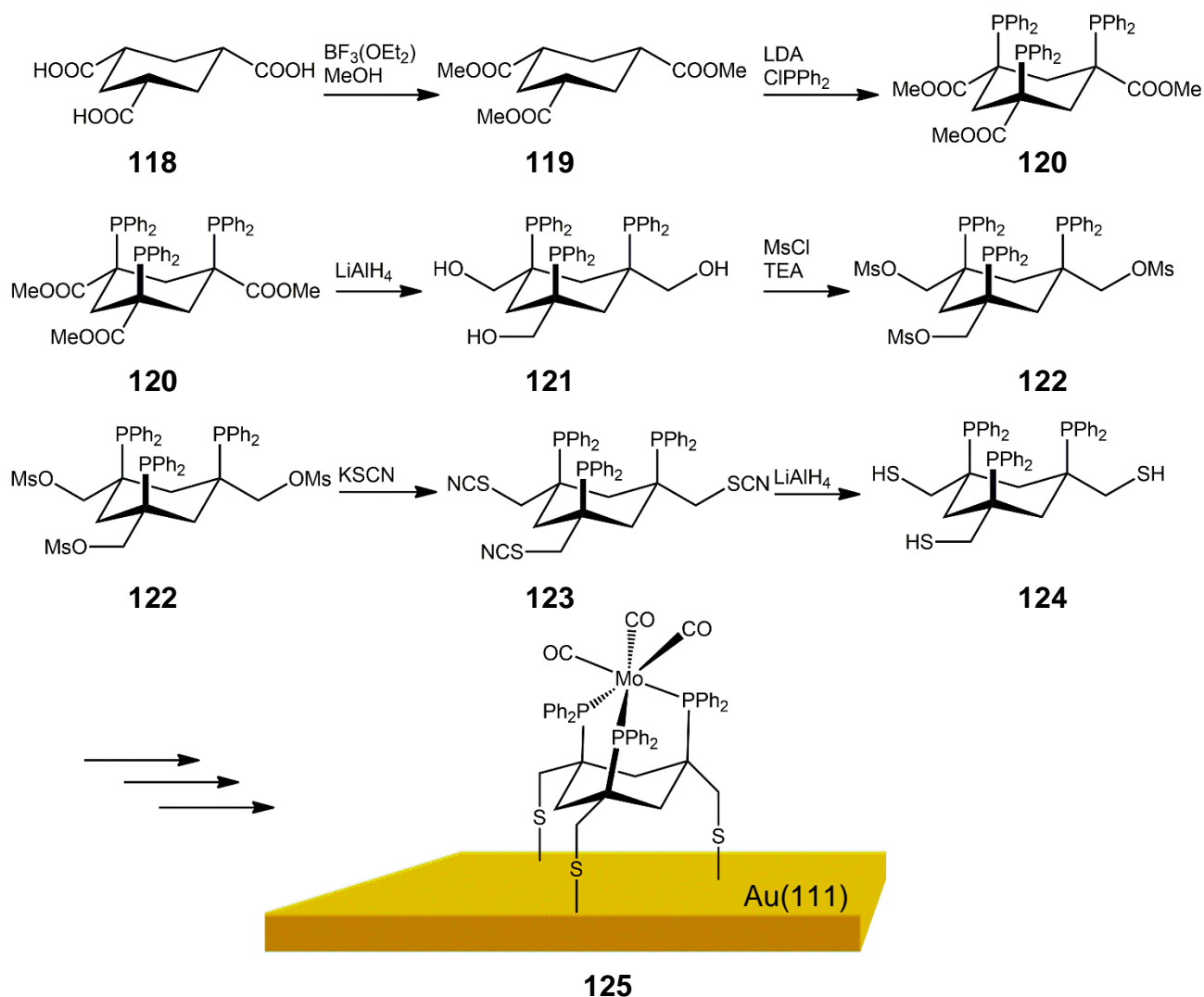


Abbildung 7.2: Syntheschema für ein Triphos-Ligandendesign, das auf eine Goldoberfläche fixiert werden kann.^[146,147]

Aufgrund der höheren Stabilität gegenüber dem isoelektronischen Stickstoff, sowie der synthetischen Zugänglichkeit bietet es sich an, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe einzusetzen. Dabei kann über die Schwingungsspektroskopie (IRRAS) erste Annahmen getroffen werden, inwiefern das Metall-Substrat sich auf die Aktivierung des $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexes auswirkt. SCHLIMM und STUCKE haben sich bereits mit diesem Themengebiet beschäftigt. Dabei haben sie einen PN^3P -Pincer Liganden an einem geeigneten $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Prekursor koordiniert, anschließend mit einer TATA-Plattform verknüpft und auf einer Goldoberfläche fixiert.^[148]

Ausgehend von *cis,cis*-1,3,5-Tri(carbonsäure)cyclohexan (**118**) wird diese im ersten Reaktionsschritt zu der Verbindung **119** verestert und anschließend über eine *ipso*-

7. Zusammenfassung und Ausblick

Substitution durch Chlorodiphenylphosphin zu **120** umgesetzt. Anschließend wird der Ester zum entsprechenden Alkohol **121** reduziert und über die Reaktion mit Mesylchlorid die Abgangsgruppe eingeführt. Danach wird die Verbindung **122** mit Kaliumthiocyanat umgesetzt und durch die Umsetzung mit LiAlH_4 die entsprechenden Thiole für die Verbindung **124** erzeugt. Es ist allerdings fraglich, auf welcher Stufe im Syntheschema die Koordination an $\text{Mo}(\text{CO})_3$ erfolgt. Dabei könnten die Thiole in Konkurrenz zu den Diphenylphosphingruppen treten und unerwünschte Nebenprodukte wären die Folge. Dabei könnte die Koordination entweder über die Verbindung **120** stattfinden, bei der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex gleichzeitig auch als Schutzgruppe fungieren könnte. Oder über eine „Post-Grafting“-Reaktion, bei der zuerst die Verbindung **124** auf der Goldoberfläche fixiert wird und anschließend die Koordination an $\text{Mo}(\text{CO})_3$ stattfindet.

7.2 Teil II

Das zweite Thema dieser Arbeit hat sich mit der versuchten Darstellung makrozyklischer Liganden für die Stickstofffixierung beschäftigt. Dabei konnten die reaktiven Teilstücke (Bis-Nukleophil und Bis-Elektrophil) für die Synthese von makrozyklischen Liganden dargestellt werden. Es hat sich allerdings bei der Herstellung der beiden Bis-Nukleophile **95** und **109** herausgestellt, dass die Verbindungen nicht isomerenrein erhalten werden konnten. Dies ist eine Konsequenz der hohen Inversionsbarriere der P-Donoratome. Des Weiteren konnte durch ^{31}P -NMR-Experimente an **109** gezeigt werden, dass sich die sekundären Phosphine nicht sauber durch *n*-BuLi oder LDA deprotonieren lassen. Es konnten viele weitere Phosphinspezies im ^{31}P -NMR identifiziert werden. Erst durch die Zugabe von TMEDA wurde dieses Problem behoben. Die daraus folgende fehlende Kontrolle über die Stereochemie der Phosphinverbindungen **95** und **109** führt folglich zu erheblichen Problemen beim Ringschluss zum Makrozyklus. Daraus resultieren neben Ausbeutenverluste auch die Bildung weiterer Phosphinspezies, die sich schlecht vom Produkt abtrennen lassen. Da die Aufreinigung der Makrozyklen aufgrund der Instabilität an der Luft zusätzlich erschwert wurde, konnten keine sauberen makrozyklischen Liganden dargestellt werden, trotz des Einsatzes von Edukten in hoher Reinheit und intensiver Aufarbeitung des Rohproduktes.

Ein Möglichkeit die Bildung von weiteren Phosphinspezies zu unterdrücken wäre eine weitere Senkung der Tropfrate mit einer einhergehenden Verlängerung der Reaktionsdauer. Die Darstellung isomerenreiner Bis-Nukleophile würde ebenfalls dazu führen, dass weniger Nebenprodukte bei der Synthese von Makrozyklen entstehen.

7.3 Teil III

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die katalytische Aktivität der beiden Distickstoffkomplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) und $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) untersucht. Hierfür wurde ein allgemeingültiger Versuchsaufbau etabliert, sowie die Effektivität der Auffang- und Nachweismethode von Ammoniak evaluiert. Dabei konnte herausgefunden werden, dass durch diese Methode Ammoniak nahezu vollständig aufgefangen und nachgewiesen werden kann. Als Nachweis wurde die etablierte Indophenol-Methode eingesetzt.^[144]

Bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität der Komplexe **54** und **55** existiert eine ganze Bandbreite an veränderbaren Parametern, wie die Wahl und eingesetzten Äquivalente der Protonen- und Reduktionsquelle, Art des Lösungsmittels, Temperatur oder Dauer des Katalyseexperimentes. Daher wurde für $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) ein mildes Reduktionsmittel (CrCp_2^*) gewählt und mit HBAr_4^{F} eine starke Säure, die allerdings ein nicht-kordinierendes Anion besitzt und somit Nebenreaktionen durch die Protonenquelle vermieden werden kann. Dabei konnte als bestes Ergebnis eine Ausbeute an Ammoniak im substöchiometrischen Bereich von 17.30 % erzielt werden.

Im Fall von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ (**55**) lag das beste Ergebnis für die Ausbeute an Ammoniak bei 8.87 %. Bei den Katalyseexperimenten wurde ebenfalls HBAr_4^{F} als Protonenquelle verwendet und mit CrCp_2^* erneut ein mildes Reduktionsmittel benutzt. Vorige Versuche zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von **55** haben zu keinem Ergebnis geführt, wenn mit KC_8 ein stärkeres Reduktionsmittel eingesetzt wurde.

Es existieren noch eine Fülle weiterer Kombinationen möglicher Parameter zur Durchführung der Katalyseexperimente. Aus diesen erhaltenen Ergebnissen lassen sich leichte Tendenzen erkennen, welche Parameter den größten Einfluss auf die katalytische Aktivität ausüben.

Für die katalytische Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak durch $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) ist der Einsatz eines starken Reduktionsmittels wie KC_8 elementar. Sowohl DOMMASCHK als auch GRUND haben KC_8 als Reduktionsmittel eingesetzt und konnten beträchtliche Ausbeuten an Ammoniak erzeugen.^[97,143] Auch wenn die Ergebnisse die richtige Tendenz besitzen, so ist es bisher in keinem Durchlauf geglückt, Ammoniak katalytisch zu erzeugen. Es wäre auch interessant, den Einfluss milder Säuren, wie z.B. $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ auf die

Ausbeute an Ammoniak zu untersuchen. Des Weiteren sollte der Effekt des Lösungsmittels auf die Umsetzung zu Ammoniak ebenso untersucht werden.

Im Gegensatz zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2^{\text{Me}}\text{PP}_2^{\text{Ph}})]$ (**54**) benötigt der Komplex **55** mit CrCp_2^* ein schwaches Reduktionsmittel, welches über einen längeren Zeitraum von einer Stunde hinzugegeben wurde. Hierbei bietet es sich an, die ganze Bandbreite an zur Verfügung stehenden Protonenquellen, insbesondere mildere Säuren in zukünftigen Katalyseexperimenten einzusetzen. Es wäre denkbar, dass hierfür ebenfalls der Effekt von $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$ auf die Effizienz der katalytischen Umsetzung untersucht wird. Dabei sollte ebenfalls versucht werden, dass das Triflat-Anion von $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ gegen das BAr_4^{F} -Anion ausgetauscht wird, um zu verhindern, dass das Säureanion am Komplex bindet.

8. Geräte und Methoden

8.1 Spektroskopische Methoden

8.1.1 NMR-Spektroskopie

Alle Verbindungen, die in dieser Arbeit über NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden, wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer aufgenommen.

Folgende Frequenzen wurden bei den jeweiligen Kernen gewählt:

- ^1H -NMR bei 400.13 MHz
- ^{11}B -NMR bei 128.38 MHz
- ^{13}C -NMR bei 100.62 MHz
- ^{15}N -NMR bei 40.6 MHz
- ^{19}F -NMR bei 376.50 MHz
- ^{31}P -NMR bei 161.68 MHz

Bei den erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren erfolgte die Referenzierung über die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B})=0$ ppm) diente als Referenz für die aufgenommenen ^{11}B -NMR Spektren. Für die Aufnahme des ^{15}N -NMR Spektrums wurde CH_3NO_2 als Referenzmittel eingesetzt. Als Referenz der ^{31}P -NMR Spektren wurde 85 %ige Phosphorsäure ($\delta(^{31}\text{P})=0$ ppm) benutzt.

Für die Auswertung und Simulation der NMR Spektren wurde „Mestrelab Mnova“ eingesetzt.

8.1.2 Schwingungsspektroskopie

Für die Untersuchung der dargestellten Verbindungen im MIR Bereich wurde an einem ATR Spektrometer der Firma Bruker aus der Serie ALPHA-P im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} gemessen.

Für die Raman-Spektren wurde ein IFS 66/CS NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker eingesetzt und im Bereich von 3300 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} gemessen.

8.1.3 Elementaranalysen

Für die Durchführung der Elementaranalyse der Elemente C, H, N und S wurde ein Euro Vector Euro EA 3000 benutzt. Die Bestimmung der Halogenide erfolgte nach der Methode von SCHÖNINGER durch ein E536 Potentiographen von Metrohm.^[149]

8.1.4 Kristallstrukturbestimmungen

Die Datenbestimmung erfolgte bei 200 K unter Verwendung von Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) durch ein Image Plate Diffraction system (IPDS) der Firma STOE & CIE. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit SHELXS-97, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F2 und SHELXL-97. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ (1.5 für Methyl- H-Atome) durch ein Reitermodell verfeinert.^[150,151]

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemein

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Synthesen in einer Intergasatmosphäre (über Sicapent getrocknetes Argon oder Stickstoff) über eine Schlenklinie durchgeführt. Alle feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun) gelagert und/oder vorbereitet.

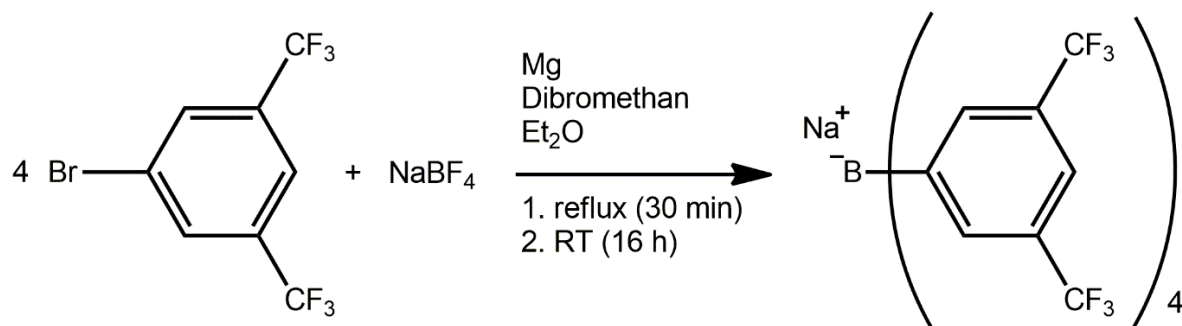
9.2 Verwendete Lösungsmittel

Alle in dieser Dissertation eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden in der handelsüblichen Qualität käuflich erworben. Für die Zwecke der Synthese unter Inertgasatmosphäre wurden die folgend aufgeführten Lösungsmittel in einer inerten Argonatmosphäre gelagert und über geeignete Trocknungsmittel frisch destilliert:

- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Benzol, Dichlormethan, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Toluol über Calciumhydrid
- Ethanol über Natrium
- Methanol über Magnesium

9.3 Durchgeführte Synthesen

9.3.1 Synthese von $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1.00 g Mg (42.7 mmol), 0.698 g (6.357 mmol) Natriumtetrafluoroborat und 0.500 mL 1,2-Dibromethan in 150 mL Et_2O vorgelegt. Der Reaktionsstart trat sofort ein und konnte an der Trübung sowie am leichten Sieden des Reaktionsgemisches erkannt werden. Über den Tropftrichter wurde 5.30 mL (29.6 mmol) 3,5-Bis(trifluoromethyl)brombenzol in 50.0 mL Et_2O langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegossen und zwischendurch mit der Heatgun zum leichten Sieden erwärmt. Nach der erfolgten Zugabe wurde für 30 min refluxiert und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde 16.0 g Na_2CO_3 in 200 mL Wasser gelöst und zum Reaktionsgemisch dazu gegeben und für einige Zeit gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und die wässrige Phase 3-mal mit 50.0 mL Et_2O ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und gleichzeitig mit 1-2 Spateln Aktivkohle versetzt und gerührt. Es wurde über eine D4 Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gelbliche Öl wurde danach in 200 mL Toluol aufgenommen und 2 h im Wasserabscheider refluxiert. Danach wurde das Volumen am Rotationsverdampfer auf 50.0 mL reduziert und im Kühlschrank gelagert. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch über eine D4-Fritte abfiltriert. Der leicht gelbliche, feine Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 4.04 g (4.68 mmol, 76 %)^[116]

9. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 7.83 - 7.67 (br s, 8H, BC-CH- CCF_3), 7.67 (br s, 4H, $\text{CF}_3\text{C-CH-CCF}_3$) ppm.

