

Synthese, spektroskopische und quantenchemische  
Untersuchungen von Übergangsmetall-Phosphin-  
Komplexen mit Relevanz zur Stickstoff-Fixierung

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
CARSTEN MARKUS HABECK  
geboren in Lübeck

Kiel  
2003

Referent/in: Prof. Dr. F. Tuzek  
Korreferent/in: Prof. Dr. W. Bensch  
Tag der mündlichen Prüfung: 12.11.2003  
Zum Druck genehmigt: Kiel, den 12.11.2003

gez. W. Depmeier  
Der Dekan

## Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zum einen mit dem Einfluss des *trans*-Nitril-Liganden in  $[\text{Mo/W}(\text{N}_2\text{H}_x)(\text{NCR})(\text{dppe})_2]$ -Komplexen ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Ph}; x = 0, 2$ ) auf die Protonierbarkeit dieser Systeme. So besitzen obige Verbindungen als einzige mäßig aktivierte Stickstoff-Komplexe die Eigenschaft unter Retention des *trans*-Liganden zu den entsprechenden „Hydrazido(2-)“-Komplexen ( $\text{NNH}_2$ ) protoniert werden zu können. Die genannten Verbindungen wurden synthetisiert. Von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$  wurde eine Kristallstruktur erhalten. An den  $\text{N}_2$ - und  $\text{NNH}_2$ -Stufen wurden  $^{15}\text{N}$ -Isotopen-substitutionen durchgeführt und die Verbindungen schwingungsspektroskopisch untersucht. Hierfür wurde auf der Basis von DFT-Rechnungen und experimentellen Daten für beide Protonierungsstufen quantenchemisch assistierte Normalkoordinatenanalysen (NKA) durchgeführt. Diese zeigen, dass der Stickstoff-Ligand auf der  $\text{Mo/W}(0)\text{-N}_2$ -Stufe in den *trans*-Nitril-Komplexen deutlich stärker als in den korrespondierenden Bis(distickstoff)-Komplexen aktiviert ist und die stärkere Aktivierung durch die schwächere Bindung des Nitril-Liganden, der mit dem Distickstoff-Liganden um Elektronendichte konkurriert, verursacht wird. Auf der „Hydrazido(2-)“-Stufe ist die  $\text{NNH}_2$ -Gruppe schwächer als in den korrespondierenden *trans*-Fluoro-Systemen aktiviert. Der Grund hierfür liegt in der anionischen Natur des Fluoro-Liganden, der im Gegensatz zu dem neutralen Nitril mehr negative Ladung auf das  $\text{Mo/W}$ -Metallzentrum transferieren kann, was zu einer höheren Ladung auf dem  $\text{N}_\beta$ -Atom des Stickstoff-Liganden führt und die Protonierung begünstigt.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung eines vierzähligen Phosphin-Liganden für die Stickstoff-Fixierung an  $\text{Mo/W}$ -Metallzentren. Die Synthese von 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan ( $\text{prP}_4$ ) führte isomerenrein zur *rac*-Form des Liganden. Dieser wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Zur strukturellen Charakterisierung wurden Eisen-Thiocyanat-Komplexe kristallisiert. Hierbei fielen die oktaedrischen Verbindungen *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  und *cis- $\alpha$* - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  an. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren konnte das Bildungsverhältnis zwischen der *trans*- und *cis*-Form bestimmt werden. Des Weiteren wurde in Lösung eine Umwandlung des *cis*-Komplexes in den *trans*-Komplex beobachtet. Für die *trans*-Verbindung wurde eine  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution durchgeführt und sowie eine NKA angefertigt. Mit Hilfe des  $\text{prP}_4$ -Liganden wurde der erste bekannte Molybdän(0)- $\text{N}_2$ -Tetraphos-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$  synthetisiert und schwingungsspektroskopisch identifiziert.



## Abstract

This thesis presents investigations on the influence of *trans* nitrile ligands on the reduction pathway of end-on coordinated nitrogen in  $[\text{Mo}/\text{W}(\text{N}_2\text{H}_x)(\text{NCR})(\text{dppe})_2]$  complexes ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Ph}; x = 0, 2$ ) as well as the synthesis and characterization of a new tetradentate ligand for nitrogen fixation called  $\text{prP}_4$ . First mentioned *trans* nitrile dinitrogen compounds could be protonated to the corresponding “hydrazido(2-)” complexes ( $\text{NNH}_2$ ) without loss of the *trans* ligand. This is a unique feature for medium activated end-on nitrogen complexes, and for one of these compounds ( $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$ ) a single crystal structure was obtained. For both protonation steps ( $x = 0, 2$ ) normal coordinate analyses (NCA) were performed based on the data taken from DFT and  $^{15}\text{N}$  isotope substitution. These show that nitrogen is stronger activated in the *trans* nitrile complexes than in the corresponding bis(dinitrogen) compounds, which is caused by a weaker bonding of the nitrile ligand compared to the nitrogen. This lack of backbonding is not compensated by  $\sigma$  bonding, so that electron density can be transferred mainly to the  $\text{N}_\beta$  atom of the nitrogen, which is consequently stronger activated towards protonation than in the bis(dinitrogen) complexes. For the hydrazido(2-) complex a weaker activation of the  $\text{NNH}_2$  group compared to the corresponding *trans* fluoro systems was found. The reason for this finding is the anionic nature of the fluoro ligand in contrast to the uncharged nitrile group. The latter is not capable of transferring additional charge onto the metal center. Consequently the nitrogen in the *trans* nitrile complexes is weaker activated than in the *trans* fluoro  $\text{NNH}_2$  systems.

For use in nitrogen fixation an isomer selective synthesis for the tetradentate phosphine ligand  $\text{prP}_4$  (1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecane) was developed. This ligand provides a larger coordination sphere capable of accommodating Mo/W metal centres. The isomer, found in this synthesis, was characterized by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and identified as the *rac* form by crystallising iron(II)-isothiocyanate complexes with it.  $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac}-\text{prP}_4)]$  and  $\text{cis}-\alpha-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac}-\text{prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  could be obtained by reacting  $\text{FeCl}_2$  with  $\text{KSCN}$  and  $\text{prP}_4$ . With the help of  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy the ratio of the primary product containing these complexes could be established as 3:1 (*trans*:*cis*). Further investigations of this ratio show a slow conversion of the *cis*- $\alpha$ -isomer into the *trans*-isomer in solution. Additionally a NCA was performed for the *trans* complex. Finally, the first molybdenum  $\text{N}_2 \text{P}_4$  complex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac}-\text{prP}_4)]$  was synthesized and characterised by IR and Raman spectroscopy.



Für meine Familie





Contra principia negantem non est disputandum.

HORAZ (65-8 v. Chr.)



## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>2 Grundlagen &amp; Aufgabenstellung</b> .....	5
2.1 Stickstoff-Fixierung in der Natur und Technik.....	5
2.1.1 Der technische Prozess: Das HABER-BOSCH-Verfahren.....	5
2.1.2 Biologische Stickstoff-Fixierung.....	6
2.1.3 Die Nitrogenase.....	10
2.1.3.1 Struktur und Funktion der Nitrogenase.....	10
2.1.3.2 Mechanismus der Nitrogenase.....	15
2.2 Modellsysteme für die synthetische Stickstoff-Fixierung.....	19
2.2.1 Der „CHATT“-Zyklus.....	19
2.2.2 Der „SCHROCK“-Zyklus.....	21
2.2.3 <i>trans</i> -Nitril-Stickstoff-Komplexe mit dppe-Koliganden.....	23
2.2.4 Tetraphos-Systeme.....	29
2.2.4.1 Tetraphos-Isomere.....	29
2.3 Aufgabenstellung.....	31
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	33
3.1 <i>trans</i> -Nitril- $\text{NNH}_x$ -Wolfram- & Molybdän-Komplexe ( $x = 0, 2$ ).....	33
3.1.1 Synthesen.....	33
3.1.1.1 Bis(acetonitril)tetrachlormolybdän(IV), $[\text{MoCl}_4(\text{H}_3\text{CCN})_2]$ .....	35
3.1.1.2 Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV), $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ .....	36
3.1.1.3 Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III), $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ .....	37
3.1.1.4 <i>trans</i> -Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(0), $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ .....	38
3.1.1.5 <i>trans</i> -(Distickstoff)acetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(0), $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]$ .....	39
3.1.1.6 <i>trans</i> -Hydrazidoacetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(IV)hydrogensulfat, $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ .....	40
3.1.1.7 Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV), $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ .....	41
3.1.1.8 Tetrachloro{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} wolfram(IV), $[\text{WCl}_4(\text{dppe})]$ .....	42
3.1.1.9 <i>trans</i> -Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0), $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ .....	43
3.1.1.10 <i>trans</i> -Distickstoffpropionitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0), $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCeEt})(\text{dppe})_2]$ .....	44
3.1.1.11 <i>trans</i> -Hydrazidopropionitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(IV)hydrogensulfat, $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCeEt})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ .....	45
3.1.1.12 <i>trans</i> -Distickstoffbutyronitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0), $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2]$ .....	46

3.1.1.13 <i>trans</i> -Hydrazidobutyronitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-.....	
wolfram(IV)hydrogensulfat, [W(NNH <sub>2</sub> )(NCPr <sup>n</sup> )(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	47
3.1.1.14 <i>trans</i> -Bis(4-aminopyridin)bis(1,2-diphenylphosphino)ethan)-.....	
molybdän(0), [Mo(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ].....	48
3.1.1.15 <i>trans</i> -Hydrazidoacetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}.....	
molybdän(IV)-mesitylsulfonat, .....	
[W(NNH <sub>2</sub> )(NCCH <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ][SO <sub>3</sub> Mes] <sub>2</sub> .....	49
3.1.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von <i>trans</i> -[W(N <sub>2</sub> )(NCet)(dppe) <sub>2</sub> ].....	50
3.1.3 Elektronische Struktur.....	53
3.1.3.1 Eingabegeometrien.....	53
3.1.3.2 Elektronische Struktur des N <sub>2</sub> -Komplexes mit <i>trans</i> -Acetonitril-.....	
Liganden.....	56
3.1.3.3 Elektronische Struktur des N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Komplexes mit <i>trans</i> -Acetonitril-.....	
Liganden .....	60
3.1.3.4 Elektronische Struktur des N <sub>2</sub> -Komplexes mit <i>trans</i> -Benzonitril-.....	
Liganden.....	63
3.1.4 Schwingungsspektren und QCA-NCA.....	63
3.1.4.1 Schwingungsspektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCet)(dppe) <sub>2</sub> ].....	63
3.1.4.2 QCA-NCA von [W(N <sub>2</sub> )(NCet)(dppe) <sub>2</sub> ].....	67
3.1.4.3 Schwingungsspektren von [W(NNH <sub>2</sub> )(NCet)(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	72
3.1.4.4 QCA-NCA von [W(NNH <sub>2</sub> )(NCet)(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	74
3.1.4.5 Schwingungsspektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCPr <sup>n</sup> )(dppe) <sub>2</sub> ].....	77
3.1.4.6 Schwingungsspektren von [W(NNH <sub>2</sub> )(NCPr <sup>n</sup> )(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	78
3.1.4.7 Schwingungsspektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCPh)(dppe) <sub>2</sub> ].....	80
3.1.4.8 Schwingungsspektren von [Mo(N <sub>2</sub> )(NCMe)(dppe) <sub>2</sub> ].....	82
3.1.4.9 Schwingungsspektren von [Mo(NNH <sub>2</sub> )(NCMe)(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	82
3.1.5 Diskussion und Ausblick.....	86
3.2 Tetraphos-(P <sub>4</sub> )-Systeme.....	93
3.2.1 Synthesen.....	94
3.2.1.1 <i>trans</i> - & <i>cis</i> - $\alpha$ -Thiocyanato-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetra-.....	
phosphaundecaneisen(II), [Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )].....	94
3.2.1.2 <i>trans</i> -Bis(distickstoff)-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphospha-.....	
undecanmolybdän(0), [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )].....	95
3.2.1.3 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl.....	96
3.2.1.4 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan, Lipp*4THF.....	97
3.2.1.5 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan, .....	
Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PPh(CH <sub>2</sub> )PPh <sub>2</sub> , (prP <sub>4</sub> ).....	98
3.2.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenyl-.....	
phosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran), (Lipp*4 THF).....	99
3.2.3 NMR-Spektren und Spektren-Simulationen des freien Liganden prP <sub>4</sub> .....	101
3.2.4 Röntgenstrukturanalysen der Isomere von [Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )].....	105
3.2.4.1 <i>trans</i> -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )] & <i>trans</i> -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . 105	
3.2.4.2 <i>cis</i> - $\alpha$ -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )].....	109
3.2.5 NMR-Spektren und Spektren-Simulation der prP <sub>4</sub> -Komplexe.....	112
3.2.6 Schwingungsspektren und QCB-NCA der Komplexe mit prP <sub>4</sub> -Ligand.....	117
3.2.6.1 Schwingungsspektren von <i>trans</i> -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )].....	117

3.2.6.3 QCB-NCA von <i>trans</i> -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )]	120
3.2.6.4 Schwingungsspektren von <i>cis</i> - $\alpha$ -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )]	122
3.2.6.5 UV-Vis-Spektren von <i>trans</i> -[Fe(NCS) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )]	124
3.2.7 Schwingungsspektren von <i>trans</i> -[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>rac</i> -prP <sub>4</sub> )]	125
3.2.8 Diskussion und Ausblick	128
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>5 Geräte &amp; Methoden</b>	<b>135</b>
5.1 Allgemeines zur Synthese	135
5.2 Allgemeines zur Spektroskopie	136
5.3 Allgemeines zu den quantenchemischen Rechnungen	138
5.3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Gaussian 98	138
5.3.2 Normalkoordinatenanalyse (NCA)	139
<b>6 Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>7 Abkürzungen &amp; Verzeichnisse</b>	<b>149</b>
<b>8 Kristallographischer Anhang</b>	<b>155</b>
8.1 Einkristallstrukturbestimmung von [W(N <sub>2</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N)(C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> P <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	155
8.2 Einkristallstrukturbestimmung von [Fe(SCN) <sub>2</sub> (C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> P <sub>4</sub> )]	169
8.3 Einkristallstrukturbestimmung von [Fe(SCN) <sub>2</sub> (C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> P <sub>4</sub> )] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	181
8.4 Einkristallstrukturbestimmung von [Fe(SCN) <sub>2</sub> (C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> P <sub>4</sub> )] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	193
8.5 Einkristallstrukturbestimmung von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)octakis(tetrahydrofuran) Li <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>8</sub> (C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> P <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	205



## 1 EINLEITUNG

Unsere Atmosphäre besteht zu 78 % aus Stickstoff, daher liegt es nahe, diesen für chemische Reaktionen zu nutzen. Allerdings ist Stickstoff aufgrund seiner starken Dreifachbindung (Bindungsenergie 942 kJ/mol) [HoWi95] [Leh01] [Bro01] sehr reaktionsträge, so dass eine technische Umsetzung bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Ammoniak zur Zeit synthetisch nicht möglich ist. Diese stabile Dreifachbindung stellt auch das Hauptproblem der Chemiker bei der Reduktion des elementaren Stickstoffs dar. Die Natur hat allerdings die Möglichkeit, Ammoniak bei Raumtemperatur und Normaldruck aus Stickstoff herzustellen. Dies geschieht mit Hilfe des bei einigen Prokaryonten vorkommenden Enzyms Nitrogenase.

Ammoniak wird technisch heutzutage fast ausschließlich mit Hilfe des mittlerweile über 90 Jahre alten HABER-BOSCH-Verfahrens unter drastischen Bedingungen, wie hoher Druck und hohe Temperatur, hergestellt. Die Energiekosten sind wegen des großen Bedarfs an Ammoniak für die Düngemittel- und Sprengstoffproduktion (Produktion 1995:  $80 \cdot 10^9$  kg [Sch91]) sowie als Grundchemikalie für die chemische Industrie enorm.

Die Synthese von Katalysatoren, die Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Ammoniak umwandeln, ist wegen der normen Energie- und Kostenersparnis seit langem das Ziel vieler Chemiker, sie ist in den letzten Jahren wieder zunehmend in das Zentrum des wissenschaftlichen Interesses gerückt (siehe z.B. [Hof03JAC] [Sch03Sci] [Sch02JAC] [Sch03IOC]). Während Biochemiker in erster Linie das Enzym Nitrogenase untersuchen, liegt das Interesse der Bioorganiker bei den reaktiven Eigenschaften der aktiven Zentren dieses Enzyms und dem Mechanismus der Stickstoff-Reduktion. Für die Untersuchung der Reduktionsschritte ist die Nitrogenase jedoch aufgrund ihrer Größe nicht gut geeignet. Es existieren aber mehrere anorganische Koordinationsverbindungen, die als einfache Modellsysteme für die Nitrogenase dienen können [Low85]. Diese sind also in der Lage sind, Stickstoff zu binden und zu reduzieren.

Man unterscheidet fünf verschiedene Typen von Systemen der synthetischen Stickstoff-Fixierung: erstens sind dies Komplexe, die Stickstoff binden, jedoch nicht aktivieren. Sie werden „schwach aktivierte“ Systeme genannt; bei ihnen bleibt die N-N-

Dreifachbindung trotz der Koordination an das Metallzentrum erhalten, ohne dass eine starke Aufweitung der Bindung stattfindet. Als Beispiele hierfür können Eisen-dppe-Systeme mit „end-on“ gebundenen Stickstoff genannt werden. Zweitens sind dies die „mäßig aktivierten“ Systeme mit den „end-on“-stickstoffbindenden Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexen, deren N-N-Dreifachbindung zwar noch intakt, jedoch merklich aufgeweitet ist. Die dritte Gruppe besteht aus den stark aktivierten Systemen, z.B. „end-on“-Stickstoff-Titan-Komplexen, bei deren die N-N-Bindung bereits so weit geschwächt ist, dass sie nur noch als Doppelbindung vorliegt. Die „side-on“ bindenden Zirkonium-Komplexe bilden die vierte Gruppe der „sehr stark“ aktivierten Komplexe; hier liegt die Bindung zwischen den N-Atomen im Stickstoff-Liganden als Einfachbindung oder in noch niedrigerer Bindungsordnung vor [Tuc98AGC]. Die fünfte und letzte Gruppe von „extrem stark“ aktivierten Verbindungen umfasst Komplexe, die die N-N-Bindung spalten und so Nitrido-Verbindungen produzieren. Hierzu gehören die von CUMMINS, SCHROCK und CLOKE entwickelten Molybdän(III)-Amido-Systeme. Ähnlich der Nitrogenase sind die meisten der genannten Systeme sehr luftempfindlich und müssen daher mit Hilfe von Inertgas-Techniken sauerstoff- und wasserfrei gehalten werden, was die industrielle Nutzung einschränkt.

Als besonders geeignet für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Nitrogenase erscheinen die mäßig aktivierten Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexe, denn an ihnen lassen sich vermutlich alle auch im Enzym durchlaufenen Reduktionsstufen des Stickstoffs beobachten [Low85]. Erste erfolgreiche Anwendungen von Wolfram-Stickstoff-Komplexen mit mono- und bidentaten Phosphin-Liganden führten zur Entwicklung von Systemen, die Stickstoff zu Ammoniak reduzieren können [Pic85Nat].

Der erste Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Untersuchung des Einflusses des *trans*-Liganden auf die Reduktions- und Protonierungseigenschaften von oktaedrischen Wolfram- und Molybdän-Stickstoff-Komplexen mit dppe-Liganden (dppe = (Bis(diphenylphosphino)ethan)). Untersucht wurden die Donor- und Akzeptoreigenschaften zum Stickstoff *trans*-ständiger Nitrile und ihr Einfluss auf die Reduzierbarkeit des Distickstoffs. Diese Systeme besitzen die seltene Eigenschaft im Verlauf des Protonierungs- und Reduktionszyklus' den zum Stickstoff-Liganden *trans*-ständigen Liganden nicht austauschen. Dies ist für die Entwicklung eines katalytischen



---

Reduktionszyklus von größter Bedeutung.

Der zweite Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Entwicklung neuer Modellsysteme für die Stickstoff-Fixierung auf Basis tetradentater Phosphin-Molybdän und Wolfram-Komplexe. Es handelt sich um oktaedrische Systeme mit dem  $P_4$ -Liganden 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan ( $prP_4$ ). Dieser ermöglicht -verglichen mit herkömmlichen monodentaten Phosphinen- die Bildung von kinetisch und thermodynamisch stabileren Einheiten. Diese bleiben über den gesamten Reduktionszyklus stabil. Zusätzlich besitzt der  $prP_4$  ein großes Potential für die Befestigung an Elektrodenoberflächen und ist somit für die Entwicklung eines elektrochemischen Reduktionszyklus' geeignet.



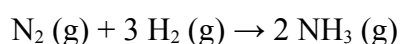
## 2 GRUNDLAGEN & AUFGABENSTELLUNG

### 2.1 Stickstoff-Fixierung in der Natur und Technik

#### 2.1.1 Der technische Prozess: Das HABER-BOSCH-Verfahren [Top85]

Trotz der großen Bedeutung, die Ammoniak als Dünger und Grundchemikalie für die heutige Industrie und Agrarwirtschaft spielt, hat sich wenig an der großtechnischen Produktion geändert, seit Fritz HABER (1868-1934, Nobelpreis Chemie 1918) und Carl BOSCH (1874-1940, Nobelpreis Chemie 1931) Anfang des letzten Jahrhunderts das HABER-BOSCH-Verfahren entwickelten und 1913 industriell umsetzten. Da die Stickstoffaufnahme aus dem Boden bei vielen Nutzpflanzen der wachstumslimitierende Prozess ist, ist die Produktion von Dünger nicht nur aus wirtschaftlichen, sondern auch aus ernährungspolitischen Gründen sehr wichtig.

Jährlich werden durch industrielle Prozesse, d.h. fast ausschließlich durch das HABER-BOSCH-Verfahren, zwischen 30 und 120 Millionen Tonnen Ammoniak [Lüt94] aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



Bei der Umsetzung von Wasserstoff mit Stickstoff handelt es sich um eine exotherme Reaktion ( $\Delta H_f(\text{NH}_3) = 46,14 \text{ kJ/mol}$ ) [HoWi95], die unter Volumenabnahme verläuft. Daher erwartet man mit fallender Temperatur und steigendem Druck eine Steigerung der Ausbeute. Nach rein thermodynamischen Gesichtspunkten läge die Ausbeute bei Zimmertemperatur bei fast 100 %. Allerdings ist die Reaktion aufgrund der starken N-N-Dreifachbindung kinetisch gehemmt ( $E_A = 230 \text{ kJ/mol}$ ) [HoWi95], so dass bei Zimmertemperatur keine Reaktion stattfindet. Setzt man jedoch Katalysatoren wie kohlenstofffreies  $\alpha$ -Weicheisen ein, so erreicht man ab ungefähr 400 °C eine technisch akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit auf Kosten der Ausbeute. Der Verlust der Ausbeute ist wiederum so hoch, dass eine reine Erhöhung der Temperatur wirtschaftlich keinen Sinn macht (0,2 % Ausbeute bei 723 K & 1 atm). Nach dem Prinzip von LE CHATELIER kann die Reaktion jedoch durch hohe Drücke weiter auf die Produktseite verschoben werden, so dass man bei 450 °C und 300 atm innerhalb einer industriell vertretbaren Zeit eine Ausbeute von rund 35 % Ammoniak erhält [HoWi95]. Der

Mechanismus des HABER-BOSCH-Verfahrens besteht aus einer homolytischen Dissoziation des Stickstoffs auf der {111}-Fläche des Katalysatorkristallgitters, gefolgt von der Reaktion mit dissoziiertem Wasserstoff. Hierbei stellt die Dissoziation des Stickstoffs den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

### 2.1.2 Biologische Stickstoff-Fixierung

Die Schätzungen über die natürliche Stickstoff-Produktion sind aufgrund der Mannigfaltigkeit der fixierenden Organismen und Vorgänge schwer, man geht davon aus, dass sie knapp über der Größenordnung der industriellen Produktion liegt.



Abbildung 2.1 *Lotus corniculatus* (Gewöhnlicher Hornklee) ist ein Stickstoff-Fixierer, (Bild [Leh01])

Als Bestandteil fast aller Biomoleküle, wie z.B. Aminosäuren und Nucleotide, ist der Stickstoff lebenswichtig. Obwohl es enorme Mengen an Stickstoff in der Atmosphäre gibt, stehen diese dem Metabolismus der meisten Lebewesen nicht zur Verfügung. Folglich ist die Aneignung von metabolisierbaren Formen des Stickstoffs für fast alle Tiere und Pflanzen lebensnotwendig. Glücklicherweise existieren aber auch Lebewesen, die in der Lage sind, Luftstickstoff zu fixieren. Hierzu gehören einige Bakterien (Prokaryonten)

und Cyanobakterien (Blualgen). Diese Arten leben häufig in Symbiose oder Assoziation mit grünen Pflanzen. Alle anderen Pflanzen beziehen ihren Stickstoffbedarf aus den im Boden und Wasser befindlichen Ammoniumsalzen, Nitriten und Nitraten. Die bekanntesten stickstoffreduzierenden Bakterien sind die sehr wirtsspezifischen Knöllchenbakterien (Rhizobien) der Leguminosen (Abbildung 2.2). Als Beispiel können die Symbiosen von *Rhizobium japonicum* mit der Sojabohne, von *Rhizobium trifolii* mit Klee (Abbildung 2.1) und von *Rhizobium meliloti* mit der Luzerne dienen.

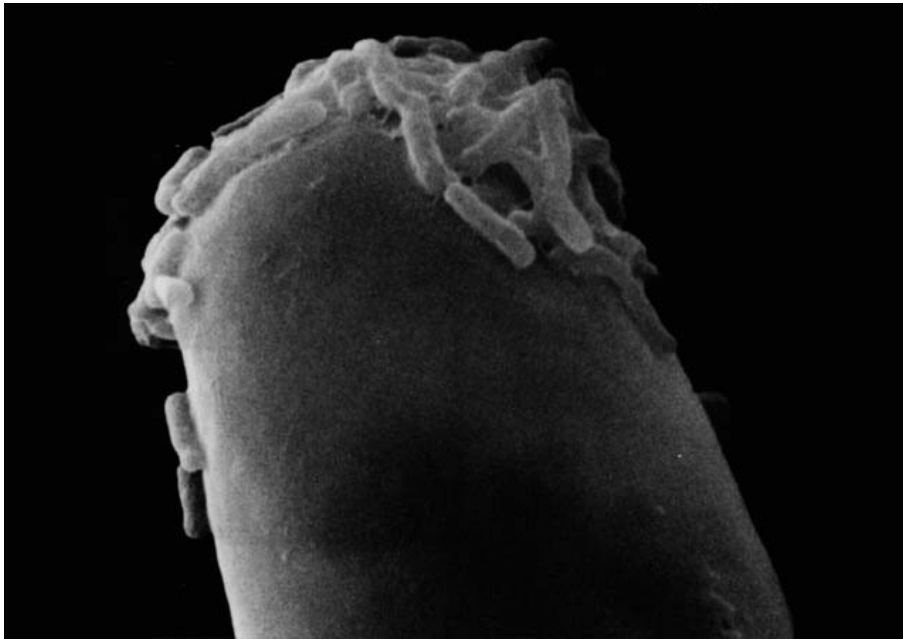


Abbildung 2.2 Bakterien auf einem Wurzelhaar einer Pflanze

Jedes der genannten Bakterien kann nur mit der entsprechenden Pflanzenart in Symbiose leben; ohne Wirt sind sie zwar imstande zu überleben, können aber keinen oder nur sehr wenig Stickstoff fixieren. Ähnliches gilt für die Cyanobakterien; hier kooperiert z.B. *Anabaena azollae* mit dem Wasserfarn *Azolla*. Aber nicht nur symbiotische Arten fixieren Stickstoff: auch eine Anzahl freilebender Bodenbakterien, wie z.B. einige Vertreter aus den Gattungen *Azotobacter* (aerob lebend) und *Closterium* (strikt anaerob) sind dazu in der Lage.

Eine Schlüsselstellung beim molekularen Vorgang der Bindung und Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak kommt der Nitrogenase zu, einem sehr sauerstoffempfindlichen Enzym-Komplex. Die Dinitrogenase-Reduktase besitzt z.B. eine Halbwertszeit von 30 Sekunden an Luft, während die Nitrogenase eine etwas längere Halbwertszeit von 10 Minuten besitzt. Um diese Proteine vor Sauerstoff zu schützen, können Zellen unterschiedliche Strategien benutzen: z.B. die anaerobe Lebensweise, also die Vermeidung von Sauerstoffkontakt im Lebensraum. Aerobe Bakterien nutzen die räumlichen Trennung vom Photosynthese-System II und den stickstofffixierenden Zellen, um die Nitrogenase vor der Einwirkung von Sauerstoff und damit der irreversiblen Schädigung zu schützen. Diese besonderen Zellen, Heterocysten (ca. jede 9. Zelle) genannt, zeichnen sich durch ungewöhnlich dicke sauerstoffundurchlässige Zellwände aus. Da den Heterocysten das Photosystem II fehlt, welches für die Spaltung

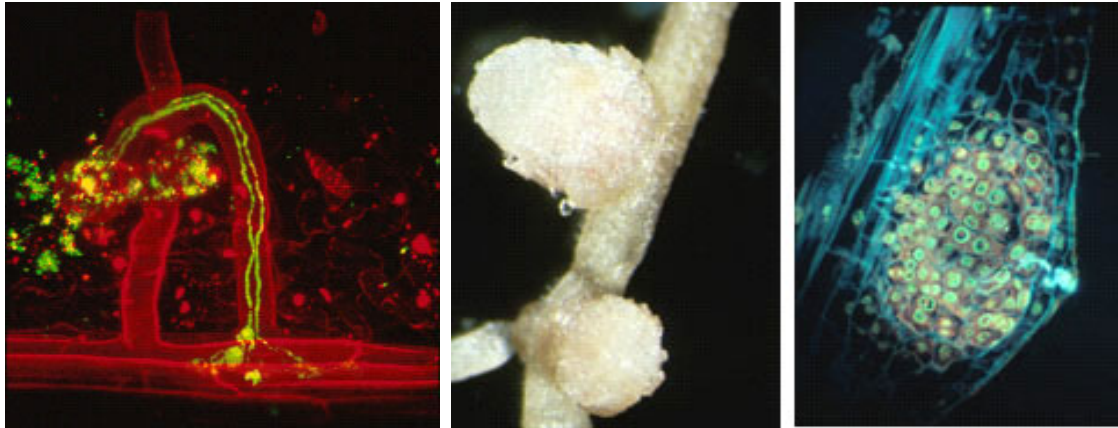


Abbildung 2.3 **links**: Infektionsvorgang: zwei Bakterien besiedeln durch ein Wurzelhaar die Wirtspflanze (sichtbar durch Fluoreszenzanfärbung exprimierter Proteine) **mitte**: Wurzelknöllchen (Lebensraum der Bakterien) **rechts**: Querschnitt durch ein Knöllchen mit Fluoreszenzanfärbung

des Wassers und Entwicklung des Sauerstoffs während der Photosynthese verantwortlich ist, sind sie in der Lage, die Sauerstoffkonzentration im Cytoplasma niedrig zu halten und damit die irreversible Deaktivierung der Nitrogenase zu verhindern.

Symbiotische Organismen hingegen nutzen die Fähigkeit des Eisen-Proteins Leghämoglobin, Sauerstoff zu binden, zur Erzeugung sauerstofffreier Bedingungen in den stickstofffixierenden Zellen. Vom Leghämoglobin wird angenommen, dass es die Sauerstoffkonzentration puffert und als  $O_2$ -Carrier fungiert. Es ist für die Rotfärbung des Cytoplasmas in den Knöllchenzellen verantwortlich, wird von Pflanze (Häm-Anteil) und Bakteroid (Proteinanteil) gemeinsam hergestellt und ähnelt dem Sauerstofftransportprotein Hämoglobin. Dies zeigt noch einmal deutlich, dass es diesen Bakterien nicht möglich ist, allein Stickstoff zu fixieren, zumal wichtige Proteine zum Teil pflanzenkodiert sind. Weiterhin ist dies auch ein Grund für die hohe Selektivität des Zusammenlebens zwischen je einer einzigen Art von Pflanze und Bakterium, da die Stoffwechselwege und Signalkaskaden beider Organismen genau aufeinander abgestimmt sein müssen.

Absolut gesehen gibt es nur eine kleine Anzahl von stickstofffixierenden Organismen. Wie bereits erwähnt, kann man sie in zwei Hauptgruppen teilen: in frei lebende und symbiotische Formen, wobei die Übergänge hier fließend sind. Es gibt einige Cyanobakterien, die in der Lage sind, sowohl frei lebend als auch in symbiotischen Assoziationen Stickstoff zu fixieren. Die freilebenden Diazotrophe umfassen Archae- und auch Eubacteria. Symbiotische Bakterien können deutlich mehr Stickstoff als

freilebende Bakterien fixieren, was hauptsächlich an der Bereitstellung von Energieäquivalenten durch die Pflanze liegt.

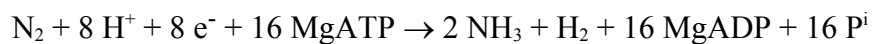
Die häufigsten stickstofffixierenden Bakterien gehören zu den Gattungen *Rhizobium* und *Bradyrhizobium*, die beide als so genannte Knöllchenbakterien die Wurzeln von Leguminosen (Fabaceae) infizieren und bewohnen (Abbildung 2.3). Dieser Infektionsprozess wird dadurch eingeleitet, dass Bakterien ein Wurzelhaar ihrer spezifischen Wirtspflanze besiedeln, wodurch sich die Morphologie des Wurzelhaars ändert. Diese Formveränderung presst die Bakterien an die Zellwand der Wurzel, die sie lokal begrenzt mit Hilfe verschiedener Enzyme abbauen. Aus den so gebildeten Infektionstaschen bildet sich ein so genannter Infektionsschlauch, der sich immer weiter in die Zellen der Wurzelrinde vorschiebt. Durch ihn bewegen sich die Bakterien tiefer in die Wurzelrinde hinein (Abbildung 2.3 links). Kurz nach der Infektion kommt es zur Zellteilung der Rindenzellen, was zur Bildung der so genannten Knöllchen führt (Abbildung 2.3 mitte und rechts). Sobald die Knöllchen voll ausgebildet sind und der Infektionsschlauch sie erreicht, beginnen die Bakterien, sie zu besiedeln. Dies geht mit einer Umwandlung der Bakterien zu den so genannten Bakteroiden einher. Nur die Bakteroiden sind in der Lage, Stickstoff zu fixieren. Mögliche Abwehrreaktionen der Zelle werden durch die so genannte Peribakteroidenmembran (PBM) verhindert. Diese aus dem Plasmalemma, durch Einlagerung von Nodulinen, gebildete Membran umschließt alle Bakteroiden und ist neben dem Schutz vor Abwehrreaktionen der Zelle auch für den Austausch von Verbindungen und Signalen zwischen beiden Symbiose-Partnern zuständig. Bei der Symbiose zwischen Knöllchenbakterien und Leguminosen erhält die Leguminose von den Bakterien Stickstoff in einer Form, die zur Synthese von pflanzlichen Proteinen verwendet werden kann, während die Pflanze die Bakterien als Gegenleistung mit Energie, in Form von Kohlenhydraten und Zwischenprodukten des Citratzyklus, versorgt.

## 2.1.3 Die Nitrogenase

### 2.1.3.1 Struktur und Funktion der Nitrogenase

Die Möglichkeit, die Nitrogenase zu analysieren, wurde erst durch zwei verschiedene, relativ aktuelle Entwicklungen begünstigt: die moderne Molekularbiologie stellt neue Methoden für die Identifikation, Sequenzierung, Klonierung und Mutagenese der *nif*-Gene (nitrogen fixation genes) bereit (Übersicht in [Dea92]), während es Biochemikern gelang, Röntgenstrukturen der Nitrogenase aus *Azotobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* [Ree92Sci2] [Ree93BC] [Ree93Sci] [New93] [Ree92Sci] [Ree92Nat] zu erhalten. Obwohl die Fähigkeit zur Stickstoff-Fixierung unter den verschiedensten Organismen vertreten ist, ist die Struktur und Funktion der Nitrogenase trotzdem hoch konserviert, was entweder als Erbe eines gemeinsamen „Urahnen“ oder als Folge von horizontalem Gen-Transfer gewertet werden kann.

Die Nitrogenase besteht aus einem eisenhaltigen Metalloprotein (Fe-Protein) mit zwei Untereinheiten und einem molybdän- und eisenhaltigen Metalloprotein (MoFe-Protein) mit vier Untereinheiten (Abbildung 2.5) und ist in der Lage, elementaren Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren [Low96CR]:



Das Fe-Protein (auch Dinitrogenase-Reduktase genannt) ist aus zwei gleichen Untereinheiten aufgebaut, die über einen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster verbunden sind, und hat ein Molekulargewicht von rund 60,000 g/mol. Jede der beiden Untereinheiten besteht aus neun  $\alpha$ -Helices und acht  $\beta$ -Faltblättern und ist über die Thiolatgruppen der Cysteine 132 und 97 mit den Eisenatomen des  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Clusters verbunden [How83JBC]. Das Fe-Protein weist zwei ATP-Bindungsstellen auf (Walker Motive); deshalb verwundert es kaum, dass die räumliche Struktur der anderer nucleotidbindender Proteine sehr ähnelt. Der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster des Fe-Proteins durchläuft einen Ein-Elektronen-Redox-Zyklus zwischen den Oxidationszuständen 2+, 1+ und 0 [Red94JIB].



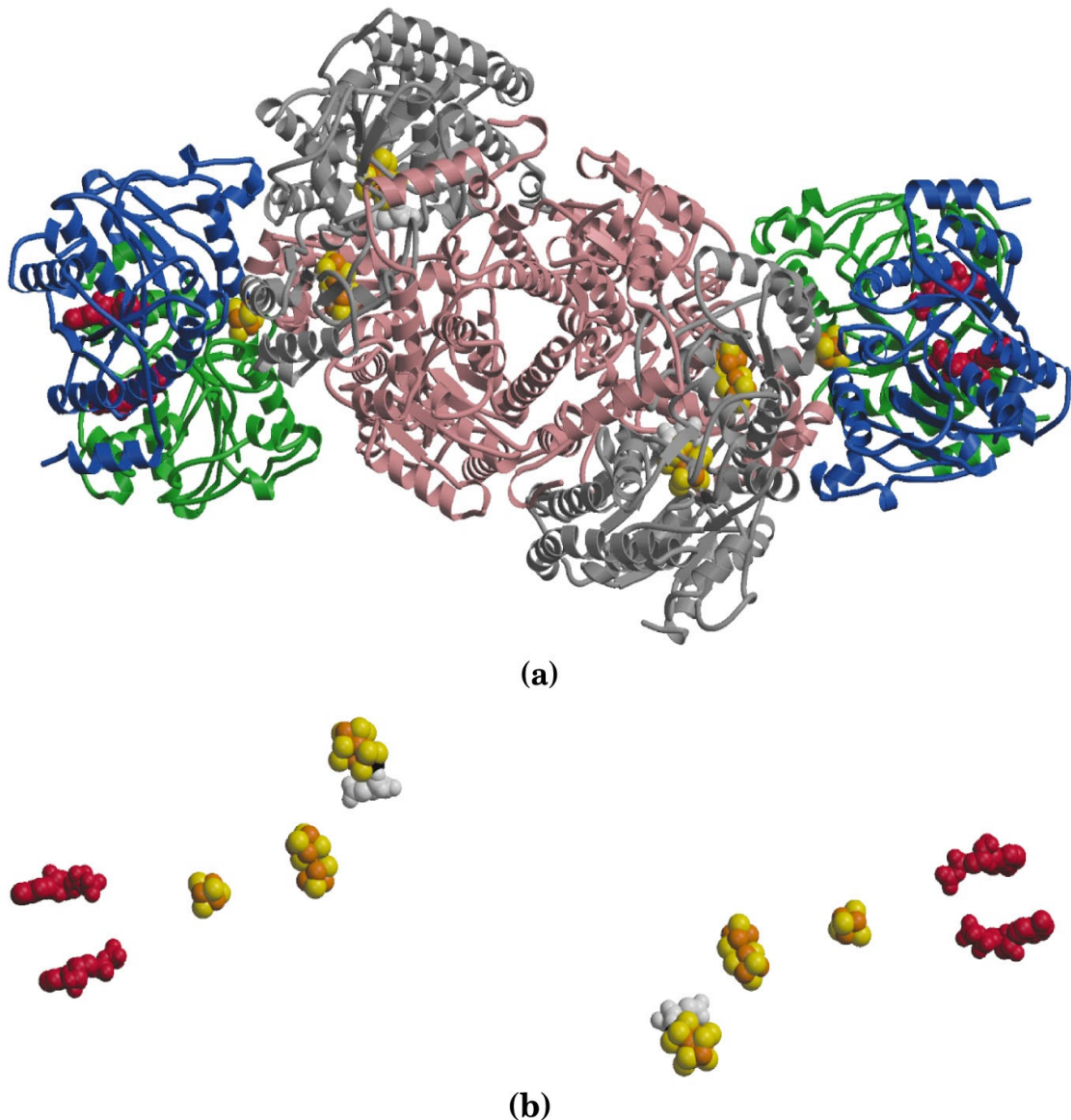


Abbildung 2.5 **a)** Gezeigt ist der gesamte Nitrogenase-Komplex mit seinen Cofaktoren und gebundenem ATP, die peripheren in grün und blau dargestellten Untereinheiten stellen die Dinitrogenase-Reduktase dar, zentral ist die Dinitrogenase zu sehen. **b)** Die Cofaktoren der Nitrogenase ohne das Proteingerüst; rot ATP, Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Cluster, P-Cluster, FeMoco mit Homocitrat (hellgrau) (von außen nach innen) (Bild [Leh01])

Das MoFe-Protein (Molekulargewicht 240,000 g/mol) besteht aus vier Untereinheiten, von denen jeweils zwei gleich aufgebaut sind. Die nicht identischen bilden je ein  $\alpha\beta$ -Dimer. Zwei Dimere sind jeweils zu einem Tetramer ( $\{\alpha\beta\}_2$ ) verbunden, wobei jedes Dimer zwei unterschiedliche Metallcluster beinhaltet. Zum einen handelt es sich dabei um den so genannten P-Cluster, bestehend aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen, zum anderen um den FeMo-Cofaktor (FeMoco). Der FeMoco hat im Dithionit-reduzierten Zustand einen ungewöhnlichen  $S = 3/2$  Spinzustand und besteht aus einem Molybdän-, sieben Eisen-, neun Schwefelatomen, einem bislang unidentifizierten

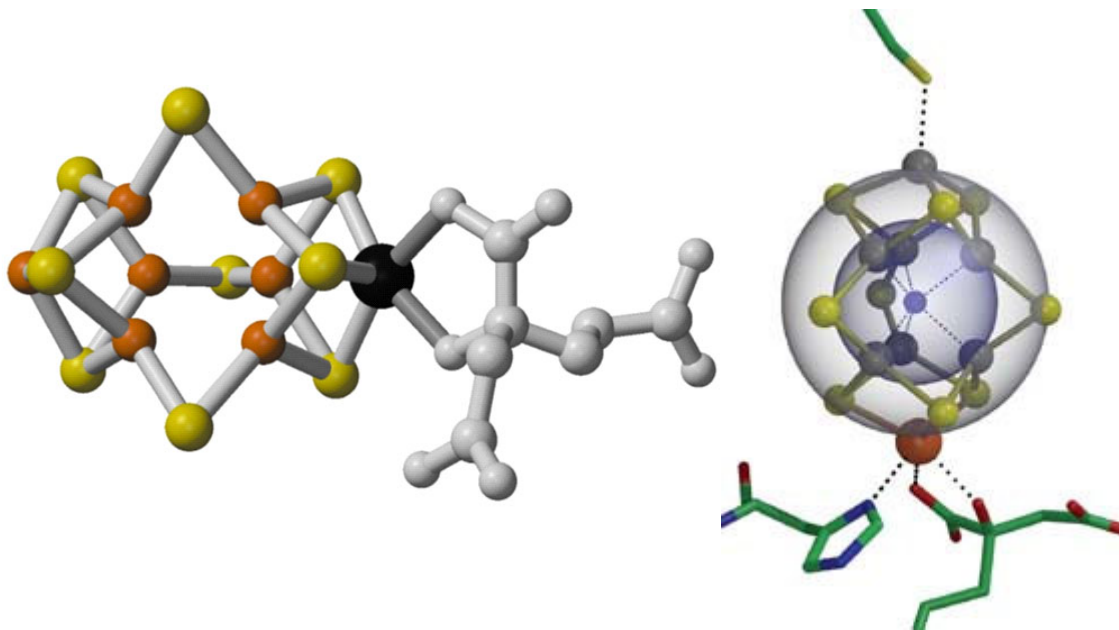


Abbildung 2.4 **links**: Der FeMoco ohne zentrales Atom: (1 Mo-Atom (schwarz), 7 Fe-Atome (orange), 9 S-Atome (gelb), 1 Homocitrat (grau); angeordnet wie zwei Würfel mit einer gemeinsamen Ecke, wobei alle Eisenatome beider Würfel über ein Schwefelatom mit ihrem Gegenstück im zweiten Würfel verbunden sind (Bild [Leh01]) **rechts** FeMoco mit zentralen Atom X (C, O oder N) im Zentrum des Clusters (Bild [http://www.img.bio.uni-goettingen.de/ms-www/res\\_einsle.html](http://www.img.bio.uni-goettingen.de/ms-www/res_einsle.html))

zentralen Atom X und einem zweizählig an das Molybdän gebundenen Homocitrat. Dies konnte anhand der Einkristallstrukturanalysen des FeMo-Proteins des *Azobacter vinelandii* und des *Clostridium pasteurianum* herausgefunden werden [Ree92Sci] [Ree92Nat]. Diese ergaben die unten gezeigte Struktur des FeMoco (Abbildung 2.4). Die Vermutung liegt nahe, dass es sich beim FeMoco um das reaktive Zentrum des Enzyms handelt, welches elementaren Stickstoff zu binden und reduzieren vermag.