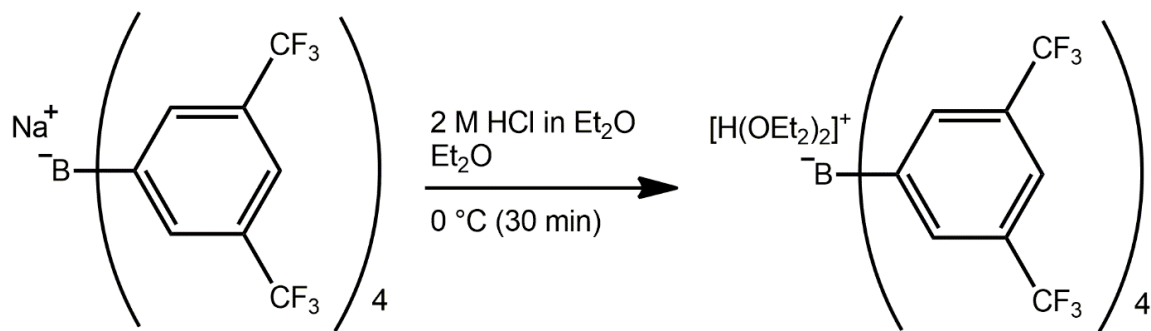
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, Aceton- d_6 , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 300 K): δ = -6.59 (s, -**B-C**) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 162.61 (q, $J_{\text{B-C}}$ = 49.80 Hz, B-**C**_{arom}), 135.51 (s, BC-**CH-CCF**₃), 129.97 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 31.60 Hz, -**C-CCF**₃), 125.36 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 271.7 Hz, -**CF**₃), 118.41 (br s, $\text{CF}_3\text{C-CH-CCF}_3$) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, Aceton- d_6 , CFCl_3 300 K): δ = -62.71 (s, **CF**₃) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}\text{Na}$)	C [%]	H [%]
Berechneter Wert	43.37	1.36
Gefundener Wert	42.8	1.68

9.3.2 Synthese von HBAr_4^{F}



In einem 50 mL Schlenkcolben wurde 1.00 g $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$ (1.28 mmol) in 10 mL Et_2O gelöst und über ein Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 5 mL einer 2 M HCl in Et_2O hinzugegeben und für weitere 30 min unter Kühlung gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch stehen gelassen, damit sich der feine Niederschlag absetzen konnte. Über einen Spritzenfilter wurde die Lösung vom Feststoff abgetrennt und in einen neuen 50 mL Schlenkcolben überführt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. auf ein Volumen von ca. 3 mL reduziert, mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Im nächsten

Schritt wurde die überstehende Lösung vom Feststoff abgezogen. Nach dem Trocknen i. Vak. konnte ein hell-beiger, feiner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 980 mg (0.967 mmol, 86 %)

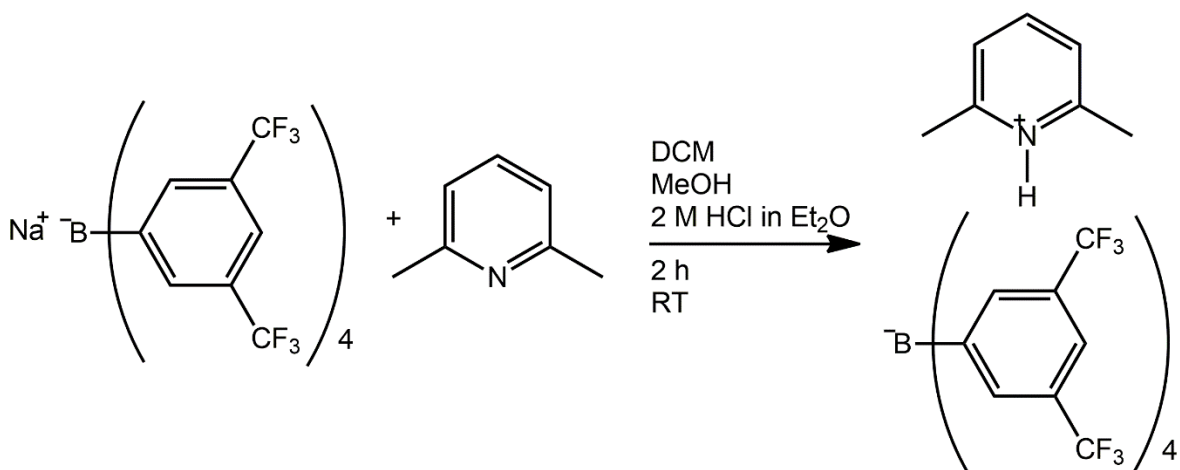
¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d6, 300 K): δ = 7.81 - 7.78 (br s, 8H, BC-CH-CCF₃), 7.67 (br s, 4H, CF₃C-CH-CCF₃), 3.40 (q, J= 7.00 Hz, 8H, CH₃-CH₂-O-), 1.10 (t, J= 7.00 Hz, 12H, CH₃-CH₂-O-) ppm.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, Aceton-d6, BF₃·OEt₂ 300 K) δ = -6.70 (s, -B-C) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d6, 300 K): δ = 162.19 (q, J_{B-C}= 49.90 Hz, B-C_{arom}), 135.13 (s, BC-CH-CCF₃), 129.63 (q, J_{C-F}= 31.60 Hz, C-CF₃), 124.97 (d, J_{C-F}= 271.7 Hz, -CF₃), 118.01 (br s, CF₃C-CH-CCF₃), 65.73 (s, CH₃-CH₂-O), 15.08 (s, CH₃-CH₂-O) ppm.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, Aceton-d6, CFCl₃ 300 K): δ = -62.84 (s, -CF₃) ppm.

Elementaranalyse (C ₄₀ H ₃₃ BF ₂₄ O ₂)	C [%]	H [%]
Berechneter Wert	47.4	3.29
Gefundener Wert	47.2	3.61

9.3.3 Synthese von LutHBar₄^F

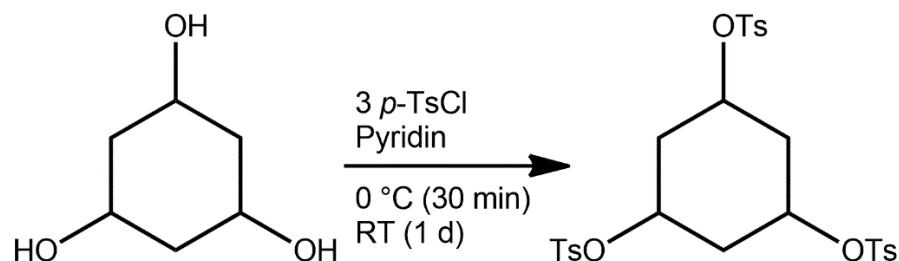
In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 500 mg NaBar^F₄ (0.560 mmol) in 25 mL Dichlormethan und 10 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 90.0 µL 2,6-Lutidin (0.846 mmol) und 280 µL einer 2 M etherischen HCl-Lösung (0.560 mmol). Das trübe Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, in 25 mL Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel erneut i. Vak. entfernt. Der farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 470 mg (0,483 mmol, 86 %)^[152]

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 8.03 (t, J = 7.90 Hz, 1H, C-CH=CH-CH), 7.76 - 7.71 (br s, 8H, BC-CH-CCF₃), 7.57 (br s, 4H, CF₃C-CH-CCF₃), 7.42 (d, J = 7.90 Hz, 2H, C-CH=CH-CH) 2.61 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.77 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 162.35 (q, J_{B-C} = 49.94 Hz, B-C_{arom}), 154.94 (s, N-C-CH₃), 144.86 (s, CH=CH-CH) 135.13 (s, BC-CH-CCF₃), 129.52 (q, J_{C-F} = 31.70 Hz, C-CF₃), 125.22 (s, -CH=CH-CH), 125.19 (d, J_{C-F} = 272.5 Hz, -CF₃), 118.10 (br s, CF₃C-CH-CCF₃), 20.92 (s, C-CH₃) ppm.

HRMS (ESI): *m/z* berechnet für C₇H₁₀N [M-Bar₄^F]⁺: 108.0812, gefunden: 108.0813.

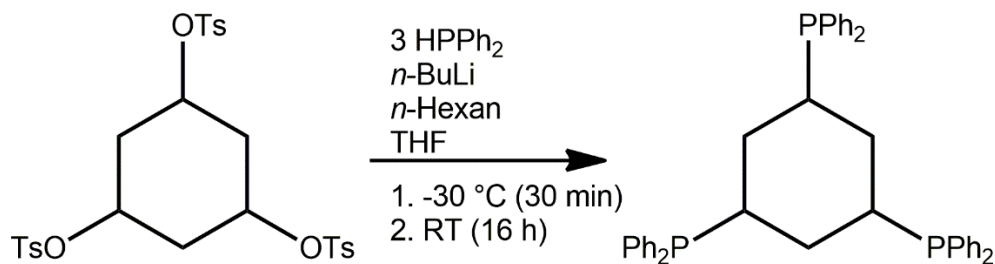
9.3.4 Synthese von *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantritosylat

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Stopfen und Tropftrichter wurde 4.50 g (0.034 mol) 1,3,5-Cyclohexantriol in 80 mL Pyridin gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurden 20.7 g (0.108 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gelöst in 70 mL Pyridin langsam in einem Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Anschließend wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Schritt wurde das Reaktionsgemisch zu 220 mL Eiswasser gegeben und für weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgenutscht, mit kalter, verdünnter Salzsäure gewaschen und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Es konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 10.0 g (16.8 mmol, 42 %)^[100]

¹H-NMR (400.13 MHz, C₂D₂, 300 K): δ= 7.72 (d, J= 8.50 Hz 6H, S-C=CH-CH), 7.38 (d, J= 8.50 Hz 6H, S-C=CH-CH), 4.37 - 4.23 (m, 3H, CH₂-CH-OS), 2.47 (s, 9H, S-Ph-CH₃), 2.21 - 2.16 (m, 3H, SO-CH-CH_eH), 1.52 - 1.60 (m, 3H, SO-CH-CH_Ha) ppm.

Elementaranalyse (C ₂₇ H ₃₀ O ₉ S ₃)	C [%]	H [%]	S [%]
Berechneter Wert	54.5	5.08	16.1
Gefundener Wert	54.9	5.19	15.8

9.3.5 Synthese von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphine)cyclohexan

In einem 250 mL Schlenkkolben wurde 4.00 g (21.4 mmol) Diphenylphosphin in 40 mL *n*-Hexan vorgelegt und auf -30 °C abgekühlt. Anschließend wurden 10.3 mL (25.7 mmol) 2.5 M *n*-BuLi in *n*-Hexan tropfenweise hinzugegeben. Die gelbe Suspension wurde noch für weitere 10 min bei -30 °C und danach für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Schritt wurde eine Suspension aus 4.25 g (7.14 mmol) Cyclohexantritosylat in 100 mL THF hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 15 mL entgastem Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 2-mal mit jeweils 20 mL THF extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das farblose Öl wurde danach mit 40 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach der Zugabe von 40 mL Et₂O fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde.

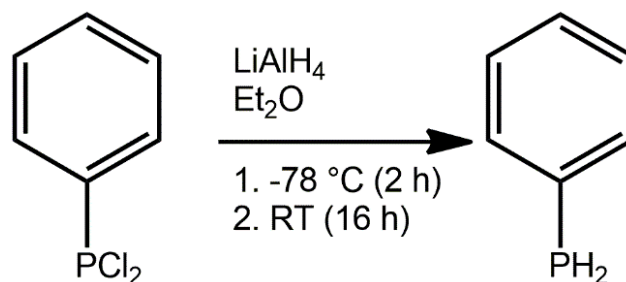
Ausbeute: 790 mg (1.24 mmol, 17 %)^[89]

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 7.38 - 7.32 (m, 12H, **H** arom.), 7.04 - 6.99 (m, 18H, **H** arom.), 2.20 - 2.13 (m, 3H, CH₂-CHP-CH₂), 1.97 - 1.94 (m, 3H, CHP-CH_eH-CHP), 1.39 - 1.28 (m, 3H, CHP-CHH_a-CHP) ppm.

³¹P-NMR (161.68 MHz, C₆D₆, H₃PO₄, 300 K, H₃PO₄): δ= -4.29 (s, PPh₂) ppm.

Elementaranalyse (C ₄₂ H ₃₉ P ₃)	C [%]	H [%]
Berechneter Wert	79.2	6.17
Gefundener Wert	78.9	6.33

9.3.6 Synthese von Phenylphosphin



In einem 1 L Schlenkcolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 8.18 g (215 mmol) LiAlH₄ in 100 mL Diethylether suspendiert und über ein Aceton-Stickstoff Kältebad auf -78 °C abgekühlt. Eine Lösung aus 36.0 mL (265 mmol) Dichlorophenylphosphin in 100 mL Et₂O wurden anschließend tropfenweise innerhalb von 2 h hinzugegeben. Nach der erfolgten Zugabe wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf -20 °C abgekühlt, mit 50 mL entgastem Wasser und anschließend mit 300 mL einer entgasten 6 M HCl versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Arbeitsschritt wurde noch so viel entgaste, konzentrierte Salzsäure zum Reaktionsgemisch gegeben, bis sich der Feststoff vollständig gelöst hatte. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase weitere zweimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden bei 50-60 °C abdestilliert. Das Produkt konnte als farblose, klare Flüssigkeit gewonnen werden, nachdem das Reaktionsgemisch i. Vak. bei einer Temperatur von 40 °C destilliert wurde.

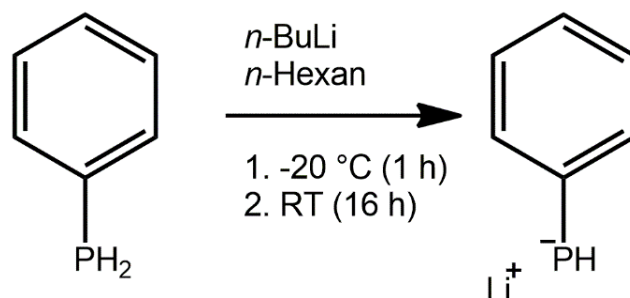
Ausbeute: 25.0 g (227 mmol, 71 %)^[136]

9. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.43 - 7.738$ (m, 2H, H arom.), 7.21 - 7.17 (m, 3H, H arom.), 3.90 (d, $J = 201.8$ Hz, 2H, $-\text{PH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.68 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4 , 300 K): $\delta = -123.01$ (s, $-\text{PH}_2$) ppm.

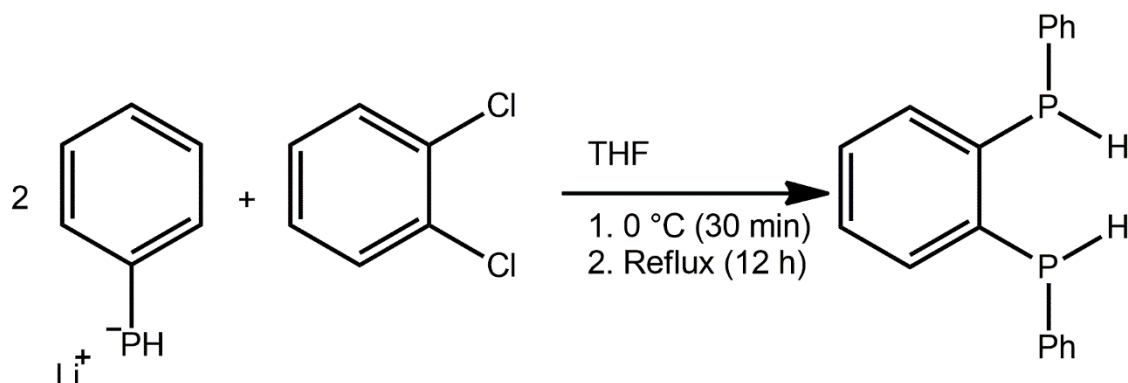
9.3.7 Synthese von Lithiumphenylphosphid



Es wurden 4.54 g (41.3 mmol) Phenylphosphin in einem 250 mL Schlenkkolben vorgelegt, mit 20 mL n -Hexan versetzt und über ein Ethanol-Stickstoff Kältebad auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 16.5 mL (41.3 mmol) 2.5 M n -BuLi tropfenweise zur Lösung zugegeben. Die gelbe Suspension wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und zweimal mit jeweils 20 mL n -Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Anmerkung: Da es sich um das Lithium-Salz einer Phosphinverbindung handelt, wurde aufgrund der hohen Toxizität und Pyrophorität des Produktes davon abgesehen, Analysen durchzuführen. Für den nächsten Reaktionsschritt wurde daher eine quantitative Ausbeute angenommen.