Die Bildung zweier Moleküle Ammoniak ist immer an die Bildung mindestens eines Moleküls Wasserstoffs gekoppelt (siehe oben). Es wird vermutet, dass die Bindung elementaren Stickstoffs am FeMoco die Bindung eines Moleküls Wasserstoff voraussetzt. Jede Elektronenübertragung vom Fe- zum MoFe-Protein erfordert außerdem die Hydrolyse zweier Moleküle MgATP zu MgADP. Unter physiologisch nicht optimalen Bedingungen kann sich die Bildung von Wasserstoff teils drastisch erhöhen. Außer Stickstoff können auch alternative Substrate, wie z.B. Acetylen, Hydrazin, Cyanid und Azid am FeMoco reduziert werden [Ree94ARB]. In Abwesenheit von Stickstoff und alternativer Substrate wird nur Wasserstoff gebildet. Kohlenmonoxid wirkt als Inhibitor für alle Substrate außer den Protonen, welche auch in Gegenwart von CO zu Wasserstoff reduziert werden können.

Neuste Röntgenstrukturuntersuchungen mit verbesserter Auflösung zeigen, dass sich im Zentrum des FeMoco noch ein bisher unentdecktes Atom X unbekannter Identität befindet. Es gelang jedoch, das Atom anhand der Elektronendichte auf Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff einzugrenzen [Ree02Sci]. Vermutungen, dass es sich beim zentralen Atom um ein aus dem reduzierten Stickstoff stammendes N-Atom handelt, bestätigten sich nicht [Hof03JAC].

Der FeMoco kann aus dem Enzym strukturell intakt, allerdings funktionell inaktiv gewonnen werden, so dass davon auszugehen ist, dass der Cluster ohne Proteinumgebung keine katalytische Aktivität besitzt. Die strukturelle Unversehrtheit des isolierten Clusters lässt sich durch den Wiedereinbau des FeMoco's in die Nitrogenase einer FeMoco-„knock-out“-Mutante zeigen. In diesem Fall erhält sogar das inaktive Enzym ohne FeMoco durch Einbau des inaktiven, aus einem anderen Enzym isolierten Clusters, seine Aktivität zurück [Ree96CR] [Bri77NAS].

Bis heute ist nicht bekannt, wie der Stickstoff am FeMoco gebunden wird. Es gibt sowohl Hinweise auf eine Bindung an den Eisenatomen als auch für eine Bindung am Molybdän [Sel96JBIC] [Cou96JBIC] [Pic96JBIC] [Lei98Sci] [Ric78CR] [Pic83JAIC] [Lei92ACR] [Shi92PAC] [Geo93] [Hid95CR]. Für die Bindung an das Molybdän wird eine „end-on“ Koordination, für das Eisen eine „edge-on“ Koordination über eine der Fe<sub>4</sub>-Seite des FeMoco angenommen [Hof93AGCI] [Lei95Sci] [Lei95EJB] [Lei91JAC] [Lei94NJC].

Über die Funktion des P-Clusters ist weniger bekannt, vermutlich liegt seine Funktion jedoch im Elektronentransfer zwischen dem Fe-Protein und dem FeMoco [Sur92JAC] [Hal93JAC] [Pi93EJB] [Smi80BJ] [Hal87BC].

Einige stickstofffixierende Bakterien können unter bestimmten Wachstumsbedingungen molybdänfreie Nitrogenasen synthetisieren. Diese so genannten „alternativen Nitrogenasen“ enthalten statt Molybdän Vanadium (und Eisen) oder nur Eisen. Ähnliche Cofaktoren wie der FeMoco sind bei beiden alternativen Nitrogenasen vorhanden: FeVaCo in der Vanadiumnitrogenase und ein reiner Eisenschwefelcluster (FeFeco) in der „nur-Eisen“-Nitrogenase. Alternative Nitrogenasen werden nicht synthetisiert, wenn ausreichend Molybdän vorhanden ist, da die Aktivität dieser Nitrogenasen deutlich geringer ist. Sie dienen vermutlich als Absicherung, die gewährleistet, dass die N<sub>2</sub>-Fixierung auch noch unter Molybdänmangel stattfindet.

Eine strukturell und funktionell völlig neuartige Molybdännitrogenase wurde bei dem thermophilen Bakterium *Streptomyces thermoautotrophicus* entdeckt [Mey97JBC]. Es handelt sich hierbei um einen in Holzkohlehaufen und Kompost vorkommenden Organismus mit einem Temperatur-Wachstums-Optimum von 65 °C, der H<sub>2</sub> oder CO als Elektronendonator verwendet. Aufmerksam wurde man auf ihn, weil sich seine Nitrogenase-Produktion nicht durch Überschüsse an Ammoniak unterdrücken ließ und Ethin nicht als alternatives Substrat umgesetzt wurde. Darauf folgende detailliertere Untersuchungen brachten eine einzigartige, bisher unbekannt molybdänhaltige Nitrogenase zum Vorschein. Das Erstaunlichste an ihr ist ihre vollkommene Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff! Die Dinitrogenasekomponente der *S. thermoautotrophicus* (St1) enthält drei Polypeptid-Untereinheiten, die eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit zu dem Proteingerüst der „normalen“ Nitrogenase besitzen. Im Gegensatz zu St1 besitzt die Dinitrogenase-Reduktase-Komponente (St2) jedoch keinerlei Homologien oder Analogien zur „herkömmlichen“ Reduktase. Allerdings besteht eine sehr große Sequenz-Ähnlichkeit zu den manganhaltigen Superoxiddismutasen. Und tatsächlich ist St2 eine Superoxiddismutase. So werden die für die Reduktion von Stickstoff nötigen Elektronen vom CO bezogen und durch die CO-Dehydrogenase auf O<sub>2</sub> übertragen (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). St2 nimmt ein Elektron vom O<sub>2</sub><sup>-</sup> und reduziert damit St1. Diese neue Nitrogenase ist also nicht nur sauerstoffunempfindlich, sondern braucht Sauerstoff sogar zum Funktionieren.

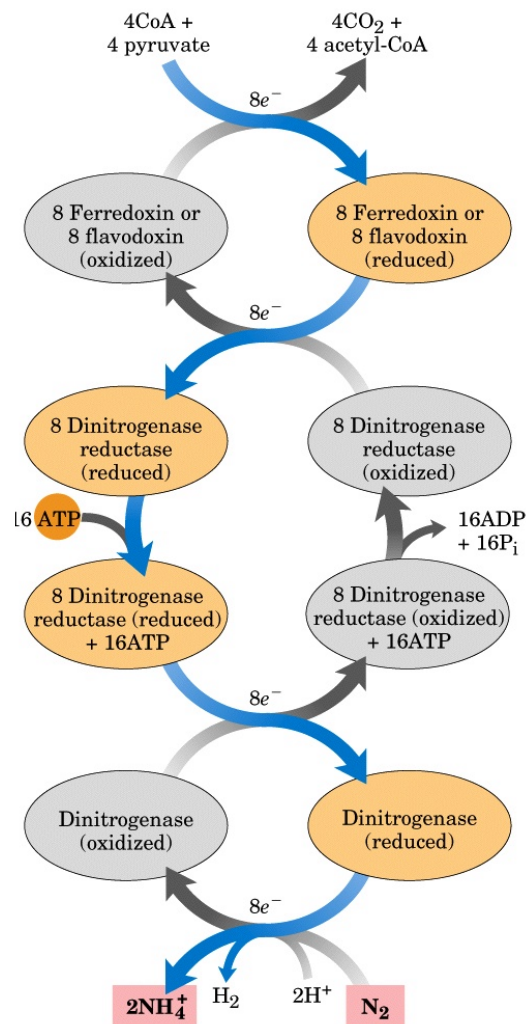


Abbildung 2.6 Elektronentransfer auf enzymatischer Ebene [Leh01]

### 2.1.3.2 Mechanismus der Nitrogenase

Es wird angenommen, dass es sich beim Mechanismus der Nitrogenase um eine stufenweise Einelektron/Einproton-Addition handelt [Low85] [Smi92EJB]. Wie Abbildung 2.6 zeigt, werden acht Elektronen für die Reduktion eines Moleküls Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak benötigt (dies sind zwei mehr als theoretisch erforderlich). Die Elektronen werden vom Pyruvat zuerst auf das Ferredoxin übertragen, und das reduzierte Ferredoxin überträgt diese auf die Dinitrogen-Reduktase. Die Dinitrogen-Reduktase selbst ist nur in der Lage, ein Elektron aufzunehmen, und kann erst nach der Abspaltung vom FeMo-Protein wieder reduziert werden, muss also zur Bereitstellung von acht Reduktionsäquivalenten achtmal den Reduktions-Oxidation-Zyklus durchlaufen. Es existiert auch die These, dass die Elektronenübertragung in

Zwei-Elektronen-Schritten verläuft; hier sei aber nur auf die entsprechende Literatur verwiesen [Low96CR] [Low85]. Jeweils nach der Elektronenaufnahme werden zwei Moleküle MgATP gebunden, bevor die Reduktase die Dinitrogenase reduziert. Diese Aufnahme von ATP führt zu einer konformationellen Änderung des Fe-Proteins, die für die folgende Elektronenübertragung von großer Bedeutung ist. So muss dieser Vorgang, der so genannte Fe-P-Zyklus, für eine vollständige Umsetzung eines Stickstoffmoleküls insgesamt achtmal durchlaufen werden. Ein Modell hierfür wurde von R.N.F. THORNELEY und D.J. LOWE entwickelt (Abbildung 2.7) [Low85]. Nach Aufnahme von acht Elektronen reduziert die Nitrogenase ein Molekül Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak bzw. Ammonium und zwei Protonen zu einem Molekül Wasserstoff (siehe Abbildung 2.6). Die Bindung des Stickstoffs am Enzym findet wahrscheinlich erst nach der Aufnahme von je drei Elektronen und drei Protonen statt. Bei der Bindung des Stickstoffs wird vermutlich ein „side-on“ gebundenes Molekül Wasserstoff abgespalten. Der entstandene Wasserstoff wird sofort durch Hydrogenasen unter Energiegewinn zurück zu Protonen oxidiert. Gestützt wird diese These durch Experimente, die zeigen, dass hohe Stickstoffdrücke die Bildung von Wasserstoff bei der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak nicht beeinflussen, und die Tatsache, dass molekularer Wasserstoff ein Inhibitor dieser Reaktion ist [Low96CR].

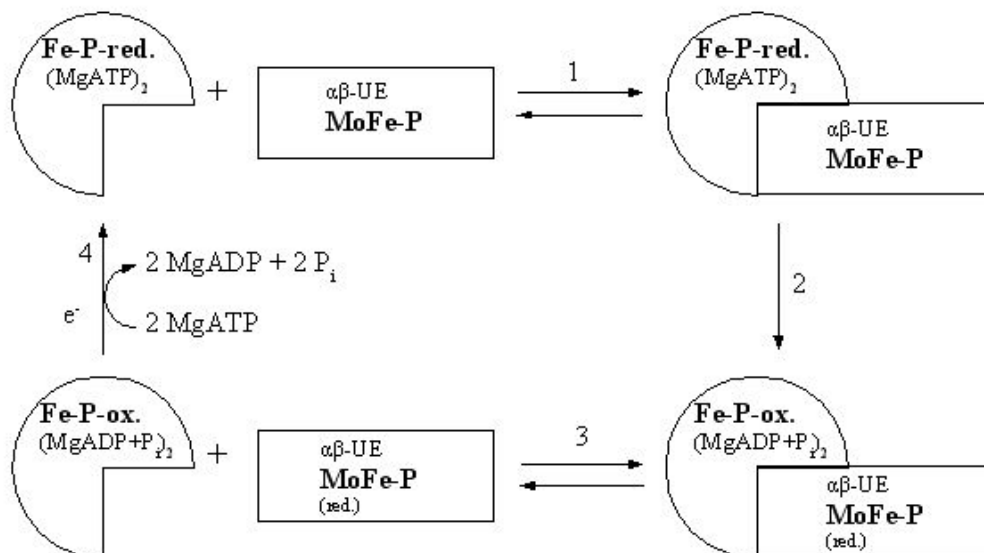


Abbildung 2.7 Fe-P-Zyklus nach THORNELEY und LOWE [Low85]

Der von THORNELEY und LOWE entwickelte und in Abbildung 2.7 wiedergegebene Fe-P-Zyklus läuft wie folgt ab: zuerst bildet das vom Ferredoxin reduzierte Fe-Protein (mit zwei gebundenen MgATP) einen Komplex mit dem MoFe-Protein (1) (der Nitrogenase-Komplex), dann wird ein Elektron, begleitet von der Hydrolyse zweier ATPs, auf die Dinitrogenase (FeMo-Protein) übertragen (2). Anschließend spaltet das Fe-Protein wieder vom MoFe-Protein ab (3), wird reduziert (4) und kann den Zyklus nach Austausch des MgADP gegen MgATP wieder durchlaufen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die „Ab“-Dissoziation des Fe-Proteins vom MoFe-Protein.

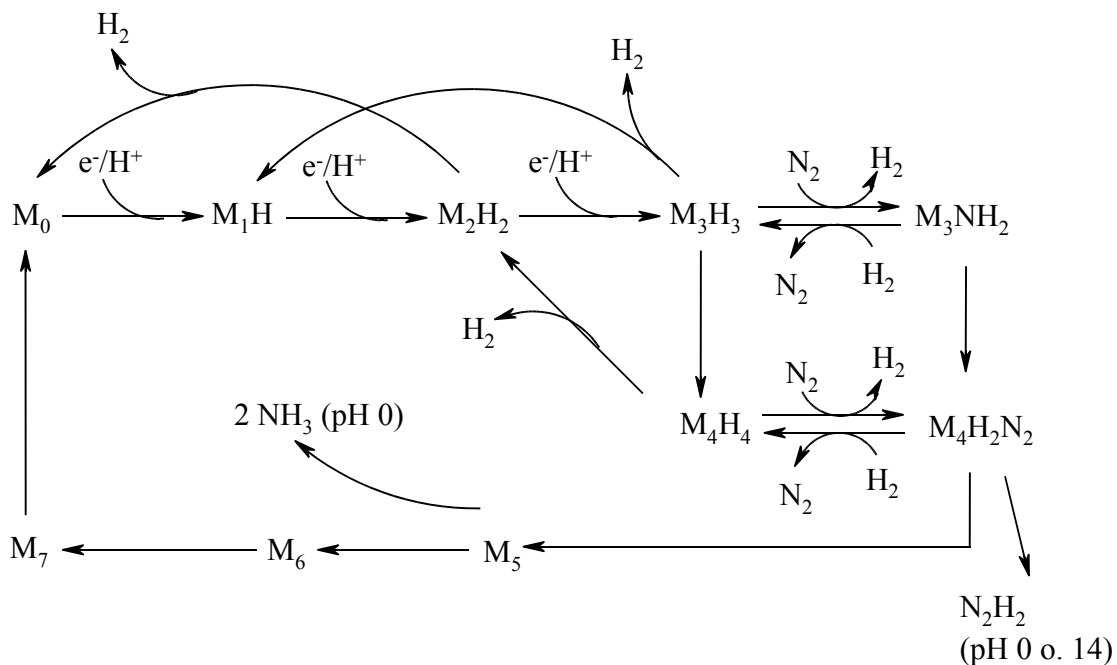


Abbildung 2.8 MoFe-Zyklus nach LOWE und THORNELEY [Low85]

Der für den Mechanismus des MoFe-Proteins ebenfalls von THORNELEY und LOWE vorgeschlagene Mechanismus wird MoFe-Zyklus genannt. Er beschreibt die Kinetik der Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein und ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Hierbei steht das M für eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins und der tiefgestellte Index für die Anzahl der übertragenen Elektronen. Das Schema zeigt, dass erst nach drei oder auch vier aufeinander folgenden Eielektronen/Einprotonierungs-Schritten überhaupt ein Stickstoff-Molekül gebunden wird, und zwar unter Abspaltung von Wasserstoff. Die Isolierung von Hydrazin und Diazen bei einer Unterbrechung des Nitrogenase-Zyklus und Protonierung stützt diese These. Als Folgeprodukt kann dann bei pH 0 oder 14 Hydrazin isoliert werden. Anschließend könnten weitere Elektronen-

und Protonenübertragungen über die Nitrido- (Abspaltung des ersten Moläquivalents Ammoniak), Imido ( $\text{NH}^2$ )- und Amido ( $\text{H}_2\text{N}^-$ )-Komplexe zu dem Ammin-Komplex führen, welcher das zweite Moläquivalent Ammoniak abspaltet.



## 2.2 Modellsysteme für die synthetische Stickstoff-Fixierung

### 2.2.1 Der „CHATT“-Zyklus

Um die am aktiven Zentrum der Nitrogenase ablaufenden Prozesse genauer untersuchen zu können, wurden verschiedene Modellsysteme entwickelt, an denen vermutlich die gleichen Zwischenstufen wie im Enzym durchlaufen werden [Low85]. Ein Vorteil dieser Komplexe liegt darin, dass alle Zwischenprodukte isoliert und spektroskopisch untersucht werden können. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Modellsystemen auf Basis „end-on“ koordinierter Molybdän- und Wolfram-N<sub>2</sub>-Komplexe.

Generell existieren ein symmetrischer und ein asymmetrischer Reduktionsweg für Stickstoff. Der symmetrische wird von „side-on“ gebundenen Stickstoffmolekülen durchlaufen und soll hier nicht weiter beschrieben werden; der interessierte Leser sei auf die Literatur verwiesen [Tuc99IOC1], [Tuc99IOC2]. Die „end-on“ gebundenen, mäßig aktivierten Molybdän- und Wolfram-N<sub>2</sub>-Komplexe reagieren entsprechend dem

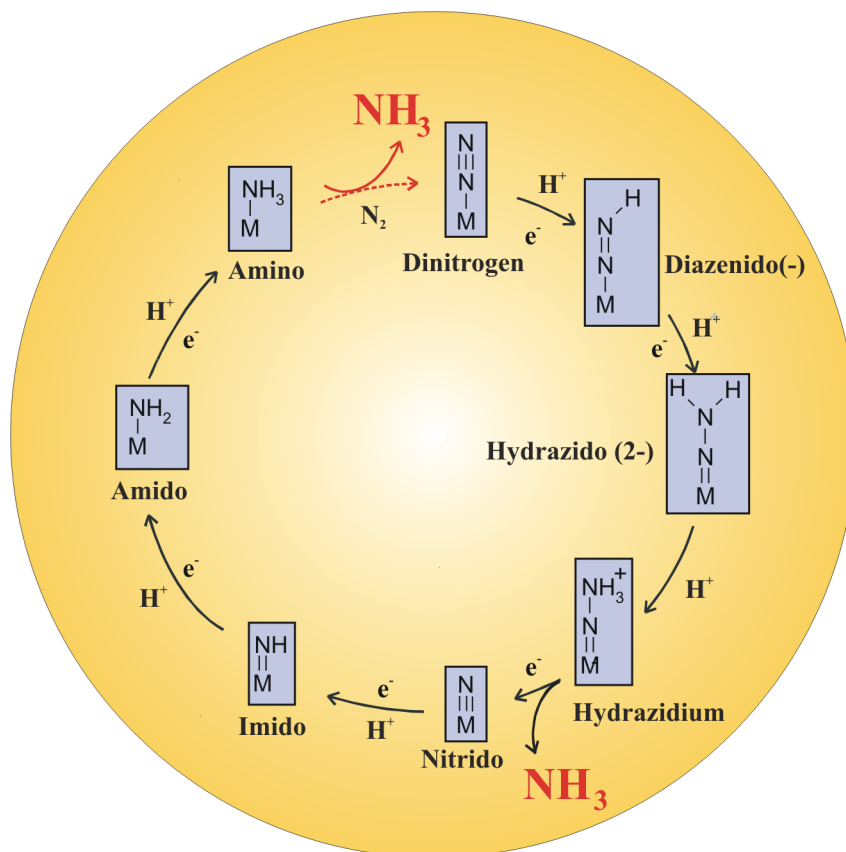
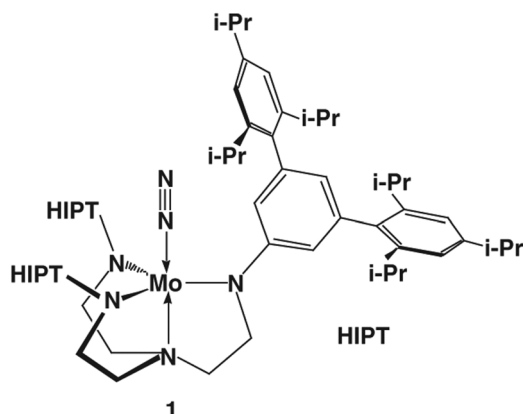


Abbildung 2.9 Asymmetrischer Reduktionsweg mit allen isolierbaren Zwischenstufen für mäßig stark aktivierte Molybdän und Wolframsysteme

asymmetrischen Reduktionspfad zu  $\text{NH}_3$  (siehe Abbildung 2.9). Durch die „end-on“-Koordination des Stickstoffs an das Metallzentrum wird eine negative Partialladung auf dem  $\beta$ -Stickstoffatom geschaffen, welche das Stickstoffatom für die Protonierung empfänglich macht. Die aufeinander folgenden Einfachprotonierungen dieses Atoms führen schrittweise über die „Diazenido(-) ( $\text{NNH}$ )“- , „Hydrazido(2-) ( $\text{NNH}_2$ )“- und „Hydrazidium ( $\text{NNH}_3^+$ )“-Zwischenstufen zur Spaltung der N-N-Bindung. Alle genannten Zwischenstufen konnten bislang isoliert und charakterisiert werden [Cha72JCSCC] [Cha74DAL] [Hea74JAC] [Cha76DAL] [Cha77DAL] [Cha77DAL] [Cha78DAL] [Hid80JAC] [Cha82DAL] [Geo85JAC] [Lei8DAL] [Lei90Dal] [Ric90DAL] [Geo90IOC2] [Geo93IOC] [Hug94DAL]. Die in der Literatur als „Hydrazido(2-)“-Komplex bekannte Zwischenstufe enthält nach Ergebnissen von TUCZEK *et al.* in Wirklichkeit einen neutralen Liganden [Tuc99IOC1] [Tuc99IOC2], weshalb diese Spezies besser als „Isodiazen“-Komplexe bezeichnet werden sollte. Die N-N-Bindungsspaltung führt zur Erzeugung des ersten Äquivalents Ammoniak und zur Bildung eines Nitrido-Metall-Komplexes ( $\text{M}\equiv\text{N}$ ). Dieser wird wieder stufenweise über die „Imido“ ( $\text{M}=\text{NH}$ )-, „Amido“ ( $\text{NH}_2$ )- und „Amino“ ( $\text{NH}_3$ )-Zwischenstufen reduziert und protoniert, bis auf der Amino-Stufe das zweite Äquivalent Ammoniak abgespalten und ein neues Molekül Stickstoff gebunden werden kann. Damit ist der Zyklus geschlossen.

Ein Problem der synthetischen Umsetzung dieses Zyklus' besteht unter anderen in den Austauschprozessen des zum Stickstoff *trans*-ständigen Liganden. Ausgehend vom Molybdän- oder Wolframbis(distickstoff)-Komplex wird bei der Protonierung einer der Stickstoff-Liganden durch die konjugierte Base der Säure ausgetauscht (z.B.  $\text{F}^-$  in  $\text{HBF}_4$ ). Einzig die *trans*-Nitril-Stickstoff-Komplexe tauschen bei Protonierung den *trans*-Liganden nicht aus (siehe Unterkapitel Nitrile). Diese Eigenschaft des *trans*-Liganden ist für das Design eines über den gesamten Reduktionszyklus intakten Systems von großer Bedeutung.

## 2.2.2 Der „SCHROCK“-Zyklus



1  
 Abbildung 2.10 Von SCHROCK *et al.* entwickelter katalytisch wirksamer Komplex mit  $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ -Liganden

Der von SCHROCK gefundene Reaktionszyklus leitet sich von den schon länger bekannten Molybdän(III)-Komplexen mit dem anionischen Liganden  $[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$  ab. CUMMINS und SCHROCK erkannten, dass diese Systeme sich zu dem zweikernigen Komplex  $[\text{ArN}_3\text{N}]\text{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{Mo}[\text{ArN}_3\text{N}]$  zusammenlagern, welcher unter N-N-Spaltung zu zwei Nitrido-Komplexen reagiert. Um dies zu verhindern, modifizierten SCHROCK *et al.* diesen Liganden so, dass eine maximale sterische Abschirmung die Zusammenlagerung der Monomere verhindert. Auf diesem Weg entstand der Ligand  $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$  (Hexa-iso-propyl-terphenyl- $\text{N}_3\text{N}$ , Abbildung 2.10). Neben der sterischen Hinderung verbessert der  $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ -Ligand auch die Löslichkeit seiner Komplexe in den gängigen Lösungsmitteln.

Mit Hilfe dieses neuen Liganden gelang es, einen über mehrere Zyklen intakten Katalysator für die Stickstoff-Fixierung zu synthetisieren:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}]$ . Diese Verbindung durchläuft den in Abbildung 2.11 gezeigten Zyklus. Alle Zwischenstufen enthalten Molybdän in Oxidationsstufen zwischen +III bis +V. Als Reduktionsmittel dient Decamethylchromocen ( $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ) und als Protonenquelle  $\{2,6\text{-Lutidinium}\}\{\text{BAR}'_4\}$  ( $\text{Ar}' = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) in Heptan. Während des Zyklus' liegt das Molybdän-Zentralatom in einer trigonal bipyramidalen Koordination vor und durchläuft nacheinander mehrere Einelektronen-Einprotonen-Additions-Schritte. Die gebildeten Zwischenstufen gleichen denen, die aus dem CHATT-Zyklus bereits bekannt sind (siehe oben). So entsteht aus der  $[\text{Mo}-\text{N}_2]$ -Verbindung durch eine Einproton-Einelektron-Addition zuerst der Molybdän(IV)-NNH-Komplex, welcher durch Protonierung zum Mo(VI)-Hydrazido-Komplex umgesetzt wird. Für alle drei Moleküle existieren

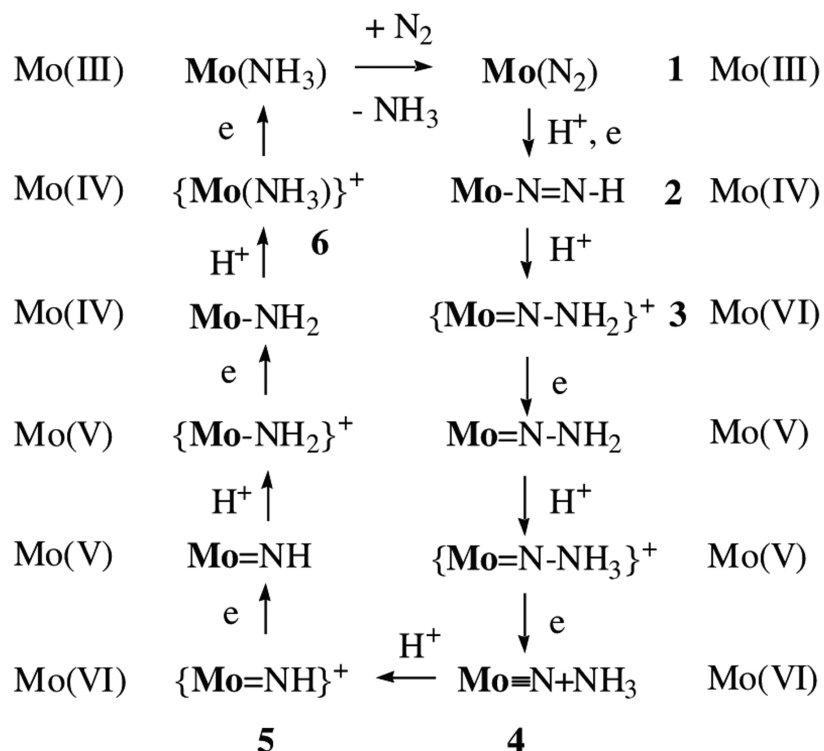


Abbildung 2.11 Katalytischer Reduktionszyklus für Stickstoff nach SCHROCK [Sch03Sci] (Mo = {HIPTN<sub>3</sub>N}Mo)

entweder Kristallstrukturen, oder sie sind mittels NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert worden [Sch03IOC]. Für die beiden folgenden Schritte werden eine Einprotonen- und eine Eielektronen-Übertragung angenommen, allerdings sind beide Stufen nicht eindeutig charakterisiert worden. Die nächste eindeutig identifizierte Stufe ist die Verbindung 4 in Abbildung 2.11 ( $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N} + \text{NH}_3$ ), sowie deren durch Protonierung entstandenes Folgeprodukt 5 ( $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NH}$ ). Hierbei handelt es sich um die Nitrido- und Imido-Zwischenstufen. In den darauf folgenden Eielektronenreduktionen und Einfachprotonierungen werden anschließend sowohl die Amido- und Amino-Komplexe durchlaufen, bevor der Molybdän(III)-Komplex schließlich seinen Ammoniak-Liganden gegen ein neues Stickstoff-Molekül austauscht.

### 2.2.3 *trans*-Nitril-Stickstoff-Komplexe mit dppe-Koliganden

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die Chemie der oktaedrisch koordinierten *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Molybdän/Wolfram-Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)ethan-Koliganden (dppe). Einen allgemeineren Überblick über die vielfältige Chemie der koordinierten Nitrile bieten die Review-Artikel von R. A. MICHELIN *et al.* [Mic96CCR] und KUKUSHKIN & POMBEIRO [Pom02CR].

Die Verbindungsklasse der *trans*-Nitril-Molybdän- und Wolfram-dppe-Komplexe wurde erstmalig von HIDAI *et al.* ausgehend vom *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] erschlossen und als Modellsystem für den Wirkungsmechanismus der Nitrogenase untersucht [Hid75IOC]. Alternativ sind die Nitrile auch durch Austausch des *trans*-Liganden Triflat an „Hydrazido“-Komplexen zugänglich [Tur98OGM]. Es gelang, aliphatische und elektronenarme aromatische Organonitrile in *trans*-Position zum N<sub>2</sub> zu koordinieren, während gezeigt wurde, dass elektronenreiche aromatische Nitrile unter Substitution beider Stickstoff-Liganden zu Bis(distickstoff)-Komplexen führen. Hierbei ist die Bindung der aromatischen Nitrile im Gegensatz zur Bindung aliphatischer nicht reversibel. Mono-Nitril-Stickstoff-Komplexe können nicht direkt aus [MoCl<sub>4</sub>(NCR)<sub>2</sub>] unter reduktiven Bedingungen hergestellt werden, woraus SEIBOLD *et al.* den Schluss zogen, dass das Nitril auf dieser Stufe die Aufnahme des Stickstoffs inhibiert [Sei73IOC]. SEIBOLD und seine Mitarbeiter fanden ebenfalls heraus, dass der Molybdän-Stickstoff-Komplex *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] in Acetonitril bei Raumtemperatur den Stickstoff nicht gegen das Acetonitril austauscht, während er in Toluol mit doppeltem molarem Überschuss an Acetonitril langsam zum *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Komplex abreagiert. Die Untersuchungen an den ersten *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Komplexen zeigten auch schon den in dieser Arbeit beobachteten Effekt, dass die Koordination der Nitrile an Molybdän(0)-Metallzentren zu einer signifikanten Erniedrigung der  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung führt. Je elektronenziehender das Nitril ist, desto stärker fällt die Erniedrigung aus, weshalb dieser Effekt auch am stärksten bei den elektronenarmen Benzonitrilen zu beobachten ist.

Dem Ziel eines elektrochemischen Reduktionszyklus folgten die Arbeit von LEIGH *et al.*, die sich mit der Oberflächenfixierung von *trans*-Nitril-Stickstoff-Komplexen beschäftigten [Pic77DAL]. So gelang es LEIGH, die Komplexe [Mo/W(N<sub>2</sub>)(NCP<sup>r</sup>)(dppe)<sub>2</sub>] mit Hilfe einer Silylierung des Nitrils an einer Zinnoxid-

elektrodenoberfläche zu befestigen (Abbildung 2.12). Die daran durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen zeigten eine bessere Oxidierbarkeit um bis zu eine Oxidationsstufe (+II) als die korrespondierenden Bis(distickstoff)-Systeme (+I), allerdings scheiterte der Versuch einer gekoppelten elektrochemischen Reduktion mit einer Alkylierung des N<sub>2</sub>-Liganden am Verlust des Nitrils.

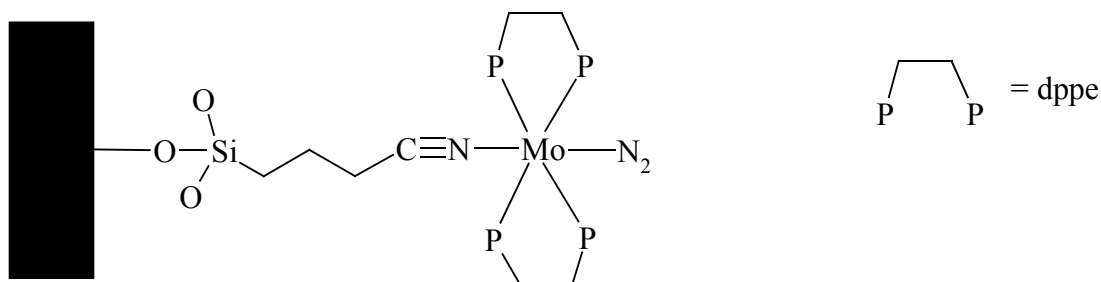


Abbildung 2.12 An Zinnoxidoberfläche befestigter *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Komplex nach [Pic77DAL]

Einen anderen vielversprechenden Weg ging DuBois, der mono-, bi- und tridentate Phosphin-Liganden als Seitenketten an Polymetacrylamidpolymeren und damit auf glasartigen Kohlenstoffelektroden befestigte (Abbildung 2.13). Der große Vorteil dieser Methode, im Gegensatz zu der von LEIGH, liegt in der höheren Stabilität der Metall-Phosphin-Bindungen im Vergleich zur Metall-Nitril-Bindung. Dies verhindert eine durch die Labilität der Metall-Nitril-Bindung hervorgerufene Dissoziation des Metall-Komplexes von der Metalloberfläche weg [DuB84IOC].

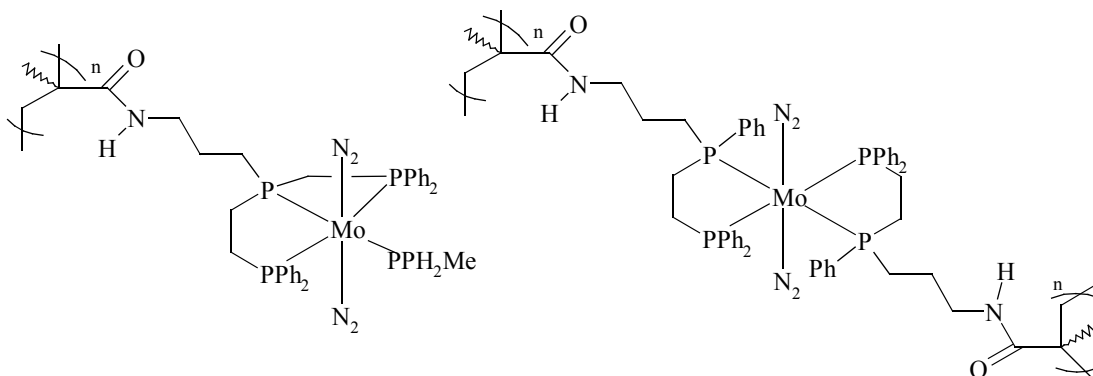


Abbildung 2.13 Zwei- und dreizählige oberflächenfixierte Molybdän-bis(distickstoff)-Komplexe nach DuBois [DuB84IOC]

GEORGE *et al.* gelang es, Molybdän(0)-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe mit einer der DuBois-Methode ähnlichen Vorgehensweise an Polystyrol zu befestigen und erfolgreich bis zur „Hydrazido(2-)“-Stufe zu protonieren (Abbildung 2.14) [Geo90JAC] [Geo90IOC].

CHATT *et al.* führten neben Untersuchungen des Oxidationspotentials [Cha80DAL] und der Korrelation von Oxidationspotentials mit  $\nu(\text{N}_2)$  bzw.  $\nu(\text{CO})$  [Cha80DAL] auch

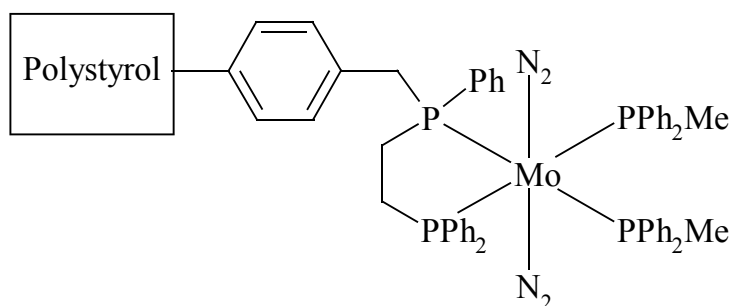


Abbildung 2.14 Oberflächenbefestigung eines Bis(distickstoff)-Komplexes nach GEORGE *et al.* [Geo90JAC], [Geo90IOC]

Protonierungsversuche mit Schwefelsäure an *trans*-Nitril Komplexen aus [Ric77DAL], die zur Identifizierung der ersten NNH<sub>2</sub>-Nitril-Komplexe führten.

Interessanterweise können Nitril-Komplexe jedoch nicht nur am  $\beta$ -Stickstoff-Atom des Distickstoff-Liganden protoniert werden, sondern können bei Koordination an ein rückbindendes elektronenreiches Metallzentrum auch unter Verlust des Distickstoff-Liganden eine Protonierung am  $\beta$ -Kohlenstoff-Atom erleiden [Pom02IOC] [Ric93JOC] [Ric88JCSCC] [Pom94NJC] [Pom92ICA] [Hid98ICA] [Hid00JAC] [Tur98OGM]. Untersuchungen von HIDAI *et al.* zeigen, dass dies sowohl für aromatische als auch aliphatische *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Komplexe zutrifft [Hid98ICA]. Dieses bezieht sich auf die Protonierungen mit HBF<sub>4</sub>, HCl und HBr. Auf diesem Weg sind Imido-Komplexe aus Nitrilen darstellbar [Tur98OGM] (siehe Abbildung 2.15). Eine ähnliche Reaktivität

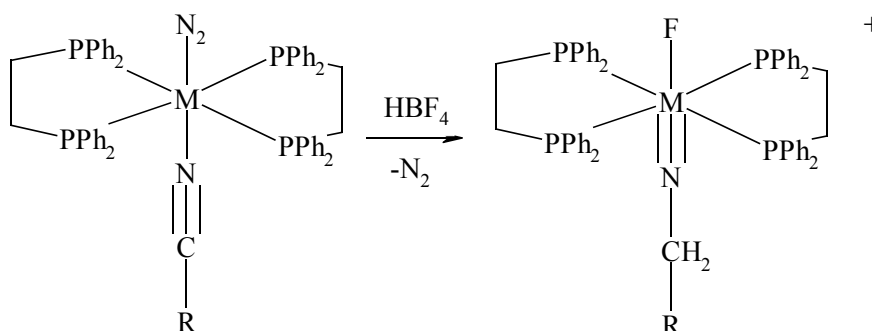


Abbildung 2.15 Die  $\beta$ -Protonierung des Nitril-Liganden führt unter Verlust des Stickstoff-Liganden zur Bildung von Imido-Komplexe [Tur98OGM]

gegenüber HBF<sub>4</sub> zeigen auch die Organocyanamid-N<sub>2</sub>-dppe-Komplexe, welche als aminofunktionalisierte Nitrile betrachtet werden können. Auch sie werden am  $\beta$ -Kohlenstoff-Atom protoniert, jedoch nur in Anwesenheit von AgBF<sub>4</sub>, wodurch sogenannte Amidomethylenamid- bzw. Amidoazavinyliden-Komplexe entstehen [Pom03IOC] (siehe Abbildung 2.16). Für diesen Vorgang ist nicht zwangsläufig eine Säure erforderlich, d.h. diese  $\beta$ -Protonierung kann auch ohne Zugabe von Säure allein

mit  $\text{AgBF}_4$  durchgeführt werden. Die Autoren gehen davon aus, dass als Protonenquelle entweder Verunreinigungen in Form von Wasser im Lösungsmittel oder Salz dient, oder ein radikalischer Prozess des Tetrahydrofurans verantwortlich ist [Pom03IOC]. Als

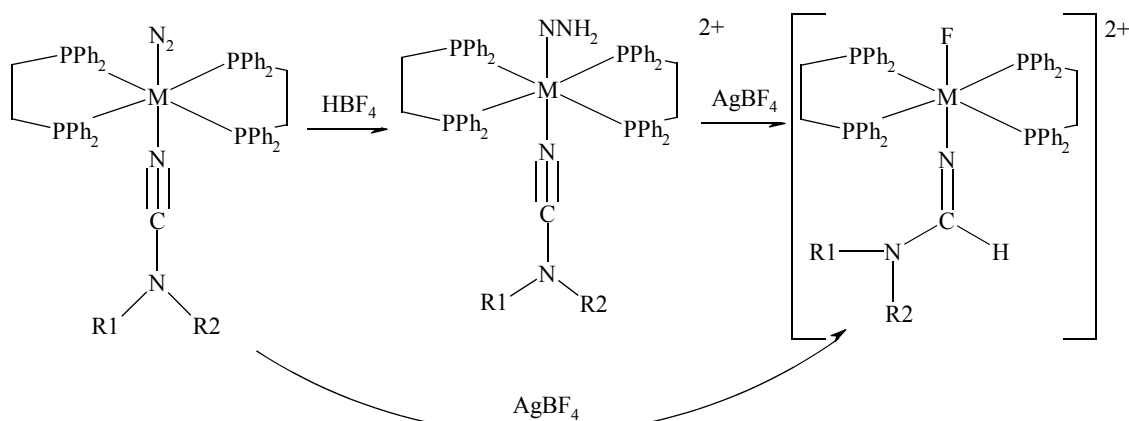


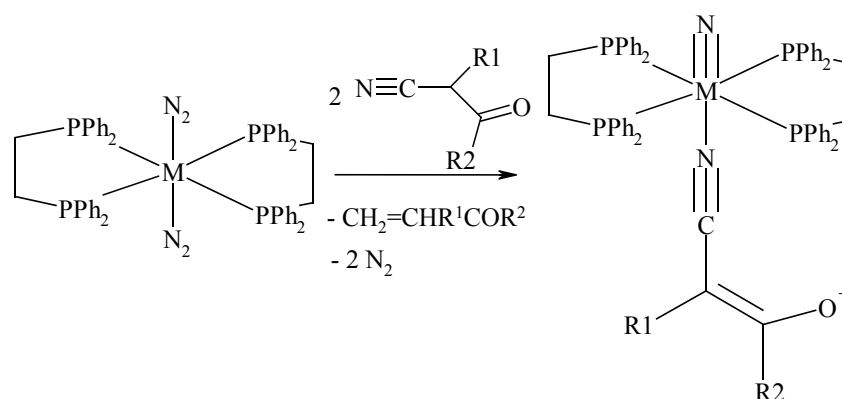
Abbildung 2.16 Die Protonierung von *trans*-Organocyanamid- $\text{N}_2$ -Komplexen kann zur Bildung der entsprechenden Hydrazido-Komplexe oder jedoch zur Bildung von Amidomethylenamid-Komplexen führen [Pom03IOC]

Mechanismus wurde eine Oxidation des Metallzentrums durch  $\text{Ag}^+$ , mit daraus folgendem Verlust des  $\text{N}_2$ -Liganden und folgendem nucleophilen Angriff der Lewis-Base  $[\text{BF}_4]^-$  vorgeschlagen. Hierdurch wird das Metall fluoridiert und anschließend das Nitril protoniert. Alternativ wurde vorgeschlagen, dass der Mechanismus aus einer internen Protonenwanderung vom  $\text{NNH}_2$  zum  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Nitrils und anschließendem Austausch des Diazenido ( $\text{NNH}$ )-Liganden durch das Fluorid besteht [Pom03IOC].

In Abwesenheit von  $\text{AgBF}_4$  wird das  $\beta$ -Atom der  $\text{N}_2$ -Gruppe der Organocyanamid-Komplexe mit  $\text{HBF}_4$  zu den entsprechenden Hydrazido-Komplexen protoniert. Allerdings reagieren diese in Lösung langsam zu den *trans*-Fluoroamidomethylenamid-Komplexen, wobei geringe Mengen an Ammoniak und Hydrazin aus der Disproportionierung der  $\text{NNH}_2$ -Komplexe freigesetzt werden (8,5 % bzw. 2,5 %). Diese Ausbeute lässt sich durch Zugabe von katalytischen Mengen an  $\text{HBF}_4$  (0,1 mol  $\text{HBF}_4$  pro mol Komplex) auf bis zu 40 % steigern [Pom03IOC].

$\beta$ -Ketonitrile wiederum verhalten sich anders (Abbildung 2.17). Diese verdrängen beide  $\text{N}_2$ -Liganden aus dem *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ -Komplex und durchlaufen an einem  $\beta$ -Ketonitril eine Enol-Zwischenstufe, bevor eben dieses  $\beta$ -Ketonitril einen CN-Bindungsbruch erleidet und das N-Atom als Nitrid am Metallzentrum zurückbleibt [Hid00JAC].




 Abbildung 2.17 Reaktivität der  $\beta$ -Ketonitrile [Hid00JAC]

NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass Wolfram-Komplexe stärker als Molybdän-Komplexe aktiviert sind [Ric84DAL3] [Ric84DAL2]. Dies liegt an der erhöhten Rückbindungsfähigkeit der 5d Metalle, im Vergleich zu den 4d Metallen.

Ebenfalls mit Hilfe der  $^{15}N$ -NMR-Spektroskopie wurde entdeckt, dass die Abschirmung des  $N^\alpha$  und  $N^\beta$  im  $NNH_2$ -Liganden eine Funktion des *trans*-Liganden ist und in der Reihenfolge Halogen  $>$   $HSO_4^-$   $>$   $NCPr^n$  abnimmt [Ric84DAL]. Allerdings soll die schwächere Abschirmung, oder stärkere Entschirmung des  $NNH_2$  in den *trans*- $HSO_4^-$ -Komplexen, verglichen mit den *trans*-Halogen-Systemen, mit einer Wanderung von negativer Ladung auf die *trans*- $NNH_2$ -Gruppe verbunden sein, die dann in Falle des *trans*-Hydrogensulfats leichter protonierbar sein sollte als die *trans*-Halogene [Ric82] [Ric82JOC]. Aus den o.g. Trend der chemischen Verschiebung von  $N^\alpha$  und  $N^\beta$  ließe sich dann schließen, dass der *trans*- $NCPr^n$ -Komplex das am stärksten aktivierte  $NNH_2$  besitzen sollte. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch das Gegenteil (siehe Diskussion Kapitel 3).

Untersuchungen anderer Autoren, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie über den Mechanismus des Austauschprozesses Stickstoff gegen Nitril ergaben, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Nitril-Austausches eine vorhergehende Dissoziation eines Stickstoff-Liganden vom Komplex weg, und damit die Bildung eines fünffach koordinierten Übergangszustandes ist [Pic77DAL] [Cha78DAL].

Über *trans*-Pyridin Distickstoff-Komplexe ist bis heute wenig bekannt. Ein Syntheseweg, analog den Nitrilen, ausgehend von den Bis(distickstoff)-Komplexen, ist nicht möglich, da elektronenarme Pyridine und unsubstituiertes Pyridin deutlich schlechter als  $N_2$  koordinieren und elektronenreiche Pyridine sehr viel besser. So ist

ausgehend vom Bis(distickstoff)-Komplex nur die die Synthese von Dipyridin-Komplexen möglich [Hid80JOC]. HIDAI stellte auch für die isoelektronischen CO-Komplexe eine Reihenfolge der Koordinationfähigkeiten verschiedener Liganden an Molybdän(0)-dppe-Systeme auf: danach bindet CO besser als Nitril, welches wiederum besser als Ammoniak und 4-Aminopyridin bindet. Erst dann folgt N<sub>2</sub>. Am schlechtesten binden in dieser Reihe Ethylen und Pyridin [Hid80JOC].

## 2.2.4 Tetraphos-Systeme

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Tetraphos-Liganden (Übersicht in [Kal03CCR] und [Kas94CR]), insbesondere mit dem Liganden 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan ( $\text{prP}_4$ ) und dessen Koordinationschemie.

Seit KING & KAPOOR ihre ersten Studien über den Tetraphos-I-Liganden veröffentlicht haben [Kin69JAC], wurde viel über Tetraphos-Liganden und ihre Komplexe mit Schwerpunkt auf Eisen(II) und späten Übergangsmetallen geforscht [Kin71IOC] [Kin71JAC] [Sac73IOC] [Sac81JOC] [Ste81CB] [Brü90AC] [Brü89ICA] [Brü95POL] [Brü92ICA] [Brü94ICA]. Allerdings gelang es bislang nicht, einkernige Molybdän- oder Wolfram-Komplexe dieser Liganden herzustellen. Einzig mehrkernige Molybdän-Komplexe konnten synthetisiert werden [Cot91IOC], [Cot93IOC]. Um den Einbau des, im Vergleich zu Eisen(II), größeren Molybdän(0)-Atoms zu ermöglichen, bietet sich an, einen größeren Tetraphos-Liganden zu nutzen. Als geeigneter Kandidat erscheint der Tetraphos-Ligand 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan ( $\text{prP}_4$ ), dessen mittlere Kohlenstoffbrücke um ein Kohlenstoffatom länger ist, als bei Tetraphos-I. Dieser Ligand wurde bis heute nur unzureichend untersucht [DuB75DAL] [Can84JOC] und fand keine Verwendung in der Stickstoff-Fixierung. Die folgenden allgemeinen Bemerkungen über Isomeren und Koordinationsfähigkeiten, lassen sich prinzipiell auf alle linearen tetradentaten asymmetrischen Phosphinliganden anwenden.

### 2.2.4.1 Tetraphos-Isomere

Die Kenntnisse über die verschiedenen Isomere stammen aus Studien von BOSNICH *et al.* an arsen- und schwefelhaltigen tetradentaten Liganden [Bos69IOC], [Bos73JAC]. Für tetradentate lineare Phosphin-Liganden mit zwei asymmetrischen Phosphoratomen existieren, gemäß den möglichen Konfigurationen an den inneren Phosphoren, zwei Formen namens *rac* und *meso* [Bos73JAC]. Die *meso* Form hat an den beiden inneren Phosphoratomen eine *R,S* bzw. *S,R* Konfiguration, die *rac* Form hat eine *S,S* oder *R,R* Konfiguration und tritt als Enantiomergemisch auf. Die Konfiguration an den asymmetrischen Phosphor-Atomen ist, im Gegensatz zu den korrespondierenden Aminen konfigurationsstabil, da die Inversionsbarriere deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur liegt. Eine Darstellung beider Isomere ist in Abbildung

2.18 zu sehen. Für den gezeigten Tetraphos-Liganden  $P_4$  ist deutlich zu sehen, dass bei der *rac*-Form jeweils einer der Phenylringe an den asymmetrischen (d.h. inneren) Phosphoratomen nach oben bzw. unten zeigt, während bei der *meso*-Form beide Phenylringe in die gleiche Richtung zeigen. Gleiches gilt auch für den etwas größeren  $prP_4$ -Liganden.

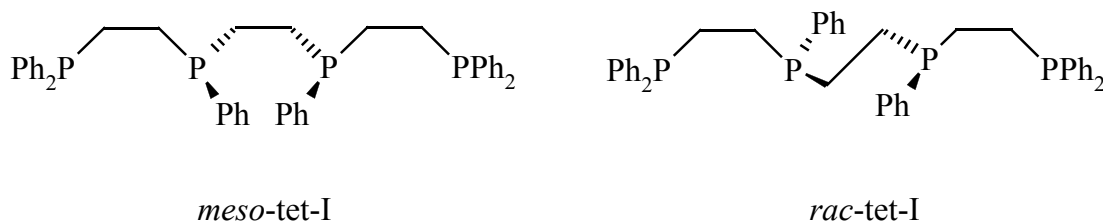


Abbildung 2.18 *meso*- und *rac*-Form des Tetraphos-I-Liganden ( $P_4$ ) von KING & KAPOOR [KIN69JAC]

Die oktaedrischen Komplexe beider Formen des Liganden unterscheiden sich in der Anzahl der möglichen Isomere: während das *rac*-Isomer alle drei möglichen verschiedenen oktaedrischen Koordinationsmöglichkeiten einnehmen kann (sie werden *trans*, *cis- $\alpha$*  und *cis- $\beta$*  genannt), kann das *meso*-Isomer aus sterischen Gründen nur die Isomere *trans* und *cis- $\beta$*  bilden (siehe Abbildung 2.19).

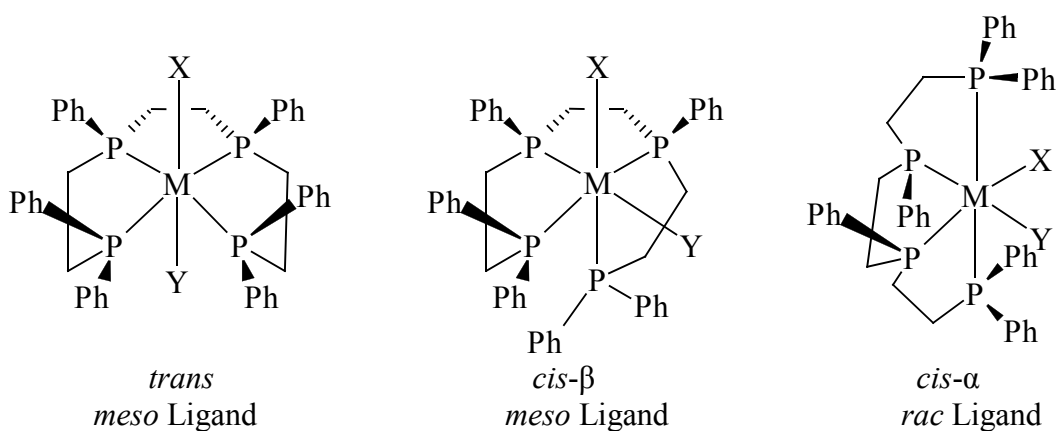


Abbildung 2.19 Mögliche oktaedrische Koordinationsisomere *trans*, *cis- $\beta$* , *cis- $\alpha$* ; die *rac*-Form kann alle drei Isomere bilden, während die *meso*-Form aus sterischen Gründen nur *trans* und *cis- $\beta$*  bilden kann

## 2.3 Aufgabenstellung

Für die *trans*-Nitril-Systeme sollten sowohl die Stickstoff- als auch die „Hydrazido (2-)“-Stufen synthetisiert und isoliert werden. Für diese wurden  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitutionen durchgeführt und so die isotopensensitiven Schwingungen in den Raman- und IR-Spektren zugeordnet. Für beide Protonierungsstufen sollten Normalkoordinatenanalysen auf Basis von experimentellen Daten und DFT-Ergebnissen durchgeführt sowie die elektronische Struktur beider Verbindungen aufgeklärt werden. Dies lieferte Erkenntnisse über die Art und Stärke der Nitril-Metall- und Stickstoff-Metall-Bindung für beide Stufen des Reduktionszyklus'. Das Wissen über die Bindungsverhältnisse, erlaubte ebenfalls Vorhersagen über die Nutzung von Nitrilen als *trans*-Liganden in einem katalytischen Zyklus.

Um die Probleme der Labilität der Phosphin-Metall-Bindung auf der  $\text{NNH}_3$ -Stufe zu lösen, sollte ein Tetrachos-Ligand, der für die Koordination an Molybdän(0)-Zentren geeignet ist, synthetisiert und seine Komplexe mittels Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie sowie verschiedener spektroskopischer Verfahren (z.B.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie) untersucht werden. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen, wurde eine Normalkoordinatenanalyse für die isolierten Komplexe durchgeführt.

Weiterhin bestand die Aufgabe darin, eine Synthese zur Herstellung eines Molybdän(0)-bis(distickstoff)- $\text{P}_4$ -Komplexes zu entwickeln und diesen schwingungsspektroskopisch zu untersuchen.



### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 *trans*-Nitril-NNH<sub>x</sub>-Wolfram- & Molybdän-Komplexe (x = 0, 2)

Das folgende Kapitel befasst sich mit Wolfram- und Molybdän-Komplexen mit Stickstoff- und *trans*-Nitril-Liganden.

##### 3.1.1 Synthesen

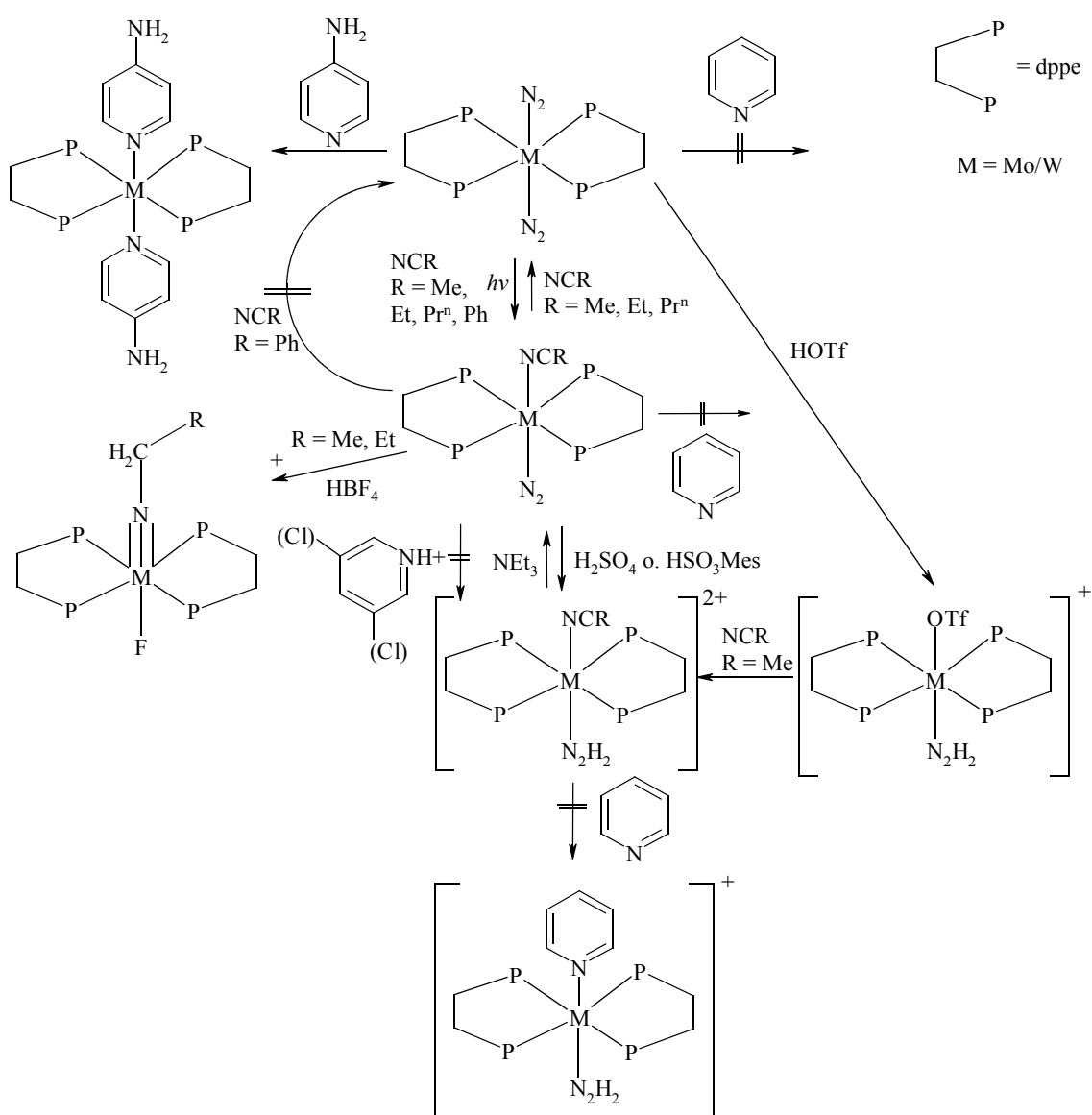
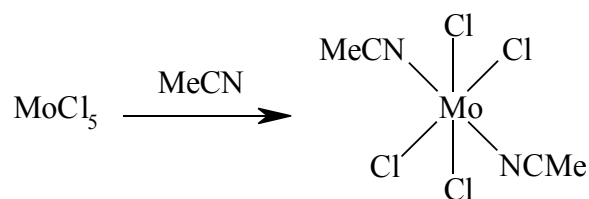


Abbildung 3.1 Syntheschema für verschiedene Nitril-N<sub>2</sub>- und Pyridin-Komplexe

Abbildung 3.1 zeigt die Reaktivität verschiedener *trans*-Nitril-Komplexe und die Reaktionen des Precursors Bis(distickstoff)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)molybdän(0) bei Behandlung mit unterschiedlichen Säuren, Basen und potentiellen Liganden. Dabei ist sowohl der Bis(distickstoff)- als auch der *trans*-Nitril-Komplex für Substitutionsreaktionen geeignet. Allerdings lassen sich elektronenarme Pyridine nicht direkt als Liganden von Stickstoff-Komplexen einführen, sondern nur über einen Umweg: hierzu müssen Verbindungen mit extrem schwach gebundenen Liganden (z.B. Triflat) synthetisiert und der schwach gebundene Ligand anschließend gegen das Pyridin ausgetauscht werden. Anders sieht es für elektronenreiche Pyridine aus: diese koordinieren so stark, dass sie sogar relativ stabil gebundene Liganden wie Stickstoff oder Nitril verdrängen können. Weiterhin tauschen elektronenarme aromatische oder aliphatische Nitrile nicht, wie vielleicht erwartet, beide Stickstoff-Liganden des Precursors aus, sondern verdrängen nur einen Stickstoff-Liganden und werden so *trans*-ständig zum Stickstoff gebunden. Dieser Vorgang läuft nur photochemisch, d.h. unter Lichteinstrahlung ab, nicht jedoch thermisch. Ein Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen koordinierenden Nitrilen besteht darin, dass sich die aliphatischen Nitrile mit starken Säuren zu den so genannten „Hydrazido(2-)“-Verbindungen protonieren lassen, während dies bei den aromatischen nicht möglich ist. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass sich die aliphatischen Nitrile langsam wieder in ihre Precursor-Verbindung unter Verlust des Nitrils zurückverwandeln, während die aromatischen stabil sind. Die Synthesevorschriften für die Darstellung von  $[\text{Mo}/\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  und den davon abgeleiteten Nitrilverbindungen folgen in den nächsten Abschnitten.



**3.1.1.1 Bis(acetonitril)tetrachloromolybdän(IV),  $[\text{MoCl}_4(\text{H}_3\text{CCN})_2]$  [Ric80IS]**

20,0 g Molybdän(V)chlorid (0,07 mol) wurden langsam unter starkem Rühren zu 100 ml Acetonitril gegeben. Die entstandene Suspension wurde über Nacht gerührt, der braune Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen.

Ausbeute: 77 %

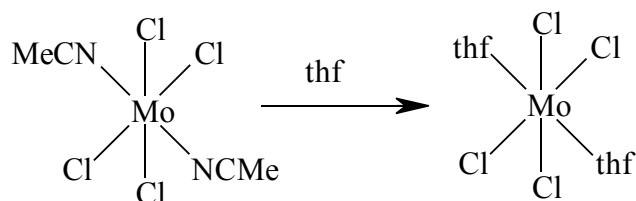
Elementaranalyse:	theoretisch	C 15,0 %, H 1,9 %, N 8,8 %, Cl 52,0 %
	gefunden	C 15,5 %, H 1,9 %, N 9,0 %, Cl 51,4 %

IR: 2290, 2310  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{CN})$

$M_w(\text{Cl}_5\text{Mo}) = 273,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M_w(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Mo}) = 319,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 3.1.1.2 Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV), $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ [Ric80IS]



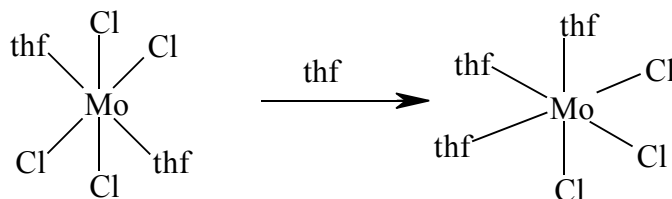
80 ml Tetrahydrofuran wurden unter starkem Rühren zu 20,0 g (0,05 mol) Bis(acetonitril)tetrachloromolybdän(IV) gegeben, 2 Stunden lang gerührt, abfiltriert und mit 20 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen.

Ausbeute: 63 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 25,1 %, H 4,2 %, Cl 37,2 %
	gefunden	C 26,5 %, H 4,3 %, Cl 38,0 %

IR:  $820 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Mo-O}(\text{THF}))$

$M_w(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Mo}) = 381,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.3 Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III),  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$  [Ric80IS]**

18,0 g (0,05 mol) Tetrachlorobis(tetrahydrofuran)molybdän(IV) und 30,0 g (0,46 mol) Zinkgranalien wurden in 90 ml Dichlormethan zusammen mit 60 ml Tetrahydrofuran bis zur Blaufärbung bei 0 °C gerührt. Dann wurden die Zinkgranalien durch Filtration von der kalten Lösung abgetrennt, und die Lösung wurde auf 20 ml eingengt. Anschließend wurden 30 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben, und der orange-braune Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit 20 ml kaltem (0 °C) Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wenn nötig, wurde der entstandene Niederschlag aus Tetrahydrofuran/2-Propanol umkristallisiert.

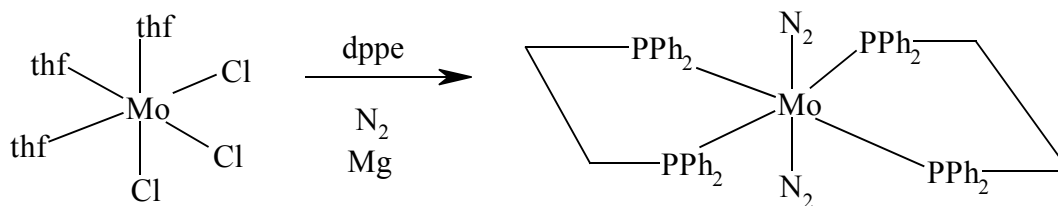
Ausbeute: 61 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 34,4 %, H 5,8 %, Cl 25,4 %
	gefunden	C 32,8 %, H 5,2 %, Cl 26,9 %

IR: 820  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{Mo-O}(\text{THF}))$

$M_w(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Mo}) = 418,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.4 *trans*-Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}molybdän(0), [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] [Ric80IS]**



5,0 g (0,01 mol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) sowie 12,0 g (0,03 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und 6,0 g (0,25 mol) Magnesiumspäne wurden in 80 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden stark gerührt; die entstandene braune Lösung wurde auf das Volumen von 40 ml eingengt und über Nacht bei -20 °C kalt gestellt. Der braune-orange Niederschlag wurde von Magnesium im Vakuum getrennt und mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde ebenfalls mit Diethylether versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die vereinigten Niederschläge wurden aus Tetrahydrofuran/Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

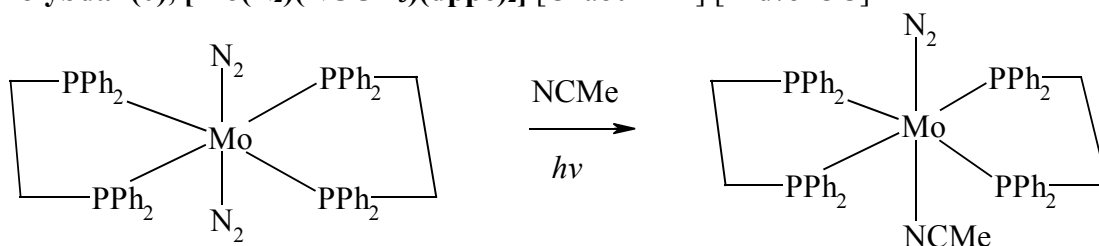
Ausbeute: 62 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 65,8 %, H 5,1 %, N 5,9 %
	gefunden	C 65,9 %, H 5,1 %, N 5,9 %

$$M_w(\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Mo}) = 948,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2) = 398,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.5 *trans*-(Distickstoff)acetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(0), [Mo(N<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] [Cha80DAL] [Hid75IOC]**



Zu einer Suspension von 1,00 g (1,05 mmol) *trans*-Bis(distickstoff)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)molybdän(0) in 100 ml Toluol wurden 0,14 ml (2,63 mmol) Acetonitril gegeben. Die orange Lösung wurde 18 Stunden unter Einstrahlung einer 150 Watt Wolframlampe gerührt, wobei ein Farbumschlag nach rot stattfand und anschließend auf 60 ml eingengt. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde aus Toluol/*n*-Pentan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 %

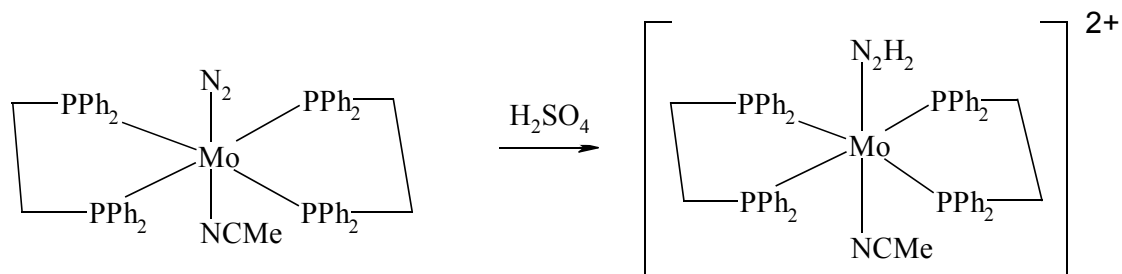
Elementaranalyse:	theoretisch	C 67,4 %, H 5,7 %, N 4,4 %
	gefunden	C 67,6 %, H 5,9 %, N 4,8 %

$$M_w(\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{P}_4\text{Mo}) = 961,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}) = 41,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d = 0,786 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

**3.1.1.6 *trans*-Hydrazidoacetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(IV)hydrogensulfat, [Mo(NNH<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)(dppe)<sub>2</sub>][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [Cha80DAL] [Hid75IOC]**



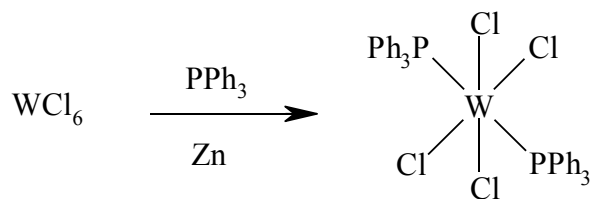
1,0 g (1,04 mmol) *trans*-Distickstoffacetonitribis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}molybdän(0) wurde in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 125  $\mu$ l konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tropfenweise versetzt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde zweimal mit je 15 ml Tetrahydrofuran gewaschen, abfiltriert, aus Methanol/Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 %

Elementaranalyse:            theoretisch    C 56,0 %, H 4,8 %, N 3,6 %

   gefunden        C 56,6 %, H 5,1 %, N 4,2 %

$M_w(\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_2\text{Mo}) = 1157,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.7 Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV),  $[\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$  [Ric80IS]**

Zu 3,29 g (61,2 mmol) Zinkgranulat wurden 5,00 g (12,6 mmol) Wolfram(VI)chlorid und 40 ml Dichlormethan hinzugegeben; die entstandene braune Lösung wurde eine Minute lang umgeschüttelt. Anschließend wurden 6,81 g (26,0 mmol) Triphenylphosphin portionsweise hinzugegeben, und es wurde 15 Minuten lang geschüttelt. Der entstandene braune Niederschlag wurde über eine Fritte im Vakuum abgesaugt, dass das Zink im Kolben zurückblieb, der Niederschlag wurde dreimal mit 20 ml Dichlormethan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Substanz war rein genug für weitere Umsetzungen.

Ausbeute: 50 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 47,5 %, H 3,5 %, Cl 15,2 %
	gefunden	C 50,5 %, H 3,5 %, Cl 17,0 %

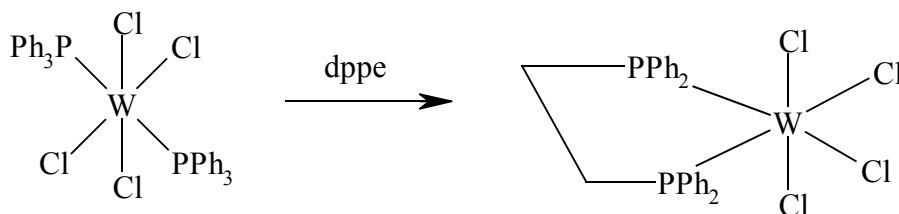
$$M_w(\text{WCl}_6) = 396,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}) = 262,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Cl}_4\text{W}) = 850,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 3.1.1.8 Tetrachloro{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}wolfram(IV), [WCl<sub>4</sub>(dppe)]

[Ric80IS]



4,80 g (4,49 mmol) Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV) und 1,79 g (4,49 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurden zusammen mit 40 ml Toluol bei 70-80 °C vier Stunden lang erwärmt. Der entstandene grün-gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, je zweimal mit 15 ml Diethylether und Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen.

Ausbeute: 75%

Elementaranalyse:            theoretisch    C 43,1 %, H 3,3 %, Cl 19,6 %

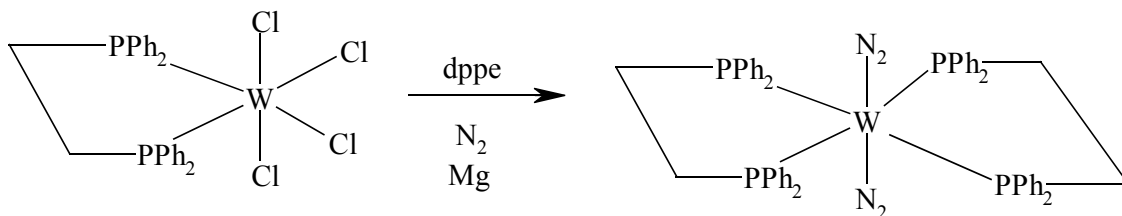
   gefunden        C 49,1 %, H 3,8 %, Cl 17,3 %

$$M_w(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2) = 398,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{Cl}_4\text{W}) = 724,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



**3.1.1.9 *trans*-Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}wolfram(0),  
*trans*-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] [Ric80IS]**



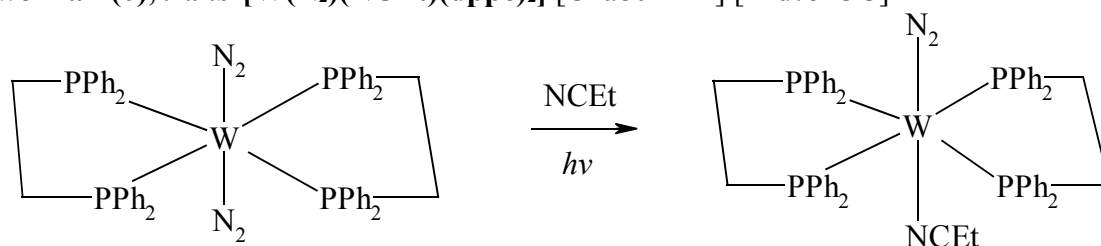
2,78 g (1,29 mmol) Magnesium, 4,40 g (6,11 mmol) Tetrachloro{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}wolfram(IV) und 2,72 g (6,85 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurden unter Stickstoff mit 110 ml Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend wurde 20 Stunden unter Stickstoffatmosphäre schnell gerührt, der ausgefallene orange Niederschlag wurde bei 80 °C aufgelöst, heiß filtriert und die rötliche Lösung auf 50 ml eingengt. Der ausgefallene orange Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit 30 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 45 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 60,2 %, H 4,7 %, N 5,4 %
	gefunden	C 57,1 %, H 4,6 %, N 5,2 %

$M_w(\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{N}_4\text{W}) = 1036,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.10 *trans*-Distickstoffpropionitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0), *trans*-[W(N<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] [Cha80DAL] [Hid75IOC]**



321 mg (0,31 mmol) *trans*-Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} wolfram(0) wurden in 30 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 68,5  $\mu$ l (0,95 mmol) Propionsäurenitril 21 Stunden lang unter Rühren mit einer 150 Watt Halogen-Wolfram-Lampe bestrahlt. Es erfolgte ein Farbumschlag von orange nach weinrot. Die Lösung wurde eingeeengt und weiteres Produkt mit *n*-Pentan ausgefällt. Der weinrote Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen, lässt sich aber bei Bedarf aus Toluol umkristallisieren.

Ausbeute: 60 %

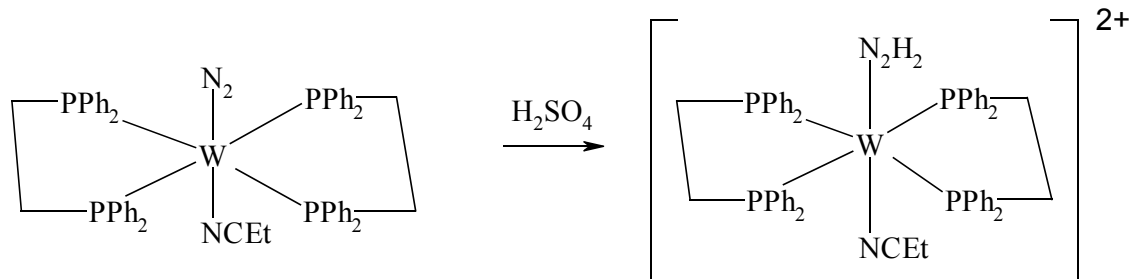
Elementaranalyse:	theoretisch	C 62,1 %, H 5,0 %, N 3,9 %
	gefunden	C 61,9 %, H 4,9 %, N 3,8 %

$$M_w(\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{P}_4\text{N}_3\text{W}) = 1063,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}) = 55,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d = 0,772 \text{ g/ml}$$

**3.1.1.11 *trans*-Hydrazidopropionitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(IV)hydrogensulfat, *trans*-[W(NNH<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)<sub>2</sub>][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>** [Cha80DAL] [Hid75IOC]



Zu 252,0 mg (0,237 mmol) *trans*-Distickstoffpropionitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} wolfram(0) gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, wurden unter Kühlung (0 °C) vier Tropfen 96%-ige Schwefelsäure hinzugegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit je 7 ml Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt war nach dem Absaugen farblos.

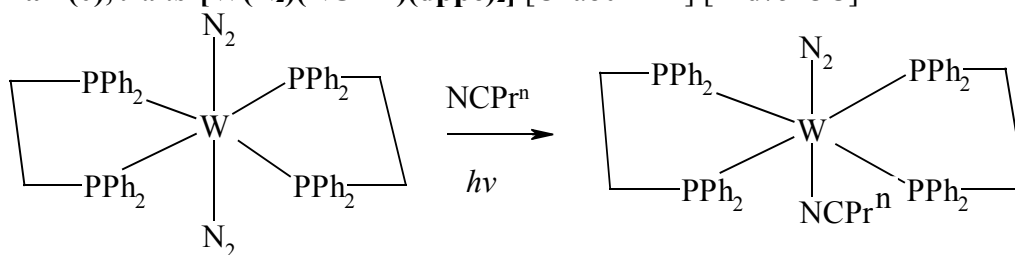
Ausbeute: 60 %

Elementaranalyse:            theoretisch    C 52,4 %, H 4,6 %, N 3,3 %

   gefunden        C 49,7 %, H 4,5 %, N 2,9 %

$M_w(\text{C}_{55}\text{H}_{57}\text{P}_4\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2\text{W}) = 1259,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.12 *trans*-Distickstoffbutyronitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0), *trans*-[W(N<sub>2</sub>)(NCPr<sup>n</sup>)(dppe)<sub>2</sub>] [Cha80DAL] [Hid75IOC]**



600 mg (0,58 mmol) *trans*-Bis(distickstoff)bis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(0) wurden in 50 ml Toluol suspendiert und nach Zugabe von 152  $\mu$ l (1,74 mmol) Butyronitril 18 Stunden lang unter Rühren mit einer 150 Watt Halogen-Wolfram-Lampe bestrahlt. Es erfolgte ein Farbumschlag von orange nach blutrot. Der blutrote Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen.

Ausbeute: 50 %

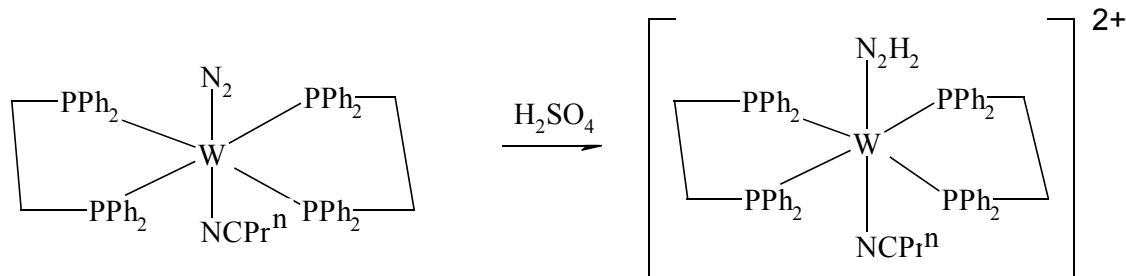
Elementaranalyse:	theoretisch	C 62,9 %, H 5,6 %, N 3,8 %
	gefunden	C 58,7 %, H 5,3 %, N 1,9 %

$$M_w(\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{P}_4\text{N}_3\text{W}) = 1063,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}) = 69,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d = 0,794 \text{ g/ml}$$

**3.1.1.13 *trans*-Hydrazidobutyronitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-wolfram(IV)hydrogensulfat, *trans*-[W(NNH<sub>2</sub>)(NCPr<sup>n</sup>)(dppe)<sub>2</sub>][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>** [Cha80DAL] [Hid75IOC]



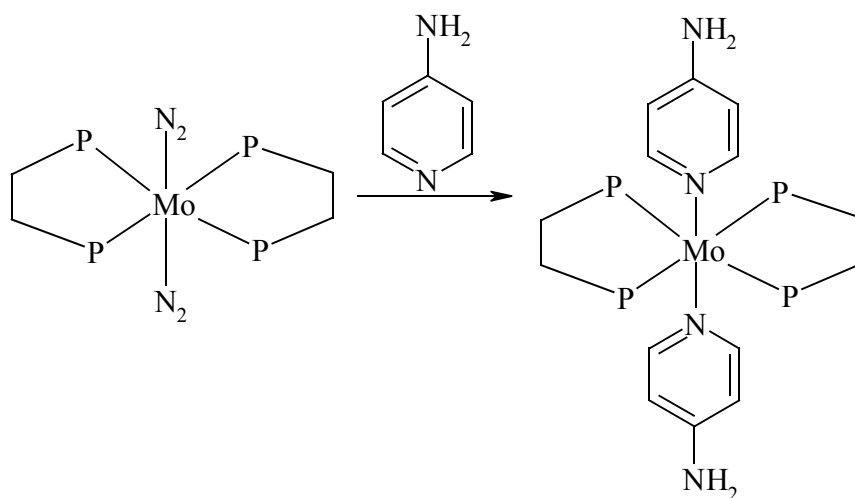
Zu 210 mg (0,20 mmol) *trans*-Distickstoffbutyronitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}wolfram(0), gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, wurden unter Kühlung (0 °C) zwei Tropfen 96%-ige Schwefelsäure hinzugegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 96 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 53,3 %, H 4,6 %, N 3,3 %
	gefunden	C 52,3 %, H 4,9 %, N 3,0 %

$M_w(C_{56}H_{59}P_4N_3S_2O_8W) = 1273,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**3.1.1.14 *trans*-Bis(4-aminopyridin)bis(1,2-diphenylphosphino)ethan)molybdän(0), [Mo(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] [Hid80JOC]**



1,00 g (1,04 mmol) (Distickstoff)acetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan} molybdän(0) wurde in 125 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 195,9 mg (2,08 mmol) 4-Aminopyridin suspendiert und 21 Stunden lang gerührt. Es erfolgte ein Farbumschlag von orange nach grün. Anschließend wurde die Lösung eingengt, und so weiteres Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wurde über eine Schlenkfritte abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

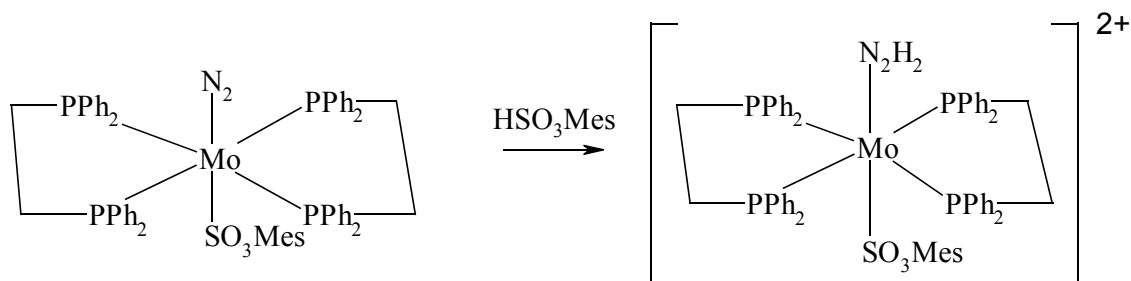
Ausbeute: 20 %

IR-Banden: 1630 cm<sup>-1</sup> (koordiniertes Pyridin)

$$M_w(\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Mo}) = 948,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_4\text{Mo}) = 1076,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.15 *trans*-Hydrazidoacetonitrilbis{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}-molybdän(IV)-mesitylsulfonat,  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2][\text{SO}_3\text{Mes}]_2$**



Zu einer Suspension von 1,00 g (0,95 mmol) *trans*-Distickstoffacetonitrilbis-(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(0) in 100 ml Toluol wurden ein vierfacher Überschuss an Mesitylsulfonsäure gegeben, wodurch sich die rote Lösung grün färbte.

Es konnte kein Niederschlag isoliert werden.

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{72}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{W}) = 1326,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{P}_4\text{N}_3\text{W}) = 1049,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 3.1.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Et})(\text{dppe})_2)]$

Die in Abbildung 3.2 & 3.3 gezeigte Einkristallstruktur von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Et})(\text{dppe})_2)]$  (**I**) stellt die erste strukturelle Charakterisierung eines Wolfram(0)- $\text{N}_2$ -Nitril-Komplexes mit vier Phosphin-Donor-Atomen dar. Die kristallographischen Daten für den in der triklinen Raumgruppe kristallisierenden Komplex sind in Tabelle 3.1 und im kristallographischen Anhang zu finden.

Das zentrale Wolfram(0)-Atom ist von einem  $\text{N}_2$ , einem N-gebundenen Propionitril und zwei bidentaten dppe-Liganden in verzerrter oktaedrischer Koordination umgeben. Hierbei besetzt der Nitril-Ligand eine axiale Position *trans* zum  $\text{N}_2$ -Liganden. Der N-W-N-Winkel zwischen Nitril- und Stickstoff-Gruppe beträgt  $172.7(2)^\circ$  und weicht damit etwas von der idealen Linearität im Oktaeder ab. Die N-N Bindungslänge von  $1,120(7) \text{ \AA}$  ist etwas länger als im freien Stickstoff ( $1,0975 \text{ \AA}$  [Fry00CCR] [Wib90]), was durch die Rückbindung von Elektronen der nichtbindenden d-Orbitale in antibindende  $\pi^*$ -Orbitale des  $\text{N}_2$ -Liganden verursacht wird. Die beiden zweizähligen dppe-Liganden sind äquatorial gebunden und ihre P-W-P Winkel-Chelatwinkel zeigen mit  $80,97(2)$  und  $79,72(5)^\circ$  ebenfalls eine deutliche Abweichung von der regulären oktaedrischen Geometrie. Der durchschnittliche P-W-Abstand beträgt  $2,430(2) \text{ \AA}$ , auch die durchschnittliche P-C-Bindung liegt mit  $1,861(6) \text{ \AA}$  im normalen Bereich für dppe-Liganden ( $1,821 \text{ \AA}$  in **I** vs.  $1,818 \text{ \AA}$  im freien Liganden) [Pel79ACB]. Der W-N Abstand beträgt für den Stickstoff-Liganden  $1,982 \text{ \AA}$  und  $2,110(4) \text{ \AA}$  für den Nitril-Liganden. Die C-N-Bindungslänge im Nitril beträgt  $1,146(7) \text{ \AA}$ . Wichtige Winkel und Bindungslängen sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Während der NN-Abstand mit  $1,120(7) \text{ \AA}$  ungefähr gleich groß ist wie in  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  (**II**) [Eng97SC] [Ben96IOC], zeigt die WN-Bindungslänge Variabilität. So ist sie mit  $1,982 \text{ \AA}$  in **I** zwar deutlich kürzer als in einigen Polymorphen von **II** ( $2,014 \text{ \AA}$  (triklin)/ $2,004 \text{ \AA}$  (monoklin)/ $2,012 \text{ \AA}$  (orthorhombisch)) [Eng97SC], jedoch vergleichbar mit  $1,996(11)$  und  $1,985(10) \text{ \AA}$  im triklinen Polymorph von Hu *et al.* [Ben96IOC]. Die durchschnittlichen W-P-Abstände betragen  $2,45 \text{ \AA}$ , die P-W-P-Chelatwinkel weichen bei allen Polymorphen von **II** sowie in **I** deutlich von  $90^\circ$  ab.