9.3.8 Synthese von Bis(phenylphosphino)benzol



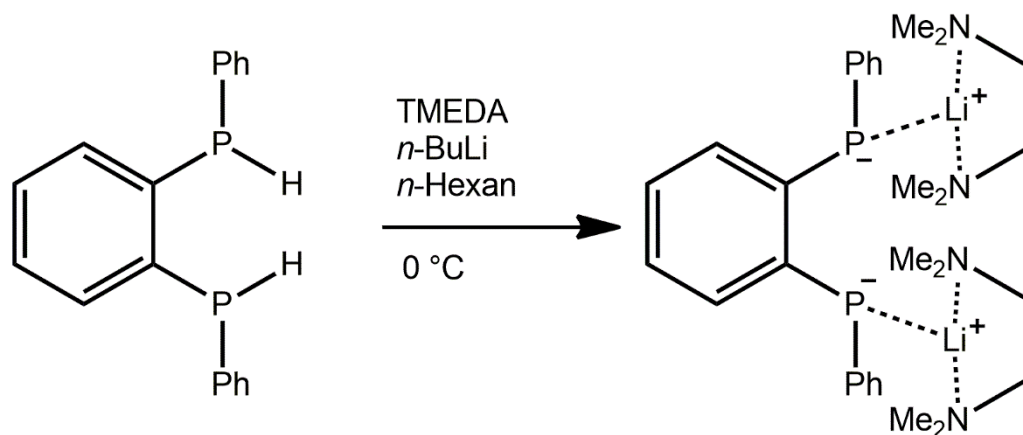
4.79 g (41.2 mmol) einfach lithiertes Phenylphosphin wurde in einem 250 ml Schlenkkolben in 40 mL THF aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt. In einem 2. Schlenkkolben mit einem Volumen von 50 mL wurden 3.03 g (20.6 mmol) Dichlorobenzol in 10 mL THF gelöst und tropfenweise zum Reaktionsgemisch gegeben. Anschließend wurde für 12 h unter Reflux gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand viermal mit jeweils 20 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Celite filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach einer destillativen Aufarbeitung über eine Glasbrücke bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von $3,54 \cdot 10^{-2}$ mbar konnte das Produkt als viskose, farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 1.96 g (6.66 mmol, 32 %)^[142]

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ= 7.41 - 6.86 (m, 19H, **H** arom.), 5.46 (d, J= 224.07 Hz, 1H, -P**PhH**), 5.29 (d, J= 224.07 Hz, 1H, -P**PhH**) ppm.

³¹P-NMR (161.68 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄, 300 K): δ= -45.34 (s, **P_{RS}/sRPhH**), -45.96 (s, **P_{SS}/rRPhH**) ppm.

9.3.9 Synthese von Bis(phenylphosphido)benzol



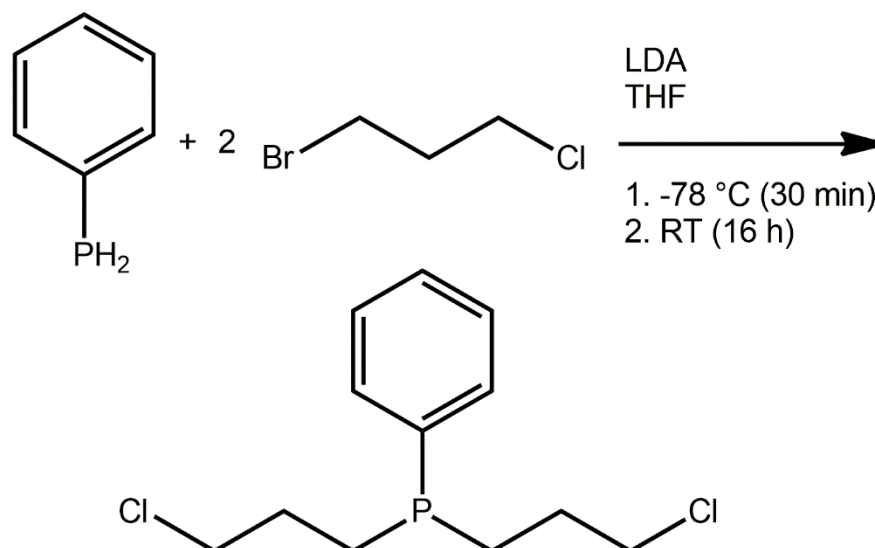
In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 1.29 g Bis(phenylphosphino)benzol (4.38 mmol), 1.12 g TMEDA (9.64 mmol) in 85 mL *n*-Hexan gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 3.85 mL 2.5 M *n*-BuLi in *n*-Hexan (9.64 mmol) tropfenweise dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und so lange gerührt, bis das rötliche Öl aus der Reaktionsmischung verschwand. Die Suspension wurde im nächsten Schritt 16 Stunden bei -30 °C gelagert. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 20 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1.36 g (2.52 mol, 58 %)^[142]

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ= 7.98 - 6.72 (m, 19H, **H** arom.), 1.93 (s, 24H, N(CH₃)₂), 1.75 (s, 8H, Me₂N-CH₂-CH₂-NMe₂) ppm.

³¹P-NMR (161.68 MHz, Toluol-d₈, H₃PO₄, 300 K): δ= -46.12 (s, **PPh**) ppm.

9.3.10 Synthese von Bis(3-chlorpropyl)phenylphosphin



In einem 250 mL Schlenkcolben mit Tropftrichter wurden in 150 mL THF gelöstes 2.25 g (20.6 mmol) Phenylphosphin sowie 6.50 g (41.3 mmol) 1-Brom-3-chlorpropan vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. Das LDA wurde frisch hergestellt. Hierfür wurde in einem 100 mL Schlenkcolben 4.28 g (42.3 mmol) Diisopropylamin eingewogen, 45 mL THF dazugegeben und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde 16.9 mL (42.3 mmol) 2.5 M *n*-BuLi in *n*-Hexan dazu getropft. Das trüb-orange Reaktionsgemisch wurde noch für 20 min bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das LDA in den Tropftrichter gegeben und innerhalb von 15 min zum Reaktionsgemisch bei -78 °C dazu getropft. Nach der erfolgten Zugabe wurde noch einige Zeit bei -78 °C gerührt, danach konnte das Reaktionsgemisch auf RT aufgewärmt und über Nacht gerührt werden. Im nächsten Arbeitsschritt wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 30 mL dest. Wasser und 30 mL Toluol dazugegeben und die organische Phase von der anorganischen getrennt. Es wurde dreimal mit jeweils 15 mL Toluol aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über Nacht über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Reaktionsgemisch über neutrales Alox gesäult. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Reaktionsgemisch bei 45 °C i. Vak. gerührt. Es konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden.

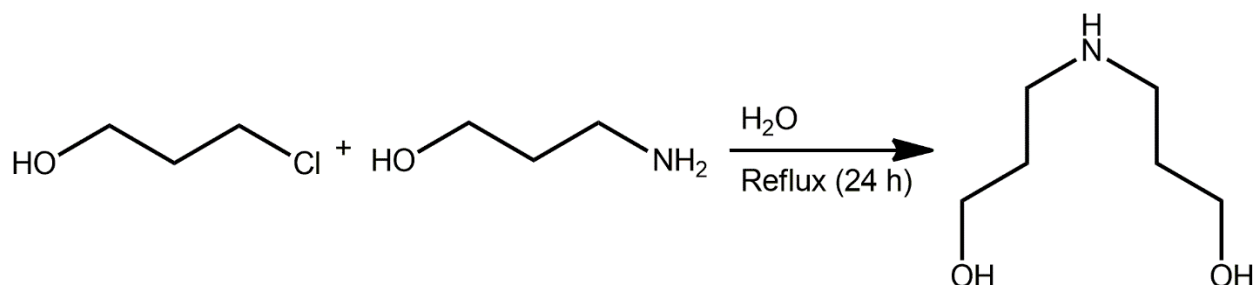
Ausbeute: 3.74 g (14.2 mmol, 69 %)^[137]

9. Experimenteller Teil

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ= 7.56 - 7.50 (m, 2H, **H** arom.), 7.40 - 7.36 (m, 3H, **H** arom.), 3.59 - 3.54 (m, 4H, **H** aliph.), 1.90 - 1.74 (m, 8H, **H** aliph.) ppm.

³¹P-NMR (161.68 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄, 300 K): δ= -25.89 (s, -**PPh**) ppm.

9.3.11 Synthese von Dipropanolamin

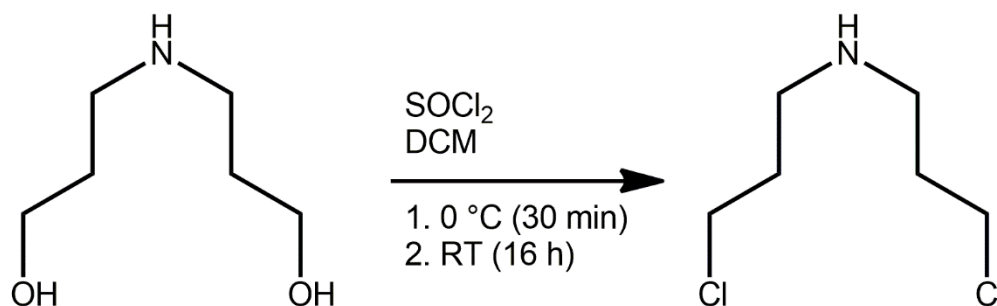


In einem 250 mL Rundkolben wurden 24.6 g 3-Aminopropanol (328 mmol) und 15.5 g 3-Chloro-1-propanol (164 mmol) eingewogen und 80 mL dest. Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Im nächsten Schritt wurde in der Wärme KOH zum Reaktionsgemisch gegeben. Das Wasser wurde i. Vak. entfernt und ein rotes, viskoses Öl als Rückstand erhalten, welches vom Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Es konnte ein gelbes, viskoses Öl nach destillativer Aufreinigung erhalten werden.

Ausbeute: 8.79 g (66.0 mmol, 20 %)^[138]

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 3.65 (t, J= 5.70 Hz, 4H, **CH**₂-OH), 2.71 (t, J= 6.10 Hz, 4H, **NH-CH**₂), 1.61 (quint., J= 5.90 Hz, 6.20 Hz, 4H, **NH-CH**₂-**CH**₂) ppm.

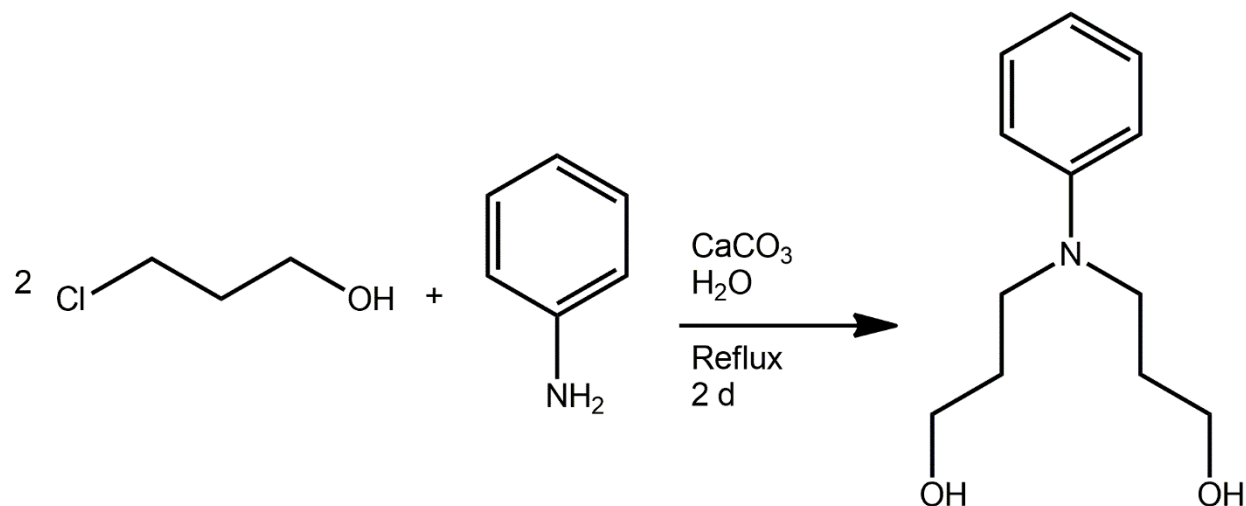
9.3.12 Synthese von Bis(3-chloropropyl)amin



In einem 250 mL Zueihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde eine Lösung aus 3.81 g Dipropanolamin (22.4 mmol) in 35 mL Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 6.49 mL Thionylchlorid (89.6 mmol) innerhalb von 10 Minuten tropfenweise zugegeben und für weitere 20 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Eisbad entfernt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung für 4 Stunden refluxiert und die entstandenen Gase über einen Schlauch in Wasser eingeleitet. Danach wurde zu der Lösung vorsichtig Methanol hinzugegeben, bis keine Gasbildung vorhanden war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 40 mL einer 10 %igen Natronlauge, sowie 40 mL Dichlormethan versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde getrennt und die wässrige wurde zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Die viskose Flüssigkeit wurde über Flash-Chromatographie aufgereinigt (Ethylacetat:*n*-Hexan). Es konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 1.33 g (5.11 mmol, 51 %)^[139]

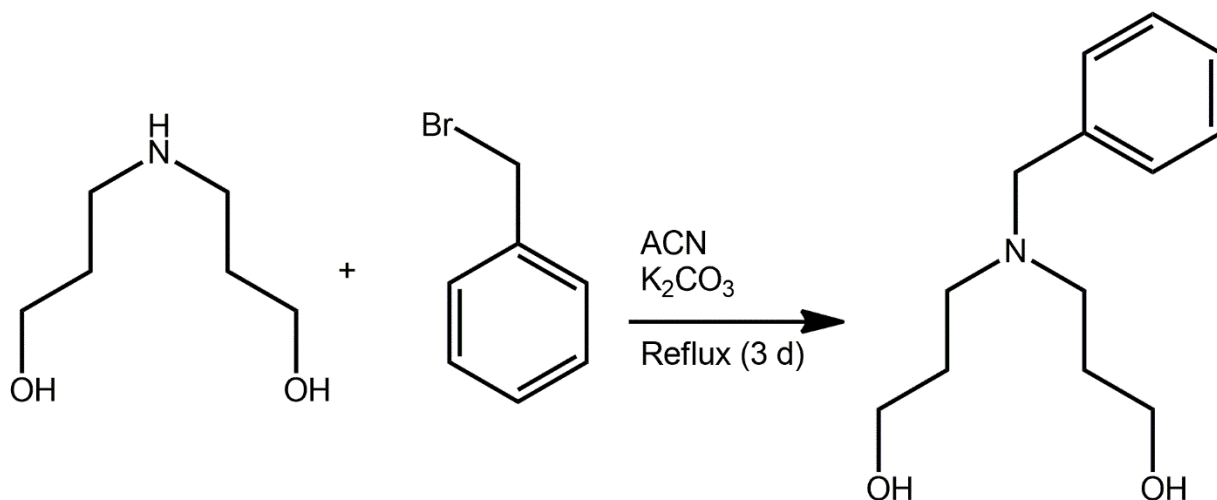
¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 3.65 (t, J= 5.70 Hz, 4H, CH₂-OH), 2.71 (t, J= 6.10 Hz, 4H, NH-CH₂), 1.61 (quint., J= 5.90 Hz, 6.20 Hz, 4H, NH-CH₂-CH₂) ppm.

9.3.13 Synthese von *N*-Phenyl-bis(3-hydroxypropyl)amin

In einem 500 mL Rundkolben wurden 2.50 g Anilin (26.8 mmol), 25.3 g 3-Chloro-1-propanol (267 mmol) und 5.37 g CaCO₃ (53.6 mmol) vorgelegt und 370 mL dest. H₂O dazugegeben. Anschließend wurde für 2 Tage refluxiert. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde mit einer 2 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Danach wurde dreimal mit jeweils 190 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es konnte ein gelbes, viskoses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 4.91 g (23.4 mmol, 88 %)^[153]

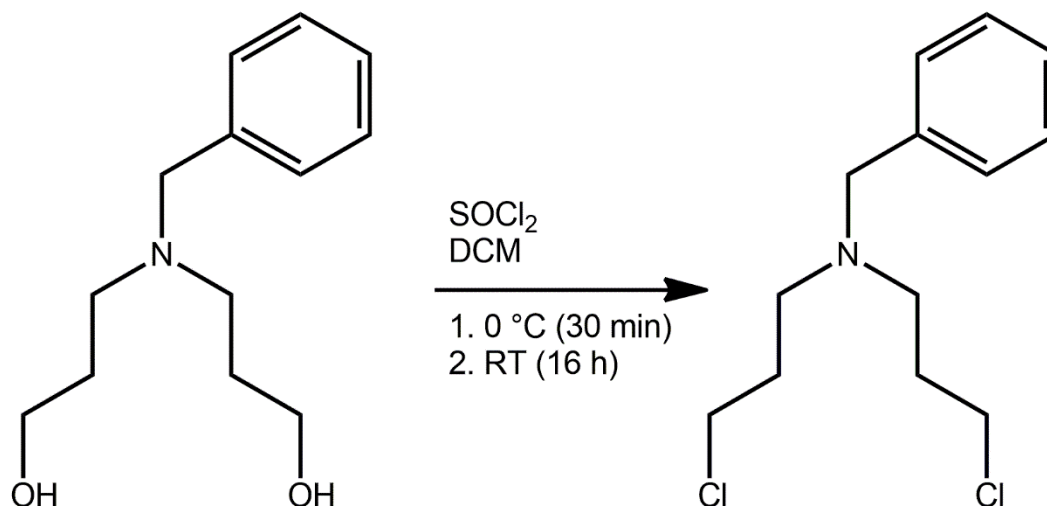
¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃, 300 K): δ= 7.23 (dd, J= 8.90 Hz, 7.30 Hz, 2H, **H**_{meta} arom.), 6.79 (dd, J= 8.90 Hz, 1.00 Hz, 2H, **H**_{ortho} arom.), 6.72 (tt, J= 7.30 Hz, 1.00 Hz, 1H, **H**_{para} arom.), 3.73 (t, J= 5.90 Hz, 4H, **CH**₂-OH), 3.43 (t, ³J= 7.00 Hz, 4H, **NPh-CH**₂), 1.86 (quint., J= 6.00 Hz, 7.20 Hz, 4H, **CH**₂-CH₂-OH) ppm.