Tabelle 3.1 Kristallographische Daten von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$  (**I**)

Chemische Formel	$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2]$
Formelgewicht $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1063,73
Farbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [ $\text{\AA}$ ]	10,2526 (7)
b [ $\text{\AA}$ ]	10,7823 (9)
c [ $\text{\AA}$ ]	23,438 (2)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	87,73 (1)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	88,90 (1)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	64,96 (1)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2345,6 (3)
Z	2
$D_{\text{berechnet.}}$ $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1,506
F(000)	1076
$2\theta$ -Messbereich	4-52 $^\circ$
h/k/l Messbereich	-11/12, -13/13, -28/28
M	2,640 $\text{mm}^{-1}$
T [K]	150
Gemessene Reflexe	16915
Unabhängige Reflexe	8477
$R_{\text{int}}$	0,0668
Verfeinerte Parameter	569
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	6862
$R_1$ [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0,0417
$wR_2$	0,0942
GoF	1,002
Restelektronendichte	1,564/-2,368 $\text{e}/\text{\AA}^3$

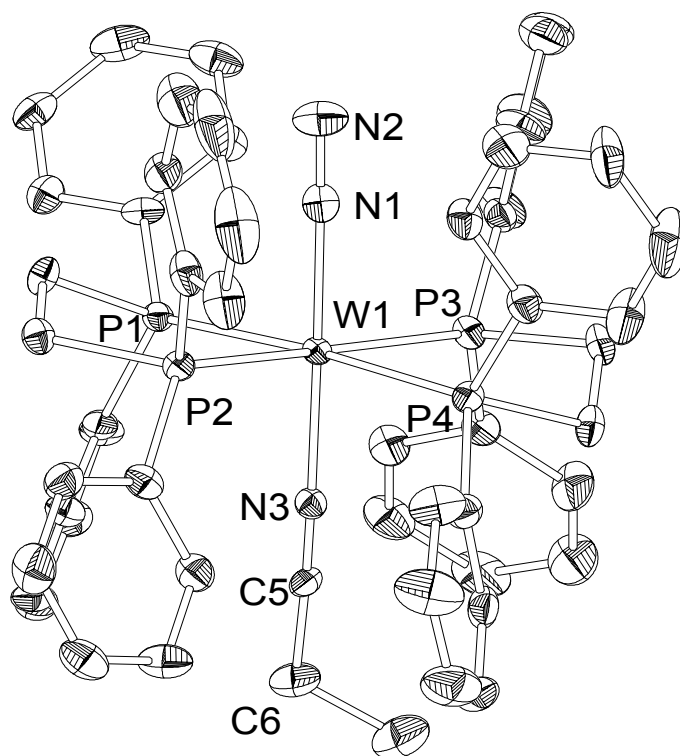


Abbildung 3.2 Struktur von  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$  (I), Blick auf die z-Achse

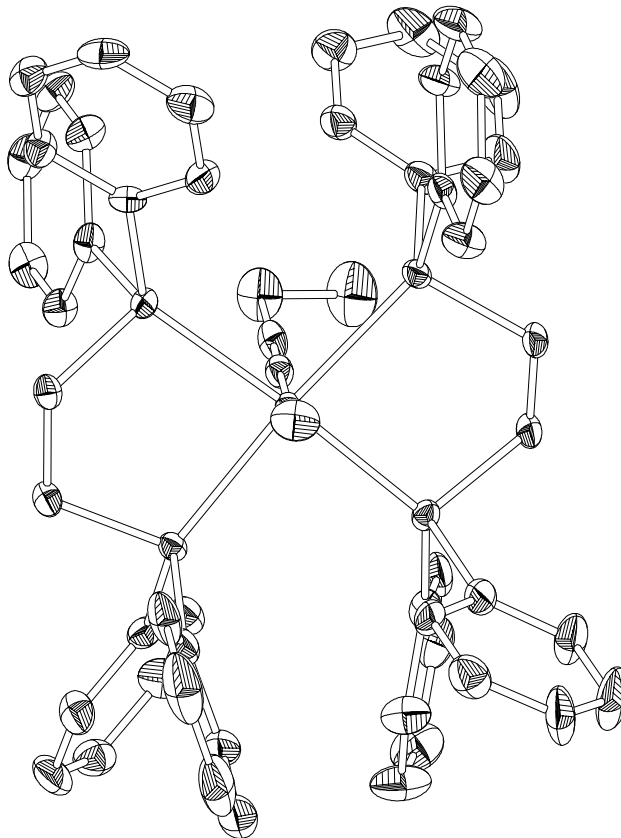


Abbildung 3.3 Struktur von  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$  (I), Blick auf die  $(dppe)_2$ -Ebene

Tabelle 3.2 Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Bindungslängen und Winkel von [W(N<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (**I**)

Bindung/Winkel	experimentell [Å/°]	berechnet [Å/°]
N(1)-N(2)	1,120 (7)	1,170
N(1)-W(1)	1,982 (5)	1,993
W(1)-N(3)	2,110 (4)	2,098
W(1)-P(1-4)	2,419 (2)-2,450 (2)	~2,49
N(3)-C(5)	1,146 (7)	1,189
C(5)-C(6)	1,477 (8)	1,467
N(1)-W(1)-N(3)	172,7 (2)	178,6
N(2)-N(1)-W(1)	176,5 (5)	177,7
N(3)-C(5)-C(6)	175,6 (6)	179,2
C(5)-N(3)-W(1)	171,9 (4)	179,1
P(2)-W(1)-P(1)	80,97 (5)	89,4
P(3)-W(1)-P(4)	79,72 (5)	90,6

### 3.1.3 Elektronische Struktur

#### 3.1.3.1 Eingabegeometrien

Die Struktur des Modellsystems **I** ([Mo(N<sub>2</sub>)(NCMe)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]), welche für die Berechnungen benutzt wurde, leitet sich von der oben gezeigten Einkristallstruktur (Abbildung 3.2 & 3.3) der Verbindung **I** ([W(N<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]) ab und ist voll optimiert. Experimentelle und berechnete (optimierte) Bindungslängen sind in Tabelle 3.2 miteinander verglichen. Um das Modell den Rechenleistungen der verwendeten Computer anzugleichen wurde die Verbindung für die Berechnungen durch Ersetzen der koordinierenden Phosphorliganden durch PH<sub>3</sub> und der Alkylgruppe des Nitrils durch Methyl vereinfacht. Die dazugehörigen Eingabekoordinaten von **I** sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3 Eingabekoordinaten von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{PH}_3)_4]$  (**I**)

Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>			Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>		
C	0,049	-4,473	0,000	H	3,236	0,933	-1,074
C	0,038	-3,006	0,000	H	3,236	0,933	1,074
N	0,012	-1,817	0,000	H	3,244	-0,930	0,000
Mo	0,000	0,281	0,000	H	1,185	0,698	-3,246
P	-2,507	0,314	0,000	H	-0,139	-0,995	-3,213
P	0,025	0,255	2,495	H	-0,934	1,000	-3,286
N	-0,059	2,273	0,000	H	-3,152	1,608	0,000
N	-0,139	3,440	0,000	H	-3,313	-0,249	-1,067
P	2,487	0,308	0,000	H	-3,313	-0,249	1,067
P	0,025	0,255	-2,495	H	-0,461	-4,869	0,888
H	-0,934	1,000	3,286	H	-0,461	-4,869	-0,888
H	1,185	0,698	3,245	H	1,077	-4,858	0,000
H	-0,139	-0,995	3,213				

<sup>a</sup> Koordinaten der Atome in Å.

Die Eingabestruktur des  $\text{NNH}_2$ -Komplexes  $\tilde{\text{II}}$  ( $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ ) wurde durch das Hinzufügen von zwei Wasserstoffatomen zu **I** in der von  $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  bekannten Geometrie [Hid76IOC] und anschließendes Optimieren erhalten. Die Eingabedaten sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben.

Die Struktur der Distickstoff-Benzonitril-Verbindung  $\tilde{\text{V}}$  wurde aus der Struktur **I** durch Ersetzen der Methylgruppe des Nitrils durch einen Phenylring und anschließendes Optimieren erhalten. Die entsprechende Geometrie befindet sich in Tabelle 3.5. Alle optimierten Strukturen sowie die wichtigsten Bindungslängen der Modellsysteme sind in Abbildung 3.4 wiedergegeben.

Tabelle 3.4 Eingabekoordinaten von [Mo(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (  $\tilde{\Pi}$  )

Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>			Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>		
C	4,549	0,005	-0,035	H	-1,172	-2,061	-2,689
C	3,088	0,003	-0,025	H	1,011	-1,966	-2,563
N	1,913	-0,001	-0,020	H	-0,042	-3,136	1,614
Mo	-0,362	-0,006	-0,001	H	0,857	-1,607	2,888
P	-0,191	-1,747	1,925	H	-1,319	-1,815	2,798
P	-0,108	1,957	1,714	H	-1,233	2,166	2,567
P	-0,244	1,769	-1,907	H	0,931	1,865	2,690
N	-2,133	-0,011	0,006	H	0,105	3,297	1,260
N	-3,447	-0,012	0,011	H	4,929	0,996	-0,308
P	-0,136	-1,963	-1,712	H	4,938	-0,258	0,957
H	-1,082	2,917	-1,759	H	4,926	-0,727	-0,760
H	-0,582	1,400	-3,246	H	-3,964	-0,298	-0,817
H	1,011	2,409	-2,144	H	-3,957	0,269	0,845
H	-0,103	-3,316	-1,247				

<sup>a</sup> Koordinaten der Atome in Å.Tabelle 3.5 Eingabekoordinaten von [Mo(N<sub>2</sub>)(NCPh)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (  $\tilde{V}$  )

Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>			Atom	Position (x, y, z) <sup>a</sup>		
C	0,055	3,305	0,000	H	1,239	-1,555	3,256
C	0,033	1,880	0,000	H	-0,481	-0,267	3,262
N	0,000	0,685	0,000	H	-0,727	-2,408	3,240
Mo	-0,016	-1,378	0,000	H	-3,217	-2,621	0,000
P	0,007	-1,401	2,507	H	-3,305	-0,756	1,067
P	-2,526	-1,353	0,000	H	-3,305	-0,756	-1,067
P	0,007	-1,401	-2,507	C	1,292	4,010	0,000
N	-0,095	-3,376	0,000	C	1,306	5,413	0,000
N	-0,195	-4,541	0,000	C	0,098	6,141	0,000
P	2,474	-1,351	0,000	C	-1,132	5,450	0,000
H	-0,727	-2,408	-3,240	C	-1,161	4,048	0,000
H	1,239	-1,555	-3,256	H	2,224	3,451	0,000
H	-0,481	-0,267	-3,262	H	2,257	5,940	0,000
H	3,248	-1,937	1,075	H	0,115	7,228	0,000
H	3,248	-1,937	-1,075	H	-2,066	6,006	0,000
H	3,162	-0,075	0,000	H	-2,109	3,518	0,000

<sup>a</sup> Koordinaten der Atoms in Å.

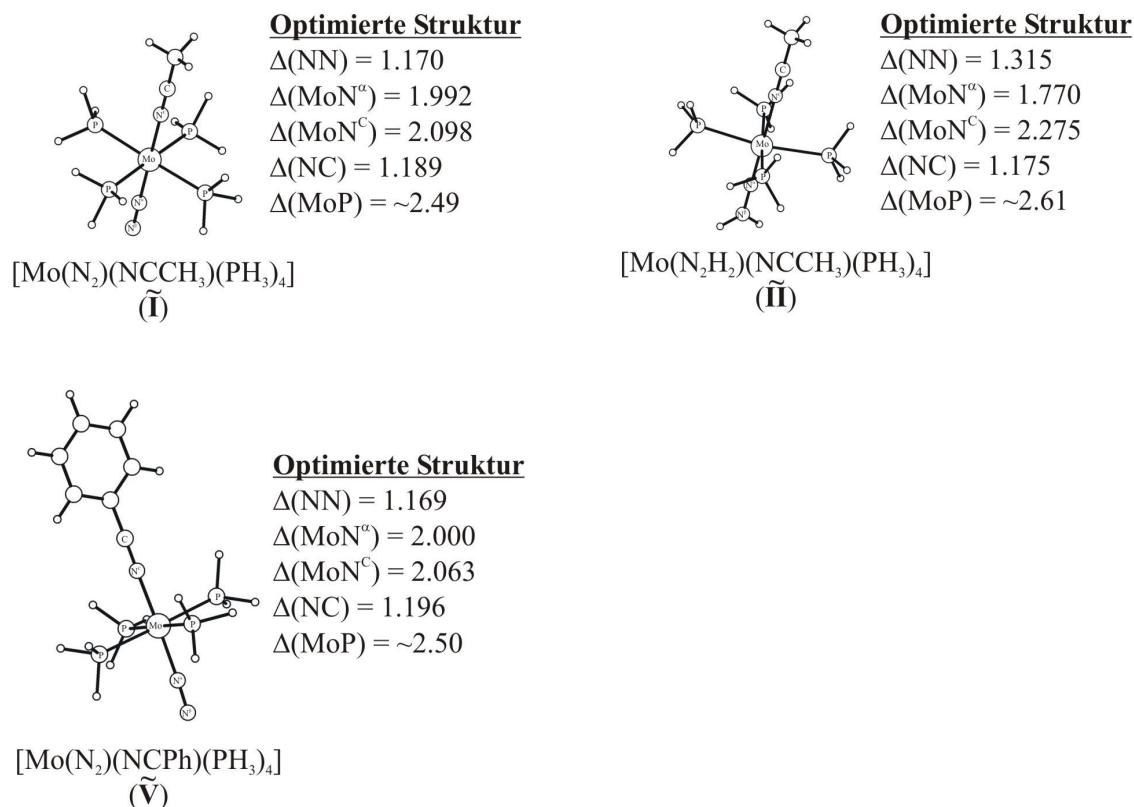


Abbildung 3.4 Darstellung der optimierten Strukturen der Modellsysteme mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen in Å

### 3.1.3.2 Elektronische Struktur des N<sub>2</sub>-Komplexes mit *trans*-Acetonitril-Liganden ( $\tilde{\text{I}}$ )

Das Molekülorbital-Schema (MO) des Molybdän-N<sub>2</sub>-Modell-Komplexes mit *trans*-Acetonitril Liganden  $\tilde{\text{I}}$  ist dem des Molybdän-bis(distickstoff)-Komplexes, der bereits früher studiert wurde, sehr ähnlich [Tuc99IOC1] [Tuc99IOC2] (Abbildung 3.5). Die dazugehörigen Ladungsverteilungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst, und Konturdarstellungen von relevanten Orbitalen sind in Abbildung 3.6 wiedergegeben. Das HOMO von  $\tilde{\text{I}}$  ist in dem entarteten Satz zweier bindender Kombinationen zwischen den d<sub>xz</sub>- und d<sub>yz</sub>-Orbitalen des Molybdäns und den π\*<sub>x</sub>- und π\*<sub>y</sub>-Orbitalen der Stickstoff- und Nitril-Liganden enthalten. Diese Kombinationen wurden als d<sub>xz</sub>-π\*<sub>x</sub> und d<sub>yz</sub>-π\*<sub>y</sub> bezeichnet. Für beide Liganden ist der Beitrag der koordinierenden Atome in diesen Kombinationen (N<sup>α</sup> für den Stickstoff-Liganden, N<sup>C</sup> für das Nitril) sehr klein relativ zum Betrag des jeweiligen β-Atoms (N<sup>β</sup> und C<sup>N</sup>). Das LUMO von  $\tilde{\text{I}}$  ist Teil des

zweifach entarteten Satzes von nichtbindenden Kombinationen der  $\pi^*(\text{NN})$ - und  $\pi^*(\text{CN})$ -Orbitale in x- und y-Richtung. Bei viel höherer Energie kommen schließlich die antibindenden Kombinationen der Ligand- $\pi^*$ -Orbitale mit den Metall  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen,  $\pi^*_{x\_d_{xz}}$  und  $\pi^*_{y\_d_{yz}}$ , was einer  $d_{\pi}(\text{Metall}) \rightarrow \pi^*(\text{Ligand})$  Rückbindung entspricht.

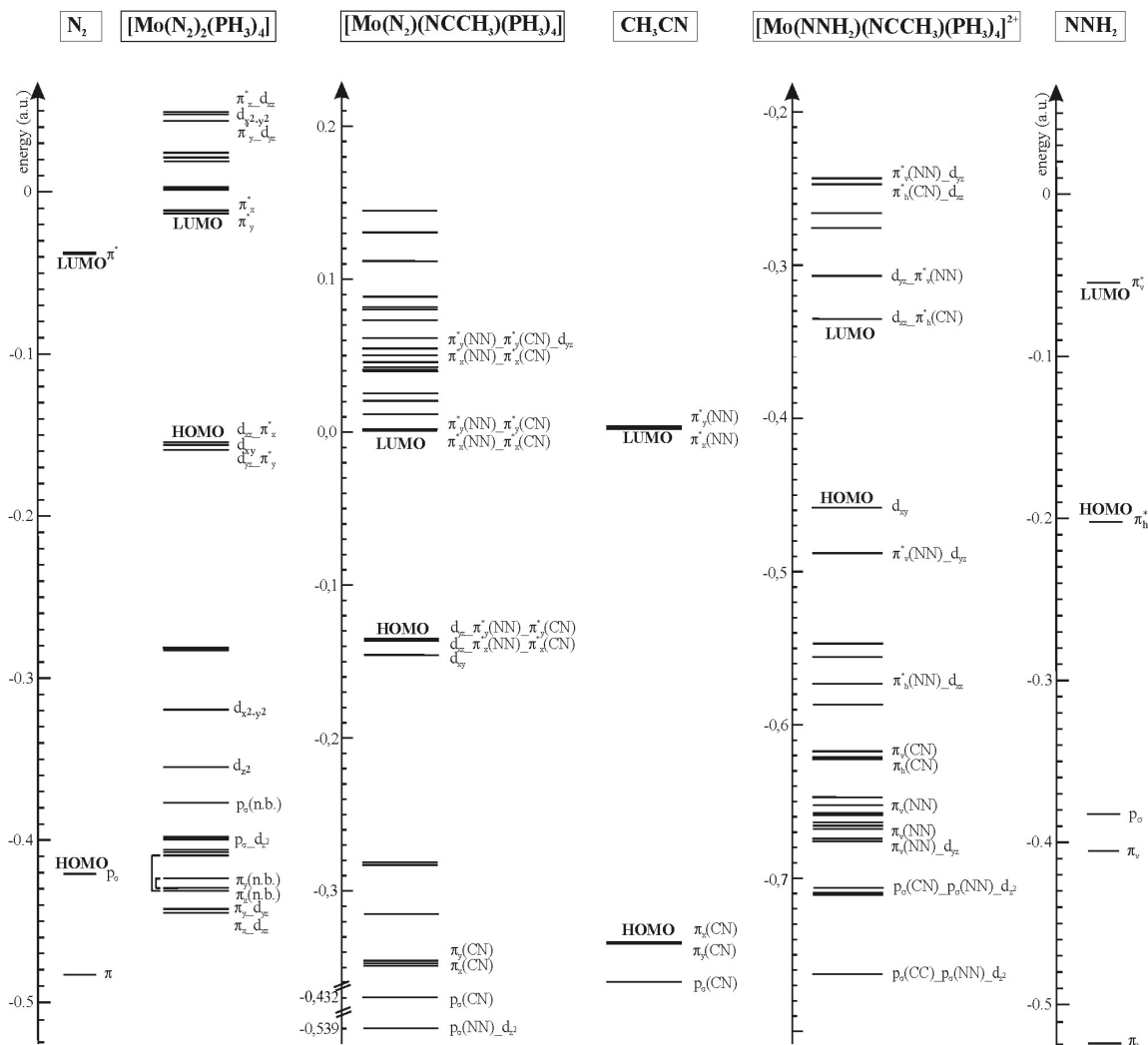


Abbildung 3.5 Orbitalschema verschiedener Molybdän-Komplexe und freier Liganden

Die Metall-Ligand-Bindung wird von einer  $\sigma$ -Bindung ergänzt. Für die  $\text{N}_2$ -Gruppe ist dies das  $p_{\sigma}(\text{NN})_{d_{z^2}}$  Orbital, welches stark mit Phosphin-Funktionen mischt und  $d_{z^2}$ - und  $\text{N}_2$ -Anteile in der gleichen Größenordnung besitzt (15 und 24 %, siehe Tabelle 3.6), während der Anteil der CN-Gruppe schwach ist. Die Nitril- $\sigma$ -Bindung dagegen wird hauptsächlich durch das  $p_{\sigma}(\text{CN})$ -Orbital vermittelt, an welchem die CN-Gruppe einen sehr hohen Anteil hat, speziell  $\text{N}^{\text{C}}$  ( $\text{N}^{\text{C}}$ : 56%,  $\text{C}^{\text{N}}$  17%). Außerdem tragen  $\text{N}_2$  mit 10% und Molybdän mit nur 8 % zur  $\sigma$ -Bindung bei (Tabelle 3.7). Das  $p_{\sigma}(\text{NN})_{p_{\sigma}(\text{CN})_{d_{z^2}}}$

Orbital bei noch tieferer Energie ist eine Überlagerung von  $N_2$  und Nitril  $\sigma$ -Orbitalen (Abbildung 3.6). Ähnlich dem Bis(distickstoff)-Komplex kann die  $\pi$ -Donierung der Ligand- $\pi$ - Orbitale vernachlässigt werden.

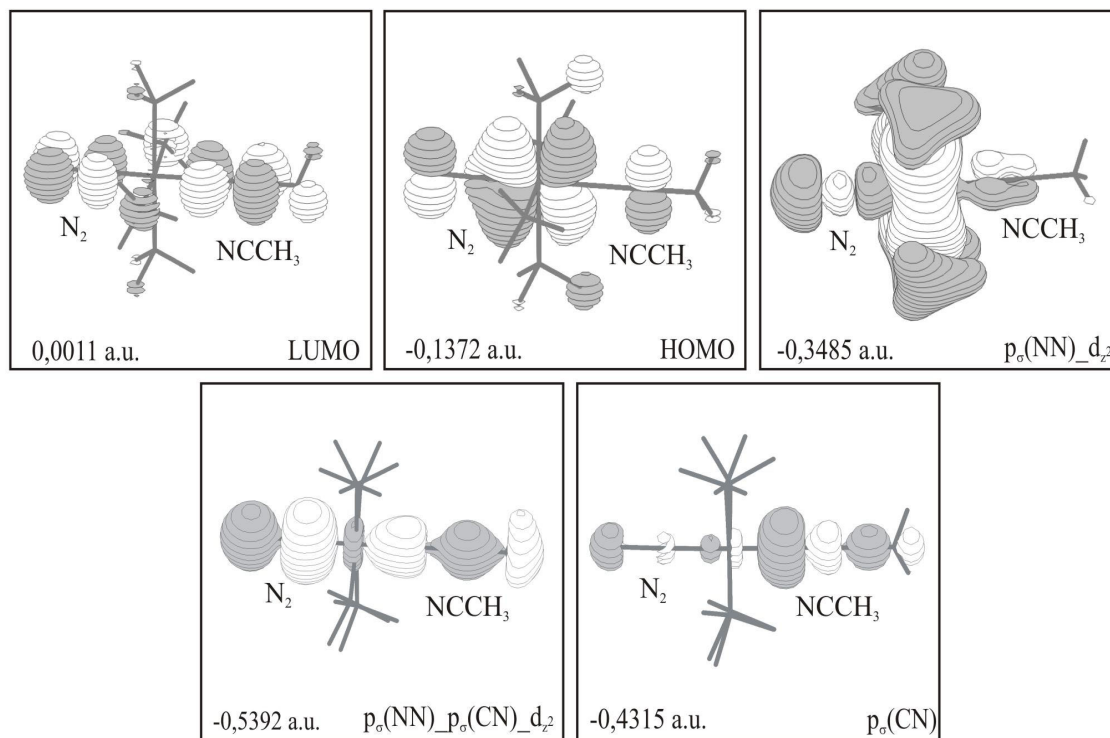


Abbildung 3.6 Wichtige Orbitale von  $[Mo(N_2)(NCMe)(PH_3)_4]$  (**I**)

Ein Vergleich der NPA Ladungen auf den beiden axialen Liganden von **I** (Tabelle 3.7) zeigt, dass die CN-Gruppe in **I** mit -0,05 Ladungseinheiten weniger negative Ladung trägt als der Stickstoff-Ligand (-0,22). So ist die negative Ladung auf  $N^{\beta}$  im Nitril-Komplex doppelt so groß (-0,23) wie im Bis(distickstoff)-Komplex. Dies ist ein für die Protonierung wichtiges Ergebnis. So wird mehr negative Ladung vom Metall zum  $N_2$ -Liganden in **I** als zu jeder einzelnen  $N_2$ -Gruppe im Bis(distickstoff)-Komplex **0** transferiert. Dies bedeutet, dass die  $N_2$ -Gruppe in **I** stärker aktiviert ist als eine der  $N_2$ -Gruppen im Bis(distickstoff)-Komplex. Folglich muss das Nitril ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor und/oder ein stärkerer  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Donator sein als  $N_2$ . Aus den oben genannten Beobachtungen lässt sich schließen, dass Nitril in der Tat ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als  $N_2$  ist. Wie im Fall von  $N_2$  ist die  $\pi$ -Donierung vom Nitril zum Metall sehr schwach (man beachte die sehr schwache Beteiligung des Metalls an den  $\pi_x$ - und  $\pi_y$ -Orbitalen, welche hauptsächlich an  $N^C$  lokalisiert sind). Zusätzlich handelt es sich bei dem Nitril um einen schwächeren  $\sigma$ -Donor als Stickstoff. Beim Übergang von  $N_2$  zu Nitril wird ein N-Atom durch die weniger elektronegative C- $CH_3$  Gruppe ersetzt. Diese Differenz in



der Elektronegativität ist der Ursprung der starken Polarisierung der CN-Gruppe, die zu einer Ladung von -0,40 auf N<sup>C</sup> und +0,35 auf C<sup>N</sup> führt. Erstaunlicherweise wird die hohe negative Ladung auf N<sup>C</sup> nicht in signifikantem Ausmass an das Metallzentrum weitergegeben. Die Überlappung zwischen dem CN-σ-Orbital p<sub>σ</sub>(CN), welches „lone pair“-Charakter am N<sup>C</sup> hat, und dem Metall ist sogar noch schwächer als im Fall des N<sub>2</sub>-p<sub>σ</sub>-Orbitals. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das koordinierende Stickstoffatom der Nitrilgruppe an ein positiviertes C-Atom gebunden ist und kaum Elektronendichte donieren kann.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der primäre Bindungstyp zwischen Mo/W(0)-Metallzentrum und Nitril die Rückbindung ist, welche allerdings schwächer ist als dies bei den N<sub>2</sub>-Liganden der Fall ist. Aus diesem Grund müssten die Stickstoff-*trans*-Nitril-Systeme thermodynamisch auch weniger stabil als ihr Bis(distickstoff)-Gegenstück sein, was in dieser Arbeit auch beobachtet wurde. So wandeln sich die *trans*-Nitril-Komplexe **I** & **III** als Feststoff bei Raumtemperatur und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam unter Verlust ihres Nitril-Liganden in den Bis(distickstoff)-Komplex (**0**) um.

Tabelle 3.6 Ladungsbeiträge verschiedener Orbitale von [Mo(N<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**I**)

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeiträge [%]								
			Mo	P*	N <sup>α</sup>	N <sup>β</sup>	N <sup>C</sup>	C <sup>N</sup>	C	H <sup>C</sup>	H <sup>P</sup>
π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (CN)-d <sub>yz</sub>	<53>	0,0540	9	18	15	11	8	5	2	8	23
π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (CN)	<52>	0,0507	18	22	8	7	9	7	3	6	21
π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (CN)	<43>	0,0011	17	24	7	11	9	16	1	7	9
π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (CN)	<42>	0,0011	18	24	8	12	9	15	1	7	8
d <sub>yz</sub> -π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>y</sub> (CN)	<41>	-0,1372	61	2	1	15	0	9	0	2	11
d <sub>xz</sub> -π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (NN)-π <sup>*</sup> <sub>x</sub> (CN)	<40>	-0,1373	60	2	1	14	0	9	0	2	11
d <sub>yz</sub>	<39>	-0,1456	68	3	0	0	0	0	0	0	28
π <sub>y</sub> (CN)	<35>	-0,3460	2	4	0	0	49	27	6	5	6
π <sub>x</sub> (CN)	<34>	-0,3470	2	4	1	1	48	27	6	5	5
p <sub>σ</sub> (NN)-d <sub>z<sup>2</sup></sub>	<33>	-0,3485	15	51	9	15	2	1	0	0	7
p <sub>σ</sub> (CN)	<21>	-0,4315	8	2	4	6	56	17	5	1	1
p <sub>σ</sub> (NN)-d <sub>z<sup>2</sup></sub>	<17>	-0,5392	7	1	51	20	8	7	4	1	0

\* P steht für die Summe aller P-Atome

Tabelle 3.7 NPA Ladungen verschiedener Molybdänkomplexe

Verbindung	Atom						
	Mo	N <sup>α</sup>	N <sup>β</sup>	H	N <sup>c</sup>	C <sup>N</sup>	$\tilde{P}$
NCCH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-0,37	0,33	-
[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [Tuc99IOC2]	-1,01	-0,07	-0,06	-	-	-	0,31
[Mo(N <sub>2</sub> )(NCCH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( $\tilde{I}$ )	-0,89	-0,10	-0,12	-	-0,40	0,35	0,29
[Mo(N <sub>2</sub> )(NCPh)(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( $\tilde{V}$ )	-0,84	-0,09	-0,10	-	-0,39	0,34	0,29
[Mo(NNH <sub>2</sub> )(NCCH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> ( $\tilde{II}$ )	-0,02	-0,10	-0,58	0,44	-0,50	0,56	0,20
[MoF(NNH <sub>2</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [Tuc99IOC2]	0,04	-0,21	-0,68	0,43	-	-	0,24
[MoF(NNH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> [Tuc03IOC]	0,19	-0,36	-0,60	0,48	-	-	0,20

N<sup>α</sup> ist das koordinierende und N<sup>β</sup> das terminale Stickstoffatom des N<sub>2</sub>. N<sup>c</sup> ist das Stickstoffatom des Nitrils.  $\tilde{P}$  und H sind die Durchschnittswerte der korrespondierenden Atome

### 3.1.3.3 Elektronische Struktur des N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Komplexes ( $\tilde{II}$ )

Die Addition zweier Protonen an den Distickstoff-Komplex  $\tilde{I}$  führt zum „Hydrazido(2-)“-Komplex  $\tilde{II}$  mit einem *trans*-Acetonitril-Liganden, welcher zu dem früher charakterisierten Komplex mit *trans*-Fluoro-Ligand analog ist [Tuc99IOC1], [Tuc99IOC2]. Die Ladungsverteilungen und Konturdarstellungen der relevanten Orbitale sind in Tabelle 3.8 bzw. Abbildung 3.7 gegeben. Wie im Fall des korrespondierenden *trans*-Fluoro-Systems ist das nichtbindende d<sub>xy</sub>-Orbital das HOMO des Komplexes  $\tilde{II}$  (Abbildung 3.5 & 3.7). Bei tieferer Energie sind die bindenden Kombinationen der d<sub>xz</sub>- und d<sub>yz</sub>-Orbitale mit den N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-π<sup>\*</sup><sub>h</sub>- und π<sup>\*</sup><sub>v</sub>-Orbitalen zu finden. Das π<sup>\*</sup>-Orbital, welches in der N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ebene liegt, (π<sup>\*</sup><sub>h</sub>), hat sich in ein π-Donor-Orbital bei N<sup>α</sup> verwandelt, wobei die bindende Kombination hauptsächlich Ligand-Charakter hat. Dies entspricht dem effektiven Transfer von ungefähr zwei Elektronen vom Metall zum N<sub>2</sub>-Liganden, der von der Doppelprotonierungsreaktion ausgelöst worden ist. Im Unterschied dazu hat die bindende Kombination des d<sub>yz</sub>- mit dem „out-of-plane“-π<sup>\*</sup>-Orbital der N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe, π<sup>\*</sup><sub>v</sub>, weiterhin hauptsächlich Metall-Charakter. Die Besetzung dieses Orbitals entspricht der Rückbindung vom Metall zum Liganden via d<sub>yz</sub>. Das LUMO enthält die antibindende Kombination von d<sub>xz</sub> mit π<sup>\*</sup><sub>h</sub>. Wichtig ist, dass dieses Orbital, ähnlich dem Mutterkomplex  $\tilde{I}$  (Abbildung 3.7), weiterhin einen Bindungsanteil des Nitril-π<sup>\*</sup><sub>x</sub>-Orbitals trägt. Bei höherer Energie ist die antibindende

Kombination des  $d_{yz}$ - mit dem  $\pi_v^*$ -Orbital finden. Die antibindenden Kombinationen der Nitril- $\pi_x^*$ - und  $-\pi_y^*$ -Funktionen mit den  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen befinden sich, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, bei noch höheren Energien.

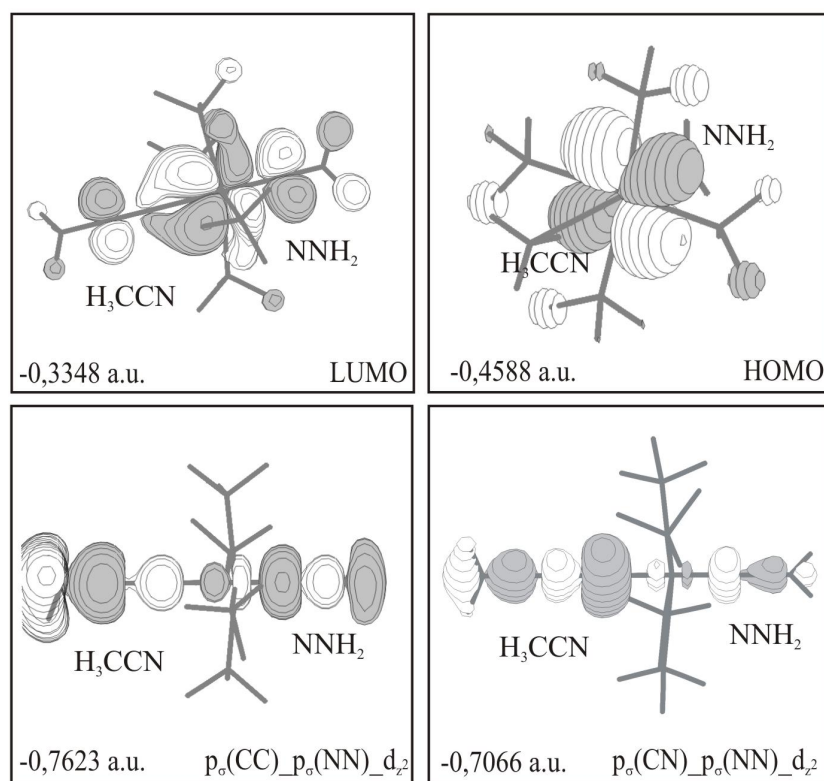


Abbildung 3.7 Wichtige Orbitale von  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{PH}_3)_4]^{2+}$   $\tilde{\text{II}}$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bindungsverhältnisse der Metall- $\text{N}_2\text{H}_2$ -Bindung in  $\tilde{\text{II}}$  denen des korrespondierenden *trans*-Fluoro- $\text{N}_2\text{H}_2$ -Komplexes sehr ähnlich sind. In beiden Fällen kann dem Metallzentrum formal eine Ladung von +II zugeschrieben werden (Tabelle 3.7). Die Bindung des Nitrils hingegen unterscheidet sich stark von der im Mutterkomplex  $\tilde{\text{I}}$ : während sich die Nitril-Gruppe in  $\tilde{\text{I}}$  an der Rückbindung beteiligt, hat die Nitrilgruppe in  $\tilde{\text{II}}$  vernachlässigbare Anteile an den besetzten Orbitalen mit d-Metall-Charakter und ist praktisch nichtbindend mit ihren  $\pi_x^*$ - und  $\pi_y^*$ -Orbitalen. Mit Blick auf die NPA-Ladungen von  $\tilde{\text{II}}$  wird weiterhin offenbar, dass die bereits im freien Nitril und  $\tilde{\text{I}}$  große Polarisierung in  $\tilde{\text{II}}$  noch größer wird ( $\text{N}^{\text{C}}-0,50$ ,  $\text{C}^{\text{N}}+0,56$ ). Überraschenderweise führt dies jedoch nicht zu einer Stärkung der Metall-Nitril- $\sigma$ -Bindung, sondern der Metall-Beitrag zum  $\sigma$ -bindenen Orbital  $p_\sigma(\text{CN})_p_\sigma(\text{NN})_d_{z^2}$  bleibt gering (Abbildung 3.7 und Tabelle 3.7). Da auch die  $\pi$ -Donierung nicht stärker geworden ist, wird die Bindung zwischen der Nitril-Gruppe und dem Mo-Zentrum jetzt sehr schwach. Dies spiegelt sich in einer sehr großen

Molybdän-Nitril-Bindungslänge wieder (berechnet 2,275 Å nach Optimierung vs. 2,098 Å in **I**).

Ein Vergleich der N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe im *trans*-Fluoro- und *trans*-Nitril-Komplex zeigt, dass die N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe im *trans*-Nitril-System **II** schwächer als im *trans*-Fluoro-System aktiviert ist (+0,20 vs. -0,03 Gesamtladung auf N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, siehe Tabelle 3.7). Dieser deutliche Unterschied wird durch die unterschiedlichen Ladungen der *trans*-Liganden hervorgerufen. So trägt der Fluoro-Ligand in [MoF(NNH<sub>2</sub>)PH<sub>3</sub>]<sub>4</sub><sup>+</sup> eine negative Ladung von -0,55, was bedeutet, dass er -0,45 Ladungseinheiten auf das MoNNH<sub>2</sub>-Fragment übertragen hat [Tuc99IOC1] [Tuc99IOC2]. Das Fehlen dieses Ladungstransfers im Falle des *trans*-Nitril-Komplexes, wo die CN-Gruppe eine positive Ladung von +0,06 trägt, verursacht die schwächere Aktivierung des NNH<sub>2</sub>-Liganden. Damit entspricht der N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ligand auch im Falle des Nitrils eher einem neutralen Isodiazen als einem zweifach negativ geladenen „Hydrazido(2-)“-Liganden, weshalb die Bezeichnung als dieser Systeme als „Hydrazido(2-)“-Komplexe irreführend ist [Tuc99IOC2].

Tabelle 3.8 Ladungsbeiträge der Orbitale von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**II**)

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeiträge [%]									
			Mo	P*	N <sup>α</sup>	N <sup>β</sup>	N <sup>C</sup>	C <sup>N</sup>	C	H <sup>C</sup>	H <sup>P</sup>	H <sup>N</sup>
$\pi^*_v(\text{CN})_{d_{yz}}$	<47>	-0,2421	14	1	8	2	29	34	1	11	1	0
$\pi^*_h(\text{CN})_{d_{xz}}$	<46>	-0,2469	11	4	2	1	29	36	0	11	2	3
$d_{yz}\pi^*_v(\text{NN})$	<43>	-0,3077	25	10	31	13	3	11	0	2	4	0
$d_{xz}\pi^*_h(\text{CN})$	<42>	-0,3348	47	9	23	0	1	8	0	1	4	6
$d_{xy}$	<41>	-0,4588	88	0	0	0	0	0	0	0	12	0
$\pi^*_v(\text{NN})_{d_{yz}}$	<40>	-0,4890	43	0	10	42	0	2	0	0	2	0
$\pi^*_h(\text{NN})_{d_{xz}}$	<37>	-0,5732	23	10	53	4	0	0	0	0	4	7
$\pi_v(\text{CN})$	<34>	-0,6216	2	3	0	0	45	19	18	10	4	0
$\pi_h(\text{CN})$	<33>	-0,6227	2	4	0	0	45	18	18	10	4	0
$\pi_v(\text{NN})$	<31>	-0,6527	2	23	21	24	1	0	1	0	28	0
$\pi_v(\text{NN})$	<25>	-0,6764	3	46	4	3	0	0	0	0	43	0
$\pi_v(\text{NN})_{d_{yz}}$	<24>	-0,6772	7	18	31	23	0	0	2	1	16	0
$p_\sigma(\text{CN})_{p_\sigma(\text{NN})_{d_{z^2}}}$	<23>	-0,7066	9	2	6	4	45	17	8	1	2	0
$p_\sigma(\text{CN})_{p_\sigma(\text{NN})_{d_{z^2}}}$	<20>	-0,7620	8	0	7	9	6	22	27	6	0	1

\* P steht für die Summe aller P-Atome, H jeweils für alle Wasserstoffatome eines Typs

### 3.1.3.4 Elektronische Struktur des $\text{N}_2$ -Komplexes mit einem *trans*-Benzonitril-Liganden ( $\tilde{\text{V}}$ )

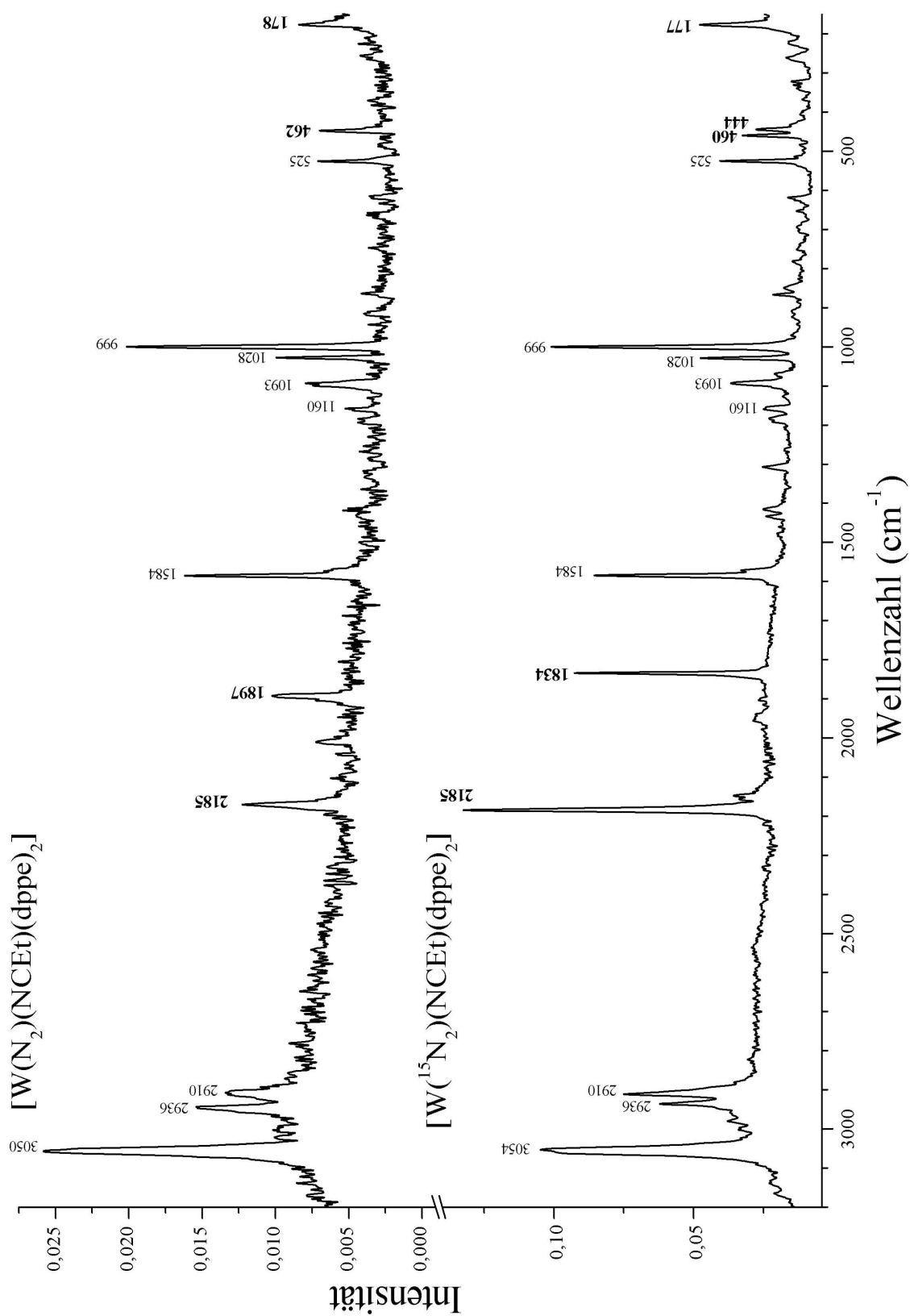
Bereits früher (siehe Einleitung) wurden  $\text{N}_2$ -Komplexe mit *trans*-Benzonitril-Liganden präpariert, allerdings konnte bis heute keine entsprechende  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Verbindung gefunden werden [Hid75IOC]. Gerade deshalb ist es interessant, die Unterschiede zwischen den elektronischen Strukturen der verschiedenen *trans*- $\text{N}_2$ -Nitril-Komplexe (mit Benzonitril-Ligand und Alkyl-Liganden) zu vergleichen.

Tabelle 3.7 zeigt, dass in den aromatischen Systemen weniger Ladung auf dem  $\text{N}_2$ -Liganden ist als in den aliphatischen Systemen. Der elektronische Ursprung für diesen Unterschied liegt in der Delokalisierung von Ladung des rückbindenden  $d_{yz}$ -Orbitals in das  $\pi^*$ -System des aromatischen Ringes, so dass der Ladungstransfer in das  $\text{N}_2\text{-}\pi^*$ -Orbital verringert wird. Diese Erniedrigung der Ladung ist vermutlich für das Fehlen einer protonierten Form verantwortlich.

## 3.1.4 Schwingungsspektren und QCA-NCA

### 3.1.4.1 Schwingungsspektren von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Et})(\text{dppe})_2)]$ (**I**)

Die Raman-Spektren von **I** (Abbildung 3.8) enthalten zwei isotopensensitive Signale bei 1897 und 462  $\text{cm}^{-1}$ , welche ungefähr 60  $\text{cm}^{-1}$  nach 1834  $\text{cm}^{-1}$  bzw. um 18  $\text{cm}^{-1}$  nach 444  $\text{cm}^{-1}$  bei  $^{15}\text{N}$ -Substitution schieben. Dem Signal bei höherer Energie wurde die NN- und dem bei niedrigerer Energie die Wolfram-N-Streckschwingung  $\nu(\text{WN})$  zugeordnet. In der  $^{14}\text{N}$ -Verbindung überlappt die  $\nu(\text{WN})$ -Schwingung mit einer anderen Bande, wodurch sich das Auftauchen von zwei Signalen im  $^{15}\text{N}$ -Spektrum erklären lässt. Allerdings konnte der nicht schiebende Peak bei 462  $\text{cm}^{-1}$  nicht identifiziert werden, es handelt sich jedoch nicht um den  $\nu(\text{WN})$ -Stretch des Nitrils. Auch besteht kein Grund zur Annahme, dass das Signal bei 462  $\text{cm}^{-1}$  durch eine Aufspaltung der  $\nu(\text{WN})$ -Schwingung entstanden sein könnte. Weitere im  $^{15}\text{N}$ -Raman-Spektrum unverschobene Signale wurden bei 2185, 1584, 1028, 1093, 999, 525 und 178  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Dem Signal bei 2185  $\text{cm}^{-1}$  wurde die  $\nu(\text{CN})$ -Mode des Nitrils und dem Signal bei 178  $\text{cm}^{-1}$  die des symmetrischen WP-Stretches  $\nu(\text{WP})$  zugeordnet. Ein Vergleich mit den Daten

Abbildung 3.8 Raman-Spektren von  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$  (I)

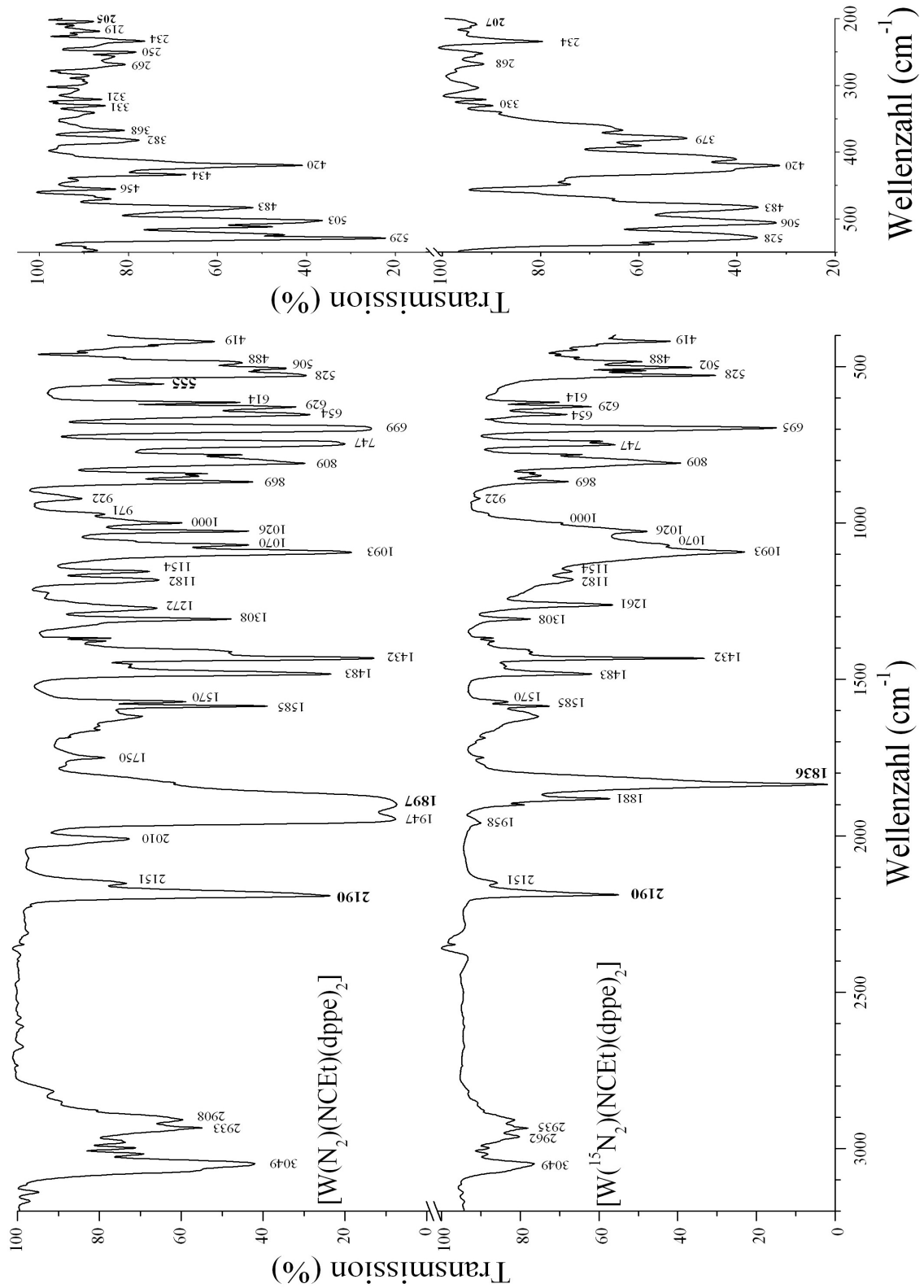
von  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  zeigt, dass die verbleibenden oben genannten Schwingungen den Phenylingen des dppe-Liganden zuzuordnen sind. Das Signal bei  $1586 \text{ cm}^{-1}$  gehört zu einem C=C-Stretch;  $1093$  und  $1028 \text{ cm}^{-1}$  sind „in-plane-bends“ von  $\delta(\text{CCC})$  und  $\delta(\text{CCH})$ , und das Signal bei  $525 \text{ cm}^{-1}$  ist entweder ein „out-of-plane-bend“  $\gamma(\text{CCC})$  oder ein P-Phenyl-Stretch [Wib90].

Das IR-Spektrum von **I** ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben. Neben der intensiven NN-Streckschwingung  $\nu(\text{NN})$  bei  $1897 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $1836 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte noch eine andere isotopensensitive Schwingung im Bereich unter  $600 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Diese Bande bei  $555 \text{ cm}^{-1}$  ist dem  $\delta(\text{WNN})$ -Bend zugeordnet worden und schiebt bei  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution um  $17 \text{ cm}^{-1}$  nach  $538 \text{ cm}^{-1}$ . Die anderen isotopensensitiven Peaks, wie bei  $2010$  und  $1947 \text{ cm}^{-1}$  im  $^{14}\text{N}$ -Spektrum ( $^{15}\text{N}$ :  $1958$  und  $1881 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden durch die symmetrische und antisymmetrische N-N-Streckschwingung des Precursors  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  (**0**) verursacht. Die nicht isotopensensitive  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsmode wurde bei  $2190 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die  $\delta(\text{CCC})$ - und  $\delta(\text{CCH})$ -Bends wurden den Signalen bei  $1093$  &  $1026$ , der  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Stretch dem Signal bei  $1585 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Die wichtigsten Frequenzen und Zuordnungen sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt.

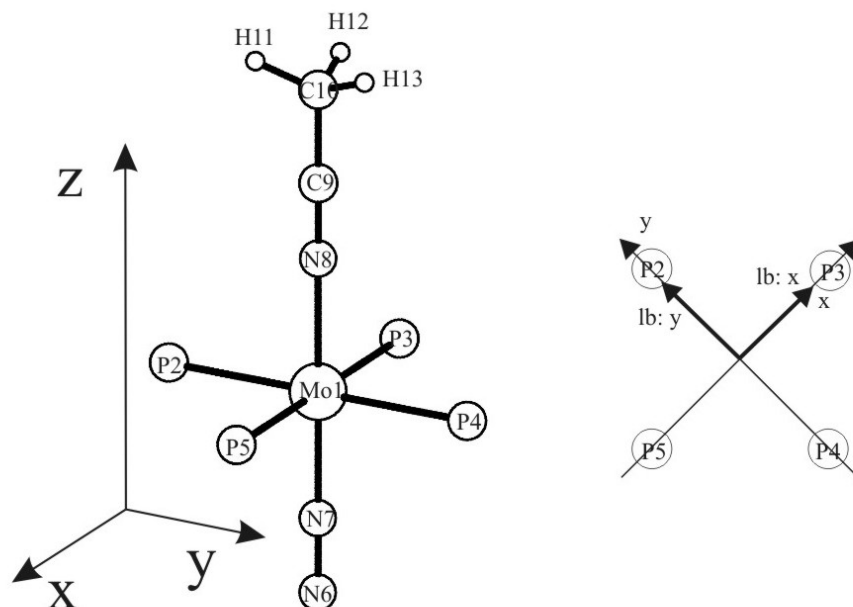
Tabelle 3.9 Vergleich experimenteller und berechneter Schwingungsfrequenzen von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$

Schwingung	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{14}\text{N}_{\text{Ber.}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{CN})$	2190/2185 <sup>a</sup>	2190/2185 <sup>a</sup>	2190	2190	2199
$\nu(\text{NN})$	1897/1897 <sup>a</sup>	1836/1834 <sup>a</sup>	1897	1837	1957
$\delta(\text{WNN})$	555	538	555	537	555
			376	364	393
$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	462 <sup>a</sup>	444 <sup>a</sup>	462	448	438
$\nu(\text{WN}^{\text{C}})$	n.b.	n.b.	270	269	285

<sup>a</sup>Raman-Daten, unbeschriftete Daten sind IR-Daten; n.b. nicht beobachtet

Abbildung 3.9 IR-Spektren von  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$  (I)



3.1.4.2 QCA-NCA von [W(N<sub>2</sub>)(NCEt)(dppe)<sub>2</sub>] (I)Abbildung 3.10 Struktur des für die NKA von **I** verwendeten Modellkomplexes **I'**

Für die Normalkoordinatenanalyse von **I** wurde die Struktur des Modellsystems [W(N<sub>2</sub>)(NCMe)(P)<sub>4</sub>] (**I'**) benutzt (Abbildung 3.10). Die QCA-NCA (quantum chemical assisted normal coordinate analysis) wurde gemäß der in Kapitel 5 beschriebenen Verfahrensweise durchgeführt, und die  $\nu(\text{NN})$ -,  $\nu(\text{CN})$ -,  $\delta(\text{WNN})$ - und  $\nu(\text{WN})$ -Schwingungen wurden den experimentellen Daten angepasst. Tabelle 3.9 zeigt den Vergleich zwischen den experimentellen Peak-Positionen, den mit Hilfe der DFT berechneten Daten (B3LYP) und den Ergebnissen der QCA-NCA. Die  $f$ -Matrix für die relevante C-N-W-N-N-Einheit ist in Tabelle 3.10 gegeben, die dazugehörigen Werte der Kraftkonstanten sind in Tabelle 3.11 gezeigt.

Tabelle 3.10  $f$ -Matrix der zentralen C-N-W-N-N-Einheit von [W(NCCH<sub>3</sub>)(N<sub>2</sub>)(P<sub>4</sub>)]

$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	$\nu(\text{WN}^{\text{C}})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta^{\text{x}}(\text{WNN})$	$\delta^{\text{x}}(\text{CNW})$	$\delta^{\text{y}}(\text{WNN})$	$\delta^{\text{y}}(\text{CNW})$
$f_1$							
$f_9$	$f_2$						
0	$f_{10}$	$f_3$					
0	0	$f_{11}$	$f_4$				
0	0	0	0	$f_5$			
0	0	0	0	0	$f_6$		
0	0	0	0	0	0	$f_7$	
0	0	0	0	0	0	0	$f_8$

Tabelle 3.11 Numerische Werte für die Kraftkonstanten aus Tabelle 3.10

Kraftkonstante	Wert [ mdyn/Å]/[ mdyn·Å]
$f_1$	14,95
$f_2$	3,15
$f_3$	1,53
$f_4$	16,70
$f_5$	1,01
$f_6$	0,51
$f_7$	0,70
$f_8$	0,33
$f_9$	0,90
$f_{10}$	0,39
$f_{11}$	0,68

Die Übereinstimmung zwischen den DFT-Ergebnissen und dem Experiment ist gut. So wurde der  $\nu(\text{CN})$ -Stretch experimentell im Bereich zwischen 2185 und 2190  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, während die Rechnung 2199  $\text{cm}^{-1}$  voraussagte. Eine etwas schlechtere Übereinstimmung wurde für den  $\nu(\text{NN})$ -Stretch gefunden: laut DFT-Rechnung sollte dieser bei 1957  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein, während er im Spektrum bei 1897  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Für den  $\delta(\text{WNN})$ -Bend wurde eine Aufspaltung in zwei Signale bei 555 und 393  $\text{cm}^{-1}$  vorausgesagt; experimentell konnte aber nur das Signal bei 555  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt werden (Tabelle 3.9). Mit einer Differenz von 24  $\text{cm}^{-1}$  zur wirklichen Lage wurde die Position des  $\nu(\text{WP})$ -Stretch bei 438  $\text{cm}^{-1}$  berechnet (gefunden: 462  $\text{cm}^{-1}$ ). Der  $\nu(\text{WN})$  Stretch des Nitrils konnte im Spektrum nicht zugeordnet werden, sollte aber theoretisch bei 285  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein.

Ein Vergleich der QCA-NCA-Ergebnisse mit den experimentellen Daten zeigt exzellente Übereinstimmung (Tabelle 3.9). Die  $\nu(\text{NN})$  Stretche wurden für 1897 ( $^{14}\text{N}$ ) bzw. 1837  $\text{cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) vorausgesagt, und konnten durch die NCA genau wie die  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung bei 2190  $\text{cm}^{-1}$  exakt angepasst werden. Zwar konnte für die Bending-Mode  $\delta(\text{WNN})$  nur ein Signal experimentell gefunden werden, jedoch lies sich nach der NCA-Prozedur sowohl die Lage des einen Signals wie auch dessen Isotopenshift exakt reproduzieren (siehe Tabelle 3.9). Das zweite Signal jedoch konnte nicht an den von den DFT-Berechnungen vorausgesagten Positionen identifiziert werden (376 im  $^{14}\text{N}$ -Komplex und 364  $\text{cm}^{-1}$  im  $^{15}\text{N}$ -Komplex). Der  $\nu(\text{WN})$  Stretch für das Nitril konnte experimentell ebenfalls nicht zugeordnet werden, sollte aber nach QCA-NCA-Berechnungen bei ca. 270  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sein.

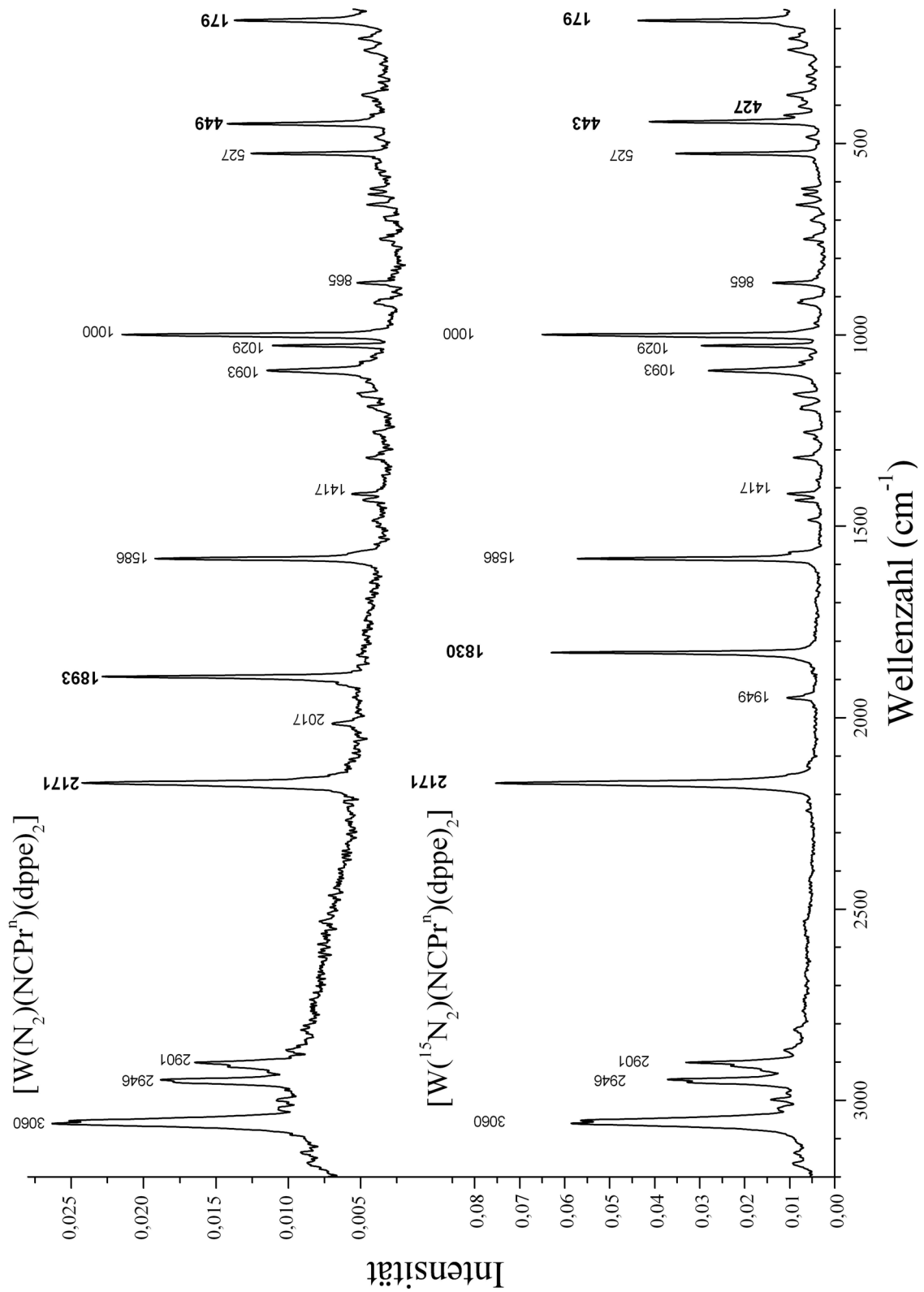
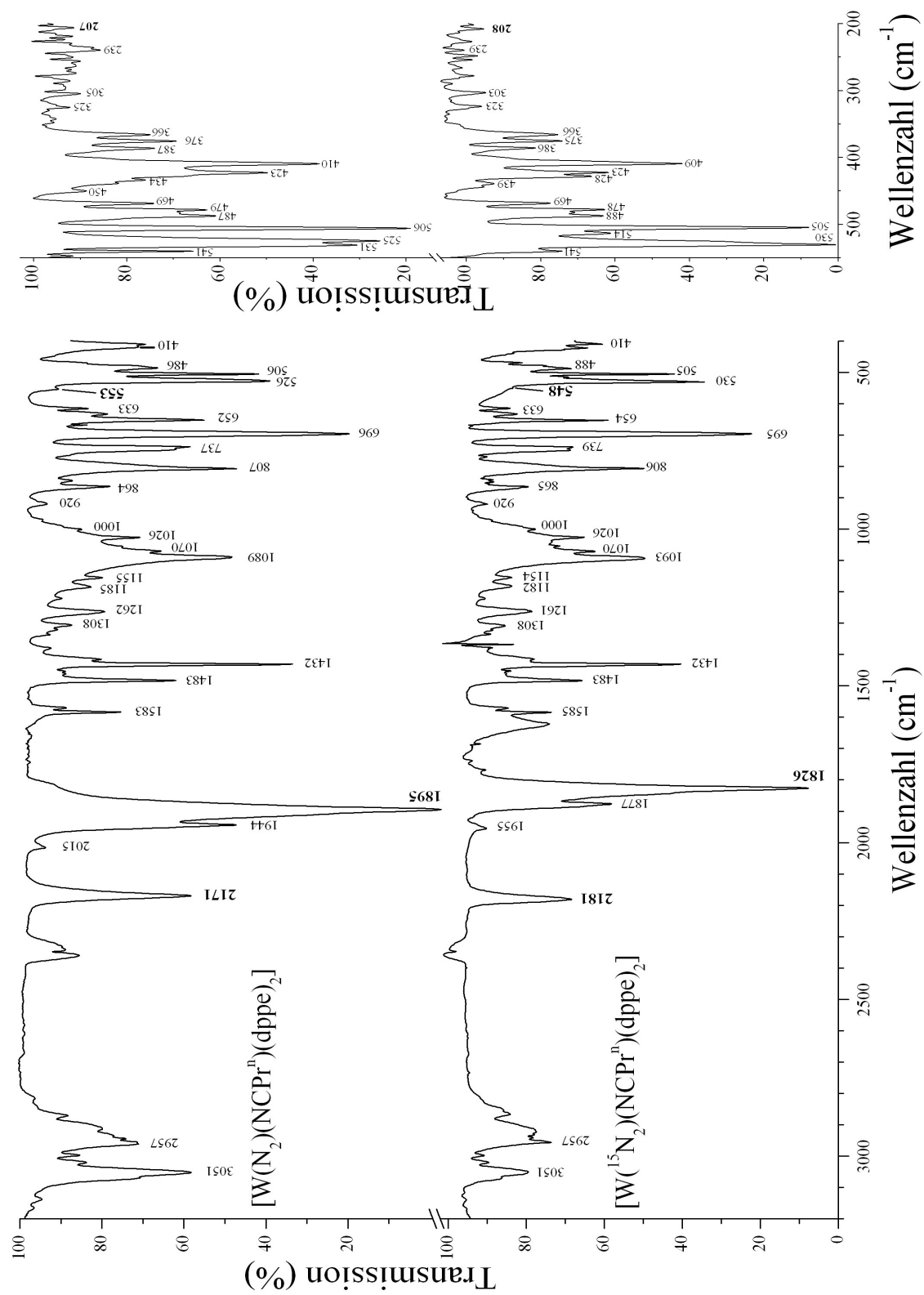


Abbildung 3.11 Raman-Spektren von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^u)(\text{dppe})_2]$  (III)

Abbildung 3.12 IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^m)(\text{dppe})_2]$  (III)

Die berechneten Kraftkonstanten für **I'** sind in Tabelle 3.12 zu finden. Die Kraftkonstante für den NN-Stretch ist 14,95 mdyn/Å; dies zeigt deutlich die Aktivierung des Stickstoff-Liganden im *trans*-Nitril-Komplex im Vergleich zum freien N<sub>2</sub>-Molekül (22,42 mdyn/Å) und auch zum korrespondierenden Bis(distickstoff)-Komplex ( $f_{\text{NN}}$  16,43 mdyn/Å) [Tuc99IOC1]. Auch die CN-Kraftkonstante des koordinierten Nitrils (16,70 mdyn/Å) ist etwas geringer als im freien Nitril (berechnet 17,01 mdyn/Å), was als Zeichen für eine schwache Rückbindung gewertet werden kann. Die Kraftkonstante für die  $\nu(\text{WN})$  Schwingung zwischen Wolfram und dem Stickstoff-Liganden liegt mit 3,15 mdyn/Å deutlich höher als im Bis(distickstoff)-Komplex (2,66 mdyn/Å), was in Übereinstimmung mit der kürzeren Bindungslänge sowie mit der niedrigeren N-N-Kraftkonstante steht (höhere Aktivierung). Der Wert für die dazugehörigen  $\delta(\text{WNN})$ -Biegeschwingung beträgt 1,01 mdyn·Å. Die Kraftkonstante der  $\nu(\text{WN})$  Schwingung zwischen Nitril und Wolfram ist 1,53 mdyn/Å; dies ist deutlich weniger als bei der korrespondierenden W-N<sub>2</sub> Schwingung, was wiederum die schwache Bindung zwischen Metall und Nitril zeigt.

Tabelle 3.12 Kraftkonstanten für [W(N<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**I'**) und [W(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**II'**)

Kraftkonstante	freies N <sub>2</sub> *	freies CH <sub>3</sub> CN	[W(N <sub>2</sub> )(NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]	[W(NNH <sub>2</sub> )(NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	freies NNH <sub>2</sub> #
$\nu(\text{NN})$	22,42	-	14,95	7,60	11,66
$\nu(\text{CN})$	-	17,01	16,7	17,6	-
$\delta(\text{WNN})$	-	-	1,01	0,46	-
$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	-	-	3,15	6,44	-
$\nu(\text{WN}^{\text{C}})$	-	-	1,53	0,88	-
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	-	-	-	5,90	5,89/ 4,61
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	-	-	-	5,90	-

\* [Tuc99IOC1]; # [Hel87JAC]; Einheiten mdyn/Å für Streck- und mdyn·Å für Biegeschwingungen

### 3.1.4.3 Schwingungsspektren von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ (II)

Aufgrund von Fluoreszenz konnten aus den FT-Raman-Spektrum keine Informationen erhalten werden. IR-Übersichtsspektren sind in Abbildung 3.13 und ausgewählte Wellenlängenbereiche in Abbildung 3.14 gezeigt. Auffällig ist eine breite Bande zwischen  $3300$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$ , die durch das Gegenion verursacht wird und mit den  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen überlappt. Diese konnten bei  $3329$  und  $3213\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden und schieben bei  $^{15}\text{N}$ -Substitution nach  $3279$  (breite Bande) und  $3181\text{ cm}^{-1}$ . Andere schwach isotopensensitive Signale wurden bei  $1617$  und  $440\text{ cm}^{-1}$  gefunden und den  $\delta(\text{NNH})$ - und  $\delta(\text{WNN})$ -Biegeschwingungen zugeordnet. Der  $\nu(\text{WN})$ -Stretch ist von einer breiten Bande des  $\text{HSO}_4^-$ -Gegenions bei ca.  $590\text{ cm}^{-1}$  überlagert und konnte nur als kleine Schulter beobachtet werden (Abbildung 3.14). Der  $\nu(\text{CN})$ -Stretch wurde zwischen  $2263$  und  $2267\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 3.13) gefunden und zeigt einen Shift zu höheren Wellenzahlen, verglichen mit dem freien Nitril. Dies steht im Gegensatz zu dem  $\text{N}_2$ -Komplex, wo ein Shift zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wurde. Als nicht isotopensensitives Signal konnte wieder die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des Ligand-Phenylringes bei  $1585\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Tabelle 3.13 Vergleich zwischen berechneten und experimentell gefundenen Schwingungsfrequenzen von  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$

Schwingung	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{14}\text{N}_{\text{Calc}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3329	3309	3313	3302	3671
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3215	3194	3230	3225	3523
$\nu(\text{CN})$	2263	2263	2261	2261	2299
$\delta(\text{NNH})$	1617	1614	1617	1614	1673
$\nu(\text{NN})$	n.o.	1384	1428	1382	1500
$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	~590	~590	592	576	634
$\delta(\text{WNN})$	~440	~440	446	442	448
$\nu(\text{WN}^{\text{C}})$	n.b.	n.b.	221	220	204

n.b. nicht beobachtet

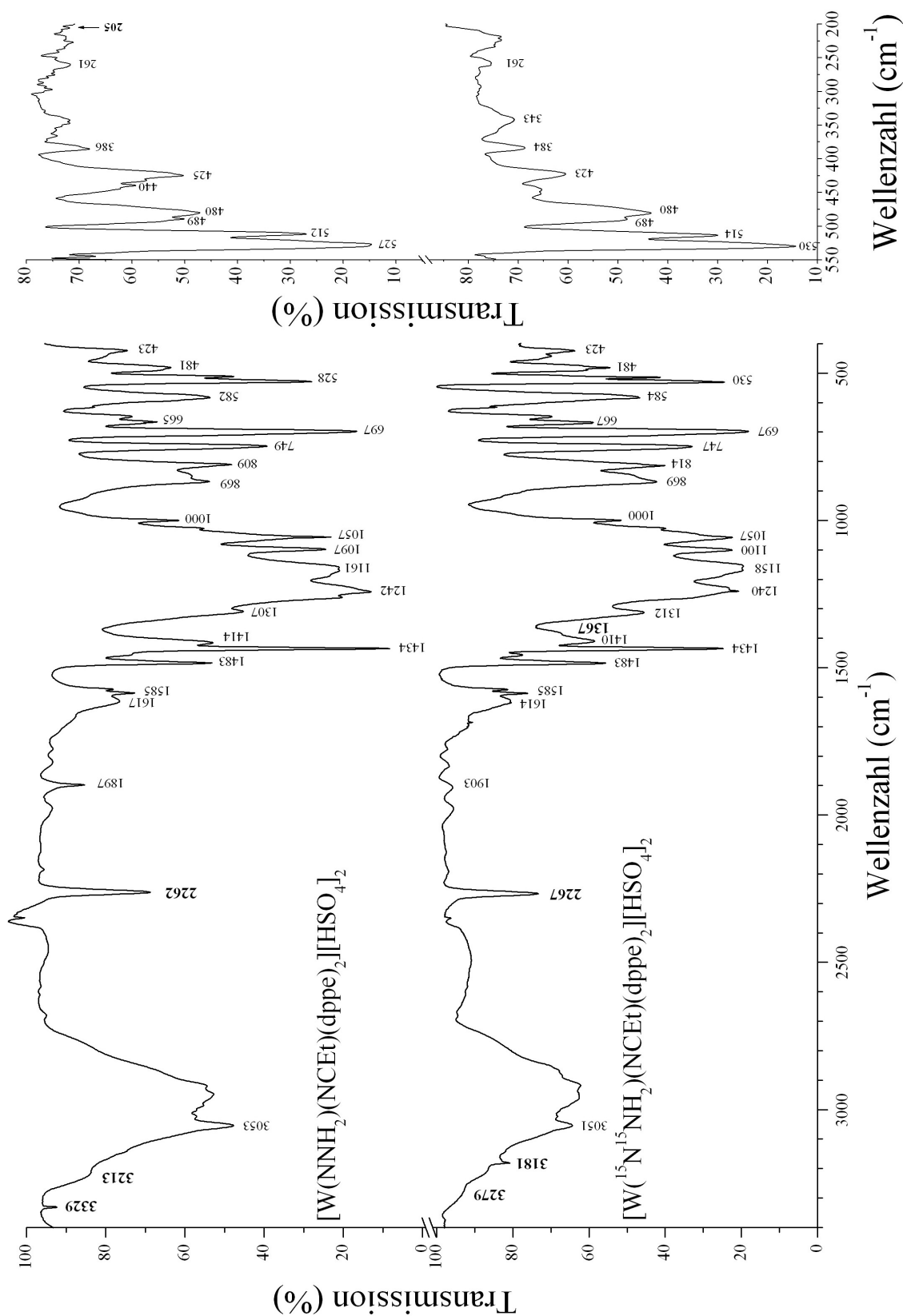


Abbildung 3.13 IR-Spektren von  $[W(NNH_2)(NCEt)(dppe)_2][HSO_4]_2$  (II)

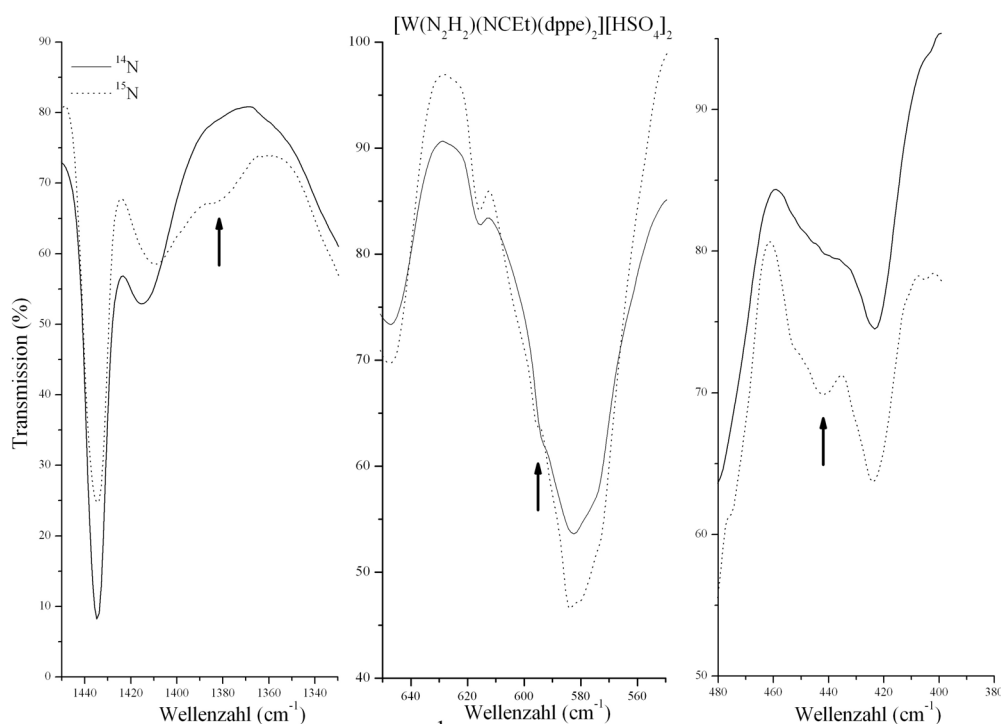


Abbildung 3.14 Ausgewählte Wellenzahlenbereiche von  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCet})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$  (**II**) (Erklärung im Text)

#### 3.1.4.4 QCA-NCA von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCet})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ (**II**)

Die Struktur des für die Normalkoordinatenanalyse von **II** benutzten Modellsystems  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P})_4]$  (**II'**) ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Die QCA-NCA Prozedur wurde gemäß der Beschreibung in Kapitel 5 durchgeführt. Die  $\nu(\text{NN})$ -,  $\nu(\text{CN})$ -,  $\delta(\text{NNH})$ -,  $\nu(\text{NH})$ - und  $\delta(\text{WNN})$ -Schwingungsfrequenzen wurden den experimentellen Daten angepasst; ein Vergleich der experimentellen Daten, der durch die NCA erhaltenen Daten und der DFT-Berechnungen ist in Tabelle 3.13 zu sehen.

Die durch die DFT-Berechnungen erhaltenen Frequenzen liegen alle höher als die experimentellen Daten. Die zwei  $\nu(\text{NH})$  Streckschwingungen (symmetrisch und antisymmetrisch) wurden bei 3671 und 3523  $\text{cm}^{-1}$  berechnet und bei 3329 und 3215  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.  $\nu(\text{CN})$  wurde experimentell bei 2263 gefunden und sollte laut DFT bei 2299  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Für die  $\delta(\text{NNH})$ -Mode beträgt die Differenz 56  $\text{cm}^{-1}$  zwischen 1673 (berechnet durch DFT) und 1617  $\text{cm}^{-1}$  (beobachtet). Die Lage des  $^{14}\text{N}$   $\nu(\text{NN})$ - Stretches,



der durch eine breite Bande verdeckt wird, wurde aus der Position des <sup>15</sup>N-Stretches zurückgerechnet. Im <sup>15</sup>N-Spektrum liegt der Peak bei 1382 cm<sup>-1</sup>, während er den DFT-Berechnungen entsprechend bei 1500 cm<sup>-1</sup> zu finden sein sollte. Der Wolfram-N-Stretch sollte, basierend auf den Berechnungen, bei 634 cm<sup>-1</sup> gefunden werden; dieser Wellenlängenbereich ist aber im Spektrum durch eine starke Gegenion-Bande verdeckt, so dass die Zuordnung dieser Schwingung erschwert wurde. Der bei 204 cm<sup>-1</sup> berechnete Wolfram-Nitril-Stretch konnte experimentell nicht identifiziert werden (Tabelle 3.13). δ(WNN) wurde in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen (448 cm<sup>-1</sup>) bei 440 cm<sup>-1</sup> identifiziert.

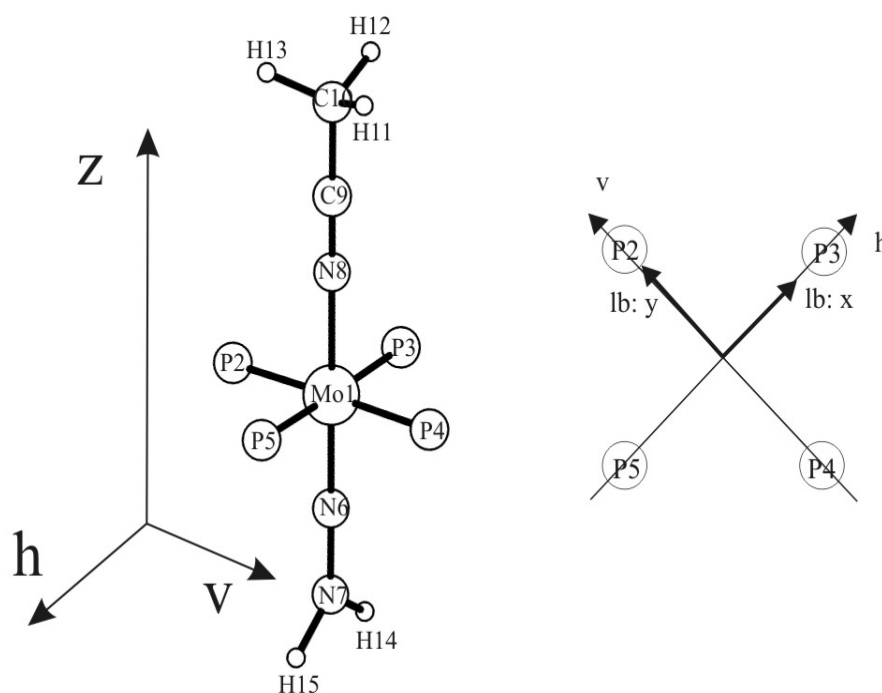


Abbildung 3.15 Struktur des für die NKA von **II** verwendeten Modellkomplexes **III'**

Nach Durchführung der QCA-NCA-Prozedur konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und gefitteten Frequenzen (Tabelle 3.13) erhalten werden. Die zwei ν(NH)-Stretches, symmetrisch und antisymmetrisch, wurde durch die QCA-NCA bei 3313 und 3230 cm<sup>-1</sup> vorausgesagt und sollten <sup>15</sup>N-Shifts von 11 und 5 cm<sup>-1</sup> zeigen; dies ist kleiner als experimentell beobachtet (-20, -19 cm<sup>-1</sup>). Die Position des <sup>14</sup>N ν(NN)-Stretches ist von einer breiten Bande des Gegenions überlagert und konnte nur aufgrund der Position des <sup>15</sup>N ν(NN)-Stretches zugeordnet werden. Dieser wurde im <sup>15</sup>N Spektrum bei 1382 cm<sup>-1</sup> entdeckt. Darauf basierend müsste der <sup>14</sup>N-Stretch bei 1428

$\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 3.13) liegen. Dies wurde durch das Angleichen der experimentellen  $^{15}\text{N}$ -Werte an das  $^{15}\text{N}$ -Modellsystem und anschließendes Simulieren des Spektrums für  $^{14}\text{N}$ , basierend auf dem Kraftfeld des  $^{15}\text{N}$ -Modells, erreicht. Auch der Wolfram-Stickstoff- und Wolfram-Nitril-Stretch wurden experimentell nicht beobachtet.  $\nu(\text{WN}^{\text{N}})$  wurde von der Gegenion-Bande überlagert (die NCA sagt ihn bei  $592 \text{ cm}^{-1}$  voraus). Auch der  $\nu(\text{WN}^{\text{C}})$ -Stretch war trotz der DFT-Berechnung ( $220 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht auffindbar. Der  $\delta(\text{WNN})$ -Bend hingegen konnte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der QCA-NCA ( $446 \text{ cm}^{-1}/442 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ )) bei  $440 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden.

Tabelle 3.14  $f$ -Matrix des C-N-W-N-NH<sub>2</sub>-Elements von  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P}_4)]$  (**II'**)

$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{WN}^{\text{C}})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NNH})$	$\delta(\text{NNH})$	$\delta(\text{WNN})$	$\nu(\text{NNHH})$	$\delta(\text{CNW})$	$\delta(\text{WNN})$	$\tau(\text{MoN})$	$\tau(\text{MoC})$
$f_1$													
0	$f_2$												
0	$f_{20}$	$f_3$											
$f_{15}$	$f_{21}$	0	$f_4$										
$f_{16}$	0	0	0	$f_5$									
$f_{17}$	0	0	$f_{22}$	0	$f_6$								
$f_{18}$	0	0	0	0	$f_{24}$	$f_7$							
$f_{19}$	0	0	0	$f_{23}$	0	$f_{25}$	$f_8$						
0	0	0	0	0	0	0	0	$f_9$					
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$f_{10}$				
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$f_{11}$			
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$f_{12}$		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$f_{13}$	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$f_{14}$

Die  $f$ -Matrix für die C-N-W-N-NH<sub>2</sub>-Einheit ist in Tabelle 3.14 dargestellt, wichtige Kraftkonstanten für **I'** sind in Tabelle 3.12 & 3.15 zu finden. Der NN-Stretch hat eine diagonale Kraftkonstante von  $7,60 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ . Dies ist eine deutliche Schwächung der Bindung verglichen mit dem freien NNH<sub>2</sub> (berechnet  $11,66 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ), allerdings liegt der Wert höher als in  $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  ( $7,197/\text{\AA}$ ) [Tuc99IOC1]. Die Kraftkonstante für den  $\nu(\text{CN})$ -Stretch ist mit  $17,60 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  etwas größer als im freien Liganden ( $17,01 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ) oder als in **I** ( $16,70 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ). Die Kraftkonstanten für die  $\nu(\text{NH})$ -Stretches sind  $5,90 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ , für die  $\nu(\text{WN})$ -Stretches  $6,44 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  (Wolfram

Stickstoff) und 0,88 mdyn/Å (Wolfram Nitril) und der Wert für den einzigen angefütteten Bend beträgt 0,46 mdyn·Å.

Tabelle 3.15 Numerische Werte für die Kraftkonstanten aus Tabelle 3.14

Kraftkonstante	Wert [ mdyn/Å ]/[ mdyn·Å ]
$f_1$	7,60
$f_2$	0,88
$f_3$	17,60
$f_4$	6,44
$f_5$	5,90
$f_6$	5,90
$f_7$	0,15
$f_8$	1,15
$f_9$	0,46
$f_{10}$	0,49
$f_{11}$	0,24
$f_{12}$	0,47
$f_{13}$	0,46
$f_{14}$	0,29
$f_{15}$	0,66
$f_{16}$	0,21
$f_{17}$	0,21
$f_{18}$	0,51
$f_{19}$	0,51
$f_{20}$	0,22
$f_{21}$	0,44
$f_{22}$	0,10
$f_{23}$	0,13
$f_{24}$	0,13
$f_{25}$	0,95

### 3.1.4.5 Schwingungsspektren von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2]$ (**III**)

Die Schwingungsspektren von **III** gleichen denen von **I**. So zeigt das Raman-Spektrum von **III** drei isotopensensitive Peaks bei 1893  $\text{cm}^{-1}$  (schiebt nach 1830  $\text{cm}^{-1}$ ), bei 449  $\text{cm}^{-1}$  (schiebt nach 427  $\text{cm}^{-1}$ ) und ein schwaches Signal bei 2017  $\text{cm}^{-1}$ , das einen Shift von 68  $\text{cm}^{-1}$  zeigt (Abbildung 3.11). Der Peak bei 1893  $\text{cm}^{-1}$  wurde der  $\nu(\text{NN})$ -Schwingung und der bei 449  $\text{cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{WN})$ -Schwingung des Stickstoffs zugeordnet. Im  $^{14}\text{N}$ -Spektrum überlappt letzteres Signal mit einem unbekanntem Signal, was der Grund für das Auftauchen zweier Peaks im  $^{15}\text{N}$ -Spektrum ist. Die Signale bei 2017  $\text{cm}^{-1}$

im  $^{14}\text{N}$ - und  $1949\text{ cm}^{-1}$  im  $^{15}\text{N}$ -Spektrum sind dem Precursor zuzuordnen. Dies zeigt deutlich, dass die Austauschreaktion zwischen Nitril und  $\text{N}_2$  nicht vollständig stattfindet. Die Signale bei  $1586$ ,  $1093$  und  $1029\text{ cm}^{-1}$  sind als  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\delta(\text{CCC})$ -,  $\delta(\text{CCH})$ -Schwingungsfrequenzen identifiziert worden. Bei dem Peak bei  $527\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich entweder um die  $\gamma(\text{CCC})$ - oder  $\nu(\text{P-Phenyl})$ -Mode.

Das IR-Spektrum von **III** (Abbildung 3.23) zeigt isotopensensitive Signale bei  $1895\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $1826\text{ cm}^{-1}$ ) und  $553\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $548\text{ cm}^{-1}$ ). Diese konnten den  $\nu(\text{NN})$ - und  $\delta(\text{WNN})$ -Schwingungsmoden zugeordnet werden. Der Nitril-CN-Stretch wurde bei  $2171\text{ cm}^{-1}$  gefunden, und die Banden bei  $1944$  und  $2015$  ( $^{14}\text{N}$ ) genauso wie die Signale bei  $1955$  und  $1877\text{ cm}^{-1}$  im  $^{15}\text{N}$ -Spektrum wurden vom Precursor verursacht. Die wichtigsten Frequenzen und Zuordnungen sind in Tabelle 3.16 gesammelt. Den Signalen bei  $1586$ ,  $1093/89$ ,  $1026$  und  $526/30\text{ cm}^{-1}$  sind wiederum die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\delta(\text{CCC})$ -,  $\delta(\text{CCH})$ - und  $\gamma(\text{CCC})$ - oder  $\nu(\text{P-Phenyl})$ -Schwingungen zuzuordnen.

Tabelle 3.16 Frequenzen von  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2]$  (**III**) &  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{dppe})_2]$  (**V**)

Schwingung	$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2]$		$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{dppe})_2]$	
	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{14}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{15}\text{N}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{CN})$	2171/2171 <sup>a</sup>	2181/2171 <sup>a</sup>	2094	2090
$\nu(\text{NN})$	1895/1893 <sup>a</sup>	1826/1830 <sup>a</sup>	1919	1855
$\delta(\text{WNN})$	553	548	540	530
$\nu(\text{WN}^{\text{N}})$	449 <sup>a</sup>	427 <sup>a</sup>	n.b.	n.b.

<sup>a</sup> Raman-Daten, nicht gekennzeichnete Daten sind IR-Daten; n.b. nicht beobachtet

### 3.1.4.6 Schwingungsspektren von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ (**IV**)

Das Raman-Spektrum von **IV** zeigte starke Fluoreszenz und gab daher keine spektroskopischen Informationen, allerdings konnte ein IR-Spektrum aufgenommen werden (Abbildung 3.16 & 3.17). Es enthält eine vom Gegenion verursachte breite Bande zwischen  $2700$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$ , die mit den  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen überlappt. Trotzdem konnten die  $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingungen bei  $3321$  und  $3215\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Sie schieben bei  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution nach  $3309$  (breite Bande) bzw.  $3194\text{ cm}^{-1}$ . Weitere isotopensensitive Signale wurden bei  $1604\text{ cm}^{-1}$  (schiebt nach  $1601\text{ cm}^{-1}$ ) und bei  $440\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Ihnen konnten die  $\delta(\text{NNH})$ - und  $\delta(\text{WNN})$ -Bends

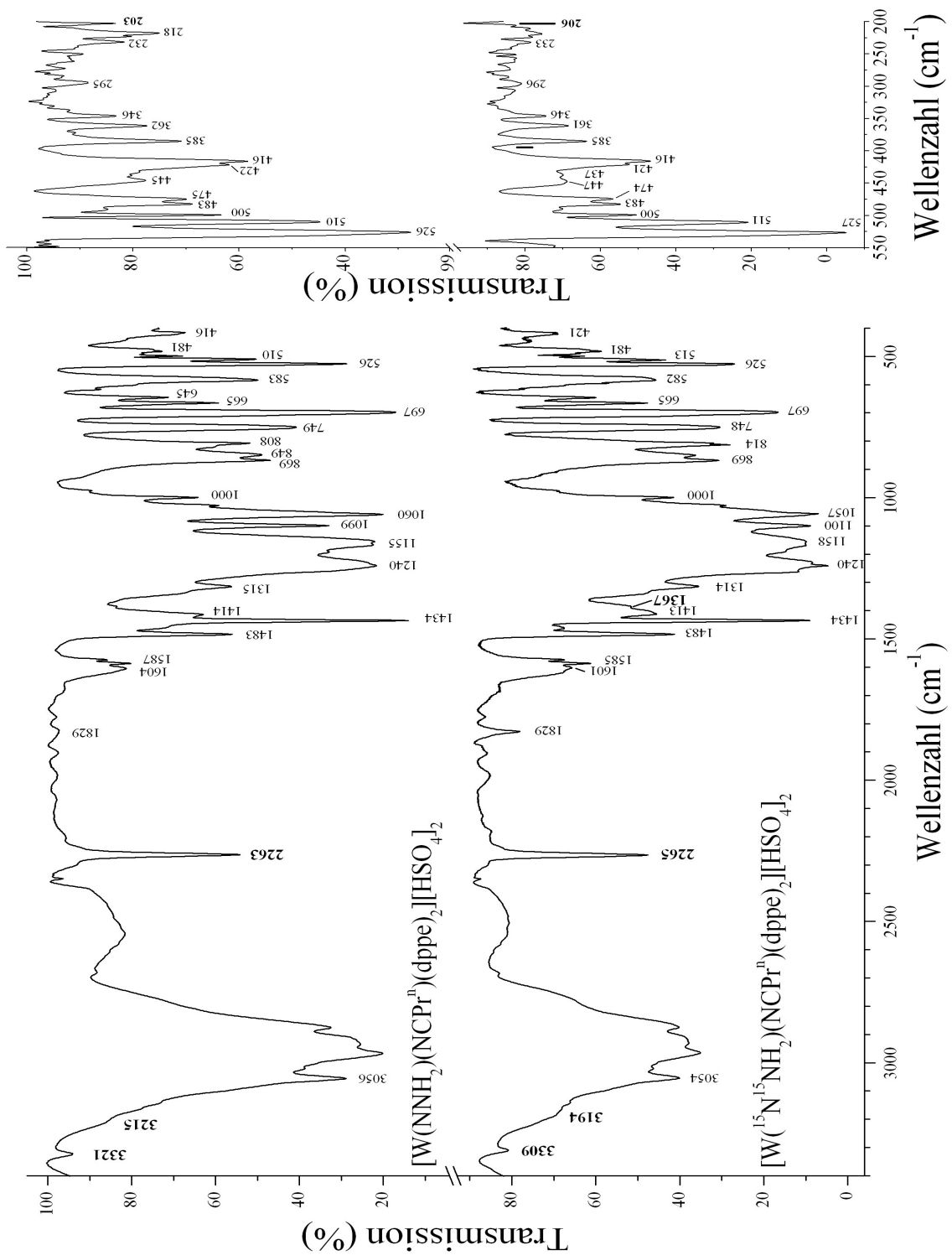


Abbildung 3.16 IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCPr}^u)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$  (**IV**)

zugeordnet werden. Der  $\nu(\text{WN})$ -Stretch wird von der  $\text{HSO}_4^-$ -Gegenion-Bande überlagert und liegt vermutlich bei  $590\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu(\text{CN})$  wurde bei  $2263$  und  $2265\text{ cm}^{-1}$  gefunden (Tabelle 3.6). Dies ist eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen im Vergleich zum freien Nitril (siehe Diskussion). Den Signalen bei  $1582$ ,  $1088$  und  $1026\text{ cm}^{-1}$  sind  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\delta(\text{CCC})$ - und  $\delta(\text{CCH})$ -Schwingungen zugeordnet worden.