9.3.14 Synthese von *N*-Benzyl-bis(3-hydroxypropyl)amin

In einem 100 mL Rundkolben wurden 5.30 g (39.7 mmol) Dipropanolamin 23.4, 5.67 mL (47.7 mmol) Benzylbromid und 10.9 g (79.4 mmol) K₂CO₃ mit 20 mL Acetonitril versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d unter Rühren refluxiert. Danach wurde vom Feststoff abfiltriert und mit 15 mL Acetonitril nachgespült. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine kleine Glasbrücke bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 8.80·10⁻² mbar destillativ aufgereinigt, sodass ein gelbes, viskoses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 5.24 g (23.4 mmol, 59 %)^[138]

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 7.30 - 7.18 (m, 5H, **H** arom.), 3.90 (br s, 2H, CH₂-OH), 3.62 (t, J= 5.60 Hz, 4H, CH₂-OH), 3.50 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 2.56 (t, J= 6.4 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂), 1.70 (quint., J= 6.20 Hz, 4H, CH₂-CH₂-OH) ppm.

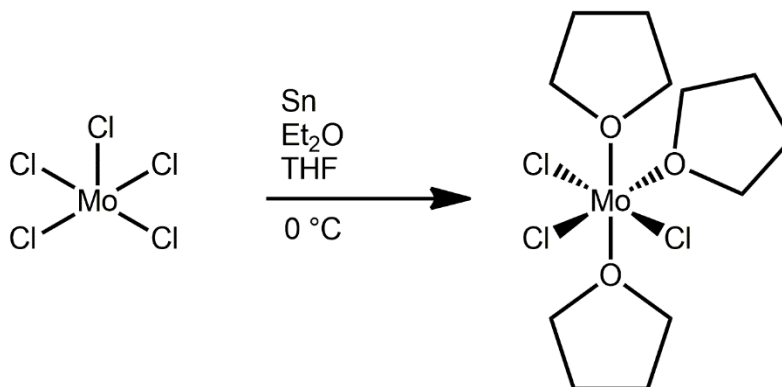
9.3.15 Synthese von *N*-Benzyl-bis(3-chlorpropyl)amin

In einem 250 mL Zueihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde eine Lösung aus 2.84 g *N*-Benzyl-bis(3-hydroxypropyl)amin (12.7 mmol) in 40 mL Dichlormethan vorgelegt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 4.61 mL Thionylchlorid (63.6 mmol) innerhalb von 10 Minuten tropfenweise zugegeben und bei dieser Temperatur weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung für 2 Stunden refluxiert und die entstandenen Gase über einen Schlauch in Wasser eingeleitet. Danach wurde zu der Lösung so viel Methanol vorsichtig hinzugegeben, bis keine Gasbildung vorhanden war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 mL einer 10 %igen Natronlauge und 30 mL Dichlormethan versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde getrennt und die wässrige wurde zweimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Die viskose Flüssigkeit wurde über Flash-Chromatographie aufgereinigt (Ethylacetat:*n*-Hexan). Es konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 1.33 g (5.11 mmol, 51 %)^[139]

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.38 - 7.21$ (m, 5H, H arom.), 3.59 (t, $J = 6.60$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 3.55 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 2.57 (t, $J = 6.60$ Hz, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.70 (quint., $J = 6.60$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$) ppm.

9.3.16 Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$

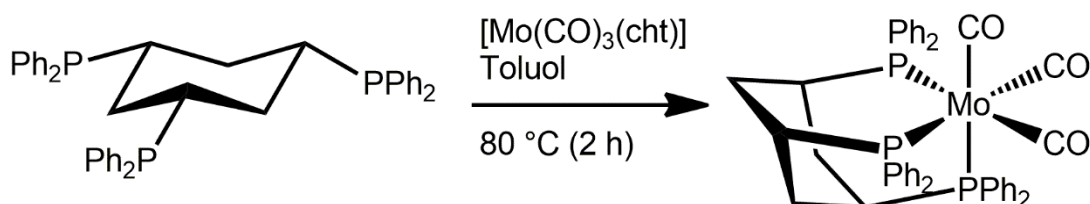


Es wurden 15.0 g Zinngranalien (126 mmol) mit 2 M Salpetersäure gewaschen und in einem 250 mL Schlenkcolben mit gebogenem Schlenkrohr, welches mit 6.00 g MoCl_5 (21.9 mmol) befüllt wurde, überführt. Danach wurden 70 mL eisgekühlter Diethylether hinzugegeben und die Suspension bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Im nächsten Schritt wurde das MoCl_5 portionsweise hinzugegeben und für weitere 10 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 35 min gerührt und danach für 30 min ohne rühren stehen gelassen. Über eine Spritze wurde das Lösungsmittel weitestgehend entfernt und 50 mL THF zum Feststoff hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 90 min gerührt, bis eine charakteristische, tiefrote Farbe deutlich erkennbar wurde. Es wurde über eine Schlenkfritte abfiltriert und darauf geachtet, dass die Zinngranalien im Kolben verblieben. Das Rohprodukt wurde anschließend zweimal mit je 10 mL THF und Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein lachsfarbener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.03 g (12.0 mmol, 55 %)^[103]

Elementaranalyse (C ₁₂ H ₂₄ Cl ₃ MoO ₃)	C [%]	H [%]	Cl [%]
Berechneter Wert	34.4	5.78	25.4
Gefundener Wert	34.2	6.12	24.9

9.3.17 Synthese von [Mo(CO)₃(tdppcy)]



Es wurden 160 mg Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (0.251 mmol) und 60.0 mg Tris(carbonyl)cycloheptatrienmolybdän(0) (0.220 mmol) in einem 50 mL Schlenkkolben eingewogen, in 10 mL Toluol gelöst und für 2 h bei 80 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde anschließend abfiltriert und mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. konnte ein hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 103 mg (126 µmol, 57 %)^[89]

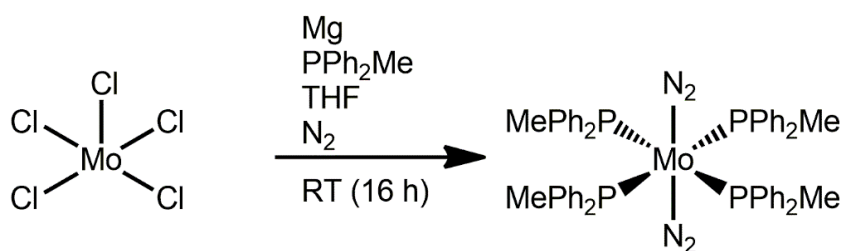
IR (ATR) = 3053, 2955, 2869 (w, C-H), 1923, 1823, 1793 (s, CO), 1586, 1572 (w, C=C), 1480 (s, P-Phenyl) cm⁻¹.

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ= 7.41 - 7.34 (m, 12H, **H** arom.), 7.28 - 7.22 (m, 6H, **H** arom.), 7.12 (t, 3J= 7.30 Hz, 6H, **H** arom), 2.86 - 2.71 (m, 3H, **CH_eH**), 2.38 - 2.12 (m, 3H, CH₂-CHPPh₂), 2.03 - 1.90 (m, 3H, **CH_aH**) ppm.

³¹P-NMR (161.68 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ= 24.36 (s, -PPh₂) ppm.

Elementaranalyse (C ₄₅ H ₃₉ MoO ₃ P ₃)	C [%]	H [%]
Berechneter Wert	65.9	5.16
Gefundener Wert	64.5	4.92

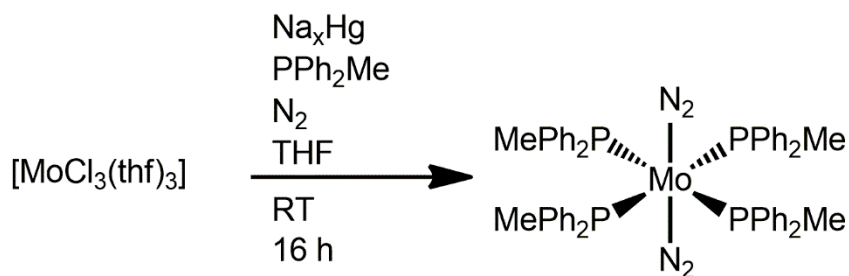
9.3.18 Synthese von *trans*-[Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄]



Variante 1

In einem 250 mL Schlenkkolben mit gebogenem Schlenkrohr wurden 2 g aktivierte Magnesiumspäne (83.3 mmol) in 120 mL THF suspendiert und ein leichter, konstanter Stickstoffgasstrom über eine Kanüle in das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurden portionsweise 750 mg MoCl₅ (2.75 mmol) über das gebogene Schlenkrohr in die Suspension hinzugefügt. Nach der erfolgten Zugabe konnte eine Farbänderung von rot nach grün beobachtet werden, welche sich nach kurzer Zeit letztendlich nach violett umschlug. Es wurde auf 0 °C abgekühlt und 2.24 g PPh₂Me (11.2 mmol) tropfenweise hinzugegeben und 16 bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Schritt wurde die Lösung vom Magnesium mittels einer Kanüle abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und in 50 mL Benzol aufgenommen. Danach wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und i. Vak. auf ca. 5 mL eingeeengt. Anschließend wurden 20 mL Methanol dazugegeben und erneut eingeeengt. Nach nochmaliger Zugabe von 20 mL Methanol wurde über eine D3-Schlenkfritte abfiltriert. Der Feststoff wurde zweimal mit 10 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein rötlich-oranger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 860 mg (0.902 mmol, 33 %)^[112]



Variante 2

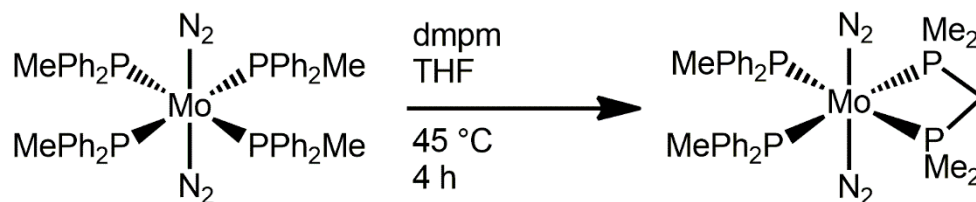
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 3 mL Quecksilber vorgelegt und 300 mg Natrium in 4-5 Portionen dazugegeben. Anschließend wurde eine Suspension aus 1.00 g $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (2.38 mmol) und 1.90 g PPh_2Me (9.52 mmol) in 50 mL THF zum Natriumamalgam gegeben. Unter konstanter Stickstoffzufuhr wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vom Amalgam abgetrennt und die Lösung über Celite filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 mL Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde erneut über Celite filtriert, mit 40 mL Methanol versetzt und im Kühlschrank gelagert. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL kaltem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. konnte ein oranger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 738 mg (1.33 mmol, 56 %)^[154]

IR (ATR) = 3073, 3049, 2917 (w, C-H), 2000 (vw, symm. $\text{N}\equiv\text{N}$) 1925 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1583, 1570 (w, C=C), 1431 (s, P-Phenyl) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.27 (br s, 16H, PPh_2CH_3) 6.91-6.86 (m, 24H, PPh_2CH_3), 1.86 (s, 12H, PPh_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.68 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 20.0 (s, PPh_2Me) ppm.

9.3.19 Synthese von *trans*-[Mo(N₂)₂(dmpm)(PPh₂Me)₂]

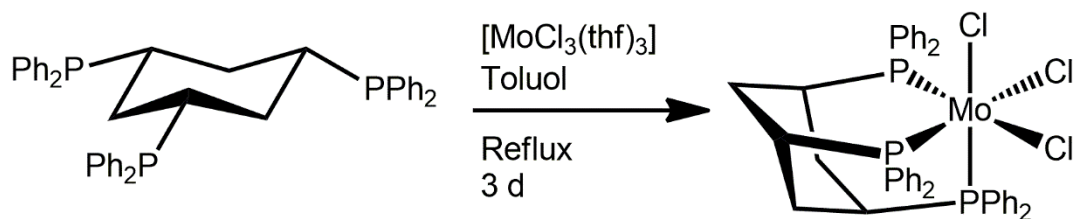
In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 300 mg [Mo(N₂)₂(PPh₂Me)₄] (0.314 mmol) und 42.8 mg dmpm (0.314 mmol) vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Anschließend wurde bei 45 °C für 4 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. auf 5 mL reduziert und mit 20 mL Methanol versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein rot-oranger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 117 mg (0.169 mmol, 39 %)^[114]

IR (ATR) = 3052, 2961, 2950, 2894, 2869 (w, C-H), 2004 (vw, symm. N≡N) 1935 (s, asymm. N≡N), 1583, 1569 (w, C=C), 1480 (s, P-Phenyl), 1431 (m, C-H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 7.55 - 7.50 (m, 8H, **H**_{meta} arom.), 7.10 (td, J= 7.50 Hz, 1.40 Hz, 8H, **H**_{ortho} arom.), 7.04 - 6.99 (m, 4H, **H**_{para} arom.), 3.12 (t, J= 8.70 Hz, 2H, **CH**₂-PMe₂), 1.87 (d, J= 4.40 Hz, 6H, PPh₂**CH**₃), 0.92 (d, J= 6.40 Hz, 12H, **CH**₂-P(**CH**₃)₂) ppm.

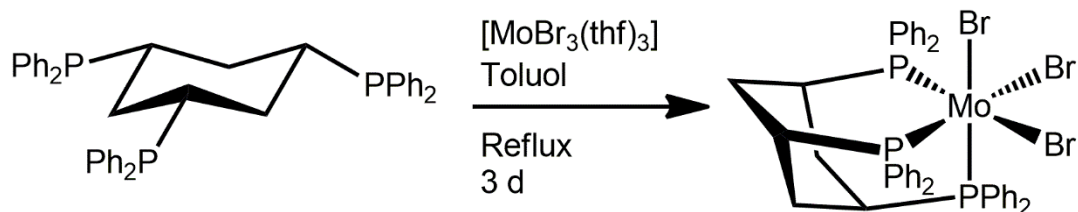
³¹P-NMR (202.45 MHz, C₆D₆, 300 K): δ= 44.53 (AA', J= -11.40 Hz (AA')), 109.20 Hz (AX'/A'X), -23.90 Hz (AX/A'X'), 2P, **P**Ph₂Me), -4.77 (XX', J= -12.30 Hz (XX')), 109.20 Hz (AX'/A'X), -23.90 Hz (AX/A'X'), 2P, **P**Me₂) ppm.

9.3.20 Synthese von $[\text{MoCl}_3(\text{tdppcy})]$ 

In einem 100 mL Schlenkcolben mit Rückflusskühler wurden 760 mg tdppcy (1.19 mmol) und 452 mg $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ (1.08 mmol) zusammen eingewogen und 30 mL Toluol hinzugegeben. Die rötliche Suspension wurde für 3 d bei Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über eine Schlenkfritte abfiltriert. Der entstandene Feststoff wurde zweimal mit jeweils 5 mL Toluol, 5 mL THF, 5 mL Diethylether, 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein olivgrüner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 629 mg (0.749 mmol, 69 %)

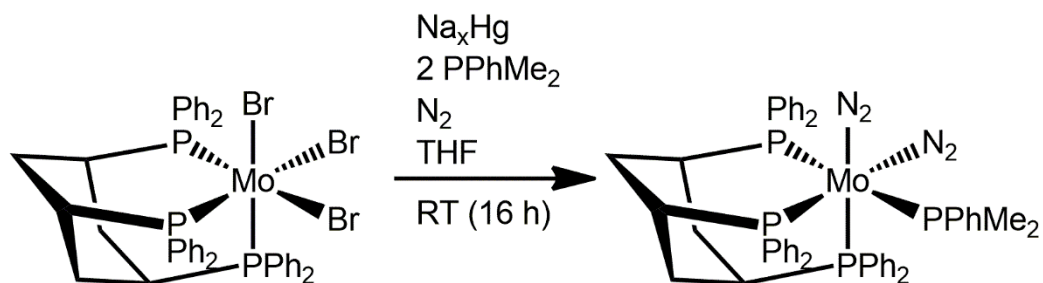
Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{MoP}_3$)	C [%]	H [%]	Cl [%]
Berechneter Wert	60.1	4.69	12.6
Gefundener Wert	55.0	4.55	12.7

9.3.21 Synthese von $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ 

In einem 100 mL Schlenkcolben mit Rückflusskühler wurden 500 mg tdppcy (0.785 mmol) und 393 mg $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ (0.713 mmol) zusammen eingewogen und 30 mL Toluol hinzugegeben. Die rötliche Suspension wurde für 3 d bei Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über eine Schlenkfritte abfiltriert. Der entstandene Feststoff wurde zweimal mit jeweils 5 mL Toluol, 5 mL THF, 5 mL Diethylether, 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es konnte ein grüner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 606 mg (0.623 mmol, 87 %)

Elementaranalyse ($\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{Br}_3\text{MoP}_3$)	C [%]	H [%]	Br [%]
Berechneter Wert	51.8	4.04	24.6
Gefundener Wert	49.7	4.18	24.6

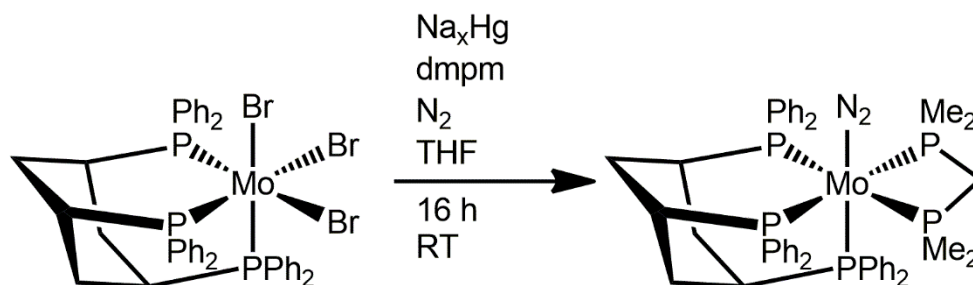
9.3.22 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{tdppcy})(\text{PPhMe}_2)]$ 

In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 2 mL Quecksilber vorgelegt und 200 mg Natrium in 4-5 Portionen dazugegeben. Anschließend wurde eine Suspension aus 200 mg $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (205 μmol) und 59.6 mg PPhMe_2 (430 μmol) in 20 mL THF zum Natriumamalgam gegeben. Unter konstanter Stickstoffzufuhr wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch vom Amalgam abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und über neutrales Alox gesäult. Es wurde zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es konnte ein oranger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 63.0 mg (67.9 μmol , 33 %)

IR (ATR)= 3069, 3052, 2948, 2896 (w, C-H), 2017 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$) 1957 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1584, 1570 (w, C=C), 1476 (s, P-Phenyl) cm^{-1} .

^{31}P -NMR (161.68 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 40.81 (dt, J = 90.30 Hz, J = 14.00 Hz, 1P, $\text{P}_{\text{ax}}\text{Ph}_2$), 39.86 (dd, J = 24.00 Hz, 14.00 Hz, 2P, $\text{P}_{\text{äq}}\text{Ph}_2$), -3.86 (dt, J = 90.30 Hz, 14.00 Hz, 1P, PPhMe_2) ppm.

9.3.23 Synthese von $[\text{MoN}_2(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ 

In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 2 mL Quecksilber vorgelegt und 200 mg Natrium in 4-5 Portionen dazugegeben. Anschließend wurde eine Suspension aus 200 mg $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (205 μmol) und 27.9 mg dmpm (205 μmol) in 20 mL THF zum Natriumamalgam gegeben. Unter konstanter Stickstoffzufuhr wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vom Amalgam abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und über neutrales Alox gesäult. Es wurde zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es konnte ein oranger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 78.5 mg (87.5 μmol , 43 %)

IR (ATR) = 3052, 2957, 2899, 2877 (w, C-H), 1981 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$) 1956 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1584, 1570 (w, C=C), 1477 (s, P-Phenyl) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.55 - 6.82 (m, 30H, **H** arom.), 3.61 - 3.50 (m, 1H, $\text{PMe}_2\text{-CHH-PMe}_2$), 3.13 (dt, J = 13.8 Hz, J = 7.90 Hz, 1H, $\text{PMe}_2\text{-CHH-PMe}_2$), 2.73 - 2.54 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{-CHPPh}_2$), 2.31 - 2.07 (m, 3H, CH-CHH_e), 2.03 - 1.70 (m, 3H, CH-CHH_a), 1.48 (d, J = 5.20 Hz, 6H, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, J = 5.2 Hz, 6H, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

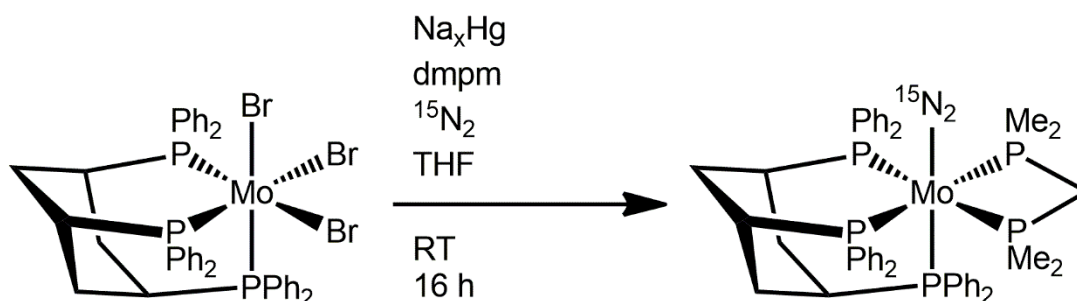
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 58.00 (t, J = 17.9 Hz, 1C, $\text{PMe}_2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2$), 32.32 (d, J = 18.80 Hz, 1C, $\text{CH}_2\text{-CHPPh}_2$), 29.91 (d, J = 20.20 Hz, 2C, $\text{CH}_2\text{-CHPPh}_2$), 20.69 (t, J = 5.50 Hz, 2C, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 14.65 (td, J = 9.5 Hz, J = 2.1 Hz, 2C, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

9. Experimenteller Teil

^{31}P -NMR (161.68 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 49.92 (dddd, J = 91.65 Hz, -29.79 Hz, 18.70 Hz, 13.44 Hz, 2P, $\text{P}_{\text{äq}}\text{Ph}_2$), 41.50 (tt, J = 25.20 Hz, 18.70 Hz, 1P, $\text{P}_{\text{ax}}\text{Ph}_2$), -25.91 (dddd, J = 91.65 Hz, -29.79 Hz, 25.20 Hz, 9.57 Hz, 2P, PMe_2) ppm.

HRMS (ESI): m/z berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{53}\text{MoN}_2\text{P}_5$ $[\text{M}]^+$: 899.20, gefunden: 899.2023.

9.3.24 Synthese von $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$



Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ unter veränderten Bedingungen. In diesem Fall wurde ein 50 mL Schlenkkolben über Nacht im Trockenschrank bei 130 °C gelagert, anschließend an eine Schlenklinie mit Argonatmosphäre angeschlossen und i. Vak. über eine Heatgun ausgeheizt. Über einen Dreiwegehahn wurde die $^{15}\text{N}_2$ -Gasflasche dazugeschaltet, um eine $^{15}\text{N}_2$ -Atmosphäre im Schlenkkolben zu erzeugen. Die Aufarbeitung und die Lagerung erfolgte in einer Argonatmosphäre.

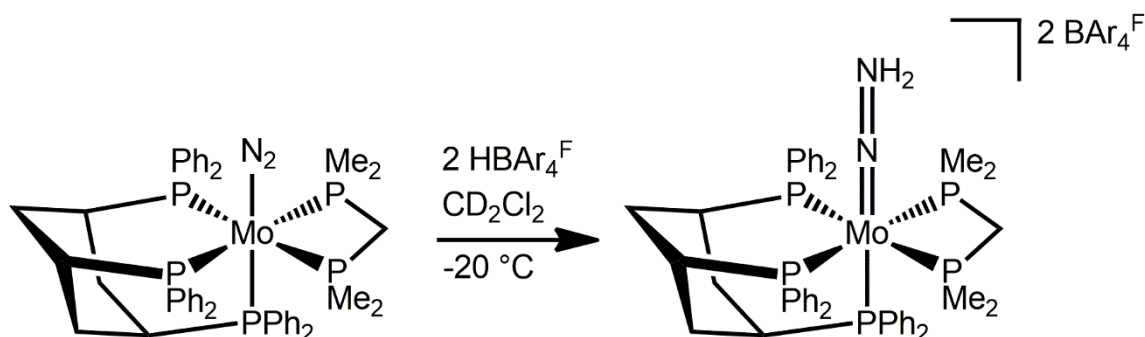
Ausbeute: mg (87.5 μmol , 43 %)

IR (ATR) = 3067, 3049, 2961, 2923 (w, C-H), 1984 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$) 1954 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1919 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1887 (s, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1583, 1569 (w, C=C), 1478 (s, P-Phenyl) cm^{-1} .

^{15}N -NMR (40.6 MHz, C_6D_6 , CH_3NO_2 , 300 K): δ = -23.32 (d, J = 6.30 Hz, $\text{N}_\alpha\equiv\text{N}_\beta$), -31.89 - -33.27 (m, $\text{N}_\alpha\equiv\text{N}_\beta$) ppm.

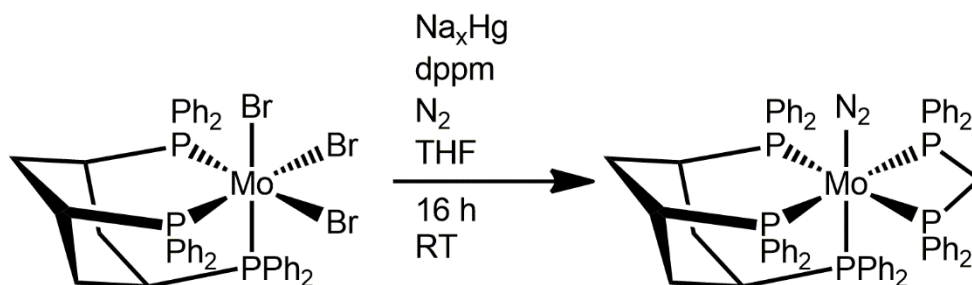
$^{31}\text{P-NMR}$ (161.68 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4 , 300 K): $\delta = 50.45 - 49.34$ (m, 2P, $\text{P}_{\text{äq}}\text{Ph}_2$), 41.83 - 41.16 (m, 1P, $\text{P}_{\text{ax}}\text{Ph}_2$), -25.35 - -26.48 (m, 2P, PMe_2) ppm.

9.3.25 Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$



Es wurde jeweils eine Lösung des Komplexes und der Protonenquelle angefertigt und im Kühlfach bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Für die Komplexlösung wurden 5.70 mg $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dmpm})]$ ($6.35\text{ }\mu\text{mol}$, sowie 12.8 mg HBAR_4^{F} ($12.7\text{ }\mu\text{mol}$) in jeweils 0.3 mL CD_2Cl_2 gelöst und abgekühlt. Anschließend wurde die Säure zum Stickstoffkomplex gegeben und in ein Young-Tube überführt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.68 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 27.63 - 26.63$ (m, 2P, $\text{P}_{\text{äq}}\text{Ph}_2$), -2.73 - -3.58 (m, 1P, $\text{P}_{\text{ax}}\text{Ph}_2$), -30.39 - -31.67 (m, 2P, PMe_2) ppm.

9.3.26 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{tdppcy})(\text{dppm})]$ 

In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 2 mL Quecksilber vorgelegt und 200 mg Natrium in 4-5 Portionen dazugegeben. Anschließend wurde eine Suspension aus 200 mg $[\text{MoBr}_3(\text{tdppcy})]$ (205 μmol) und 27.9 mg dppm (205 μmol) in 20 mL THF zum Natriumamalgam gegeben. Unter konstanter Stickstoffzufuhr wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde Das Reaktionsgemisch vom Amalgam abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und über neutrales Alox gesäult. Es wurde zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether nachgespült und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es konnte ein orange-brauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 43.2 mg (37.7 μmol , 18 %)

IR (ATR) = 3047, 2968 (w, C-H), 2010 (m, asymm. $\text{N}\equiv\text{N}$), 1583, 1569 (w, C=C), 1431 (s, P-Phenyl) cm^{-1} .

^{31}P -NMR (161.68 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 50.10 (dddd, J = 88.97 Hz, -27.65 Hz, 16.80 Hz, -40.94 Hz, 2P, $\text{P}_{\text{äq}}\text{Ph}_2$), 35.84 (tt, J = 22.70 Hz, 16.80 Hz, 1P, $\text{P}_{\text{ax}}\text{Ph}_2$), 6.12 (dddd, J = 88.97 Hz, -27.65 Hz, 22.70 Hz, 8.94 Hz, 2P, PPh_2) ppm.

10. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69–145.
- [3] P. M. Vitousek, K. Cassman, C. Cleveland, T. Crews, C. B. Field, N. B. Grimm, R. W. Howarth, R. Marino, L. Martinelli, E. B. Rastetter et al. in *Nitrogen Cycle at Regional to Global Scales* (Hrsg.: E. W. Boyer, R. W. Howarth), Springer Netherlands, Dordrecht, **2010**, 1–45.
- [4] M. M. M. Kuypers, H. K. Marchant, B. Kartal, *Nat. Rev. Microbiol.* **2018**, *16*, 263–276.
- [5] J. N. Galloway, A. M. Leach, A. Bleeker, J. W. Erisman, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* **2013**, *368*, 20130120.
- [6] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
- [7] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z.-Y. Yang, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4041–4062.
- [8] J. Kim, D. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677–1682.
- [9] J. Kirn, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560.
- [10] L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, D. R. Dean, *Annu. Rev. Biochem.* **2009**, *78*, 701–722.
- [11] S. Ramaswamy, *Science* **2011**, *334*, 914–915.
- [12] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ethenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974–977.
- [13] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940.
- [14] J. A. Wiig, Y. Hu, C. Chung Lee, M. W. Ribbe, *Science* **2012**, *337*, 1672–1675.
- [15] J. A. Wiig, C. C. Lee, Y. Hu, M. W. Ribbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4982–4983.
- [16] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1466–1467.
- [17] H. Xie, R. Wu, Z. Zhou, Z. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11435–11439.
- [18] M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118–18121.
- [19] J. Rittle, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2013**, *110*, 15898–15903.
- [20] D. J. Lowe, G. A. Ashby, M. Brune, H. Knights, M. R. Webb, R. N. F. Thorneley in *Current Plant Science and Biotechnology in Agriculture* (Hrsg.: R. J. Summerfield, I. A. Tikhonovich), Springer Netherlands, Dordrecht, **1995**, 103–108.

- [21] R. Gaikwad, *Der Pharmacia Sinica* **2010**, 1.
- [22] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983–3012.
- [23] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 587–595.
- [24] M. Peruzzini, R. Poli, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, 1. Aufl., Elsevier professional, **2002**.
- [25] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, 5. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2009**.
- [26] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385–401.
- [27] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152–4205.
- [28] J. Ballmann, R. F. Munhá, M. D. Fryzuk, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1013–1025.
- [29] F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 45, 196–199.
- [30] L. C. Davis, *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, 204, 270–276.
- [31] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe, *Biochem. J.* **1984**, 224, 887–894.
- [32] R. J. Burford, M. D. Fryzuk, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1, 26.
- [33] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 609–619.
- [34] M. Appl in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [35] F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, 44, 341–378.
- [36] Y. Roux, C. Duboc, M. Gennari, *ChemPhysChem* **2017**, 18, 2606–2617.
- [37] A. Mittasch, W. Frankenburg in *Advances in catalysis and related subjects, Vol. 2* (Hrsg.: W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal), Academic Press, New York, N.Y., **1950**, 81–104.
- [38] A. Mittasch, *Chemische Grundlegung der industriellen Ammoniaksynthese*, Ludwigshafen, **1953**.
- [39] W. Frankenburger, *Z. Elektrochemie* **1933**, 39, 97–103.
- [40] J. J. F. Scholten, P. Zwietering, J. A. Konvalinka, J. H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 2166–2179.
- [41] M. I. Temkin in *Advances in Catalysis* (Hrsg.: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, New York, London, **1979**, 173–291.
- [42] J. R. Jennings (Hrsg.) *Fundamental and Applied Catalysis*, Springer, Boston, MA, **1991**.
- [43] L. M. Aparicio, J. A. Dumesic, *Top. Catal.* **1994**, 1, 233–252.

- [44] G. Ertl, M. Huber, S. B. Lee, Z. Paál, M. Weiss, *Applications of Surface Science* **1981**, 8, 373–386.
- [45] G. Ertl in *CATALYSIS - Science and Technology, Vol. 4* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, Heidelberg, **1983**, 209–282.
- [46] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol., A* **1983**, 1, 1247–1253.
- [47] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1219–1227.
- [48] G. Ertl, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2006**, 21, 201–223.
- [49] T. Nakata, S. Matsushita, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 458–464.
- [50] N. Cherkasov, A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, *Chem. Eng. Process.* **2015**, 90, 24–33.
- [51] J. E. Carnahan, L. E. Mortenson, H. F. Mower, J. E. Castle, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, 44, 520–535.
- [52] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621.
- [53] G. J. Leigh, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 277–278.
- [54] D. E. Harrison, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5706–5707.
- [55] D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 532–533.
- [56] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1278–1291.
- [57] N. Stucke, B. M. Flöser, T. Weyrich, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1337–1355.
- [58] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, 253, 39–40.
- [59] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115–1133.
- [60] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 99–108.
- [61] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, 317, 652–653.
- [62] C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601–606.
- [63] N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek in *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 60* (Hrsg.: Y. Nishibayashi), Springer, Cham, **2017**.
- [64] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301, 76–78.
- [65] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1103–1117.
- [66] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3634–3650.
- [67] W. Thimm, C. Gradert, H. Broda, F. Wennmohs, F. Neese, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9248–9255.
- [68] L. A. Wickramasinghe, T. Ogawa, R. R. Schrock, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9132–9135.