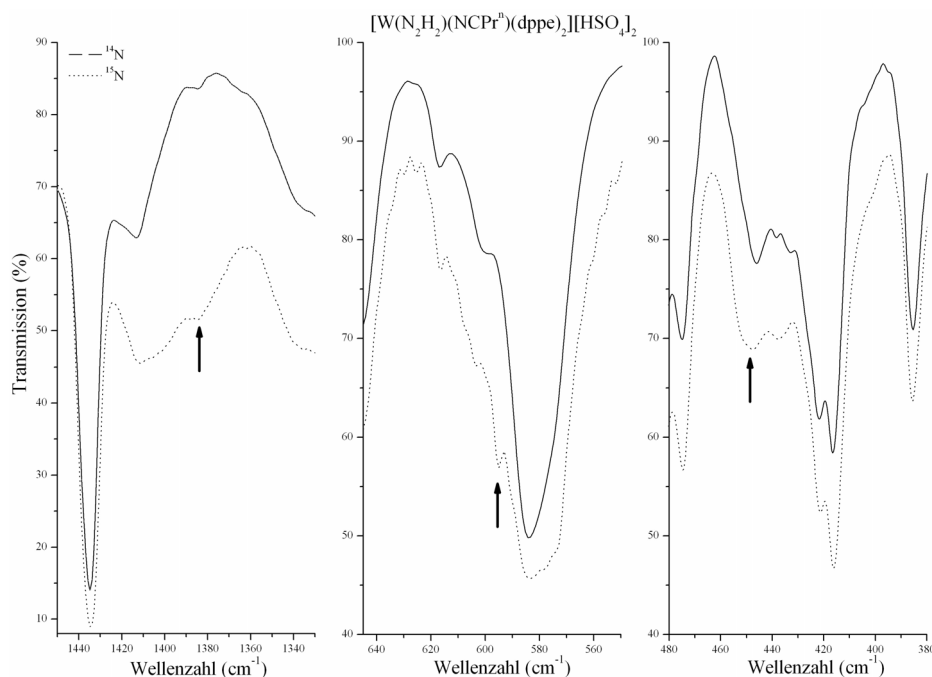


Abbildung 3.17 Ausschnitte der IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$  (**IV**) (Erklärung im Text)

### 3.1.4.7 Schwingungsspektren von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{dppe})_2]$ (**V**)

Der Komplex **V** verliert durch Bestrahlung mit Laserlicht seinen  $\text{N}_2$ -Liganden, deshalb konnten nur IR-Daten gewonnen werden (Abbildung 3.18). Isotopensensitive Signale wurden bei  $1919$  und  $540\text{ cm}^{-1}$  gefunden und sind als  $\nu(\text{NN})$ -Stretch bzw.  $\delta(\text{WNN})$ -Bend identifiziert worden. Sie schieben bei  $^{15}\text{N}$  Substitution um  $64\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NN})$ ) und  $11\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{WNN})$ ) zu tieferen Wellenzahlen (Tabelle 3.16). Der Bande bei  $3049\text{ cm}^{-1}$  wurde ein  $\nu(\text{CH})$ - und der bei  $2090\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{CN})$ -Stretch zugewiesen. Intensive Signale sind im  $^{14}\text{N}$ -IR-Spektrum bei  $1582$ ,  $1088$  und  $1026\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche wie in **I** den  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -,  $\delta(\text{CCC})$ - und  $\delta(\text{CCH})$ -Moden zugeordnet wurden. Die Features bei  $1951$  ( $^{14}\text{N}$ ) und  $1886\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) gehören den NN-Stretchen des Precursors **0**.

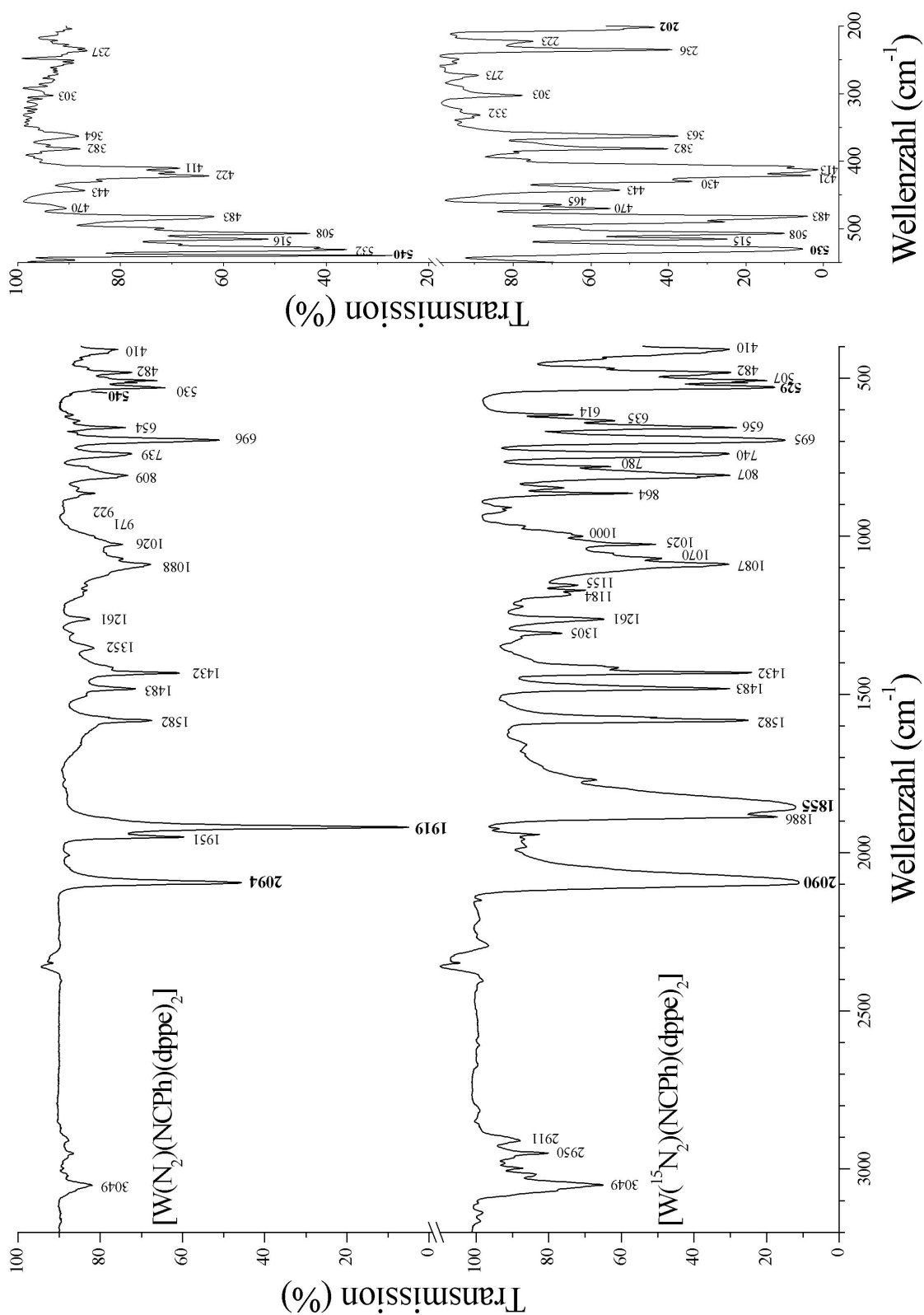


Abbildung 3.18 IR-Spektren von  $[W(N_2)(NCPh)(dppe)_2]$  (V)

### 3.1.4.8 Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2]$ (**VII**)

Das FT-Raman-Spektrum von **VII** (Abbildung 3.19) zeigt neben einem  $\nu(\text{CN})$ -Stretch-Signal bei  $2197 \text{ cm}^{-1}$  die NN-Streckschwingung bei  $1884 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist eine Verschiebung von  $55/96 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s/\nu_{as}$ ) im Vergleich zum Bis(distickstoff)-Molybdän(0)-Komplex. Die Lage der  $\nu(\text{NN})$ -Schwingung in den Precursor-Komplexen zeigt die stärkere Aktivierung der Wolfram-Komplexe gegenüber den Molybdän-Systemen. Die CN-Streckschwingung zeigt den aus den Wolfram-Systemen (siehe oben) bekannten Trend der Erniedrigung bei Koordination an ein Molybdän(0)-Zentrum im Vergleich zum freien Liganden ( $-63 \text{ cm}^{-1}$ ). Tabelle 3.17 enthält die Zuordnungen der isotopensensitiven Signale. Die für den dppe-Liganden typischen Banden wurden bei  $1586$ ,  $1094$  und  $1028 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Das IR-Spektrum (Abbildung 3.19) zeigt die  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung bei  $2218$  und die  $\nu(\text{NN})$ -Streckschwingung bei  $1904 \text{ cm}^{-1}$ . Neben den typischen ligandspezifischen Banden konnte noch die Bande bei  $1972 \text{ cm}^{-1}$  als antisymmetrische N-N-Streckschwingung des Precursors  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  (**VI**) identifiziert werden. Tabelle 3.17 enthält die Zuordnungen der isotopensensitiven Signale.

### 3.1.4.9 Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ (**VIII**)

Das FT-Raman-Spektrum von **VIII** zeigt nur schwache Fluoreszenz (Abbildung 3.20), allerdings konnte neben den typischen Ligand-Banden bei  $1587$ ,  $1100$  und  $1028 \text{ cm}^{-1}$  nur die CN-Streckschwingung bei  $2279 \text{ cm}^{-1}$  und eine  $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingung bei  $3172 \text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden.

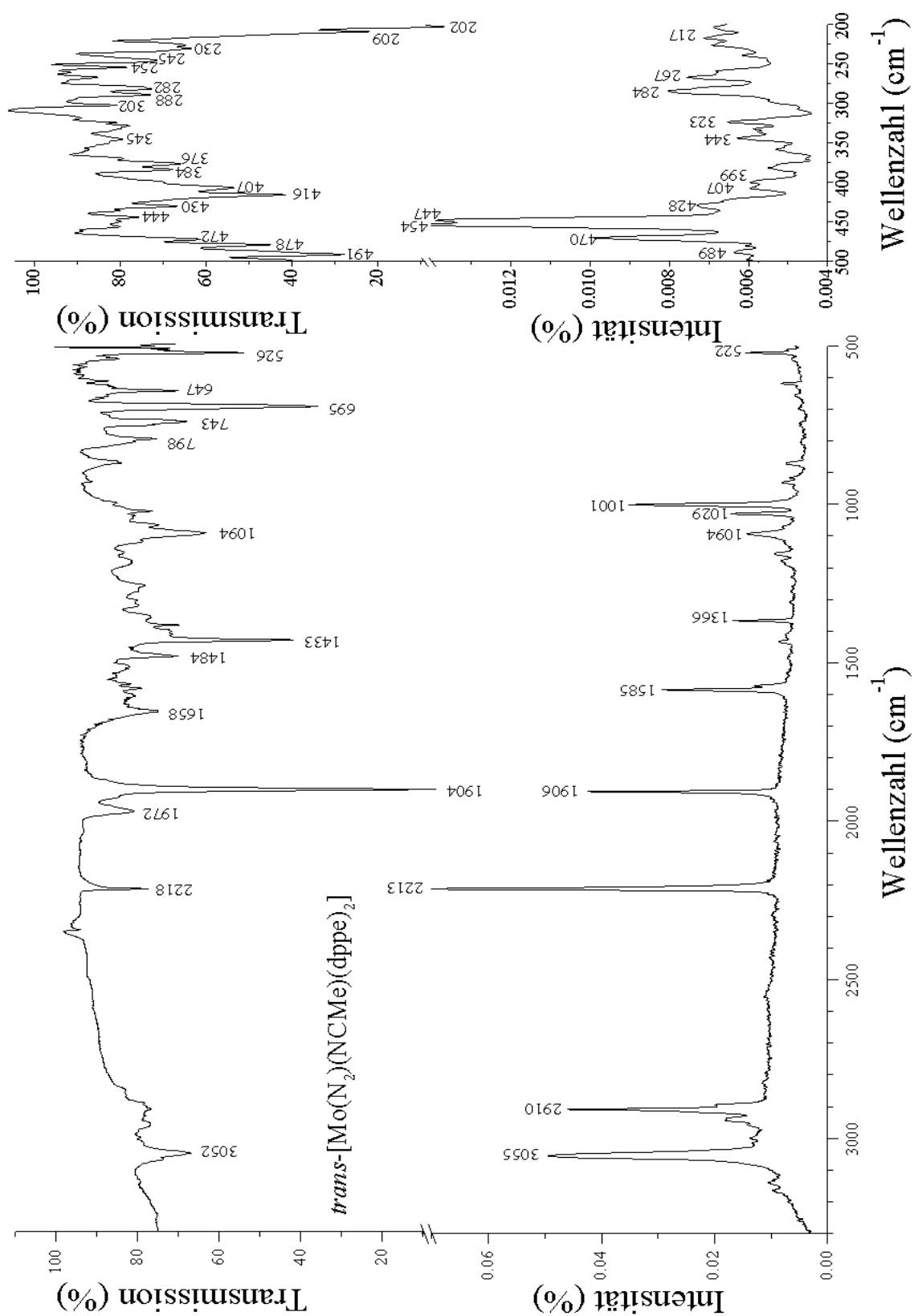
Auch das IR-Spektrum von **VIII** ist aufgrund der Gegenionbanden des Hydrogensulfats und des Fehlens von  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitutionsdaten informationsarm. Lediglich die CN-Streckschwingung konnte bei  $2274 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 3.20).



Tabelle 3.17 Frequenzen von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(NCMe)(dppe)<sub>2</sub>][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**VIII**) und [Mo(N<sub>2</sub>)(NCMe)(dppe)<sub>2</sub>](**VII**)

Schwingung	[Mo(NNH <sub>x</sub> )(NCMe)(dppe) <sub>2</sub> ]	
	x = 0 [cm <sup>-1</sup> ]	x = 2 [cm <sup>-1</sup> ]
v <sub>as</sub> (NH)	-	n.b.
v <sub>s</sub> (NH)	-	3194
v(CN)	2218/2213 <sup>a</sup>	2274/2280 <sup>a</sup>
v(NN)	1904/1906 <sup>a</sup>	n.b.

<sup>a</sup>Raman-Daten, nicht gekennzeichnete Daten sind IR-Daten; n.b. nicht beobachtet

Abbildung 3.19 Raman und IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2]$  (VII)

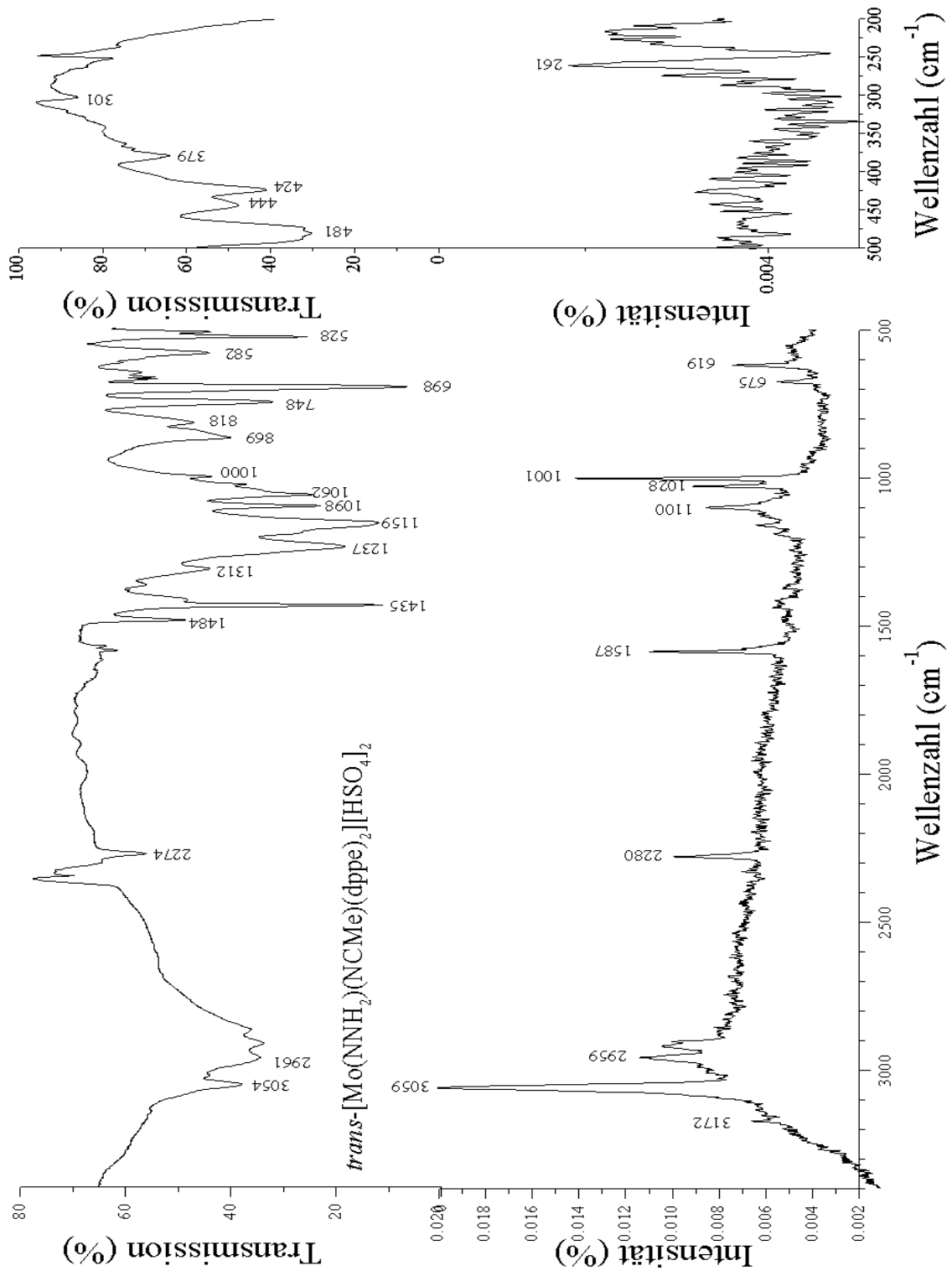


Abbildung 3.20 Raman und IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)_2(\text{NCMe})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$  (VIII)

### 3.1.5 Diskussion und Ausblick

In den vorhergegangenen Abschnitten wurden die Schwingungseigenschaften und elektronische Struktur der Stickstoff- und „Hydrazido(2-)“-Komplexe mit *trans*-Nitril-Liganden ermittelt. Aufgrund der Fähigkeit, die Protonierung des N<sub>2</sub>-Komplexes zum NNH<sub>2</sub>-Komplex unter Retention des *trans*-Nitril Liganden ablaufen zu lassen, gelten diese Systeme als attraktive Kandidaten für die Entwicklung eines Metallkomplex-katalysierten Stickstoff-Reduktionszyklus'. Im Gegensatz dazu wird bei den Bis(distickstoff)-Wolfram und -Molybdän-Systemen ein Stickstoff-Ligand durch die konjugierte Base der für die Protonierung eingesetzten Säure (z. B. Halogenid) ausgetauscht, was zu *trans*-Halogen-, Hydrogensulfat oder Sulfat-NNH<sub>2</sub>-Komplexen führt [Low85]. Dieser Austausch des axialen Liganden ist unvorteilhaft für die Entwicklung eines katalytischen Zyklus' der Stickstoff-Fixierung.

Die wichtigste Erkenntnis der hier vorliegenden Studie ist, dass der zum Nitril *trans*-ständige Stickstoff in den *trans*-Nitril-Systemen stärker, als einer der beiden Stickstoff-Liganden im Bis(distickstoff)-Komplex aktiviert ist. Dies wird durch eine erhöhte elektronische Ladung auf dem N<sup>β</sup>-Atom der N<sub>2</sub>-Gruppe im *trans*-Nitril Komplex (-0,12) gegenüber dem *trans*-N<sub>2</sub>-Komplex (-0,06) bestätigt. Weiterhin ist die N-N-Schwingungsfrequenz im *trans*-Nitril-Komplex **I** [W(N<sub>2</sub>)(NCEt)(dppe)<sub>2</sub>] mit 1895 cm<sup>-1</sup> deutlich niedriger als im Bis(distickstoff)-Wolfram-Komplex **0** [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (2007 cm<sup>-1</sup> symmetrisch und 1954 cm<sup>-1</sup> antisymmetrische Kombination der N-N-Stretche), was sich auch in den Kraftkonstanten widerspiegelt. Für den *trans*-Nitril-Komplex ergibt die Normalkoordinatenanalyse einen  $f_{\text{NN}}$ -Wert von 14.95 mdyn/Å, was deutlich niedriger ist als 16.43 mdyn/Å für den korrespondierenden Bis(distickstoff)-Komplex [Tuc99IOC1]. Die stärkere Metall-N-Bindung und damit die stärkere Aktivierung wird auch durch die Kristallstruktur, die einen kleineren Bindungsabstand W-N als im (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Komplex zeigt, evident (1.983 Å in **I** vs. 2.004 in **0**). Als Konsequenz ist die Protonierung in den *trans*-Nitril-Systemen leichter.

Bis zu einem gewissen Grad konkurriert die Nitril-Gruppe mit dem *trans*-ständigen N<sub>2</sub>-Liganden, um die Rückbindung vom W/Mo(0) Zentrum: für alle *trans*-Nitril-Systeme ist die CN-Streckschwingungsfrequenz niedriger als im korrespondierenden freien Nitril (NCEt 2190 vs. 2249 cm<sup>-1</sup>; NCPri 2171 vs. 2245 cm<sup>-1</sup>; NCPPh 2094 vs. 2231 cm<sup>-1</sup>) [Hid75IOC]. Allerdings sind die Nitrile schwächere π-Akzeptoren als N<sub>2</sub>, was durch

eine geringere Erniedrigung der Stretching-Frequenz des freien Nitrils ( $\nu(\text{CN})$  Erniedrigung im Komplex ca.  $60\text{-}75\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu der Erniedrigung der Streckungsfrequenz des  $\text{N}_2$  im Komplex deutlich wird ( $\Delta\nu(\text{NN}) > 400\text{ cm}^{-1}$ ). Ebenso wird weniger negative Ladung auf der CN-Gruppe, als auf der  $\text{N}_2$ -Gruppe gefunden ( $-0.05$  vs.  $-0.22$ ). Bemerkenswerterweise wird die schwächere Ausprägung der Rückbindung nicht durch eine stärkere  $\sigma$ -Donierung vom Nitril kompensiert. Die Ergebnisse besagen, dass das Nitril auch ein schwächerer  $\sigma$ -Donor als  $\text{N}_2$  ist. Dies liegt möglicherweise daran, dass die  $\sigma$ -Donierung des Nitril- $p_\sigma$ -Orbitals durch die Bindung eines positiv geladenen C-Atoms limitiert ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bindung des Nitrils an das Molybdän/Wolfram(0) Zentrum viel schwächer, als die des  $\text{N}_2$  ist. Die Labilität der Nitril-Metallbindung zeigt sich besonders deutlich in der thermischen Umwandlung des Nitril-Komplexes in sein Bis(distickstoff)-Gegenstück im Festkörper und in Lösung bei Raumtemperatur. Andererseits ist die geringere Rückbindung in die Nitril- $\pi^*$ -Orbitale der Grund für die stärkere Aktivierung der *trans*-ständigen  $\text{N}_2$ -Gruppe im Vergleich zum Bis(distickstoff)-Komplex.

Der Stickstoff-Komplex mit einem *trans*-PhCN-Liganden hat eine schwächer aktivierte  $\text{N}_2$ -Gruppe als der korrespondierende Alkyl-Nitril-Komplex. Dies zeigt sich in der höheren  $\nu(\text{NN})$  Schwingungsfrequenz ( $1919\text{ cm}^{-1}$ ) und in der etwas geringeren negativen Ladung auf dem  $\text{N}_2$ . Im Einklang damit ist die Erniedrigung der  $\nu(\text{CN})$  Frequenz bei Koordinierung des freien Liganden an das Metallzentrum innerhalb der Gruppe der untersuchten Nitrile am höchsten ( $137\text{ cm}^{-1}$  vs. ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  für Alkyl-Nitrile; siehe oben). Der elektronische Grund dafür liegt in der Delokalisation der elektronischen Ladung der d-Orbitale des Metalls in die  $\pi^*$ -Orbitale des aromatischen Nitrils, wodurch der Ladungstransfer zum  $\text{N}_2$  verringert wird. Dieser Trend der geringen Aktivierung des *trans*-ständigen  $\text{N}_2$  in aromatischen Nitril-Komplexen steht im Übereinstimmung mit den Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen [Cha80DAL]. Die Frage nach dem Grund für die fehlende Protonierbarkeit lässt sich nicht abschließend beantworten.

Das zweite wichtige Resultat der spektroskopischen Untersuchungen und DFT-Rechnungen ist die Erkenntnis, dass die NNH<sub>2</sub>-Gruppe in den *trans*-Nitril-Komplexen schwächer als in den *trans*-Halogen-NNH<sub>2</sub>-Verbindungen aktiviert ist. Dies zeigt sich durch die positive Ladung auf der NNH<sub>2</sub>-Gruppe im *trans*-Nitril-Komplex (+0,20), während der korrespondierende *trans*-fluoro-NNH<sub>2</sub>-Komplex leicht negativ geladen ist (-0,03). Dies zeigt, dass die Bezeichnung „Hydrazido(2-)“ für die NNH<sub>2</sub>-Gruppe auch im *trans*-Nitril-Komplex, genau wie in den *trans*-Fluoro-Systemen, wenig zutreffend und somit als Beschreibung ungeeignet ist. Deshalb sollte die Bezeichnung „Isodiazen“ bevorzugt verwendet werden. Auch an der Lage der N-N-Schwingung lässt sich schwächere Aktivierung des Nitril-NNH<sub>2</sub>-Komplexes erkennen: sie liegt im Vergleich zum *trans*-Fluoro-Komplex bei höheren Wellenzahlen, was ein Zeichen für einen geringeren Grad an Rückbindung ist ( $\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$  1384 vs. 1343 cm<sup>-1</sup> für den Fluoro-Komplex; der dazugehörige <sup>14</sup>N<sup>14</sup>N-Stretch konnte im Nitril-Komplex nicht gefunden werden).

Die Ursache für die geringere Aktivierung der NNH<sub>2</sub>-*trans*-Nitril-Komplexe im Vergleich zu den *trans*-Halogen-Systemen liegt in der Natur des *trans*-Liganden: so handelt es sich beim Nitril um einen neutralen Ligand, während das Halogen als Anion in der Lage ist, Elektronendichte in die Mo/W-NNH<sub>2</sub>-Einheit zu donieren. Im *trans*-Fluoro-Komplex ergaben die NPA-Berechnungen eine Ladung von -0,55, d.h. das Fluorid hat -0,45 Ladungseinheiten auf den Mo/W Komplex transferiert. Im Gegensatz dazu trägt die CN-Gruppe des Nitrils eine Ladung von +0,06 auf der NNH<sub>2</sub>-Stufe, was der gleiche Wert wie der im N<sub>2</sub>-Komplex ist. Daher existiert kein synergetischer Effekt des Nitrils, der mit Elektronendonatation den Protonierungsvorgang unterstützen kann. Trotzdem zeigt das Beispiel des *trans*-Nitrilkomplexes, dass die Protonierung des N<sub>2</sub>-Komplexes ohne einen *trans*-Ligandenaustausch möglich ist.

Mit Hilfe der <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Abschirmung des N<sup>α</sup> und N<sup>β</sup> im NNH<sub>2</sub>-Liganden eine Funktion des *trans*-Liganden ist und in der Reihenfolge Halogen > HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NCPr<sup>n</sup> abnimmt [Ric84DAL]. Die schwächere Abschirmung oder stärkere Entschirmung des NNH<sub>2</sub> in dem *trans*-HSO<sub>4</sub>-Komplex, verglichen mit den *trans*-Halogen-Systemen, soll mit einer Wanderung von negativer Ladung auf die *trans*-NNH<sub>2</sub>-Gruppe verbunden sein, die dann in Falle des *trans*-Hydrogensulfats leichter protonierbar sein sollte als im Fall der *trans*-Halogene [Ric82] [Ric82JOC].

Aus dem o.g. Trend der chemischen Verschiebung von  $\text{N}^\alpha$  und  $\text{N}^\beta$  ließe sich dann schließen, dass der *trans*- $\text{NCPr}^n$ -Komplex das am stärksten aktivierte  $\text{NNH}_2$  besitzen sollte. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch das Gegenteil, d.h. der *trans*- $\text{NCPr}^n$ -Komplex ist am schwächsten aktiviert. Daher müssten die Aktivierung von  $\text{NNH}_2$  und die Abschirmung von  $\text{N}^\alpha$  und  $\text{N}^\beta$  parallel verlaufen (stärker abgeschirmte  $\text{N}^\alpha$  und  $\text{N}^\beta$ ) [Ric84DAL] [Ric84DAL2]. Als Konsequenz müsste die Aktivierung der  $\text{NNH}_2$ -Gruppe im  $\text{HSO}_4^-$ -Komplex niedriger als im *trans*-Halogen-System sein. Dies würde auch mit einer schwächeren Lewis-Basizität des  $\text{HSO}_4^-$  verglichen mit Halogen korrespondieren, was wiederum den starken Einfluss des *trans*-Liganden auf die Aktivierung der  $\text{NNH}_2$ -Gruppe zeigt.

Erstaunlicherweise wird die schon im  $\text{N}_2$ -Komplex schwache Nitril-Metallbindung im Falle des  $\text{NNH}_2$  sogar noch schwächer. Unsere Berechnungen zeigen, dass das Nitril auf dieser Stufe der  $\text{N}_2$ -Reduktion ein äußerst schwacher Ligand ist. Es gibt weder eine Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale des Nitrils, noch existiert eine signifikante  $\sigma$ -Donor-Wechselwirkung zum Metallzentrum, was sich in der großen Mo-N(itril) Bindungslänge von 2,275 Å und kurzen CN Bindungslänge (berechnet 1,175 Å vs. 1,189 Å im freien Nitril) widerspiegelt. Weiterhin konnte im  $\text{NNH}_2$ -Komplex eine Verstärkung der im  $\text{N}_2$ -Komplex schon großen Polarisierung der CN-Gruppe beobachtet werden. Auch hier wird die negative Ladung des Nitril-N-Atoms nicht im nennenswerten Ausmaß an das Metall weitergegeben. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass das N-Donor-Atom des Nitrils an ein stark positiviertes C-Atom gebunden ist und daher nicht als starker Donor fungieren kann.

Diese Bindungsbeschreibung wird durch die Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie gestützt. Im Gegensatz zu den *trans*-Stickstoff-Komplexen, bei denen die CN-Streckschwingungen bei geringeren Wellenzahlen als im freien Liganden auftraten, sind sie in den  $\text{NNH}_2$ -Komplexen zu höheren Werten verschoben. Dieser schon vorher beobachtete Effekt [Hid75IOC] ist offensichtlich mit der Abnahme der CN-Bindungslänge aufgrund der starken Polarisierung der CN-Bindung korreliert, welche eine Folge der Bindung von Nitril an das Metall ist. Nur im Fall der Koordinierung an ein elektronenreiches Metall wird dieser Effekt durch Rückbindung kompensiert, was zu einer Erniedrigung der CN-Streckschwingungsfrequenz im Vergleich zum freien Liganden führt, wie wir bei den Mo/W(0)-Nitril-Systemen beobachten konnten.

Dies ist eine interessante Parallele zu den theoretischen Ergebnissen von FRENKING *et al.* über die Eigenschaften von CO-kordinierenden Metallzentren [Str97JPC]. Bei diesen Systemen wird die CO-Dreifachbindung zunächst kürzer, wenn sich ein Metallkation nähert. Allerdings nur bis ein Umkehrpunkt erreicht wird und sie wieder länger wird. Es besteht aber ein bemerkenswerter Unterschied zwischen CO und RCN: bei Koordination des CO-Liganden an ein Metall oder  $H^+$  über das C-Atom sinkt die Polarisation, während sie im Fall des N-kordinierenden Nitrils steigt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass im Falle des CO-Liganden das weniger elektronegative Atom als  $\sigma$ -Donor zum Metall wirkt und bei dem Nitrils das elektronegativere Atom diese Funktion übernimmt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Pyridinen zeigen sehr deutlich, dass Pyridine ohne elektronenschiebende Substituenten (z.B. unsubstituiertes Pyridin) noch schwächer als Nitrile binden. Sie sind nicht in der Lage, Nitril auf der  $N_2$ -Stufe zu ersetzen. Anders könnte dies auf der Molybdän/Wolfram(IV)-Stufe sein, auf der das Nitril noch labiler als auf der Mo/W(0)-Stufe wird (siehe oben), da praktisch keine nennenswerte Bindung mehr besteht. Es erfolgt jedoch beim Wiederauflösen der  $NNH_2$ -Nitril-Komplexe ein Ligand-Austausch mit dem Gegenion  $HSO_4^-$  und nicht mit dem im Überschuss hinzugegebenen Pyridin, so dass ein Zugang zu *trans*-Pyridin-Komplexen aus den Verbindungen mit Hydrogensulfat-Gegenion nicht möglich ist. Alternativ könnte man diese Systeme aber durch Protonierung von *trans*-Nitril-Komplexen mit sterisch gehinderten Säuren erhalten, da die Anionen dieser Säuren nicht am Metallzentrum koordinieren können. Eine weitere Synthese könnte über den Austausch des extrem schwach gebundenen *trans*-Triflat-Liganden, der sogar durch Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran verdrängt wird, in nicht koordinierenden Lösungsmitteln mit einem Überschuss an Pyridin stattfinden.

Ein Sonderfall wäre die Protonierung mit einem Pyridinium-Derivat. Hierbei könnte der  $N_2$ -Komplex mit *trans*-Nitril-Liganden protoniert werden, und der *trans*-Ligand-Austausch mit dem Säurerest wäre sogar gewollt. Versuche mit Pyridinium und 2,4-Dichlor-pyridinium scheiterten aber an der unzureichenden Acidität dieser Verbindungen.

Die Protonierung der *trans*-Nitril-Komplexe mit der Säure  $HBF_4$  zu den entsprechenden  $NNH_2$ -Komplexen scheiterte. Als Produkt entstanden *trans*-Fluoro-Komplexe mit  $\beta$ -



protoniertem Nitril-Liganden (Imid-Ligand). Der genaue Mechanismus für diesen Protonierungsvorgang ist nicht bekannt. Möglich wäre in einem ersten Schritt der Austausch des Stickstoff-Liganden durch ein Fluorid-Ion des Protonierungsreagenzes. Eine Wechselwirkung des Stickstoffs mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  könnte diesen Schritt erleichtern. In einem zweiten Schritt würde dann das N-Atom und anschließend das C-Atom des Nitrils protoniert, was nach einem internen H-Transfer zu dem Imid-Endprodukt führen würde. POMBEIRO *et al.* hingegen gehen von einer durch Rückbindung verursachten Aktivierung des Kohlenstoffatoms des Nitrils aus, dass dieses für die Protonierung empfänglich macht [Pom02CR] [Pom02IOC].

Molybdän/Wolfram-Nitril- $\text{N}_2$ -Komplexe mit äquatorialen Phosphin-Koliganden wurden über die Nitrile an Elektrodenoberflächen befestigt [Pic77DAL]. Hier hat das Nitril zwei Funktionen: Erstens wird es dazu genutzt, den Komplex mechanisch an der Oberfläche zu befestigen und zweitens wirkt es als „Molekularer Draht“ (Molecular Wire), d.h. es dient als Elektronenleitung in das Mo/W- $\text{N}_2$ -System. Wie sich jedoch aus den hier vorliegenden Resultaten ergibt, wird die Nitril-Metall-Bindung auf der-Stufe des  $\text{NNH}_2$ -Intermediates labil. Als Folge würde eine Dissoziation des Komplexes während des Reduktionszyklus' von der Oberfläche weg stattfinden. Deshalb wird es notwendig sein, die Mo/W-Phosphin-Einheit ebenfalls an der Oberfläche zu fixieren (z.B. durch sog. „Linker“ an den Phosphinen). Jedoch wird wegen der schwachen Bindung auch die Elektronenleitfähigkeit der Gruppe während des Reduktionszyklus möglicherweise nachlassen, so dass es vielversprechender erscheint, die Phosphin-Liganden direkt an der Elektrodenoberfläche zu befestigen, und auch den Elektronentransfer über sie zu bewerkstelligen.

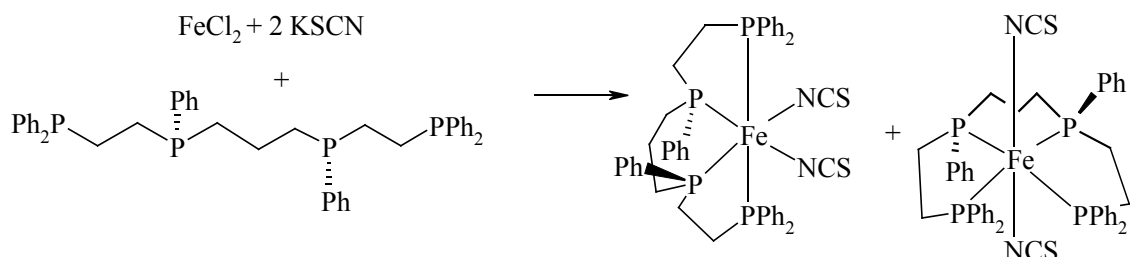
Falls jedoch Mo/W-Phosphin-Komplexe mit axialen Nitril-Liganden für die homogene Katalyse der Stickstoff-Reduktion Verwendung finden sollten, müsste das Problem der Labilität der Nitril-Bindung während der Reduktion gelöst werden. Es wäre aber sicher ein Vorteil, dass diese Liganden die Mo/W(0)-Oxidationszustände stabilisieren und die  $\text{N}_2$ -Gruppe für den ersten Protonierungsschritt stark aktivieren. Dies ist besonders wichtig, zumal der erste Schritt der Reduktion der schwierigste ist und mit Liganden mit  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen nicht möglich ist [Tuc02IOC]. Um dies zu bewerkstelligen, müsste das Nitril an den Koliganden befestigt werden, um so den Verlust während des Reduktionszyklus' und/oder den Austausch durch die Lewisbase

des Protonierungsmittels zu vermeiden. Synthetisch könnte dies auch durch den Schutz der *trans*-Position vor dem Angriff eines externen Liganden realisiert werden. Wäre dies möglich, so könnte man in der Tat den ungünstigen Ligand-Austausch in der *trans*-Position des N<sub>2</sub>-Liganden verhindern und mit Hilfe der *trans*-Nitril-Systeme einen katalytischen Zyklus realisieren.

### 3.2 Tetraphos-(P<sub>4</sub>)-Systeme

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung des prP<sub>4</sub>-Liganden (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan) und seiner Komplexe mittels Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie sowie verschiedener spektroskopischer Verfahren. Die besondere Bedeutung dieses Liganden liegt an der erhöhten Stabilität der Metall-Phosphin-Einheit, die das Potential besitzt den Metall-Phosphin-Bindungsbruch auf der Molybdän(IV)-NNH<sub>3</sub>-Stufe im Reduktionszyklus zu verhindern.

## 3.2.1 Synthesen

3.2.1.1 *trans*- & *cis*- $\alpha$ -Thiocyanato-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecaneisen(II), *trans*- & *cis*- $\alpha$ -[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (1), (2) & (3)

48,6 mg (0,50 mmol) Kaliumthiocyanat, gelöst in 10 ml Ethanol, wurden tropfenweise zu 31,7 mg (0,25 mmol) FeCl<sub>2</sub> und 171,2 mg (0,25 mmol) *rac*-prP<sub>4</sub>, suspendiert in einem Gemisch aus 15 ml Ethanol und 10 ml Dichlormethan, hinzugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag nach rot. Der entstandene Niederschlag (70,0 mg), bestehend aus 80 % *trans*- und 20 % *cis*-Isomer sowie anorganischen Salzen, wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden rote Kristalle gewonnen, die sich aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisieren ließen (27,0 mg). Beim langsamen Auskristallisieren aus verdünnten Lösungen konnte das *cis*-Isomer (3) in der Form dünner, orange-roter, langer, langsam wachsender Nadeln gewonnen werden, während die *trans*-Isomere (1 & 2) als zwei Pseudopolymorphe aus sehr konzentrierten Lösungen in deutlich höherer Ausbeute in Form dunkelroter Quader ausfielen.

Ausbeute: 85 % *cis* + *trans*

Elementaranalyse:	theoretisch	C 63,1 %, H 5,2 %, N 3,3 %
	gefunden	C 63,2 %, H 4,4 %, N 1,8 %

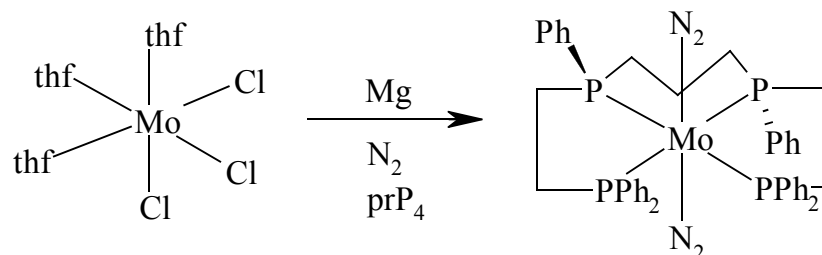
$$M_w(\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Fe}) = 856,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{Cl}_2\text{Fe}) = 126,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{KSCN}) = 97,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) = 684,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**3.2.1.2 *trans*-Bis(distickstoff)-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecanmolybdän(0), *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (4)**



1,5 g (3,58 mmol) Trichlorotris(tetrahydrofuran)molybdän(III) und 2,45 g prP<sub>4</sub>-Ligand (3,58 mmol) wurden zusammen mit 1,7 g Magnesium in 50 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre eine Stunde lang mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde über Nacht gerührt. Die erhaltene Lösung wurde 2 Tage bei -40 °C kalt gestellt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde weiter eingengt und so weiterer Niederschlag gewonnen. Anschließend wurde aus Dichlormethan umkristallisiert.

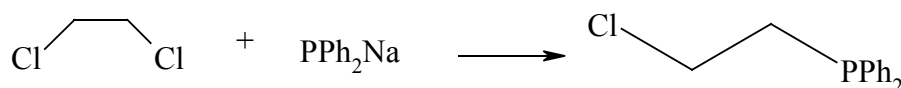
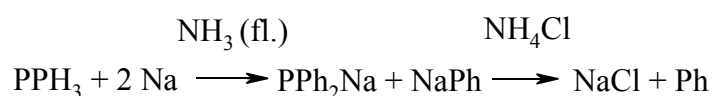
Ausbeute: 20 %

$$M_w(\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Mo}) = 836,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) = 684,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Mo}) = 418,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### 3.2.1.3 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl (**5**) [Bar75JOC]



Zu 250 ml kondensiertes Ammoniak wurden bei -78 °C 5,75 g (0,25 mol) Natrium gegeben. Die entstandene blaue Lösung wurde 1 Stunde gerührt. Dann wurde über den Zeitraum von 15 Minuten 32,8 g (0,125 mol) Triphenylphosphin hinzugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach einer Stunde Rühren wurden 6,25 g (0,118 mol) Ammoniumchlorid (getrocknet bei 100 °C) hinzugegeben und die Lösung eine weitere Stunde gerührt. Die nun orange Lösung wurde in ein -78 °C kaltes Gemisch von 25 ml 1,2-Dichlorethan (1,3-facher Überschuss) und 25 ml Toluol gegeben. Das Ammoniak wurde über Nacht abgedampft, 50 ml Toluol hinzugegeben, die Lösung zweimal mit entgastem Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und 100 ml heißes Ethanol hinzugegeben. Der beim Abkühlen entstandene weiße Niederschlag wurde aus Ethanol umkristallisiert.