- [69] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
- [70] Y. Nishibayashi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7447–7453.
- [71] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
- [72] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- [73] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.
- [74] M. J. Chalkley, T. J. Del Castillo, B. D. Matson, J. P. Roddy, J. C. Peters, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 217–223.
- [75] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5341–5350.
- [76] S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1105–1115.
- [77] G. Ung, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 532–535.
- [78] J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 534–537.
- [79] J. S. Anderson, G. E. Cutsail, J. Rittle, B. A. Connor, W. A. Gunderson, L. Zhang, B. M. Hoffman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7803–7809.
- [80] J. Rittle, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4243–4248.
- [81] S. Hinrichsen, H. Broda, C. Gradert, L. Söncksen, F. Tuczek, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2012**, *108*, 17.
- [82] S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291–14295.
- [83] J. Fajardo, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16105–16108.
- [84] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 5870–5873.
- [85] H. Broda, S. Hinrichsen, F. Tuczek, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 587–598.
- [86] R. Römer, G. Stephan, C. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3258–3263.
- [87] R. Römer, C. Gradert, A. Bannwarth, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3229–3236.
- [88] J. Krahmer, H. Broda, C. Näther, G. Peters, W. Thimm, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4377–4386.
- [89] H. A. Mayer, H. Otto, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 347–354.

- [90] C. D. Swor, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2860–2881.
- [91] D. J. Lowry, M. L. Helm, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4732–4734.
- [92] E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 139–147.
- [93] K. Klatt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2008**.
- [94] J. Krahmer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2011**.
- [95] A.-C. Schnoor, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [96] H. Broda, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [97] S. Dommaschk, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2016**.
- [98] L. Söncksen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2013**.
- [99] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1827–1831.
- [100] H. Stetter, K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 451–454.
- [101] B. E. Owens, R. Poli, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1456–1462.
- [102] R. Poli, S. Krueger, S. P. Mattamana, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 198–203.
- [103] F. Stoffelbach, D. Saurenz, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2699–2703.
- [104] L. Söncksen, C. Gradert, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6576–6589.
- [105] S. Hinrichsen, A. Kindjajev, S. Adomeit, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8712–8722.
- [106] H. Broda, S. Hinrichsen, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2007–2012.
- [107] A.-C. Schnoor, C. Gradert, M. Schleupner, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 83–90.
- [108] A. Hofmann, R. Ren, A. Lough, U. Fekl, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2607–2610.
- [109] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, A. Misono, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1392.
- [110] T. A. George, C. D. Seibold, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, C13–C14.
- [111] T. A. George, R. A. Kovar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–287.
- [112] Y. Ning, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, T. H. Peterson, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3051–3058.
- [113] C. Gradert, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [114] C. Gradert, N. Stucke, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Chemistry* **2015**, *21*, 1130–1137.
- [115] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 907–920.

- [116] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [117] A. Kindjajev, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2018**.
- [118] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [119] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [120] M. T. Mock, S. Chen, M. O'Hagan, R. Rousseau, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11493–11496.
- [121] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540–6541.
- [122] C. Swor, *Dissertation*, University of Oregon, **2011**.
- [123] I. R. Knyazeva, A. R. Burilov, M. A. Pudovik, W. D. Habicher, *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 150–186.
- [124] B. N. Diel, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4700–4701.
- [125] P. G. Edwards, J. S. Fleming, S. S. Liyanage, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4563–4568.
- [126] P. G. Edwards, P. D. Newman, K. M. A. Malik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3044–3046.
- [127] S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4091.
- [128] S. J. Coles, P. G. Edwards, J. S. Fleming, M. B. Hursthouse, S. S. Liyanage, *Chem. Commun.* **1996**, 293.
- [129] E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8053.
- [130] F. Vogtle, G. Wittig, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 650.
- [131] E. P. Kyba, R. E. Davis, S. T. Liu, K. A. Hassett, S. B. Larson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4629–4634.
- [132] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090–3093.
- [133] L. J. Mason, A. J. Moore, A. Carr, M. L. Helm, *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 675–678.
- [134] J. Dogan, J. B. Schulte, G. F. Swiegers, S. B. Wild, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 951–957.
- [135] D. Seyer, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [136] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072.
- [137] L. M. Green, D. W. Meek, *Polyhedron* **1990**, *9*, 35–45.
- [138] C. Granier, R. Guilard, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1197–1208.
- [139] A. M. Groth, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1553.

- [140] M. W. Kryman, G. A. Schamerhorn, J. E. Hill, B. D. Calitree, K. S. Davies, M. K. Linder, T. Y. Ohulchanskyy, M. R. Detty, *Organometallics* **2014**, *33*, 2628–2640.
- [141] M. Lehr, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [142] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. Yin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3925.
- [143] K. Grund, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2018**.
- [144] P. L. Searle, *Analyst* **1984**, *109*, 549–568.
- [145] W.L. Jolly, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 126–128.
- [146] H. A. Mayer, P. Stößel, R. Fawzi, M. Steimann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *492*, C1-C3.
- [147] B. Singhana, S. Rittikulsittichai, T. R. Lee, *Langmuir* **2013**, *29*, 561–569.
- [148] A. Schlimm, N. Stucke, B. M. Flöser, T. Rusch, J. Kraemer, C. Näther, T. Strunskus, O. M. Magnussen, F. Tuczek, *Chemistry* **2018**, *24*, 10732–10744.
- [149] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955**, *43*, 123–129.
- [150] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [151] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [152] P. A. Ulmann, A. B. Braunschweig, O.-S. Lee, M. J. Wiester, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Chem. Commun.* **2009**, 5121–5123.
- [153] G. B. Jones, B. J. Chapman, J. E. Mathews, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2928–2938.
- [154] N. J. Lazarowich, R. H. Morris, J. M. Ressler, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3926–3932.

11. Anhang

11.1 Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosindiphosphat
äq	äquatorial
Äquiv.	Äquivalente
ATP	Adenosintriphosphat
ax	axial
BAr₄F	Tetrakis-3,5-bis(triflouromethyl)phenylborat
br	„broad“; breit
Bz	Benzyl
cm⁻¹	Wellenzahl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan
dpepp	Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
Hz	Hertz
i. Vak.	im Vakuum
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lut	2,6-Lutidin
m	Multiplett
Me	Methyl
Na_xHg	Natriumamalgam
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Ph	Phenyl
ppm	chemische Verschiebung
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett (NMR), scharf (IR)
t	Triplett

tdppme	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
Triphos	Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin
vw	„very weak“, sehr schwach
w	„weak“, schwach
xs	„excess“; Überschuss

11.2 Kristallographischer Anhang

11.2.1 *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan

Interne Bezeichnung: felix138

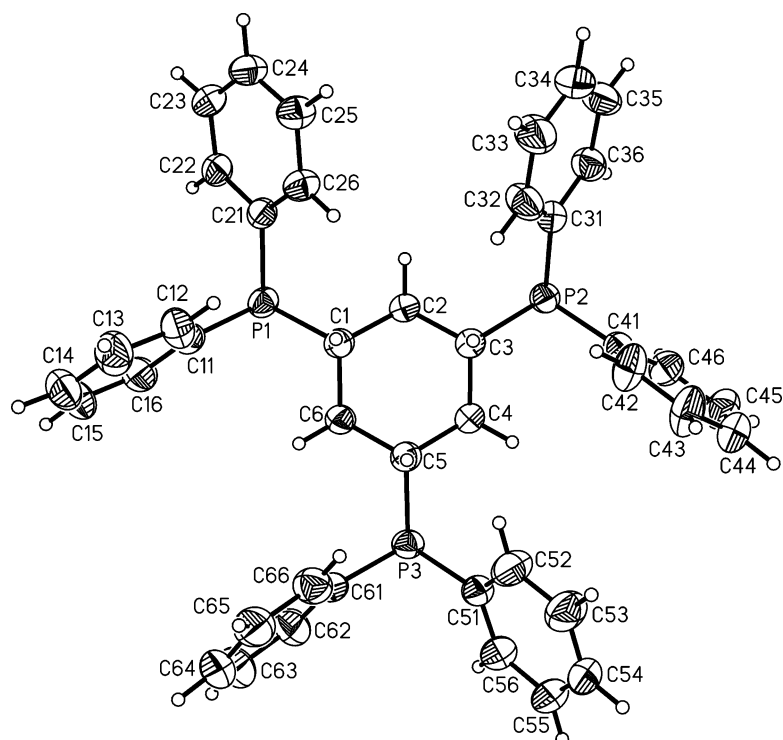


Abbildung 11.1: Darstellung des ORTEP Plots von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**44**).

Tabelle 11.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von tdppcy **44**.

Identification code	felix138	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₉ P ₃	
Formula weight	636.64	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 10.7012(2) Å	α = 90°.
	b = 23.6772(6) Å	β = 90°.
	c = 13.8942(4) Å	γ = 90°.
Volume	3520.44(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.201 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.197 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.10 x 0.16 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	1.699 to 27.005°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -30 ≤ k ≤ 30, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	23836	
Independent reflections	7671 [R(int) = 0.0606]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7671 / 1 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0900	
R indices (all data)	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0922	
Absolute structure parameter	-0.01(5)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.208 e.Å ⁻³	

11. Anhang

Tabelle 11.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6583(3)	2906(1)	4601(2)	35(1)
C(2)	6397(3)	3041(1)	5668(2)	36(1)
C(3)	7063(3)	3588(1)	5953(2)	36(1)
C(4)	6581(3)	4077(1)	5345(2)	38(1)
C(5)	6768(2)	3957(1)	4272(2)	36(1)
C(6)	6128(3)	3403(1)	3981(2)	38(1)
P(1)	5677(1)	2266(1)	4267(1)	37(1)
C(11)	6305(3)	2096(1)	3067(2)	44(1)
C(12)	7561(3)	1966(2)	2914(2)	51(1)
C(13)	7985(4)	1799(2)	2014(3)	64(1)
C(14)	7166(5)	1764(2)	1256(3)	71(1)
C(15)	5936(5)	1903(2)	1388(3)	73(1)
C(16)	5494(4)	2065(1)	2289(3)	57(1)
C(21)	6421(3)	1696(1)	4962(2)	36(1)
C(22)	5784(3)	1185(1)	4963(2)	42(1)
C(23)	6262(4)	720(1)	5430(2)	51(1)
C(24)	7367(3)	757(1)	5938(2)	51(1)
C(25)	7999(3)	1266(1)	5959(3)	48(1)
C(26)	7544(3)	1729(1)	5457(2)	42(1)
P(2)	6786(1)	3723(1)	7254(1)	37(1)
C(31)	7825(3)	3210(1)	7840(2)	39(1)
C(32)	8855(3)	2942(2)	7440(2)	53(1)
C(33)	9581(4)	2578(2)	7968(3)	64(1)
C(34)	9302(4)	2473(2)	8920(3)	60(1)
C(35)	8297(4)	2731(2)	9341(3)	59(1)
C(36)	7558(3)	3092(1)	8798(2)	47(1)
C(41)	7655(3)	4382(1)	7440(2)	39(1)
C(42)	8859(3)	4473(2)	7108(3)	57(1)

Tabelle 11.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(43)	9424(4)	4993(2)	7219(3)	67(1)
C(44)	8806(4)	5427(2)	7677(3)	59(1)
C(45)	7637(4)	5334(2)	8037(3)	59(1)
C(46)	7063(3)	4819(1)	7914(2)	47(1)
P(3)	6090(1)	4555(1)	3582(1)	38(1)
C(51)	7212(3)	5135(1)	3782(2)	40(1)
C(52)	8393(3)	5079(1)	4185(3)	58(1)
C(53)	9181(4)	5541(2)	4263(3)	67(1)
C(54)	8824(4)	6063(2)	3947(3)	60(1)
C(55)	7648(4)	6126(1)	3557(3)	63(1)
C(56)	6851(3)	5669(1)	3488(3)	52(1)
C(61)	6498(3)	4376(1)	2336(2)	42(1)
C(62)	5617(4)	4468(2)	1621(3)	57(1)
C(63)	5912(5)	4394(2)	656(3)	78(1)
C(64)	7095(6)	4222(2)	400(3)	75(1)
C(65)	7962(4)	4108(2)	1095(3)	67(1)
C(66)	7675(3)	4188(1)	2055(3)	52(1)

11. Anhang

Tabelle 11.3: Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-C(2)	1.530(4)	C(31)-C(36)	1.391(4)
C(1)-C(6)	1.539(4)	C(32)-C(33)	1.372(5)
C(1)-P(1)	1.857(3)	C(33)-C(34)	1.380(5)
C(2)-C(3)	1.531(4)	C(34)-C(35)	1.367(6)
C(3)-C(4)	1.522(4)	C(35)-C(36)	1.388(5)
C(3)-P(2)	1.859(3)	C(41)-C(46)	1.380(4)
C(4)-C(5)	1.530(4)	C(41)-C(42)	1.385(4)
C(5)-C(6)	1.533(4)	C(42)-C(43)	1.380(5)
C(5)-P(3)	1.857(3)	C(43)-C(44)	1.378(5)
P(1)-C(21)	1.840(3)	C(44)-C(45)	1.365(6)
P(1)-C(11)	1.843(3)	C(45)-C(46)	1.377(5)
C(11)-C(16)	1.387(4)	P(3)-C(61)	1.836(3)
C(11)-C(12)	1.395(5)	P(3)-C(51)	1.846(3)
C(12)-C(13)	1.387(5)	C(51)-C(56)	1.383(4)
C(13)-C(14)	1.372(6)	C(51)-C(52)	1.389(4)
C(14)-C(15)	1.369(7)	C(52)-C(53)	1.385(5)
C(15)-C(16)	1.393(6)	C(53)-C(54)	1.365(6)
C(21)-C(26)	1.387(4)	C(54)-C(55)	1.379(6)
C(21)-C(22)	1.388(4)	C(55)-C(56)	1.382(5)
C(22)-C(23)	1.378(4)	C(61)-C(62)	1.387(4)
C(23)-C(24)	1.380(5)	C(61)-C(66)	1.392(5)
C(24)-C(25)	1.381(5)	C(62)-C(63)	1.388(6)
C(25)-C(26)	1.387(4)	C(63)-C(64)	1.376(7)
P(2)-C(31)	1.836(3)	C(64)-C(65)	1.366(7)
P(2)-C(41)	1.836(3)	C(65)-C(66)	1.382(5)
C(31)-C(32)	1.387(4)		

Tabelle 11.3: Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	109.9(2)	C(32)-C(31)-P(2)	127.3(2)
C(2)-C(1)-P(1)	110.16(18)	C(36)-C(31)-P(2)	115.7(2)
C(6)-C(1)-P(1)	108.65(18)	C(33)-C(32)-C(31)	121.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	111.5(2)	C(32)-C(33)-C(34)	120.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	110.0(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(3)
C(4)-C(3)-P(2)	110.83(18)	C(34)-C(35)-C(36)	119.4(3)
C(2)-C(3)-P(2)	108.77(18)	C(35)-C(36)-C(31)	121.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)	110.9(2)	C(46)-C(41)-C(42)	118.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	110.9(2)	C(46)-C(41)-P(2)	118.1(2)
C(4)-C(5)-P(3)	108.10(18)	C(42)-C(41)-P(2)	123.8(2)
C(6)-C(5)-P(3)	109.96(18)	C(43)-C(42)-C(41)	120.5(3)
C(5)-C(6)-C(1)	111.5(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(3)
C(21)-P(1)-C(11)	99.05(13)	C(45)-C(44)-C(43)	119.3(3)
C(21)-P(1)-C(1)	103.96(12)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(3)
C(11)-P(1)-C(1)	102.31(13)	C(45)-C(46)-C(41)	121.2(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.2(3)	C(61)-P(3)-C(51)	99.08(13)
C(16)-C(11)-P(1)	119.2(3)	C(61)-P(3)-C(5)	102.60(13)
C(12)-C(11)-P(1)	122.5(2)	C(51)-P(3)-C(5)	103.63(12)
C(13)-C(12)-C(11)	121.0(3)	C(56)-C(51)-C(52)	117.4(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.9(4)	C(56)-C(51)-P(3)	116.9(2)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(4)	C(52)-C(51)-P(3)	125.6(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.8(4)	C(53)-C(52)-C(51)	120.7(3)
C(11)-C(16)-C(15)	120.2(4)	C(54)-C(53)-C(52)	121.2(4)
C(26)-C(21)-C(22)	118.3(3)	C(53)-C(54)-C(55)	118.8(3)
C(26)-C(21)-P(1)	126.5(2)	C(54)-C(55)-C(56)	120.3(3)
C(22)-C(21)-P(1)	115.3(2)	C(55)-C(56)-C(51)	121.5(3)

11. Anhang

Tabelle 11.3: Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)	C(61)-C(62)-C(63)	121.1(4)
C(25)-C(26)-C(21)	120.6(3)	C(64)-C(63)-C(62)	119.7(4)
C(31)-P(2)-C(41)	101.10(13)	C(65)-C(64)-C(63)	120.1(4)
C(31)-P(2)-C(3)	102.78(13)	C(64)-C(65)-C(66)	120.2(4)
C(41)-P(2)-C(3)	101.65(12)	C(65)-C(66)-C(61)	121.1(4)
C(32)-C(31)-C(36)	117.0(3)		