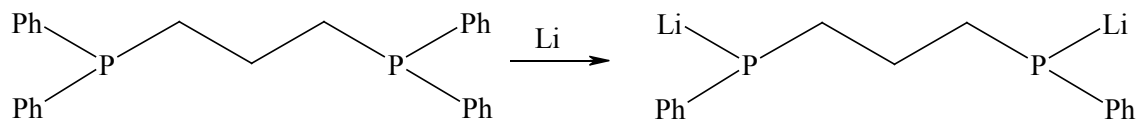
Ausbeute: 79 %

Schmelzpunkt: 40-42 °C Lit. [She66JMC] [Bar75JOC]

Elementaranalyse:	theoretisch	C 67,6 %, H 5,7 %, Cl 14,2 %
	gefunden	C 68,1 %, H 6,0 %, Cl 13,5 %

$M_w(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{PCl}) = 248,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 3.2.1.4 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan, Lipp<sub>2</sub>·4THF (**6**) [Sar87JOC]



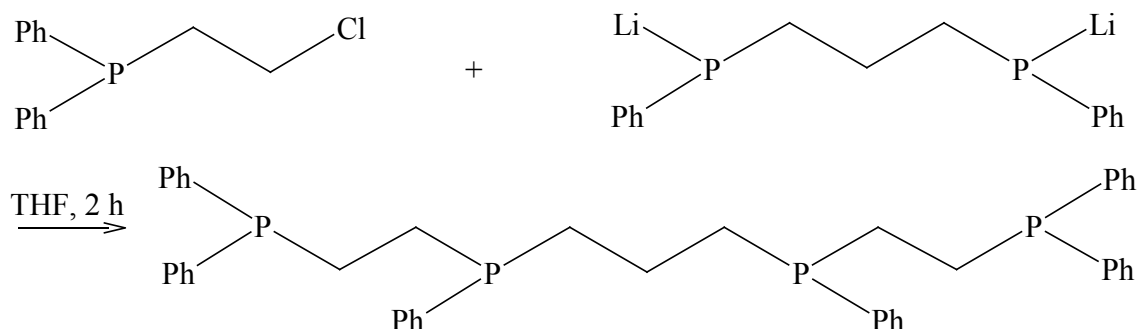
2,29 g (0,33 mol) Lithium wurden zu 60 ml Tetrahydrofuran gegeben und bei 0 °C mit einer Lösung von 13,98 g (0,0339 mol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan in 80 ml Tetrahydrofuran über den Zeitraum einer Stunde tropfenweise versetzt. Während der Zugabe färbte sich die Lösung braun-orange. Nach dem Kochen unter Rückfluss (45 min) wurde die nun dunkelrote Lösung filtriert und auf ein Volumen von 20 ml eingengt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert, zweimal mit 5 ml kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Kristalle konnten durch das Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran bei -40 °C erhalten werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass es sich bei dem Produkt dieser Reaktion nicht um Lipp<sub>2</sub>·4THF handelt, sondern um ein Dimer, das am besten als {Li<sub>2</sub>ppp·4THF}<sub>2</sub> beschrieben werden sollte. Da sich jedoch der Name Lipp<sub>2</sub> bzw. Lippe für das dppe-Analogon eingebürgert hat, wird in dieser Arbeit auch im folgenden der Begriff Lipp<sub>2</sub> für das oben genannte Dimer verwendet.

Ausbeute: 68 %

Elementaranalyse:	theoretisch	C 66,4 %, H 8,6 %
	gefunden	C 65,1 %, H 8,0 %

$M_w(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{Li}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4) = 560,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Achtung Monomer!)

3.2.1.5 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan,  
 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$  ( $\text{prP}_4$ ) (**7**) analog zu [Mor94CJC]



Eine Lösung von 8,00 g (32,3 mmol) 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan in 100 ml Tetrahydrofuran wurde über einen Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 8,80 g (15,7 mmol) 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Die klare hellgelbe Lösung wurde mit der Zeit farblos. Die Reaktionsmischung wurde 0,75 h unter Rückfluss gekocht und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden 30 ml einer wässrigen gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase mit 20 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Trockenmittel wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf 30 ml eingengt, 90 ml Ethanol hinzugegeben und über Nacht gekühlt. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 76 %

Elementaranalyse:            theoretisch    C 75,4 %, H 6,5 %  
    gefunden        C 73,0 %, H 5,4 %

$M_{\text{w}}(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) = 684,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Schmelzpunkt: 110-112 °C Lit. [Can84JOC]



### 3.2.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (Lipp\*4 THF) (**6**)

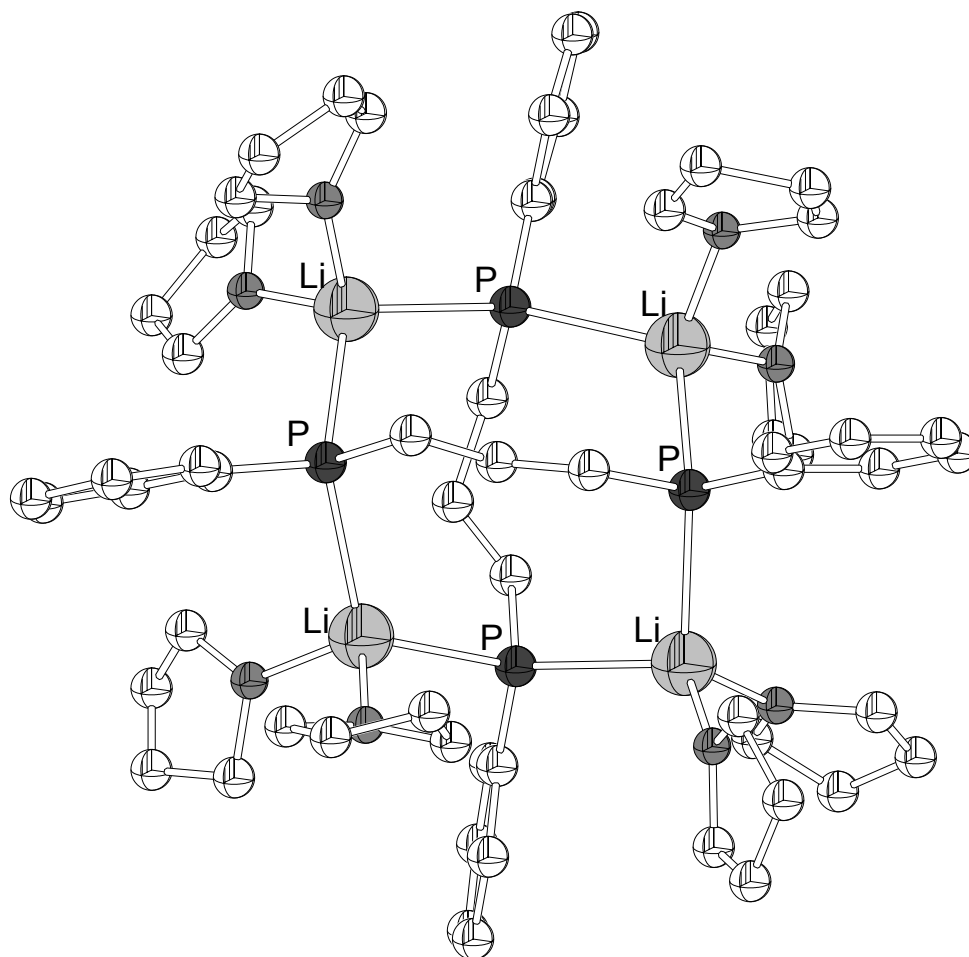


Abbildung 3.21 Struktur des Dimers Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (**6**) (Lipp), Aufsicht

Die Verbindung Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (**6**) (Lipp) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P-3c1$  mit sechs Formeleinheiten pro Einheitszelle (Tabelle 3.19). Es handelt sich um ein Dimer mit Käfigstruktur. Jedes Lithiumatom ist von zwei Sauerstoffatomen der Lösungsmittelmoleküle (THF) und zwei Phosphoratomen zweier unterschiedlicher Äquivalente des Bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan) in einer verzerrten tetraedrischen Geometrie umgeben (Abbildung 3.21 & 3.22). Jedes Phosphoratom ist wiederum mit zwei Lithiumatomen verbunden und formt so einen Achtring in einer Art von „Wannen“-Konformation. Aufgrund der starken Fehlordnung der

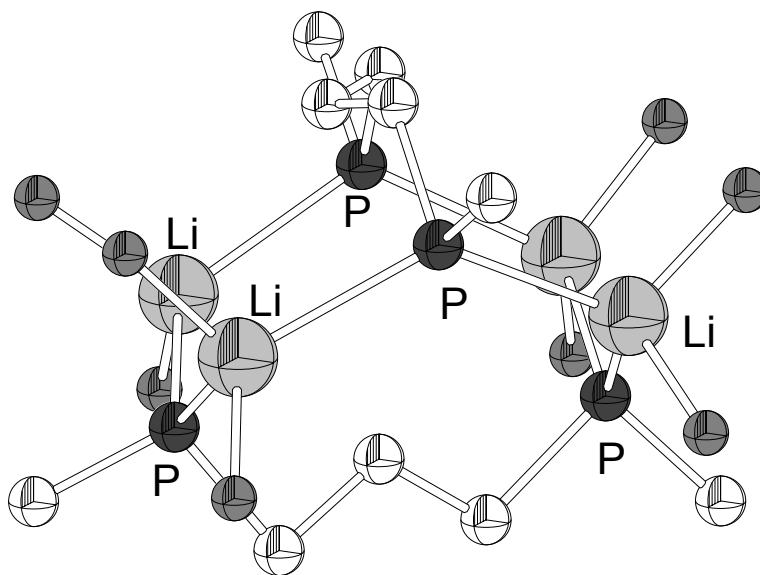


Abbildung 3.22 Struktur der zentralen „Wannen“-Einheit des Dimers Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (**6**), (Lipp); zur Vereinfachung wurden die Phenylringe und Tetrahydrofurane bis auf ihre *ipso*-Kohlenstoff bzw. Sauerstoffatome weggelassen

Lösungsmittelmoleküle muss an dieser Stelle von einer detaillierten Diskussion der Bindungslängen und Winkel abgesehen werden. Da Lipp in Tetrahydrofuran sehr gut löslich ist, musste der Kristall durch Abkühlen auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewonnen werden, was zu der beschriebenen Fehlordnung im Kristall beigetragen haben mag. Allerdings könnte auch die Labilität der Bindung des Tetrahydrofurans an das Lithium eine Rolle spielen, was eine genaue Bestimmung der Lage der THF-Liganden erschwert. Die Probleme mit der Qualität von Lösungsmittel enthaltenden Lithiumphosphid-Kristallen sind in der Literatur bekannt [Sar87JOC] [Pow86IOE].

Die vorliegende „Wannen“-Konformation unterscheidet sich in mindestens einem Punkt von der Festkörperstruktur, die für den Tetraphos-I Precursor Lippe (1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan) gefunden wurde. So liegt Lippe im Festkörper und in konzentrierten Lösungen zwar ebenfalls als Dimer vor, jedoch unterscheidet sich dieses darin von Lipp, dass nicht jedes Lithiumatom an beiden Phosphid-Liganden des Dimers koordiniert (Abbildung 3.22). Eine Art von Lithiumatomen wird vom Phosphid chelatartig umschlossen, während die zweite die Phosphide verbrückend zusammenhält [And88ICA], [And87JOC], [Sar87JOC]. Daraus resultiert eine ringartige Struktur, im Gegensatz zu der Käfigstruktur von Lipp. Ob darin jedoch der Ursprung für die höhere Stereoselektivität der Reaktion zur Bildung des  $\text{prP}_4$ -Liganden im Gegensatz zu der des

Tetraphos-I-Liganden liegt, ist unklar. Vorstellbar ist eine Kaskade elektrophiler Angriffe auf die Phosphoratome, wobei der lange Kohlenstoffrest des Elektrophils den folgenden Angriff auf ein anderes Phosphoratom von einer Seite blockiert und so zur Stereoselektivität der Reaktion beiträgt. Denkbar, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, wäre auch eine Anordnung aller Elektrophile in einer Art Spirale oder Speiche um das Dimer, bevor der elektrophile Angriff beginnt. Beide genannten Reaktionswege haben jedoch die gleiche Schwäche: sie gehen davon aus, dass die Struktur des Lipp in Lösung der des Festkörpers gleicht, und zwar konzentrationsunabhängig und temperaturunabhängig, und dass die Struktur eines solchen Dimers so lange stabil bleibt, bis alle Elektrophile abreagiert sind. Beides darf bezweifelt werden. So gibt es durch die  $^7\text{Li}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie Hinweise darauf, dass zumindest in nicht gesättigten Lösungen nicht die gleiche Struktur vorliegt wie im Festkörper. Diese Zusammenhänge werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe untersucht.

### 3.2.3 NMR-Spektren und Spektren-Simulationen des freien Liganden $\text{prP}_4$

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des freien  $\text{prP}_4$  Liganden zeigt zwei Gruppen von Signalen. Je eine der beiden Gruppen gehört zu zwei ähnlichen Spins in einem vier-Spin  $\text{AA}'\text{XX}'$ -System (Abbildung 3.23 und 3.24). Gestützt durch die Daten des Simulationsprozesses

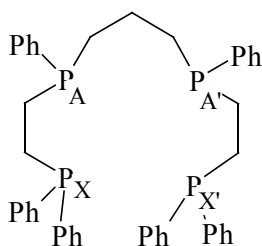


Abbildung 3.23 Zuordnung der Spins im  $\text{AA}'\text{XX}'$ -System

lässt sich sagen, dass es sich hierbei um die Signale eines einzigen  $\text{prP}_4$ -Isomers handelt, und die Synthese folglich stereoselektiv abgelaufen ist. Um welches der beiden möglichen Isomere, *rac* oder *meso*, es sich hier handelt, ist dem NMR-Spektrum nicht zu entnehmen. Aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich eindeutig, dass es sich um das *rac*-Isomer handelt. Der Grund für die Stereoselektivität liegt vermutlich

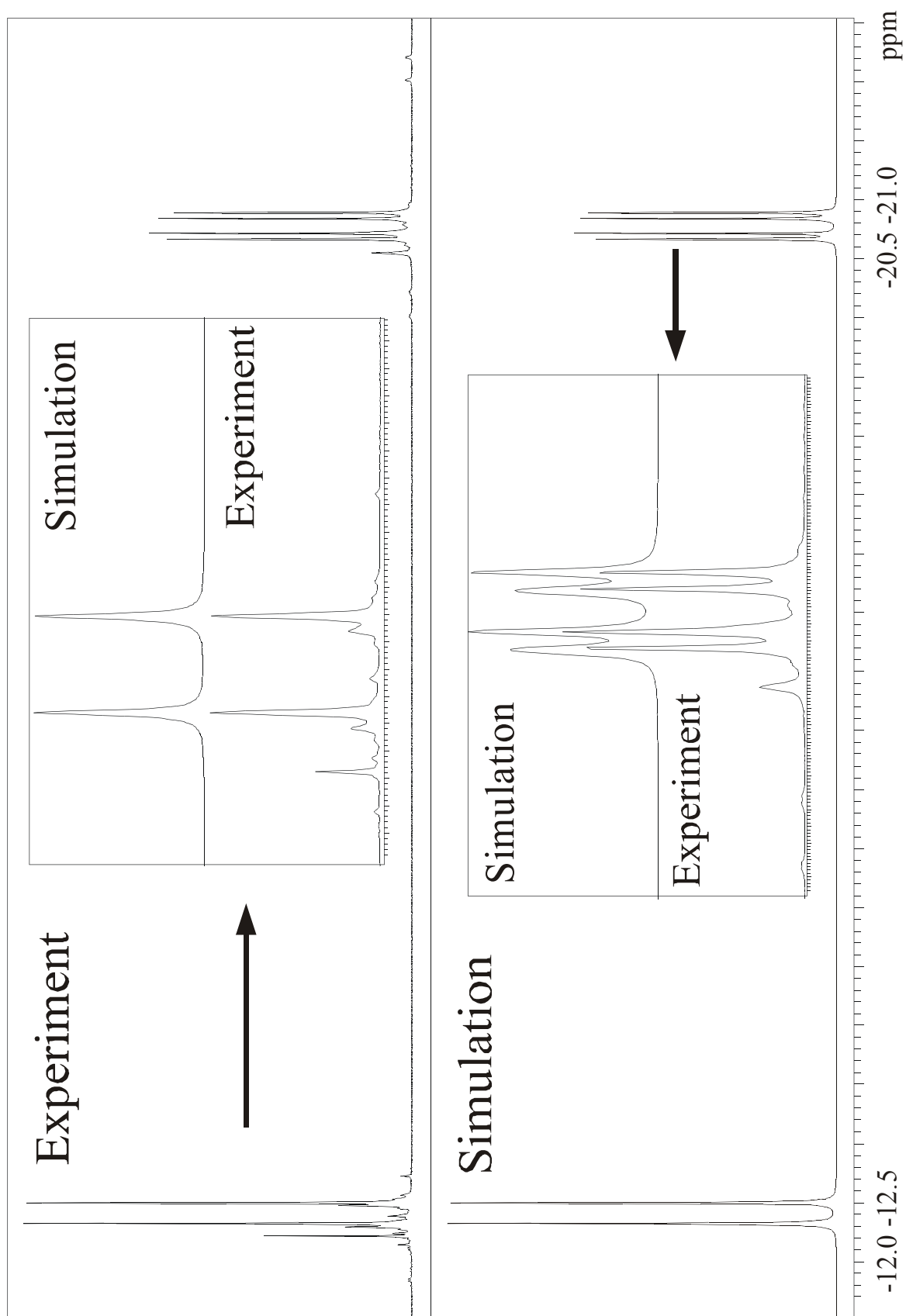


Abbildung 3.24 Experimentelles (**links**) und simuliertes (**rechts**)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Übersichtsspektrum des freien Liganden  $\text{prP}_4$ , sowie vergrößerte Ausschnitte der Multiplett-Bereiche.

in einem Lithium-Templat-Effekt (siehe oben). Dies ist um so interessanter, als das die analoge Synthese des Tetraphos-I-Liganden, der nur um ein Kohlenstoffatom kürzer ist, ein statistisches Gemisch der *meso*- und *rac*-Isomere in einem Verhältnis von 2:1 liefert [Mor94CJC]. Dies zeigt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Tetraphos-I durch das Auftauchen einer zusätzlichen Signalgruppe mit einer leicht anderen chemischen Verschiebung, die den Signalen für das zentrale Paar von Phosphoratomen entspricht. Deren chemische Verschiebungen sind für die beiden unterschiedlichen Isomere verschieden [Mor94CJC]. Für den  $\text{prP}_4$ -Liganden gibt es aber nur zwei Signalgruppen: die Signale der asymmetrischen Phosphoratome  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_{A'}$  liegen aufgrund der stärkeren Abschirmung durch die Alkylgruppen im Vergleich zu den Phenylgruppen bei -21 ppm, während die terminalen Phosphoratome  $\text{P}_X$  und  $\text{P}_{X'}$  die Signale bei -12 ppm verursachen. Die Signale bei höherem Feld bestehen aus vier Linien, während die bei tieferen Feld aus nur zwei bestehen. Wie aus Abbildung 3.24 ersichtlich lässt sich das Spektrum als AA'XX'-Spektrum in  $\text{C}_1$ -Geometrie simulieren und zu einem R-Wert von 5,8 % iterieren. Eine Verbesserung der Iteration ist aufgrund der Nebenprodukte im experimentellen Spektrum nicht zu erreichen. Die Kopplungskonstanten für die AX und A'X' Kopplungen betragen 28,73 bzw. 28,54 Hz; alle anderen Konstanten sind kleiner als 1 Hz (Tabelle 3.18). Der Wert für die  $J_{AA'}$ -Kopplungskonstante beträgt 0,51 Hz, deutlich weniger als für das Tetraphos-I-System mit 24 Hz. Dieser Unterschied wird durch die zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe der zentralen Kohlenstoff-Brücke verursacht, da es sich im Falle der  $\text{prP}_4$ -Kopplungskonstante nur um eine  $^4\text{J}$ -Kopplung und für den Tetraphos-I-Liganden um eine  $^3\text{J}$ -Kopplung handelt. Diese kleinen Kopplungskonstanten sind für das relativ einfache Aussehen des Spektrums mitverantwortlich, da die durch sie verursachten Aufspaltungen so klein sind, dass sie mit Rücksicht auf die natürliche Linienbreite der Phosphorsignale (für die Simulation angenommen: 3 Hz) nicht im Spektrum zu beobachten sind. Die im experimentellen Spektrum auftauchenden Signale bei -12,0 und -20,6 ppm wurden durch Nebenprodukte wie z.B.  $\text{dppe}$  verursacht.

Tabelle 3.18 Kopplungskonstanten für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des freien Liganden  $\text{prP}_4$ 

Kopplungskonstante	Wert [Hz]
$J_{\text{AX}}$	28.5348
$J_{\text{A}'\text{X}'}$	28.7297
$J_{\text{AA}'}$	0.5057
$J_{\text{XX}'}$	-0.2194
$J_{\text{A}'\text{X}}$	-0.1416
$J_{\text{AX}'}$	-0.3861

### 3.2.4 Röntgenstrukturanalysen der Isomere von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$

#### 3.2.4.1 *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ (**1**) und *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**)

Um den  $\text{prP}_4$ -Liganden strukturell zu charakterisieren und um seine Stereochemie zu bestimmen, wurden Eisen(II)-Rhodanid-Komplexe mit diesem Liganden präpariert und

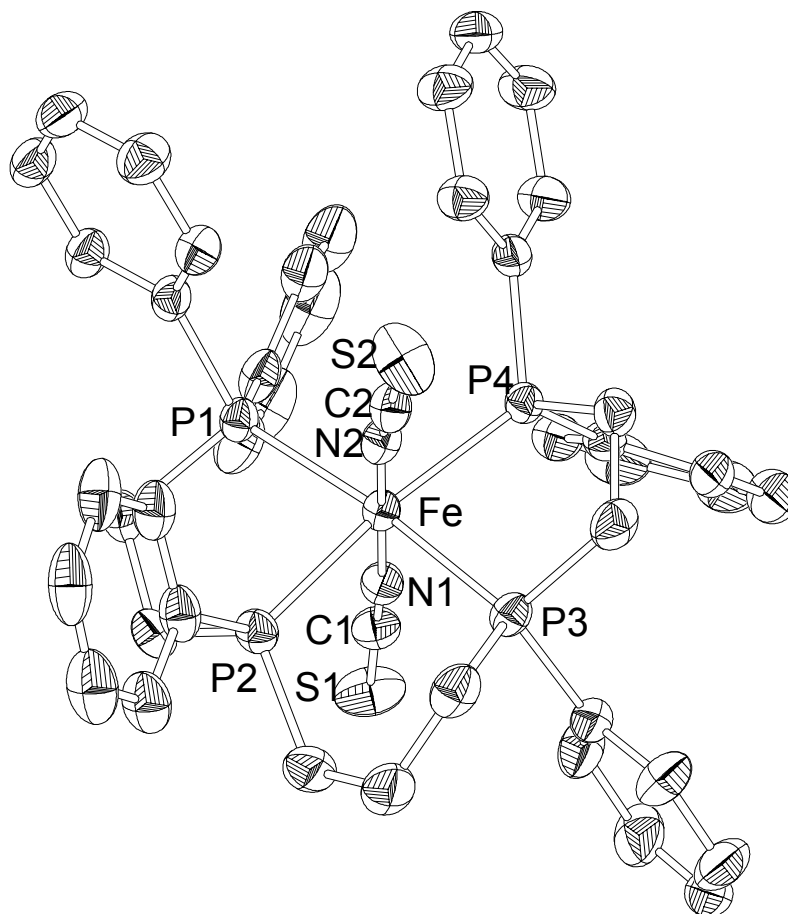


Abbildung 3.25 Kristallstruktur von *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  (**1**), Sicht auf die Fe-NCS-Achse

kristallisiert. Wie die Strukturbestimmungen zeigten, enthielten alle dabei entstandenen Komplexe den *rac*- $\text{prP}_4$ -Liganden. Dies zeigt, zusammen mit den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen des freien Liganden, dass es sich bei dem in der Ligand-Synthese stereoselektiv gebildeten Produkts um die *rac*-Form des  $\text{prP}_4$ -Liganden handelt.

Insgesamt konnten drei verschiedene Eisen(II)rhodanid- $\text{prP}_4$ -Verbindungen kristallisiert werden: es handelt sich dabei um die pseudopolymorphen Komplexe *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  (**1**) (Abbildung 3.27 & Abbildung 3.25) und

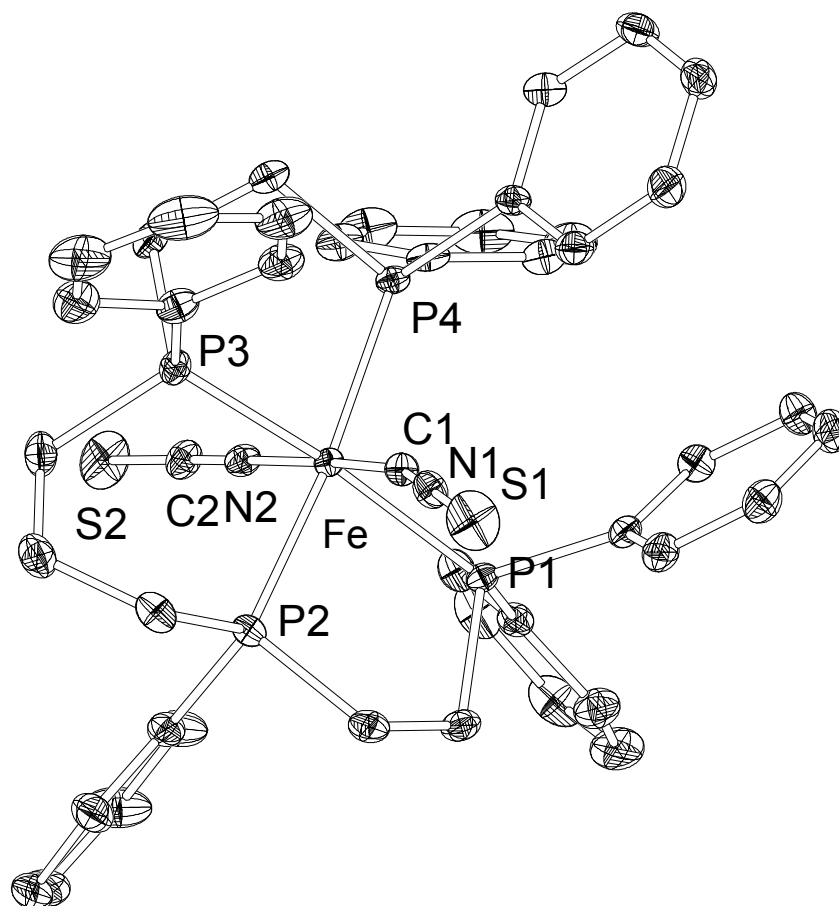


Abbildung 3.26 Kristallstruktur von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2), Sicht auf die Fe-NCS-Achse

*trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) (Abbildung 3.26 & 3.28) sowie um den *cis*-Komplex *cis-α*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3) (Abbildung 3.29 & 3.30). Komplex 1 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe R-3, Komplex 2 in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c im Gegensatz zu 1 als Dichlormethan-Solvat (Tabelle 3.19). In beiden Strukturen sind die Rhodanid-Liganden über das Stickstoff-Atom des Thiocyanat-Liganden in einer leicht verzerrten Oktaedergeometrie gebunden (Abbildungen 3.27, 3.25, 3.26, 3.28). Wichtige Bindungslängen und -winkel sind für die Komplexe 1 und 2 in Tabelle 3.20 wiedergegeben. Der N-Fe-N-Winkel beträgt für Komplex 1 178.56 (6)° und für 2 174.58 (6)°; dabei sind die Fe-N Bindungen in beiden Polymorphen durchschnittlich ~1.93 Å lang. Die zwei Thiocyanat S-C-N-Winkel betragen 179.0 (2)° für 1 und 178.4 (2)° für 2, womit sie, wie erwartet, nahe der idealen 180° in einem Isothiocyanato-Komplex liegen. Die N-C Bindungen haben eine durchschnittliche Länge von ca. 1.16 Å und die C-S-Bindungen sind ungefähr ~1.63 Å lang. Das Thiocyanat in 2, welches über das N2-Atom gebunden ist, hat einen Fe-N-C



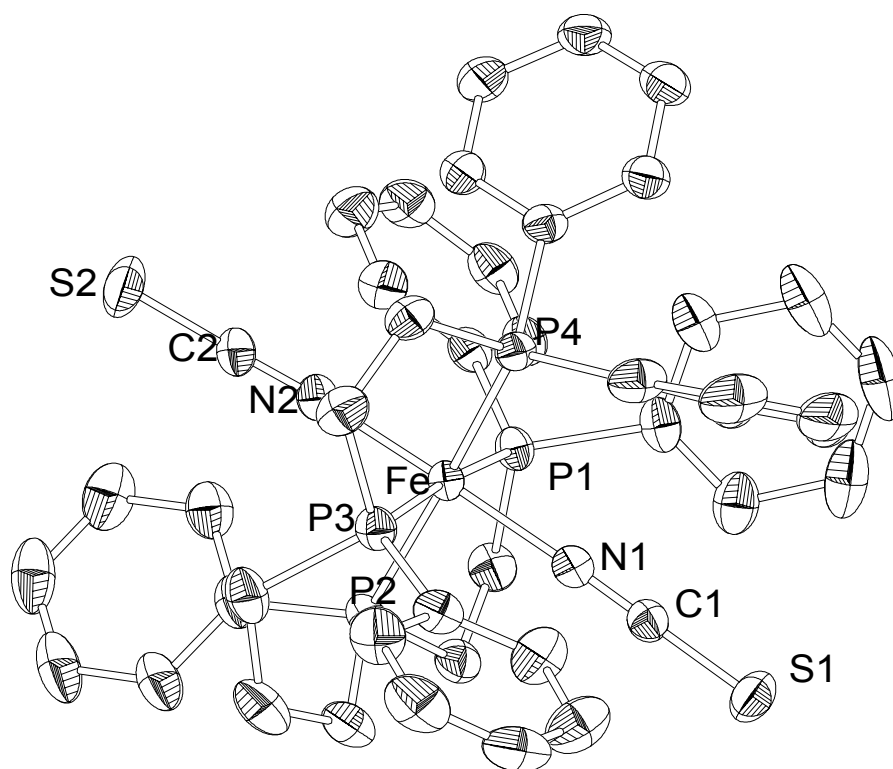


Abbildung 3.27 Kristallstruktur von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (1), Sicht auf die Fe-NCS-Achse

Winkel von 175.5 (2)°. Im Gegensatz dazu weicht das über das N1-Atom gebundene Rhodanid mit Fe-N-C = 167.4 (2)° deutlich stärker von der linearen Bindung ab. Ähnliches lässt sich auch in Komplex 1 beobachten. Hier betragen die beiden Winkel 176.0 (2)° und 171.9 (2)°. Für beide Komplexe 1 und 2 wurden die beiden P-Fe-P-Winkel mit ~174° und ~172° sowie die P-Fe-Bindungslängen zwischen 2.243 (1) und 2.310 (1) Å bestimmt (siehe Tabelle 3.20). Die Abweichung von 180° hat vermutlich sterische Gründe. Bei den hier vorliegenden Strukturen handelt es um Eisen(II)-„low spin“-Verbindungen, was auch die kurzen Metall-Ligand-Bindungen erklärt. Bei verfügbaren Vergleichsverbindungen handelt es sich jedoch ausnahmslos um „high spin“- oder „spin-cross-over“-Substanzen („high spin“ bei Raumtemperatur), weshalb ein Vergleich zu den hier gezeigten Strukturen nicht sinnvoll erscheint.

Tabelle 3.19 Kristallographische Daten für die Verbindungen 1, 2, 3 & 6

Verbindung	(1)	(2)	(3)	(6)
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>98</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Li <sub>4</sub>
MW / g·mol <sup>-1</sup>	856,67	941,6	941,6	1121,03
Kristallfarbe	rot	rot	rot	gelb
Kristallsystem	rhomboedrisch	monoklin	triklin	trigonal
Raumgruppe	R-3	P2 <sub>1</sub> /c	P – 1	P-3c1
a / Å	21,107 (1)	13,360 (1)	9,4592 (8)	24,415 (2)
b / Å	21,107 (1)	17,393 (1)	13,488 (1)	24,415 (2)
c / Å	49,945 (3)	20,196 (2)	18,659 (2)	49,945 (3)
α / °	90	90	102,40 (1)	90
β / °	90	108,46 (1)	99,726 (1)	90
γ / °	120	90	105,89 (1)	120
V / Å <sup>3</sup>	19271 (2)	4451,5 (6)	2169,6 (2)	10359 (2)
Z	18	4	2	6
D <sub>berech.</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1,33	1,41	1,44	1,08
2θ-Messbereich	3-52°	3-56°	3-56°	3-45°
μ	0,63 mm <sup>-1</sup>	0,73 mm <sup>-1</sup>	0,75 mm <sup>-1</sup>	0,16 mm <sup>-1</sup>
T / K	150	150	150	180
Gemessene Reflexe	47627	41427	21170	24695
R <sub>int</sub>	0,03	0,04	0,03	0,09
Unabhängige Reflexe	9253	10645	10252	4608
Refl. Fo > 4σ(Fo)	8058	9061	8220	3007
Parameter	488	533	519	488
R <sub>1</sub> [Fo > 4σ(Fo)]	0,04	0,03	0,03	0,07
wR <sub>2</sub> [alle Daten]	0,1	0,09	0,09	0,22
GoF	1,04	1,01	1,01	1,02
Restelektronendichte	0,42/-0,36 e/Å <sup>3</sup>	1,21/-1,12 e/Å <sup>3</sup>	0,36/-0,84 e/Å <sup>3</sup>	0,21/-0,28 e/Å <sup>3</sup>

### 3.2.4.2 *cis-α*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] (**3**)

Der *cis*-Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 3.19). Die Bindungslängen in diesem Komplex unterscheiden sich nicht allzu stark von denen in den beiden *trans*-Pseudopolymorphen (Tabelle 3.20). Es handelt sich bei dem Komplex um eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur mit zwei zueinander *cis*-ständigen, N-gebundenen Rhodanid-Liganden. Wie der Erläuterung über die Isomeren in Kapitel 2.2.4.1 zu entnehmen ist, handelt es sich bei der hier vorliegenden Form um das *cis-α*-Isomer (Abbildungen 3.29 & 3.30, sowie 2.19). Die Fe-N-Bindungen sind mit 1,964 (2) und 1,973 (2) Å für Komplex **3** ein wenig länger als diejenigen in den korrespondierenden *trans*-Komplexen **1** und **2**. Die C-N Bindungen sind je 1,167 (2) und und die C-S-Bindungen 1,634 (2) und 1,641 (2) Å lang.

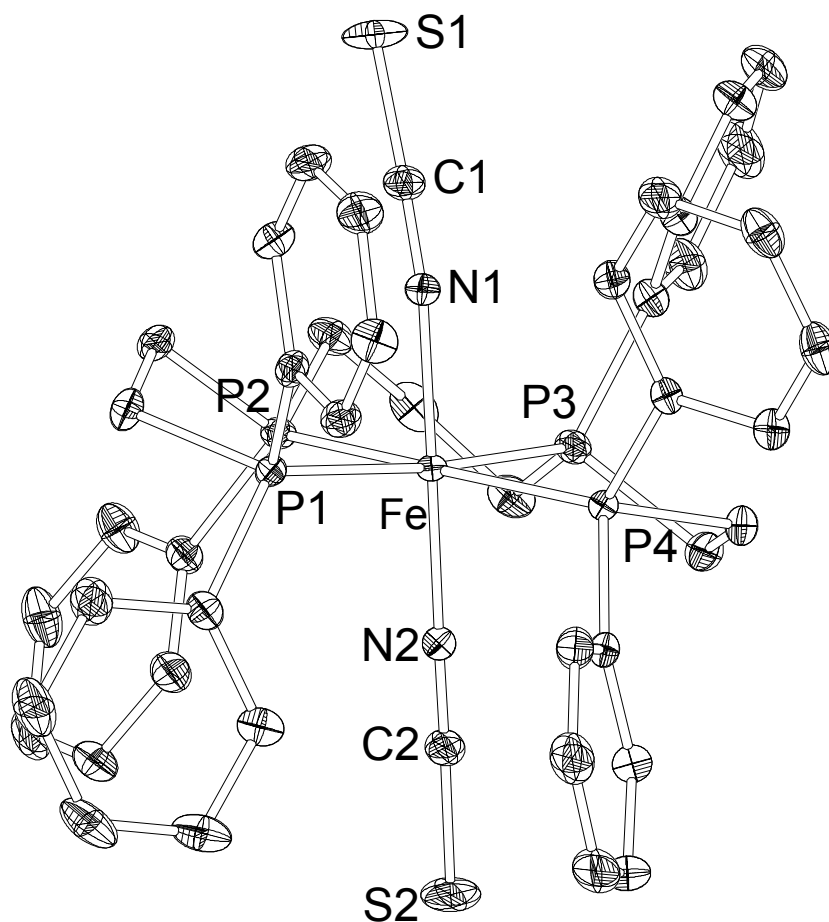


Abbildung 3.28 Kristallstruktur von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**2**), Sicht auf die Fe-NCS-Achse

Der Winkel zwischen den beiden koordinierenden Stickstoff-Atomen beträgt  $88,99(6)^\circ$  und weicht damit nur wenig von den im idealen Oktaeder zu erwartenden  $90^\circ$  ab. Die *trans*-ständigen Atome N2 und P3 sowie N1 und P2 sind mit dem Eisenatom in einem teils deutlich von der Linearität abweichenden Winkel verbunden ( $N2-Fe-P3 = 168,83(5)^\circ$  und  $N1-Fe-P2 = 174,36(4)^\circ$ ; Abbildung 3.30 und 3.29). Der Eisen-Phosphorabstand beträgt zwischen  $2,38(5)$  und  $2,30(1)$  Å, wobei die zu den N-Atomen *trans*-ständigen Phosphoratome eine kürzere Bindungslänge zum Eisen besitzen als die zueinander *trans*-ständigen Phosphor-Gruppen. Der zur P-Fe-P-Achse gehörende Winkel beträgt  $98,91(2)^\circ$ .

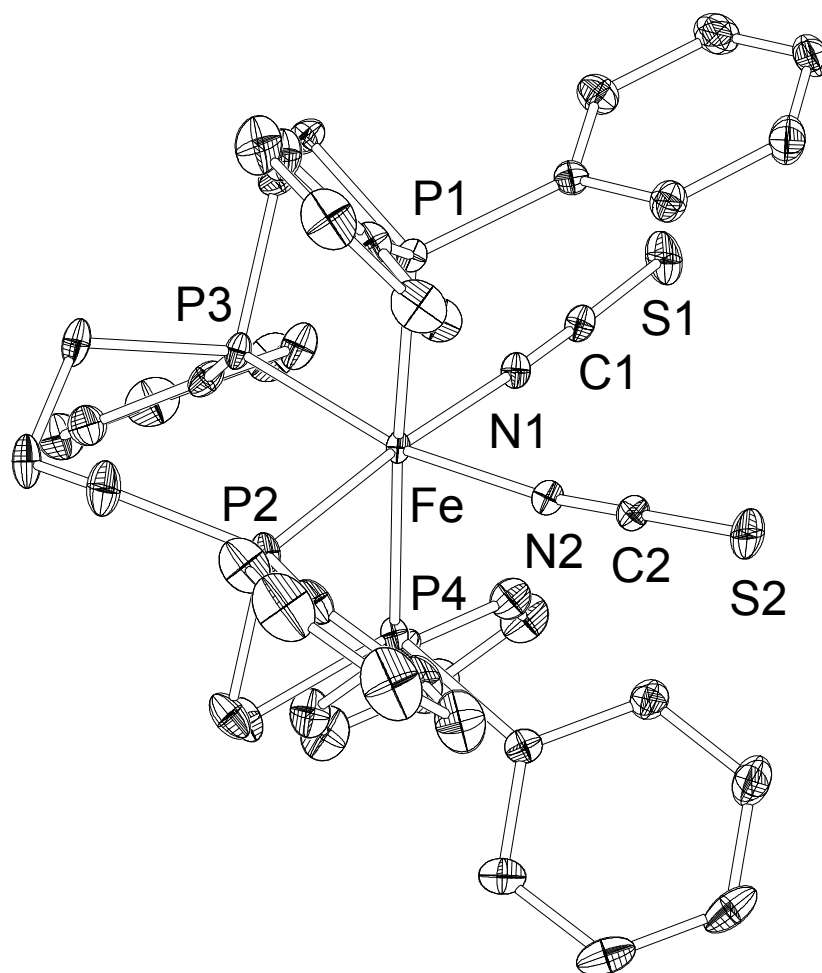


Abbildung 3.29 Kristallstruktur von *cis-α*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3), Sicht auf die NCS-Liganden

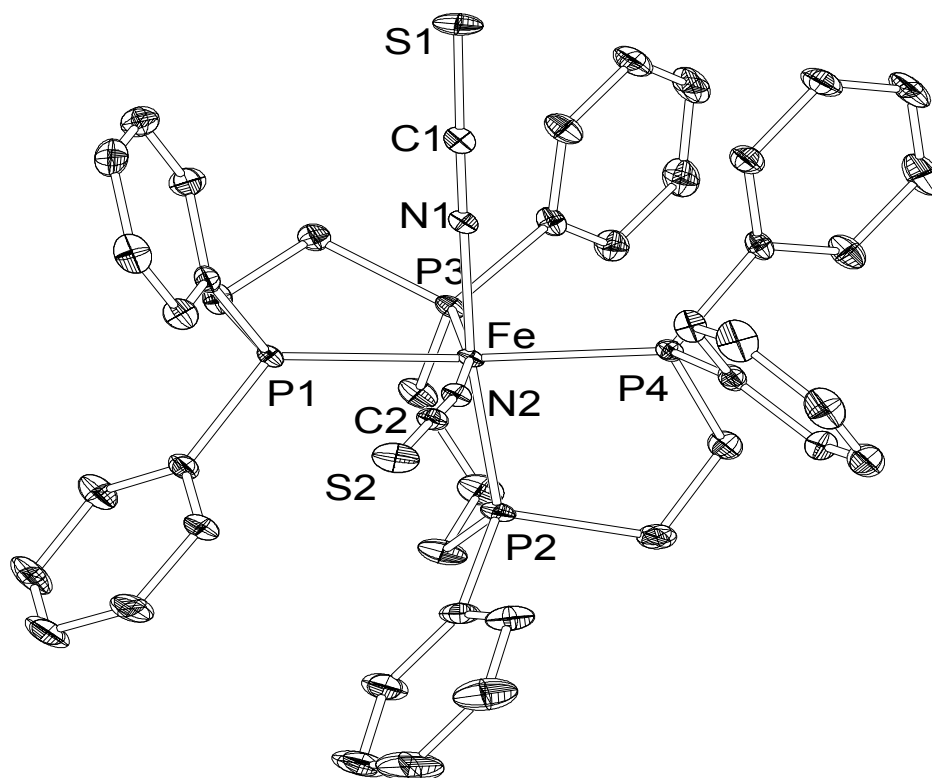


Abbildung 3.30 Kristallstruktur von *cis-α*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**3**), Sicht auf die NCS-Liganden

Tabelle 3.20 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **1**, **2** & **3**

Bindung/ Winkel	( <b>1</b> ) [Å/°]	( <b>2</b> ) [Å/°]	Bindung/ Winkel	( <b>3</b> ) [Å/°]
Fe-N1	1,932 (2)	1,933 (2)	Fe-N1	1,973 (2)
Fe-N2	1,933 (2)	1,935 (2)	Fe-N2	1,964 (2)
S1-C1	1,629 (2)	1,629 (2)	S1-C1	1,641 (2)
S2-C2	1,634 (2)	1,636 (2)	S2-C2	1,634 (2)
C-N1	1,164 (2)	1,166 (2)	C-N1	1,167 (2)
C-N2	1,167 (2)	1,169 (2)	C-N2	1,167 (2)
Fe-P1	2,300 (1)	2,302 (1)	Fe-P1	2,288 (1)
Fe-P2	2,238 (1)	2,243 (1)	Fe-P2	2,248 (6)
Fe-P3	2,261 (1)	2,249 (1)	Fe-P3	2,238 (5)
Fe-P4	2,265 (1)	2,310 (1)	Fe-P4	2,300 (1)
N1-Fe-N2	178,56 (6)	174,58 (6)	N1-Fe-N2	88,99 (6)
Fe-N1-C1	176,0 (2)	167,4 (2)	Fe-N1-C	176,5 (2)
Fe-N2-C2	171,9 (2)	175,5 (2)	Fe-N2-C	170,9 (2)
P1-Fe-P3	174,22 (2)	172,37 (2)	N1-Fe-P2	174,36 (5)
P2-Fe-P4	172,04 (2)	174,07 (2)	N2-Fe-P3	168,83 (5)
N2-Fe-P3	83,44 (4)	84,45 (4)	P1-Fe-P4	176,34 (2)

### 3.2.5 NMR-Spektren und Spektren-Simulation der prP<sub>4</sub>-Komplexe

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des primären Reaktionsproduktes von FeCl<sub>2</sub>, KSCN und prP<sub>4</sub> zeigt die Gegenwart zweier verschiedener Komplexe an, die beide jeweils zwei Multipletts als Signale verursachen (Abbildung 3.31). Der Vergleich mit dem <sup>31</sup>P-Spektrum des reinen *trans*-Komplexes (Abbildung 3.33) zeigt deutlich, dass es sich bei dem Hauptprodukt um den Komplex *trans*-[Fe(<sup>15</sup>NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] handelt, auch wenn ein deutlicher Konzentrationsshift in der chemischen Verschiebung beobachtbar ist. Als Nebenprodukt konnte der *cis-α*-[Fe(<sup>15</sup>NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]-Komplex mit Hilfe seines <sup>31</sup>P-Spektrums identifiziert werden. Durch Integration ließ sich das Verhältnis von gebildetem *cis*- zu *trans*-Produkt als 3:1 bestimmen. Die zeitabhängige Aufnahme der <sup>31</sup>P-Spektren einer Lösung des reinen *cis-α*-Komplexes in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt eine Umwandlung des *cis-α*-Komplexes in den *trans*-Komplex bis zu einem Gleichgewichtsverhältnis von 2,5:1 (Abbildung 3.32). Für diesen Vorgang konnte die Halbwertszeit mit  $t_{1/2} = 1$  Tag bestimmt werden. Die Aufnahme des *cis*-Spektrums