Tabelle 11.4: Zusammenstellung der anisotropen Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktor besitzt 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
C(1)	36(1)	32(1)	37(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(2)	41(1)	31(1)	37(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
C(3)	38(1)	33(1)	36(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	45(2)	32(1)	38(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(5)	37(1)	34(1)	38(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(6)	41(1)	36(1)	37(1)	3(1)	-6(1)	-2(1)
P(1)	36(1)	32(1)	44(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)
C(11)	54(2)	32(1)	45(2)	1(1)	-12(1)	-6(1)
C(12)	53(2)	58(2)	41(2)	-7(1)	0(1)	-7(2)
C(13)	74(2)	64(2)	52(2)	-7(2)	15(2)	-15(2)
C(14)	110(4)	65(2)	39(2)	-3(2)	5(2)	-23(2)
C(15)	109(4)	69(2)	42(2)	-1(2)	-26(2)	-12(2)
C(16)	70(2)	50(2)	50(2)	2(2)	-22(2)	-2(2)
C(21)	39(1)	34(1)	36(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	47(2)	38(1)	42(1)	-1(1)	-2(1)	-9(1)
C(23)	69(2)	33(1)	51(2)	4(1)	-2(2)	-8(1)
C(24)	66(2)	40(2)	48(2)	10(1)	1(2)	5(1)

Tabelle 11.4: Zusammenstellung der anisotropen Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktor besitzt die Form $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(25)	46(2)	44(2)	52(2)	6(1)	-3(1)	3(1)
C(26)	39(1)	37(1)	50(2)	6(1)	-1(1)	-2(1)
P(2)	38(1)	36(1)	35(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(31)	46(2)	36(1)	36(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(32)	63(2)	62(2)	36(2)	-2(1)	-1(1)	20(2)
C(33)	76(2)	62(2)	56(2)	-3(2)	-13(2)	28(2)
C(34)	74(2)	48(2)	59(2)	8(2)	-19(2)	9(2)
C(35)	71(2)	62(2)	45(2)	16(2)	-10(2)	-7(2)
C(36)	50(2)	49(2)	42(2)	4(1)	-1(1)	-6(1)
C(41)	45(2)	40(1)	32(1)	0(1)	0(1)	4(1)
C(42)	51(2)	52(2)	68(2)	-23(2)	13(2)	-8(1)
C(43)	64(2)	63(2)	74(2)	-24(2)	14(2)	-24(2)
C(44)	71(2)	45(2)	60(2)	-8(2)	-6(2)	-11(2)
C(45)	64(2)	40(2)	72(2)	-11(2)	-5(2)	5(2)
C(46)	49(2)	41(2)	53(2)	-3(1)	2(1)	6(1)
P(3)	39(1)	36(1)	39(1)	5(1)	-3(1)	2(1)
C(51)	48(1)	35(1)	38(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(52)	58(2)	41(2)	76(2)	10(2)	-17(2)	-7(1)
C(53)	67(2)	55(2)	79(3)	8(2)	-17(2)	-19(2)
C(54)	88(3)	44(2)	49(2)	-4(1)	3(2)	-19(2)
C(55)	98(3)	32(1)	60(2)	2(2)	-3(2)	0(2)
C(56)	63(2)	39(2)	54(2)	3(1)	-2(2)	4(1)
C(61)	50(2)	35(1)	41(1)	5(1)	-4(1)	-5(1)
C(62)	64(2)	61(2)	47(2)	1(2)	-13(2)	2(2)
C(63)	112(4)	73(3)	49(2)	0(2)	-26(2)	-2(3)
C(64)	126(4)	58(2)	40(2)	-4(2)	8(2)	-3(2)
C(65)	86(3)	56(2)	58(2)	0(2)	21(2)	-1(2)
C(66)	55(2)	53(2)	50(2)	4(1)	6(1)	0(1)

Tabelle 11.5: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7490	2837	4474	42
H(2A)	6725	2725	6061	44
H(2B)	5492	3078	5804	44
H(3)	7980	3543	5841	43
H(4A)	7032	4427	5522	46
H(4B)	5682	4136	5477	46
H(5)	7682	3930	4131	44
H(6A)	6307	3323	3295	45
H(6B)	5212	3444	4054	45
H(12)	8134	1992	3434	61
H(13)	8842	1709	1923	76
H(14)	7453	1645	642	85
H(15)	5376	1888	858	88
H(16)	4636	2155	2372	68
H(22)	5007	1156	4636	51
H(23)	5828	370	5402	61
H(24)	7688	438	6270	62
H(25)	8750	1299	6319	57
H(26)	8006	2071	5452	51
H(32)	9062	3012	6786	64
H(33)	10277	2398	7676	77
H(34)	9808	2222	9284	72
H(35)	8107	2663	9999	71
H(36)	6850	3263	9090	57
H(42)	9300	4175	6801	69
H(43)	10245	5052	6978	81
H(44)	9189	5787	7741	70
H(45)	7217	5627	8374	70

Tabelle 11.5: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(46)	6244	4763	8161	57
H(52)	8663	4721	4410	70
H(53)	9985	5494	4542	80
H(54)	9376	6376	3995	72
H(55)	7383	6487	3336	76
H(56)	6036	5722	3232	62
H(62)	4797	4584	1794	69
H(63)	5299	4460	175	94
H(64)	7308	4184	-260	90
H(65)	8766	3973	917	80
H(66)	8290	4113	2531	63

11.2.2 [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)]

Interne Bezeichnung: felix166

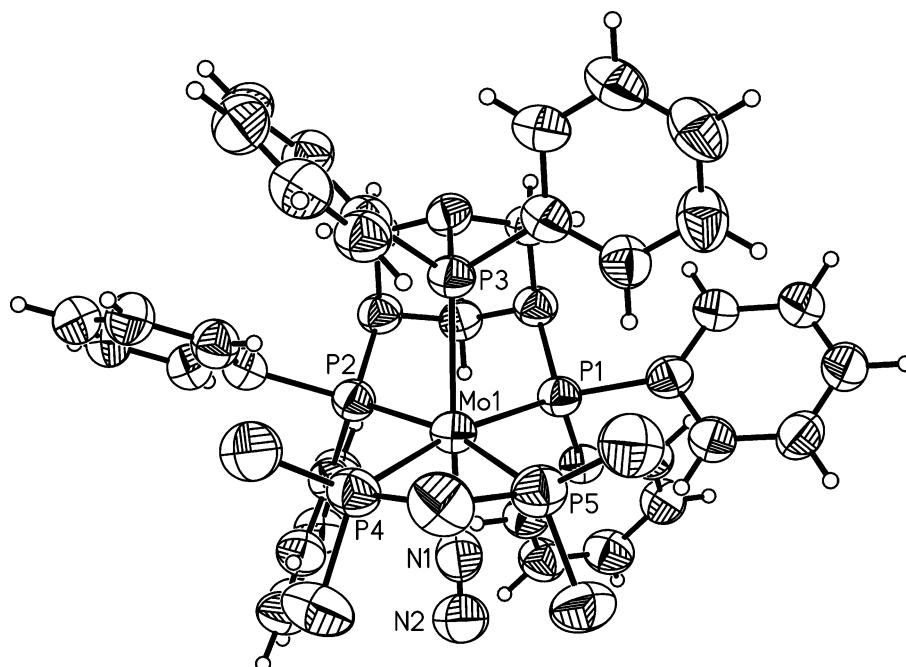


Abbildung 11.2: Darstellung des ORTEP Plots von [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)] (55).

Tabelle 11.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Mo(N₂)(tdppcy)(dmpm)] (55).

Identification code	felix166	
Empirical formula	C ₅₉ H ₄₈ MoN ₂ P ₅	
Formula weight	1035.78	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.9372(4) Å	α = 90°.
	b = 22.1222(5) Å	β = 108.947(3)°.
	c = 19.5024(7) Å	γ = 90°.
Volume	5279.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.303 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.439 mm ⁻¹	
F(000)	2132	
Crystal size	0.08 x 0.10 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.902 to 25.299°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	25674	
Independent reflections	9552 [R(int) = 0.0494]	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9552 / 192 / 659	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1440	
R indices (all data)	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1587	
Extinction coefficient	0.0025(4)	
Largest diff. peak and hole	0.631 and -0.672 e.Å ⁻³	

11. Anhang

Tabelle 11.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	5320(1)	5905(1)	7449(1)	49(1)
N(1)	6665(3)	6019(2)	7118(2)	65(1)
N(2)	7369(4)	6082(2)	6955(3)	77(1)
C(1)	4907(3)	4293(2)	7632(3)	52(1)
C(2)	5892(3)	4259(2)	8330(3)	52(1)
C(3)	6001(3)	4776(2)	8877(3)	53(1)
C(4)	4908(3)	4854(2)	9020(3)	52(1)
C(5)	3888(3)	4921(2)	8331(3)	51(1)
C(6)	3853(3)	4395(2)	7822(3)	53(1)
P(1)	5131(1)	4871(1)	6996(1)	49(1)
C(11)	4072(3)	4656(2)	6137(3)	53(1)
C(12)	3358(4)	4161(2)	6037(3)	57(1)
C(13)	2652(4)	4020(3)	5352(3)	69(1)
C(14)	2653(4)	4353(3)	4756(3)	72(2)
C(15)	3344(4)	4843(3)	4843(3)	65(1)
C(16)	4043(4)	4992(2)	5527(3)	58(1)
C(21)	6269(3)	4469(2)	6799(3)	50(1)
C(22)	6078(4)	3972(2)	6337(3)	58(1)
C(23)	6923(4)	3654(2)	6218(3)	63(1)
C(24)	7994(4)	3827(3)	6558(3)	70(1)
C(25)	8199(4)	4316(2)	7016(3)	64(1)
C(26)	7349(4)	4638(2)	7138(3)	58(1)
P(2)	6439(1)	5515(1)	8603(1)	50(1)
C(31)	7914(3)	5400(2)	8760(3)	53(1)
C(32)	8484(4)	4859(2)	8969(3)	63(1)
C(33)	9601(4)	4820(3)	9059(3)	68(1)
C(34)	10152(4)	5318(3)	8941(3)	71(1)
C(35)	9607(4)	5858(3)	8739(3)	70(1)

Tabelle 11.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(36)	8500(4)	5897(2)	8647(3)	62(1)
C(41)	6623(3)	5909(2)	9476(3)	55(1)
C(42)	7421(4)	5742(2)	10119(3)	61(1)
C(43)	7545(4)	6046(3)	10763(3)	67(1)
C(44)	6873(5)	6517(3)	10780(3)	72(1)
C(45)	6061(4)	6684(2)	10156(3)	69(1)
C(46)	5943(4)	6381(2)	9510(3)	61(1)
P(3)	3758(1)	5659(1)	7856(1)	51(1)
C(51)	3283(3)	6154(2)	8459(3)	57(1)
C(52)	3245(4)	6013(2)	9144(3)	63(1)
C(53)	2807(4)	6415(3)	9529(3)	75(2)
C(54)	2373(4)	6954(3)	9224(4)	75(2)
C(55)	2378(4)	7102(3)	8541(4)	75(2)
C(56)	2844(4)	6708(2)	8170(3)	64(1)
C(61)	2361(3)	5541(2)	7195(3)	55(1)
C(62)	1429(4)	5507(2)	7413(3)	66(1)
C(63)	400(4)	5427(3)	6908(4)	77(2)
C(64)	284(4)	5369(3)	6185(4)	82(2)
C(65)	1180(4)	5394(3)	5959(3)	78(2)
C(66)	2220(4)	5484(2)	6472(3)	63(1)
P(4)	5505(1)	7015(1)	7692(1)	60(1)
P(5)	4389(1)	6531(1)	6349(1)	65(1)
C(71)	5245(5)	7537(3)	8359(4)	83(2)
C(72)	6745(5)	7383(3)	7631(5)	95(2)
C(73)	4478(5)	7257(3)	6831(4)	83(2)
C(74)	2994(5)	6570(3)	5687(4)	87(2)
C(75)	5146(5)	6683(3)	5710(4)	85(2)
C(81)	9157(5)	8727(3)	8545(4)	81(2)

11. Anhang

Tabelle 11.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(82)	9027(4)	8687(3)	7825(4)	81(2)
C(83)	9241(5)	8159(3)	7536(4)	83(2)
C(84)	9575(5)	7662(3)	7977(4)	83(2)
C(85)	9711(5)	7695(3)	8694(4)	83(2)
C(86)	9505(5)	8229(3)	8989(4)	86(2)
C(91)	10580(20)	7154(17)	6330(20)	117(9)
C(92)	9500(20)	7009(14)	6120(20)	114(7)
C(93)	8765(17)	7395(11)	5611(14)	107(6)
C(94)	9130(30)	7894(11)	5340(15)	117(8)
C(95)	10200(20)	8004(12)	5550(18)	125(7)
C(96)	10943(18)	7632(13)	6030(15)	133(7)
C(91')	10410(20)	7134(16)	6430(20)	108(7)
C(92')	9360(20)	7144(14)	5983(19)	113(7)
C(93')	9030(20)	7611(13)	5469(19)	125(9)
C(94')	9730(20)	8076(12)	5475(17)	115(7)
C(95')	10754(19)	8057(10)	5940(16)	125(6)
C(96')	11099(14)	7606(9)	6451(12)	112(5)

Tabelle 11.8: Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Mo(1)-N(1) 2.058(5)	Mo(1)-P(3) 2.4607(11)
Mo(1)-P(2) 2.4070(13)	Mo(1)-P(4) 2.4964(14)
Mo(1)-P(1) 2.4361(12)	Mo(1)-P(5) 2.5077(15)
N(1)-Mo(1)-P(2) 91.38(13)	P(1)-Mo(1)-P(4) 169.92(5)
N(1)-Mo(1)-P(1) 89.83(12)	P(3)-Mo(1)-P(4) 101.19(4)
P(2)-Mo(1)-P(1) 87.77(4)	N(1)-Mo(1)-P(5) 83.38(13)
N(1)-Mo(1)-P(3) 174.16(13)	P(2)-Mo(1)-P(5) 166.87(5)
P(2)-Mo(1)-P(3) 85.76(4)	P(1)-Mo(1)-P(5) 104.19(5)
P(1)-Mo(1)-P(3) 84.98(4)	P(3)-Mo(1)-P(5) 100.46(4)
N(1)-Mo(1)-P(4) 84.33(13)	P(4)-Mo(1)-P(5) 67.03(5)
P(2)-Mo(1)-P(4) 100.55(5)	N(2)-N(1)-Mo(1) 179.0(5)
N(1)-N(2) 1.067(6)	C(31)-C(32) 1.396(7)
C(1)-C(2) 1.536(6)	C(32)-C(33) 1.399(6)
C(1)-C(6) 1.540(6)	C(33)-C(34) 1.372(8)
C(1)-P(1) 1.867(5)	C(34)-C(35) 1.377(8)
C(2)-C(3) 1.539(6)	C(35)-C(36) 1.387(6)
C(3)-C(4) 1.537(6)	C(41)-C(46) 1.381(7)
C(3)-P(2) 1.865(5)	C(41)-C(42) 1.391(7)
C(4)-C(5) 1.554(6)	C(42)-C(43) 1.387(7)
C(5)-C(6) 1.521(6)	C(43)-C(44) 1.364(8)
C(5)-P(3) 1.858(5)	C(44)-C(45) 1.376(8)
P(1)-C(11) 1.849(5)	C(45)-C(46) 1.390(7)
P(1)-C(21) 1.864(4)	P(3)-C(51) 1.851(5)
C(11)-C(16) 1.394(7)	P(3)-C(61) 1.867(5)
C(11)-C(12) 1.404(6)	C(51)-C(52) 1.389(7)
C(12)-C(13) 1.387(7)	C(51)-C(56) 1.391(7)
C(13)-C(14) 1.376(8)	C(52)-C(53) 1.396(7)

11. Anhang

Tabelle 11.8: Angabe der Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(14)-C(15) 1.379(8)	C(53)-C(54) 1.369(9)
C(15)-C(16) 1.386(7)	C(54)-C(55) 1.373(9)
C(21)-C(26) 1.388(6)	C(55)-C(56) 1.390(7)
C(21)-C(22) 1.393(7)	C(61)-C(66) 1.367(7)
C(22)-C(23) 1.381(6)	C(61)-C(62) 1.405(6)
C(23)-C(24) 1.382(7)	C(62)-C(63) 1.387(8)
C(24)-C(25) 1.371(8)	C(63)-C(64) 1.375(9)
C(25)-C(26) 1.394(6)	C(64)-C(65) 1.368(8)
P(2)-C(31) 1.850(4)	C(65)-C(66) 1.406(7)
P(2)-C(41) 1.857(5)	C(16)-C(11)-P(1) 116.3(3)
C(31)-C(36) 1.393(7)	C(12)-C(11)-P(1) 126.0(4)
C(2)-C(1)-C(6) 109.8(4)	C(13)-C(12)-C(11) 120.5(5)
C(2)-C(1)-P(1) 111.0(3)	C(14)-C(13)-C(12) 120.8(5)
C(6)-C(1)-P(1) 113.6(3)	C(13)-C(14)-C(15) 119.6(5)
C(1)-C(2)-C(3) 116.2(4)	C(14)-C(15)-C(16) 120.0(5)
C(4)-C(3)-C(2) 109.1(4)	C(15)-C(16)-C(11) 121.5(5)
C(4)-C(3)-P(2) 109.6(3)	C(26)-C(21)-C(22) 117.4(4)
C(2)-C(3)-P(2) 114.9(3)	C(26)-C(21)-P(1) 121.0(4)
C(3)-C(4)-C(5) 115.3(4)	C(22)-C(21)-P(1) 121.6(3)
C(6)-C(5)-C(4) 109.1(4)	C(23)-C(22)-C(21) 121.8(4)
C(6)-C(5)-P(3) 111.6(3)	C(22)-C(23)-C(24) 120.2(5)
C(4)-C(5)-P(3) 115.3(3)	C(25)-C(24)-C(23) 118.9(5)
C(5)-C(6)-C(1) 115.4(4)	C(24)-C(25)-C(26) 121.1(5)
C(11)-P(1)-C(21) 95.3(2)	C(21)-C(26)-C(25) 120.6(5)
C(11)-P(1)-C(1) 101.3(2)	C(31)-P(2)-C(41) 95.4(2)
C(21)-P(1)-C(1) 96.56(19)	
C(16)-C(11)-C(12) 117.6(5)	

Tabelle 11.8: Angabe der Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

C(31)-P(2)-C(3)	103.0(2)	C(51)-P(3)-C(61)	94.3(2)
C(41)-P(2)-C(3)	96.3(2)	C(5)-P(3)-C(61)	97.5(2)
C(36)-C(31)-C(32)	117.4(4)	C(52)-C(51)-C(56)	116.7(5)
C(36)-C(31)-P(2)	116.8(3)	C(52)-C(51)-P(3)	126.9(4)
C(32)-C(31)-P(2)	125.8(4)	C(56)-C(51)-P(3)	116.2(4)
C(31)-C(32)-C(33)	121.0(5)	C(51)-C(52)-C(53)	121.5(5)
C(34)-C(33)-C(32)	120.0(5)	C(54)-C(53)-C(52)	120.1(6)
C(33)-C(34)-C(35)	120.0(4)	C(53)-C(54)-C(55)	120.0(5)
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(5)	C(54)-C(55)-C(56)	119.6(6)
C(35)-C(36)-C(31)	121.5(5)	C(55)-C(56)-C(51)	122.1(6)
C(46)-C(41)-C(42)	117.1(5)	C(66)-C(61)-C(62)	117.8(4)
C(46)-C(41)-P(2)	120.3(4)	C(66)-C(61)-P(3)	120.1(3)
C(42)-C(41)-P(2)	122.6(4)	C(62)-C(61)-P(3)	122.1(4)
C(43)-C(42)-C(41)	121.5(5)	C(63)-C(62)-C(61)	120.8(6)
C(44)-C(43)-C(42)	120.3(5)	C(64)-C(63)-C(62)	120.0(5)
C(43)-C(44)-C(45)	119.5(5)	C(65)-C(64)-C(63)	120.4(5)
C(44)-C(45)-C(46)	120.1(5)	C(64)-C(65)-C(66)	119.4(6)
C(41)-C(46)-C(45)	121.5(5)	C(61)-C(66)-C(65)	121.6(5)
C(51)-P(3)-C(5)	101.4(2)	P(5)-C(73)	1.846(7)
P(4)-C(72)	1.838(6)	P(5)-C(75)	1.849(6)
P(4)-C(71)	1.849(6)	P(5)-C(74)	1.849(6)
P(4)-C(73)	1.851(7)	C(73)-P(5)-C(74)	101.6(3)

11. Anhang

C(72)-P(4)-C(71)	97.5(3)	C(75)-P(5)-C(74)	97.6(3)
C(72)-P(4)-C(73)	101.4(3)	P(5)-C(73)-P(4)	96.8(3)
C(71)-P(4)-C(73)	102.5(3)	C(83)-C(84)	1.377(9)
C(73)-P(5)-C(75)	103.1(3)	C(84)-C(85)	1.354(10)
C(81)-C(82)	1.362(9)	C(85)-C(86)	1.379(9)
C(81)-C(86)	1.382(9)	C(85)-C(84)-C(83)	120.8(7)
C(82)-C(83)	1.363(9)	C(84)-C(85)-C(86)	119.9(7)
C(82)-C(81)-C(86)	120.0(6)	C(85)-C(86)-C(81)	119.3(7)
C(81)-C(82)-C(83)	120.5(6)	C(91')-C(92')	1.355(19)
C(82)-C(83)-C(84)	119.4(7)	C(91')-C(96')	1.37(2)
C(91)-C(92)	1.357(19)	C(92')-C(93')	1.41(2)
C(91)-C(96)	1.37(2)	C(93')-C(94')	1.37(3)
C(92)-C(93)	1.41(2)	C(94')-C(95')	1.34(3)
C(93)-C(94)	1.37(3)	C(95')-C(96')	1.38(2)
C(94)-C(95)	1.34(3)	C(92')-C(91')-C(96')	120.7(18)
C(95)-C(96)	1.37(3)	C(91')-C(92')-C(93')	119.0(19)
C(92)-C(91)-C(96)	120.6(18)	C(94')-C(93')-C(92')	120(2)
C(91)-C(92)-C(93)	117.9(19)	C(95')-C(94')-C(93')	119(2)
C(94)-C(93)-C(92)	121(2)	C(94')-C(95')-C(96')	122(2)
C(95)-C(94)-C(93)	119(2)	C(91')-C(96')-C(95')	118.6(19)
C(94)-C(95)-C(96)	122(2)		
C(91)-C(96)-C(95)	120(2)		

Tabelle 11.9: Zusammenstellung der anisotropen Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktor besitzt die Form $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	47(1)	50(1)	53(1)	2(1)	19(1)	0(1)
N(1)	59(2)	71(3)	62(3)	-10(2)	17(2)	0(2)
N(2)	73(3)	83(3)	78(3)	4(3)	31(2)	-6(2)
C(1)	45(2)	58(3)	55(3)	1(2)	19(2)	2(2)
C(2)	52(2)	53(3)	54(3)	2(2)	20(2)	2(2)
C(3)	50(2)	54(2)	59(3)	-1(2)	24(2)	2(2)
C(4)	51(2)	55(3)	54(3)	3(2)	21(2)	1(2)
C(5)	52(2)	52(2)	54(3)	0(2)	22(2)	3(2)
C(6)	47(2)	54(3)	60(3)	-1(2)	23(2)	-2(2)
P(1)	46(1)	51(1)	52(1)	0(1)	20(1)	0(1)
C(11)	50(2)	57(3)	56(3)	1(2)	24(2)	5(2)
C(12)	51(2)	65(3)	58(3)	-2(2)	21(2)	-6(2)
C(13)	57(3)	89(4)	64(3)	-13(3)	23(2)	-14(2)
C(14)	52(2)	106(4)	58(3)	-10(3)	18(2)	-5(3)
C(15)	57(3)	90(4)	49(3)	5(3)	19(2)	5(2)
C(16)	50(2)	66(3)	59(3)	-1(2)	19(2)	-1(2)
C(21)	48(2)	53(3)	54(3)	3(2)	21(2)	1(2)
C(22)	56(2)	56(3)	64(3)	-3(2)	23(2)	1(2)
C(23)	63(3)	58(3)	70(3)	-7(3)	27(2)	4(2)
C(24)	58(3)	70(3)	86(4)	-1(3)	30(3)	6(2)
C(25)	51(2)	70(3)	73(3)	-4(3)	21(2)	-1(2)
C(26)	53(2)	57(3)	67(3)	-1(2)	25(2)	4(2)
P(2)	46(1)	53(1)	51(1)	0(1)	16(1)	0(1)
C(31)	50(2)	59(3)	51(3)	-4(2)	18(2)	-1(2)
C(32)	52(2)	64(3)	71(3)	5(3)	18(2)	1(2)
C(33)	49(2)	74(3)	79(4)	12(3)	17(2)	14(2)
C(34)	49(2)	90(4)	74(4)	8(3)	20(2)	1(2)
C(35)	54(3)	78(4)	79(4)	8(3)	24(2)	-5(2)

11. Anhang

Tabelle 11.9: Zusammenstellung der anisotropen Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktor besitzt 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
C(36)	51(2)	65(3)	68(3)	3(3)	18(2)	3(2)
C(41)	52(2)	56(3)	58(3)	-2(2)	20(2)	-7(2)
C(42)	60(3)	65(3)	60(3)	-3(2)	20(2)	-3(2)
C(43)	67(3)	78(4)	57(3)	-5(3)	19(2)	-13(3)
C(44)	80(3)	74(4)	69(4)	-10(3)	34(3)	-15(3)
C(45)	76(3)	62(3)	75(4)	-12(3)	33(3)	0(2)
C(46)	62(3)	58(3)	66(3)	-4(2)	22(2)	-1(2)
P(3)	45(1)	54(1)	56(1)	0(1)	20(1)	1(1)
C(51)	49(2)	57(3)	68(3)	-4(2)	22(2)	0(2)
C(52)	62(3)	66(3)	66(3)	-4(3)	25(2)	8(2)
C(53)	68(3)	90(4)	72(4)	-9(3)	31(3)	6(3)
C(54)	69(3)	74(4)	87(4)	-19(3)	32(3)	8(3)
C(55)	68(3)	59(3)	102(5)	-9(3)	33(3)	5(2)
C(56)	60(3)	61(3)	75(4)	-1(3)	27(2)	1(2)
C(61)	49(2)	51(3)	65(3)	-1(2)	18(2)	-1(2)
C(62)	57(3)	67(3)	81(4)	2(3)	30(2)	-5(2)
C(63)	50(3)	75(4)	105(5)	-6(3)	24(3)	-5(2)
C(64)	52(3)	81(4)	102(5)	-12(4)	9(3)	5(3)
C(65)	65(3)	87(4)	70(4)	-11(3)	7(3)	13(3)
C(66)	52(2)	68(3)	67(3)	-4(3)	16(2)	7(2)
P(4)	61(1)	51(1)	72(1)	0(1)	27(1)	-2(1)
P(5)	65(1)	66(1)	65(1)	10(1)	22(1)	4(1)
C(71)	103(4)	56(3)	104(5)	-13(3)	53(4)	-2(3)
C(72)	81(4)	73(4)	140(7)	3(4)	49(4)	-14(3)
C(73)	86(4)	63(3)	96(5)	11(3)	24(3)	6(3)
C(74)	75(3)	93(5)	85(4)	16(4)	16(3)	8(3)
C(75)	95(4)	88(4)	82(4)	22(3)	41(3)	-5(3)
C(81)	70(3)	77(4)	104(5)	1(4)	42(3)	1(3)

Tabelle 11.9: Zusammenstellung der anisotropen Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktor besitzt die Form $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(82)	65(3)	92(4)	89(5)	16(4)	30(3)	8(3)
C(83)	67(3)	103(5)	78(4)	-4(4)	20(3)	1(3)
C(84)	70(3)	78(4)	106(5)	-4(4)	35(3)	0(3)
C(85)	69(3)	82(4)	104(5)	15(4)	36(3)	7(3)
C(86)	77(3)	108(5)	85(4)	2(4)	43(3)	-4(3)
C(91)	110(12)	108(13)	128(16)	5(12)	31(13)	32(11)
C(92)	117(12)	92(12)	116(14)	-8(10)	15(11)	35(10)
C(93)	134(12)	94(14)	90(12)	-24(10)	33(10)	34(10)
C(94)	157(16)	100(15)	98(12)	-14(12)	46(12)	61(13)
C(95)	145(16)	121(12)	117(13)	3(12)	53(13)	53(13)
C(96)	135(12)	132(13)	134(14)	6(14)	46(11)	39(11)
C(91')	117(13)	98(11)	121(13)	18(10)	53(11)	10(11)
C(92')	126(13)	107(15)	105(15)	-25(11)	35(11)	19(13)
C(93')	155(14)	97(16)	108(14)	-15(13)	22(12)	37(13)
C(94')	143(16)	94(11)	120(13)	15(10)	57(14)	55(12)
C(95')	127(13)	106(12)	150(16)	36(13)	57(11)	37(11)
C(96')	108(10)	105(11)	136(14)	39(12)	57(10)	32(8)

Tabelle 11.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6566	4249	8194	63
H(2B)	5852	3873	8576	63
H(4A)	4959	5217	9326	63
H(4B)	4797	4501	9299	63
H(6A)	3243	4463	7366	63
H(6B)	3690	4021	8045	63
H(12)	3360	3921	6441	69
H(13)	2161	3690	5294	83
H(14)	2180	4246	4287	86
H(15)	3341	5077	4435	78
H(16)	4513	5331	5581	70
H(22)	5347	3847	6097	70
H(23)	6768	3316	5900	75
H(24)	8579	3612	6477	84
H(25)	8933	4437	7254	77
H(26)	7510	4975	7456	69
H(32)	8109	4512	9051	75
H(33)	9977	4449	9202	82
H(34)	10908	5291	8998	85
H(35)	9991	6205	8663	84
H(36)	8133	6271	8504	74
H(42)	7891	5413	10118	74
H(43)	8100	5925	11195	81
H(44)	6965	6729	11220	87
H(45)	5580	7006	10165	83
H(46)	5381	6502	9082	74
H(52)	3523	5635	9355	76
H(53)	2811	6314	10003	90
H(54)	2068	7225	9484	90

Tabelle 11.10: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(55)	2066	7473	8324	90
H(56)	2863	6821	7704	77
H(62)	1505	5539	7913	80
H(63)	-225	5412	7061	92
H(64)	-421	5311	5840	99
H(65)	1100	5352	5459	93
H(66)	2839	5506	6312	76
H(81)	9009	9097	8742	97
H(82)	8785	9030	7521	97
H(83)	9162	8135	7035	100
H(84)	9710	7291	7775	100
H(85)	9949	7349	8994	100
H(86)	9600	8255	9492	103
H(91)	11084	6921	6703	141
H(92)	9250	6659	6295	137
H(93)	8006	7306	5456	128
H(94)	8622	8158	5011	141
H(95)	10464	8347	5361	150
H(96)	11705	7706	6151	159
H(91')	10663	6795	6743	130
H(92')	8857	6840	6013	136
H(93')	8319	7605	5119	150
H(94')	9493	8408	5153	138
H(95')	11256	8364	5917	149
H(96')	11803	7622	6807	134

11.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Weyrich
Geburtstag und -ort	19.11.1985 in Schwerin
Staatsangehörigkeit	deutsch

Promotion

08/2013 – 12/2018	Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Tuczec, CAU Kiel
	Thema „Synthese und Darstellung neuartiger Phosphinliganden zur Darstellung von Distickstoffkomplexen“

Hochschulstudium

10/2007 – 06/2013	Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
	Abschluss: Master of Science

Schulbildung

09/2002 – 06/2005	Abitur am Fachgymnasium für Datenverarbeitungstechnik Schwerin
-------------------	--

11.4 Publikationen

- N. Stucke, T. Weyrich, M. Pfeil, K. Grund, A. Kindjajev, F. Tuczek, *Top. Organomet. Chem.* **2017**, 60, 113-152.

„Synthetic Nitrogen Fixation with Mononuclear Molybdenum(0) Phosphine Complexes: Occupying the trans-Position of Coordinated N₂“

- N. Stucke, B. M. Flöser, T. Weyrich, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1337-1355.

„Catalytic Ammonia Synthesis with Transition Metal Complexes: Recent Developments“

11.5 Konferenzbeiträge

Posterpräsentation:

- **09/2017** GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Berlin
- **09/2016** 18. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Berlin
- **09/2016** Bioanorganisches Symposium, Aachen

11.6 Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit bedanken, meine Doktorarbeit in einem spannenden Forschungsfeld anfertigen zu dürfen, sowie für die Hilfestellung und Unterstützung meiner Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Näther möchte ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens, sowie für die Lösung der Kristallstrukturen bedanken.

Ohne die Hilfe der spektroskopischen Abteilung wäre meine Dissertation in dieser Form nicht möglich. Daher gilt mein Dank Dr. Jan Kraher für die Anfertigung zahlreicher NMR-Spektren, sowie die Diskussionsbereitschaft und die Hilfestellung bei Problemen. Für die Durchführung der Elementaranalysen möchte ich mich bei Stephanie Pehlke und Jaqueline Pick bedanken. Frau Inke Jeß gilt mein Dank für die Vermessung der Kristalle.

Bei meinen Bachelorstudenten Dirk Seyer, Marc Lehr und Stephanie Bilke möchte ich mich für die Mitarbeit und das Interesse an meinem Projekt bedanken.

Bei meinen Subgroup- und Laborkollegen Andrei, Finn, Irene, Jannik, Katharina, Mareike, Nadja und Sven möchte ich mich für die schöne Arbeitsatmosphäre, zahlreichen anregenden Diskussionen und wissenschaftlichen Input bedanken.

Für die Hilfestellung, Korrektur und Verbesserungsvorschläge meiner Dissertation möchte ich mich bei Dr. Jan Kraher, Sascha und Tobias bedanken.

Beim restlichen Teil des Arbeitskreises möchte ich mich ebenfalls für die gute und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ohne die Unterstützung meiner Familie und meiner Freunde die mich durch mein Studium und Doktorarbeit begleitet haben, wäre diese Arbeit nicht möglich. Vielen Dank für Euren Support!

Ein besonderes Dankeschön gilt meiner Freundin Mareike, die mir in stressigen Situationen den Rücken gestärkt hat und mich zu jeder Zeit unterstützt hat!

11.7 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Thomas Weyrich, gemäß der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, dass ich die vorliegende Arbeit unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. F. Tuczek selbstständig ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter der Einhaltung der Regeln zur guten wissenschaftlichen Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst habe. Des Weiteren habe ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Des Weiteren wurde mir kein akademischer Grad entzogen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Posterbeiträgen auf verschiedenen Konferenzen vorgestellt.

Kiel, 15.11.2018

Thomas Weyrich