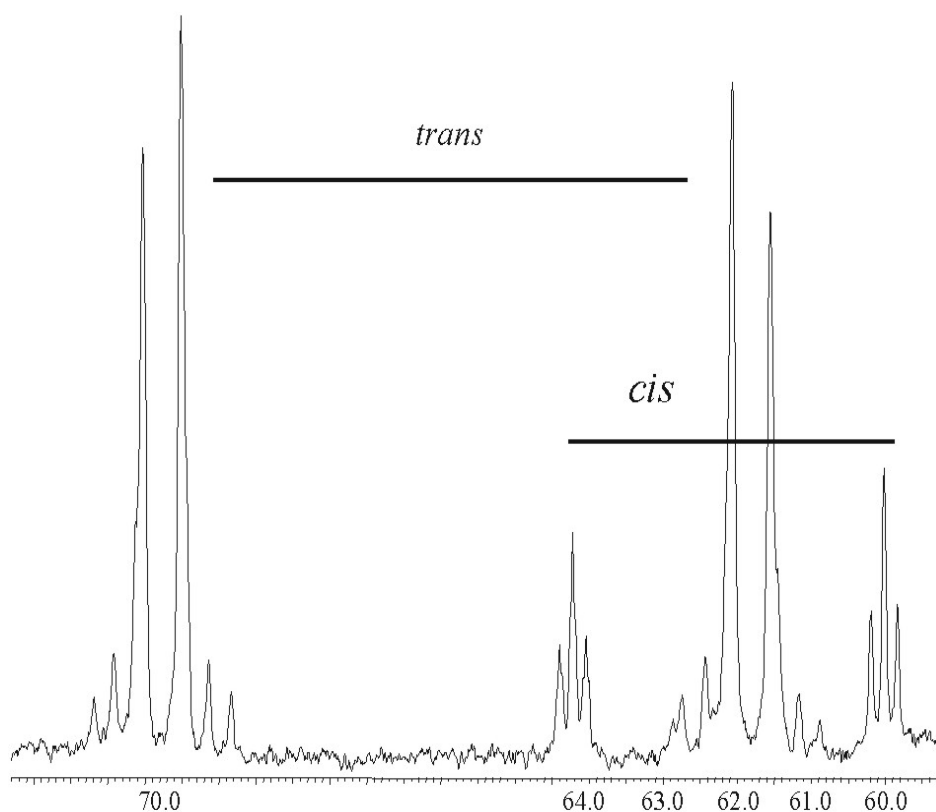


Abbildung 3.31 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des primären Reaktionsproduktes der Reaktion von FeCl<sub>2</sub> mit prP<sub>4</sub> und KSCN in Dichlormethan; deutlich zu erkennen sind die Signale zweier unterschiedlicher Reaktionsprodukte: die *trans* und *cis-α*-Komplexe

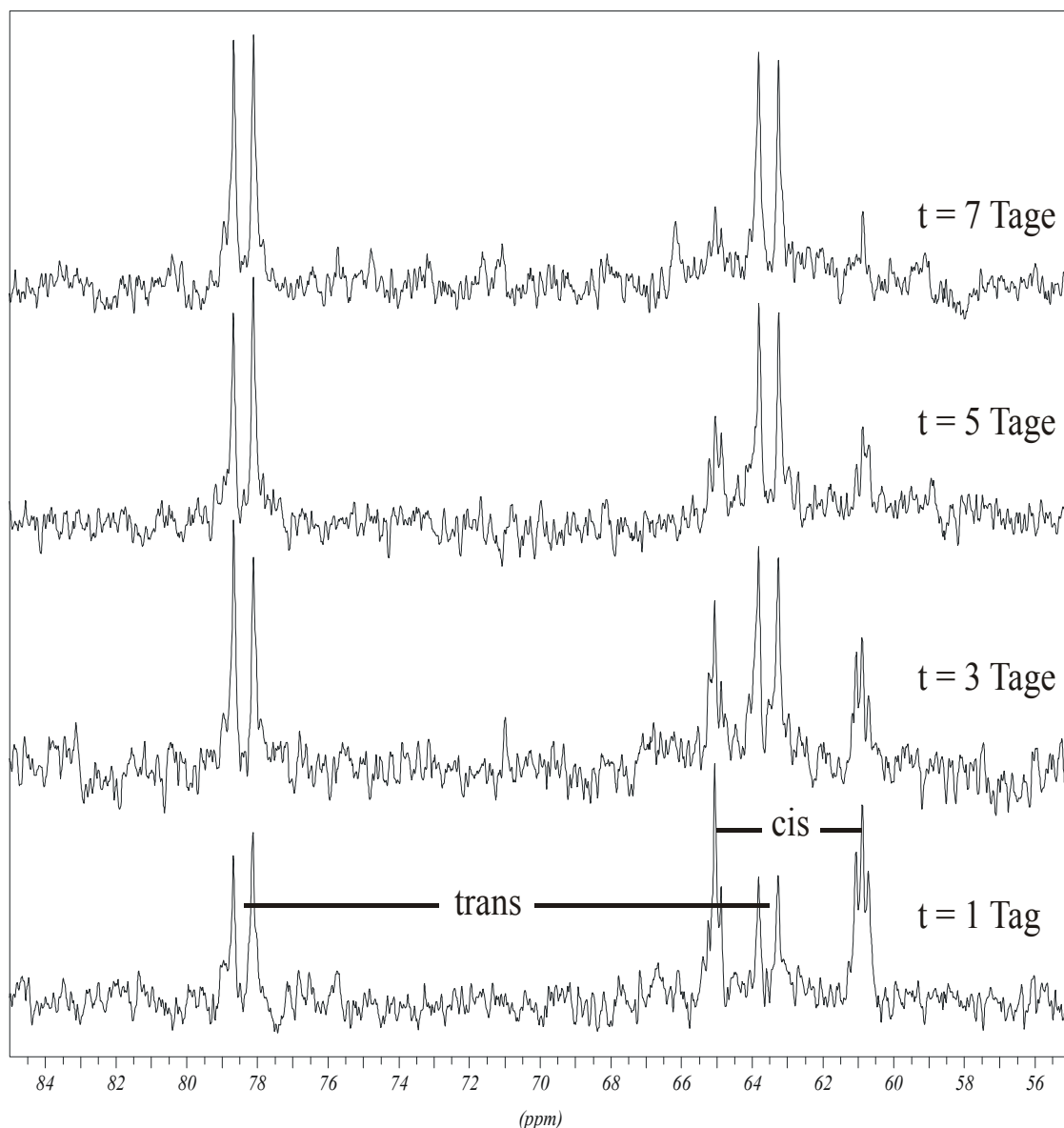


Abbildung 3.32 Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen zeitabhängig (von unten nach oben) die Umwandlung des  $\text{cis-}\alpha$ -Isomers in das  $\text{trans}$ -Isomer; die Spektren wurden im Abstand vom 48 Stunden aufgenommen und über einen Zeitraum von zwei Tagen akkumuliert

benötigte aufgrund der geringen Konzentration der Probe 46 Stunden, weshalb im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zum Zeitpunkt  $t = 1$  Tag bereits deutliche Anzeichen des  $\text{trans}$ -Komplexes zu sehen sind. Der Vorgang der langsamen Umwandlung von reinem  $\text{cis}$ -Isomer in das  $\text{trans}$ -Isomer zeigt, dass die  $\text{trans}$ - der  $\text{cis}$ -Koordination energetisch, wenn auch nur leicht, bevorzugt wird ( $\Delta E_{\text{DFT}} = 5,54$  kcal/mol). Dies deckt sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen.

Tabelle 3.21 Kopplungskonstanten für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Fe}(^{15}\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ 

Fragment	Kopplungskonstante	Wert [Hz]	Fragment	Kopplungskonstante	Wert [Hz]
1	$J_{AA'}$	4,9	3	$J_{AA'}$	12,4
1	$J_{AX}$	90,4	3	$J_{AX}$	52,4
1	$J_{AX'}$	5,0	3	$J_{AX'}$	1,9
1	$J_{AN1}$	3,8	3	$J_{AN1}$	1,2
1	$J_{AN2}$	2,5	3	$J_{AN2}$	6,5
1	$J_{A'X}$	0,3	3	$J_{A'Fe}$	262,2
1	$J_{A'X'}$	82,2	3	$J_{A'X}$	120,2
1	$J_{A'N1}$	2,5	3	$J_{A'X'}$	12,2
1	$J_{A'N2}$	4,9	3	$J_{A'N1}$	6,5
1	$J_{XX'}$	6,2	3	$J_{A'N2}$	6,5
1	$J_{XN1}$	3,3	3	$J_{A'Fe}$	262
1	$J_{XN2}$	2,5	3	$J_{XX'}$	-2,0
1	$J_{X'N1}$	5,8	3	$J_{XN1}$	-6,1
1	$J_{X'N2}$	2,7	3	$J_{XN2}$	-5,7
2	$J_{AA'}$	-2,0	3	$J_{XFe}$	265,9
2	$J_{AX}$	109,7	3	$J_{X'N1}$	1,0
2	$J_{AX'}$	16,4	3	$J_{X'N2}$	0,4
2	$J_{AN1}$	2,1	3	$J_{X'Fe}$	266
2	$J_{AN2}$	-6,0	3	$J_{N1Fe}$	32,1
2	$J_{A'X}$	30,4	3	$J_{N2Fe}$	32,1
2	$J_{A'X'}$	107,8			
2	$J_{A'N1}$	3,6			
2	$J_{A'N2}$	6,5			
2	$J_{XX'}$	-2,0			
2	$J_{XN1}$	5,7			
2	$J_{XN2}$	6,5			
2	$J_{X'N1}$	-5,8			
2	$J_{X'N2}$	3,4			



Das experimentell gemessene und das simulierte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des reinen Komplexes  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{}^{15}\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  ist in Abbildung 3.33 zu sehen. Ähnlich dem Spektrum des freien Liganden  $\text{prP}_4$  handelt es sich um ein vier-Spin-AA'XX'-Kopplungssystem. Es zeigt zwei Gruppen von Signalen, bei denen es sich jeweils um Multipletts handelt. Die Schwerpunkte der Multipletts liegen bei 77,5 und 62,6 ppm. Die Signalgruppe bei 62,6 ppm entspricht den Spins der asymmetrischen, d.h. inneren Phosphoratome, während das Multiplett bei 77,5 ppm von den terminalen P-Atomen verursacht wird. Die Simulation des Spektrums zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, die auch anhand des R-Wertes ( $R = 0,99\%$ ) deutlich wird. Für die Simulation wurde die folgende Verfahrensweise angewendet: zuerst wurde ein Durchgang für vier  $^{31}\text{P}$  Spins und zwei  $^{15}\text{N}$  Spins durchgeführt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass das Isotop  $^{15}\text{N}$  im verwendeten Rhodanid mit einer Häufigkeit von 100 % vorliegt. Im nächsten Schritt wurde die tatsächliche Häufigkeit des  $^{15}\text{N}$ -Isotops im  $^{15}\text{N}$  Thiocyanat von 94,7 % und 5,3 % für  $^{14}\text{N}$  (wie vom Hersteller angegeben) berücksichtigt. D.h. das vorher generierte Spektrum wurde auf 94,7 % renormiert und ein Spektrum für  $^{14}\text{N}$  in der entsprechenden Intensität hinzuaddiert. Im abschließenden Schritt wurde ein Spektrum für die Kopplung aller Kerne mit den 2,2 %  $^{57}\text{Fe}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ) in natürlich vorkommenden Eisen generiert. Die Addition aller Durchläufe führte zum abgebildeten Spektrum. Die Kopplungskonstanten der drei Durchläufe sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Der erste Iterationslauf ergibt die Kopplungskonstanten für das Fragment 1, der zweite für Fragment 2 usw.. Der erste Simulationsdurchlauf zeigt eine starke Kopplung zwischen den terminalen und den asymmetrischen inneren Phosphoratomen mit Kopplungskonstanten von 90,4 und 82,2 Hz ( $J_{\text{AX}}$ ,  $J_{\text{A'X'}}$ ). Die Kopplung zwischen den inneren Phosphoratomen ist mit 0,3 Hz sehr schwach, während die *cis*-Kopplung zwischen den terminalen Phosphoratomen mit 5,0 Hz deutlich stärker ausfällt. Die Kopplung zwischen den  $^{15}\text{N}$  und den Phosphoratomen fällt mit Werten zwischen 2,5 und 5,8 Hz ebenfalls schwach aus. Eine starke Kopplung besteht jedoch zwischen dem  $^{57}\text{Fe}$ -Spin und den  $^{31}\text{P}$ -Atomen (262,0-266,0 Hz). Die Simulationsläufe wurden in  $\text{C}_1$ -Symmetrie durchgeführt.

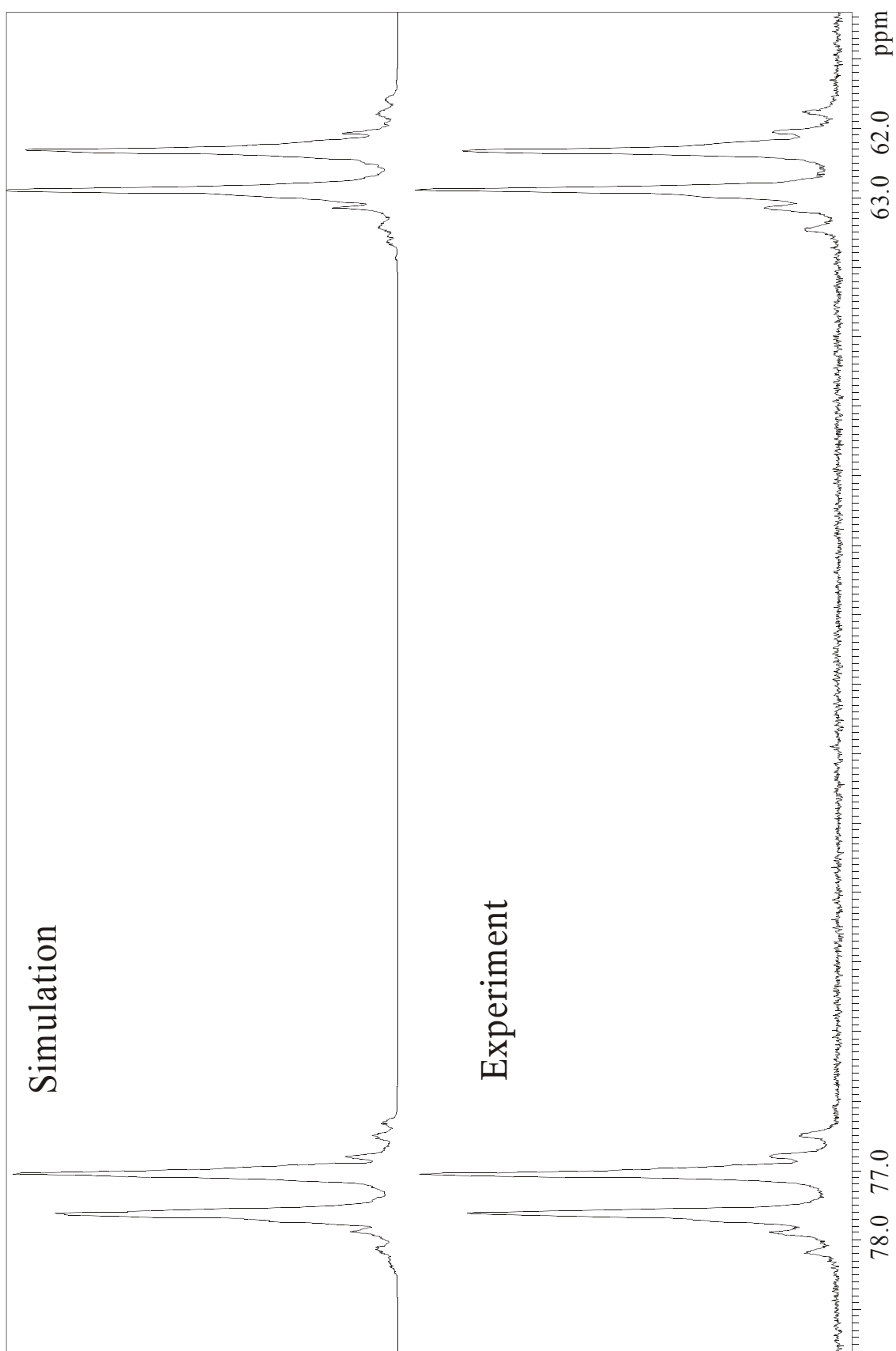


Abbildung 3.33 Simulation (**links**) und experimentelles (**rechts**)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

### 3.2.6 Schwingungsspektren und quantum chemical based normal coordinate analysis der Komplexe mit prP<sub>4</sub>-Ligand

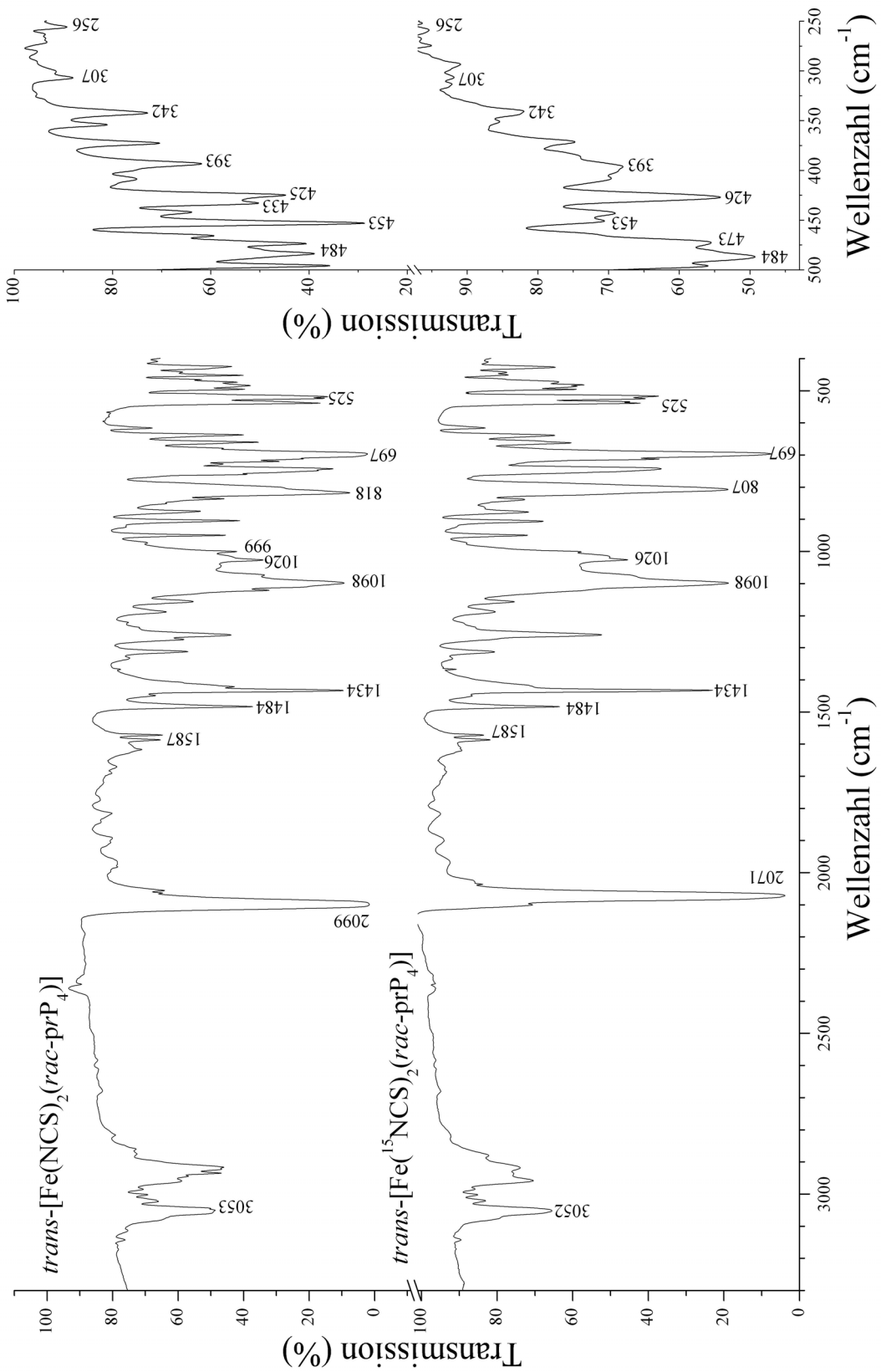
#### 3.2.6.1 Schwingungsspektren von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]

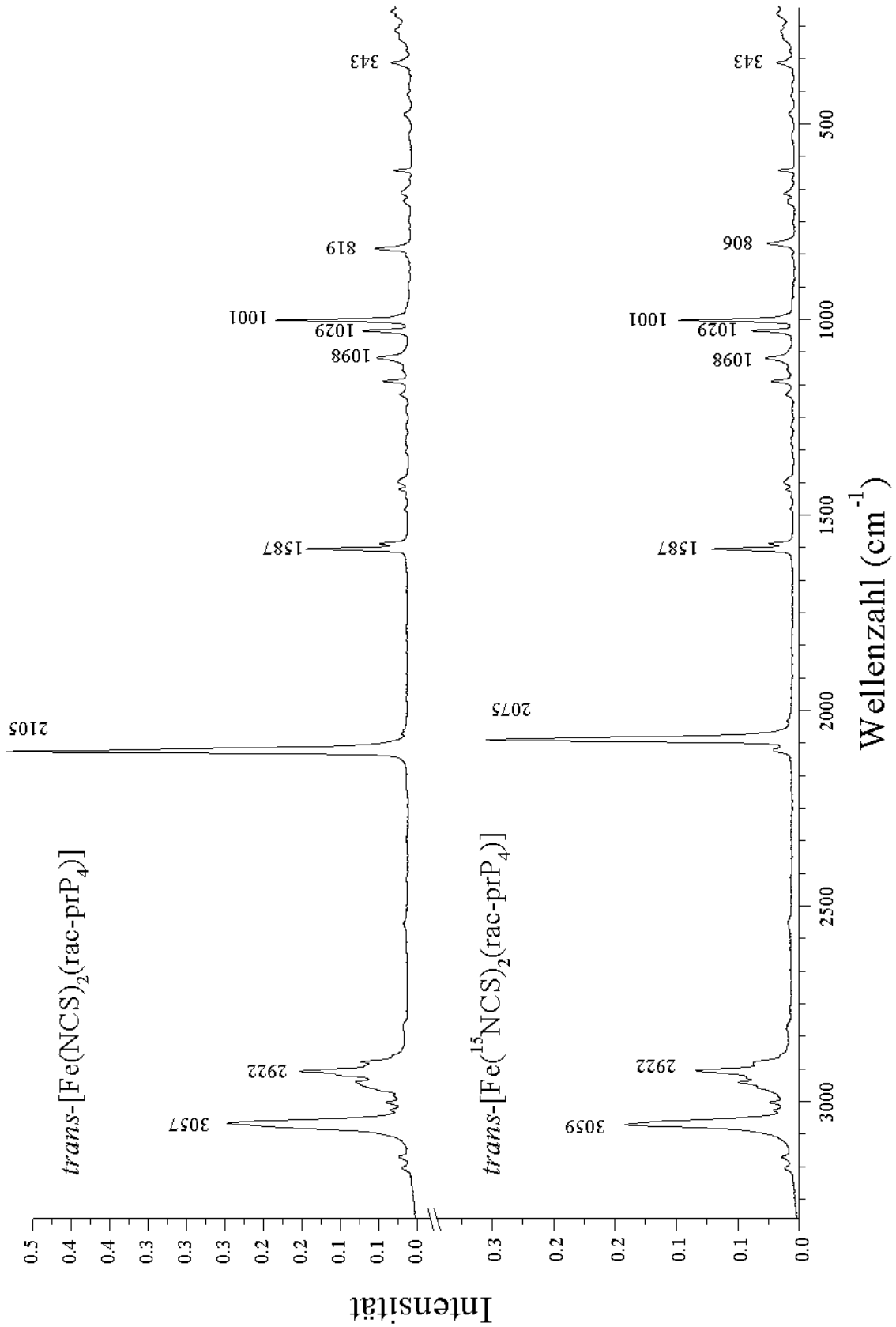
Das IR-Spektrum von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] zeigt drei isotopensensitive Banden, die dem antisymmetrischen  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Stretch (2099 cm<sup>-1</sup>), dem antisymmetrischen  $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch (818 cm<sup>-1</sup>) und dem antisymmetrischen Bend  $\delta_{\text{as}}(\text{FeNC})$  (433 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet wurden (siehe Abbildung 3.34 und Tabelle 3.22). Das Signal der  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Streckschwingung schiebt durch die Isotopensubstitution um 28 cm<sup>-1</sup> nach 2071 cm<sup>-1</sup>, der  $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch verschiebt um 9 cm<sup>-1</sup> nach 807 cm<sup>-1</sup> und der  $\delta_{\text{as}}(\text{FeNC})$ -Bend shiftet nach 426 cm<sup>-1</sup>. Der CS-Stretch wird durch die Beteiligung des Stickstoffs des Thiocyanats an der CS-Schwingung isotopensensitiv.

Im FT-Raman-Spektrum konnten die analogen symmetrischen Schwingungen mit Ausnahme des  $\delta(\text{FeNC})$ -Bends identifiziert werden (siehe Abbildung 3.35 und Tabelle 3.22). Der  $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ -Stretch wurde bei 2105 cm<sup>-1</sup> gefunden und verschiebt bei Isotopensubstitution um 30 cm<sup>-1</sup>. Der  $\nu_{\text{s}}(\text{CS})$ -Stretch wurde bei 819 cm<sup>-1</sup> in der <sup>14</sup>N-Verbindung und 806 cm<sup>-1</sup> im <sup>15</sup>N-Komplex beobachtet. Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum konnten die für den Liganden typischen Signale bei 1587, 1026, 1098, 999 und 525 cm<sup>-1</sup> gefunden werden. Dem Signal bei 1587 cm<sup>-1</sup> wurde ein C=C-Stretch zugeordnet; die Signale bei 1093 und 1028 cm<sup>-1</sup> sind „in-plane-bends“ ( $\delta(\text{CCC})$  und  $\delta(\text{CCH})$ ) der Phenylringe des Liganden und das Signal bei 525 cm<sup>-1</sup> ist entweder ein „out-of-plane-bend“  $\gamma(\text{CCC})$  oder ein P-Phenyl-Stretch [Wib90].

Tabelle 3.22 Vergleich der experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen

Mode	experimentell		QCB-NCA		B3LYP
	<sup>14</sup> N (cm <sup>-1</sup> )	<sup>15</sup> N (cm <sup>-1</sup> )	<sup>14</sup> N (cm <sup>-1</sup> )	<sup>15</sup> N (cm <sup>-1</sup> )	<sup>14</sup> N <sub>calc</sub> (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$	2105	2075	2105	2076	2122
$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$	2099	2071	2099	2069	2119
$\nu_{\text{s}}(\text{SC})$	819	806	825	813	779
$\nu_{\text{as}}(\text{SC})$	818	807	818	806	776
$\delta(\text{FeNC})$	433	~426	433	427	442/447

Abbildung 3.34 IR-Spektren von  $trans-[Fe(NCS)_2(rac-prP_4)]$  (1)

Abbildung 3.35 Raman-Spektren von  $\text{trans-[Fe(NCS)}_2(\text{rac-prP}_4)]$  (1)

### 3.2.6.3 QCB-NCA von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]

Für die DFT-Berechnungen, auf denen die QCB-NCA basiert, wurde das in Abbildung 3.36 gezeigte Modell verwendet. Es entspricht im wesentlichen der wirklichen Struktur, einzig die Phenylringe des Liganden wurden für die DFT-Rechnungen durch Wasserstoffatome ersetzt und für das anschließende Prozeding entfernt. Es konnten drei <sup>15</sup>N-isotopensensitive Schwingungen identifiziert werden: die beiden Streckschwingungen  $\nu(\text{CN})$  und  $\nu(\text{CS})$  sowie die Deformationsschwingung  $\delta(\text{FeNC})$ . Alle drei Schwingungen konnten den experimentellen Daten angeglichen werden. Tabelle 3.22 zeigt einen Vergleich der aus den DFT-Rechnungen stammenden B3LYP-Frequenzen, den experimentellen Daten der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen und den Ergebnissen der QCB-NCA. Die DFT-Ergebnisse zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

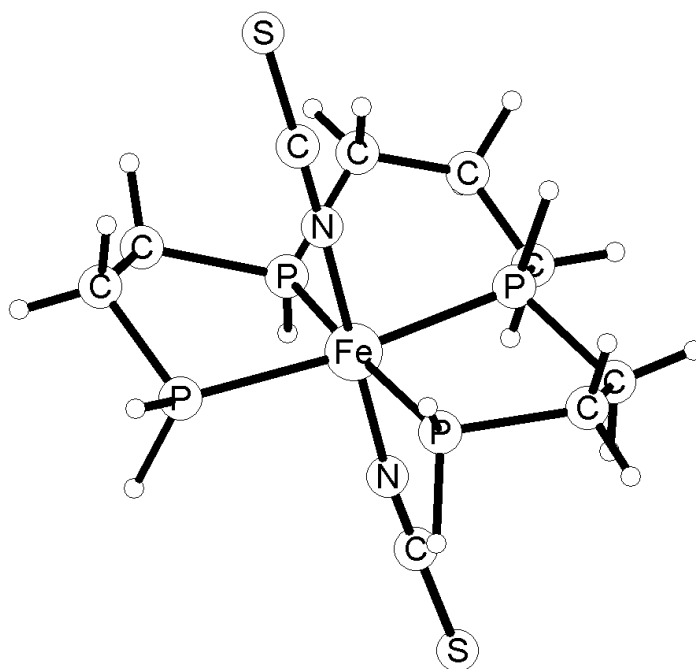


Abbildung 3.36 Für die QBA-NCA verwendetes Modellsystem

Nach der NCA hingegen ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Signallagen sowie den Isotopenshifts. So wurden die symmetrischen und antisymmetrischen Streck-Schwingungen  $\nu_s(\text{CN})$  und  $\nu_{as}(\text{CN})$  im Experiment bei 2105 und 2099  $\text{cm}^{-1}$  gefunden und schieben bei <sup>15</sup>N-Substitution nach 2075 und 2071  $\text{cm}^{-1}$ . Die Lage der Signale im <sup>14</sup>N-Spektrum konnte durch die NCA exakt reproduziert werden, und auch die vorhergesagte Isotoperverschiebung stimmt sehr gut mit den

experimentellen Daten überein (NCA: 2076 und 2069  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Ergebnisse für die

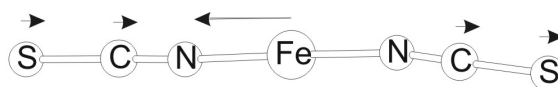


Abbildung 3.37 Atomdisplacement für Fe-N-Stretch

symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen  $\nu_s(\text{CS})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ , die im  $^{14}\text{N}$ -Spektrum bei 819 und 818  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, sind ebenfalls sehr gut. Beide Signale zeigen bemerkenswerterweise eine Sensitivität gegenüber  $^{15}\text{N}$ -Isotopen-substitution. Der Grund hierfür liegt in der starken Mischung dieser Schwingung mit der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung, was in den entsprechenden „off-diagonal“-Elementen der  $f$ -Matrix deutlich zu sehen ist (siehe unten). Der Isotopenshift beträgt 13 bzw. 11  $\text{cm}^{-1}$  und lässt sich durch die NCA bestätigen. Einzig die Lage der symmetrischen  $\nu_s(\text{CS})$ -Schwingung wurde aufgrund der Kopplung an die  $\nu(\text{CS})$ -Mode 6  $\text{cm}^{-1}$  zu hoch angefüttet. Die  $\nu(\text{FeN})$  Stretche zeigen interessanterweise keine Isotopensensitivität. Der Grund hierfür liegt in der starken CN-Dreifachbindung. Diese ist so stark, dass eine Verlängerung in Folge eines Fe-N-Stretches nicht möglich ist. Deshalb besteht z.B. der  $\nu_{\text{as}}(\text{FeN})$ -Bend hauptsächlich aus einer Bewegung des zentralen Eisenatoms und einer sehr schwachen Gegenbewegung der anderen Atome der zentrale linearen Einheit mit Ausnahme des Stickstoffs (siehe Abbildung 3.37). Der  $\delta(\text{FeNC})$ -Bend wurde im IR-Spektrum bei 433  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Im Raman-Spektrum war er aufgrund seiner geringen Intensität nicht zu beobachten. Auch diese Schwingung zeigt perfekte Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten und dem durch die NCA berechneten Isotopenshift von 6  $\text{cm}^{-1}$ . Die berechneten Kraftkonstanten sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Der  $\nu_s(\text{CN})$ -Stretch hat eine Kraftkonstante von 15,39  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  und der  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Stretch eine von 15,18  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ . Für die  $\nu(\text{CS})$ -Stretche wurden Werte von 5,39 (symmetrisch) und 4,92  $\text{mdyn}/\text{\AA}$  (asymmetrisch) gefunden. Für den  $\delta(\text{FeNC})$ -Bend wurde ein Wert von 0,33  $\text{mdyn}\cdot\text{\AA}$  berechnet. Die Werte für die „off-diagonal“-Elemente der Kopplung zwischen den CS- und CN-Schwingungen betragen 0,46 und 0,55  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ . Die nicht gefütteten FeN-Kraftkonstante haben Werte von 1,59 und 1,54  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ .

Tabelle 3.23 Kraftkonstanten für *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (1)

Kraftkonstante	Wert [mdyn/Å/mdyn·Å]
$\nu_s(\text{CN})$	15.39
$\nu_{as}(\text{CN})$	15.18
$\nu_s(\text{SC})$	5.39
$\nu_{as}(\text{SC})$	4.92
$\delta(\text{FeNC})$	0.33

### 3.2.6.4 Schwingungsspektren von *cis*- $\alpha$ -[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]

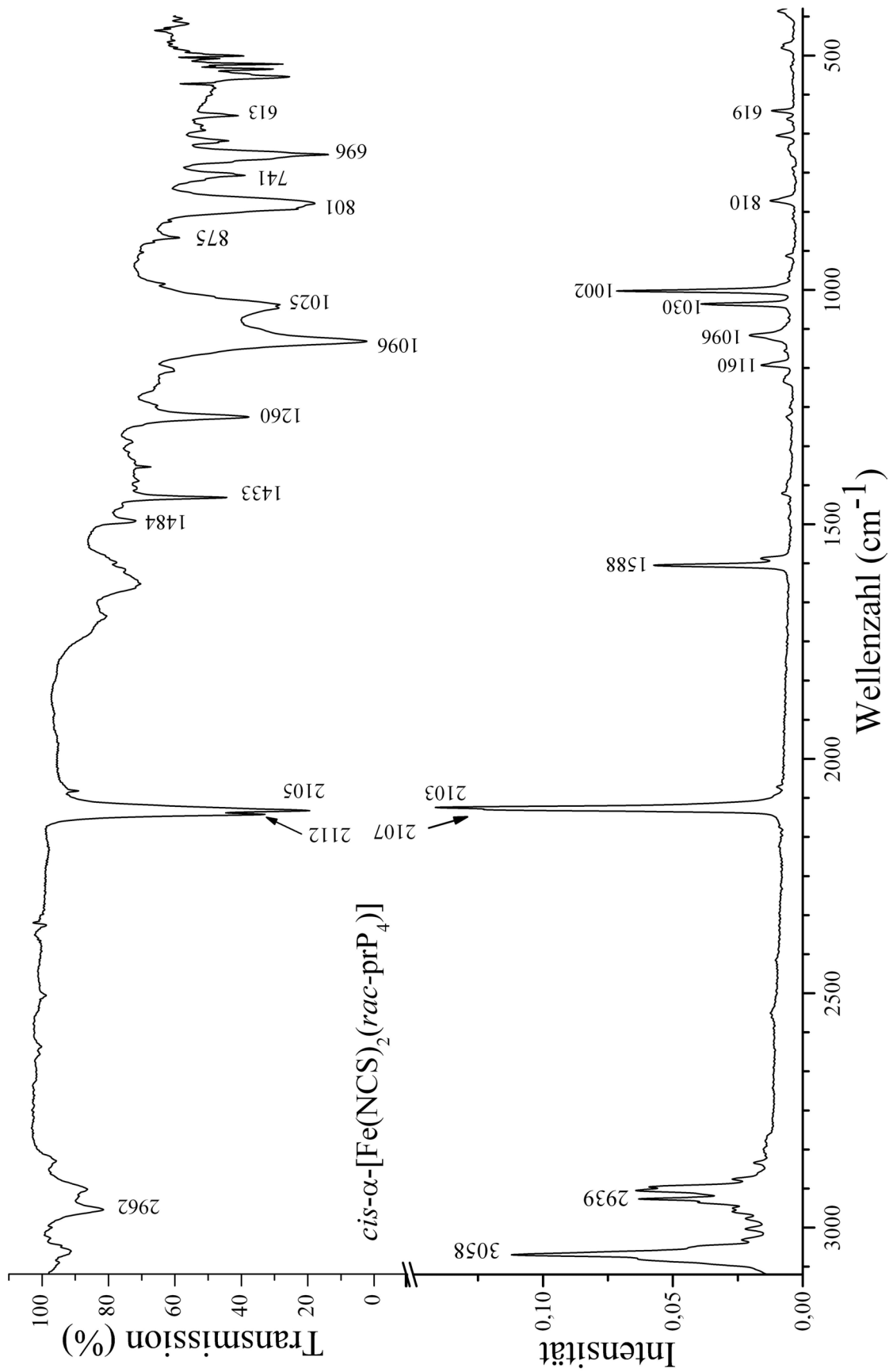
Abbildung 3.38 zeigt das Spektrum von *cis*- $\alpha$ -[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]. Als deutlichster Unterschied zwischen den IR-Spektren des *cis*-Komplexes und *trans*-Komplexes ergibt sich eine Aufspaltung des  $\nu(\text{CN})$ -Stretches in zwei Signale bei 2112 und 2105 cm<sup>-1</sup>. Die C-S-Deformationsschwingung ist unter einer breiten Bande bei 805 cm<sup>-1</sup> verborgen. Andere Metall-Rhodanid-Schwingungen konnten aufgrund des Fehlens von Isotopensubstitutionsdaten nicht zugeordnet werden.

Im FT-Raman-Spektrum konnten ohne Isotopensubstitution nur folgende intensive Signale gefunden und identifiziert werden: 2107, 2103, 1587, 1098, 1026, 999 und 809 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 3.38). Bei den Banden bei 2107 und 2103 cm<sup>-1</sup> handelt es sich um die antisymmetrische und symmetrische CN-Streckschwingungen  $\nu_{as}(\text{CN})$  und  $\nu_s(\text{CN})$ . Das Feature bei 809 cm<sup>-1</sup> konnte als  $\nu(\text{CS})$ -Stretch identifiziert werden. Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum konnten weiterhin die für den Liganden typischen Banden bei 1587, 1029, 1098, 1001 und 525 cm<sup>-1</sup> gefunden werden. Dem Signal bei 1587 cm<sup>-1</sup> wurde ein C=C-Stretch zugeordnet; den Signalen bei 1098 und 1029 cm<sup>-1</sup> sind „in-plane-bends“ ( $\delta(\text{CCC})$  und  $\delta(\text{CCH})$ ) der Phenylringe des Liganden und dem Signal bei 525 cm<sup>-1</sup> ist entweder ein „out-of-plane-bend“ ( $\gamma(\text{CCC})$ ) oder ein P-Phenyl-Stretch zugeordnet [Wib90].

Tabelle 3.24 Lage der Schwingungen in *cis*- $\alpha$ -[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (3)

Mode	IR [cm <sup>-1</sup> ]	Raman [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{CN})$	2112	2107
$\nu(\text{CN})$	2105	2103
$\nu_{as}(\text{CS})$	801	
$\nu_s(\text{CS})$		810



Abbildung 3.38 Schwingungsspektren von  $cis-\alpha-[Fe(NCS)_2(rac-prP_4)]$  (3)

### 3.2.6.5 UV-Vis-Spektren von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]

Der *trans*-Komplex wurde zusätzlich mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie sowohl in Lösung (Dichlormethan) als auch im Festkörper untersucht. Beide Spektren (Abbildung 3.39) zeigen die typischen Übergänge für einen Eisen(II) „low-spin“-Komplex: der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  Übergang konnte bei 533 nm und der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$  Übergang bei 431 nm gefunden werden. Neben diesen Banden zeigt das Spektrum noch einen intensiven „charge-transfer“-Übergang bei 350 nm.

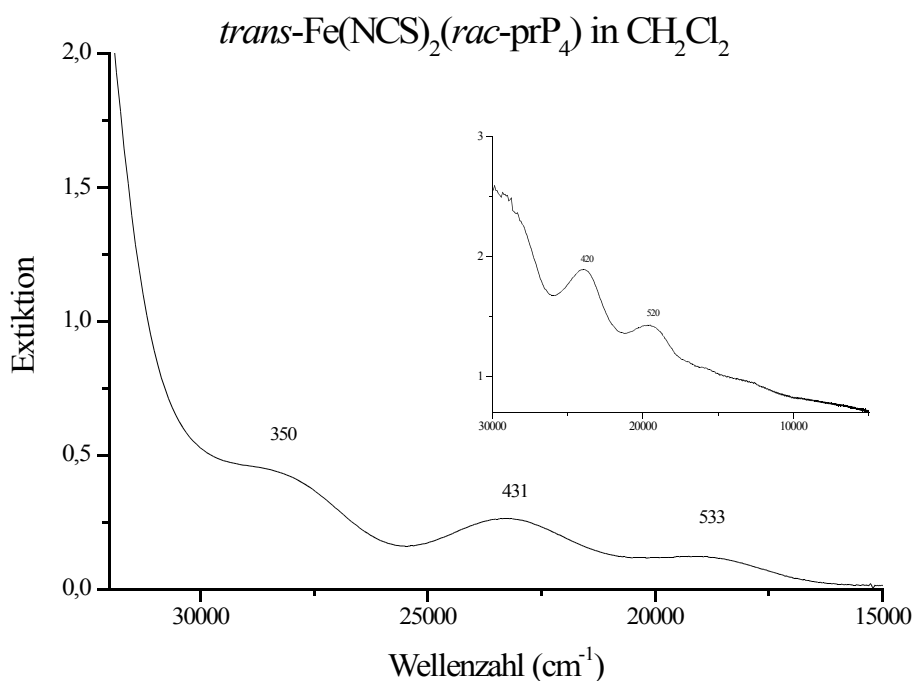


Abbildung 3.39 UV/Vis-Lösungsspektrum von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Festkörperspektrum von *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]

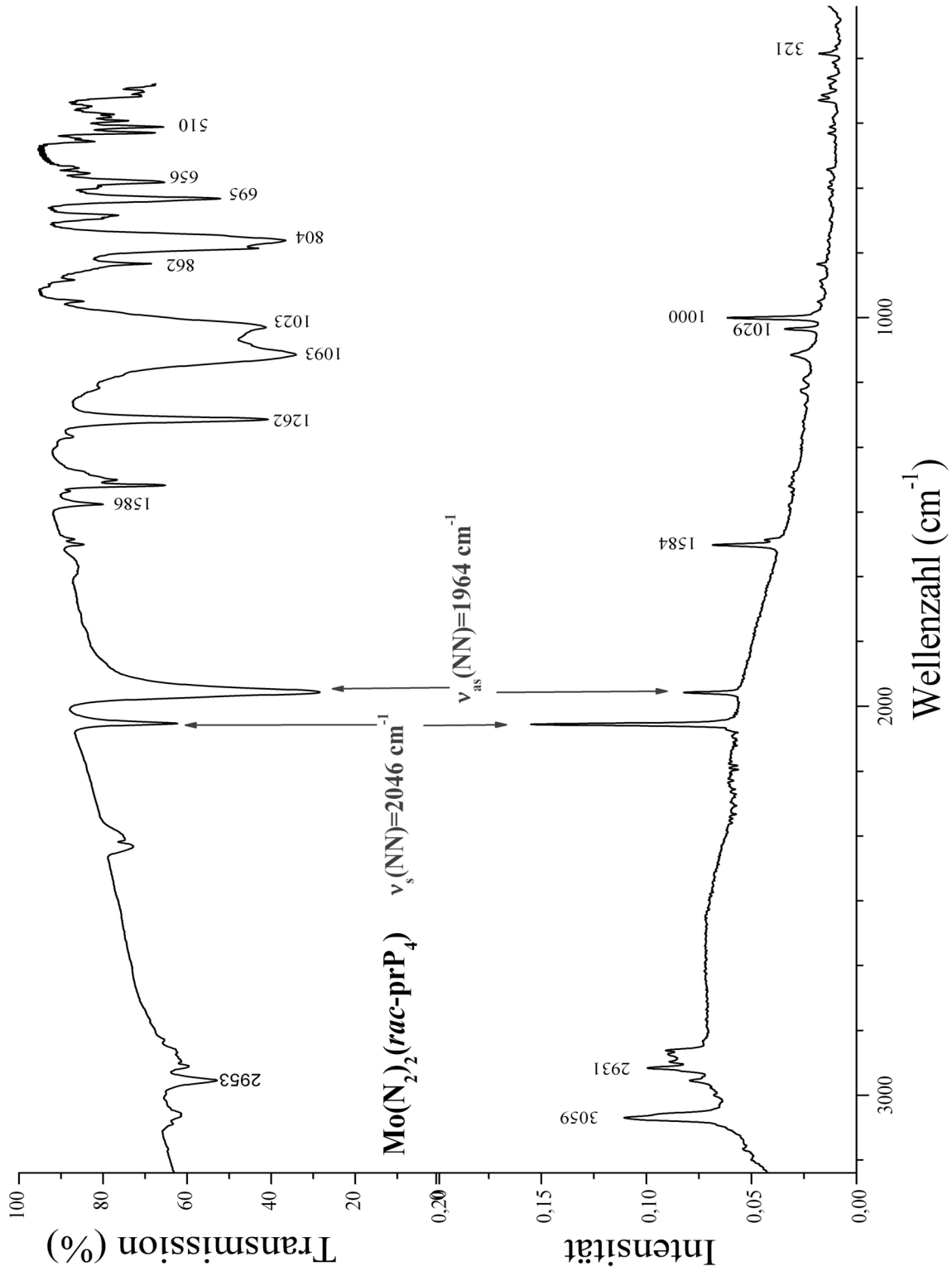
### 3.2.7 Schwingungsspektren von *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (4)

Das IR-Spektrum und das Raman-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (4) sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Das IR-Spektrum enthält mehrere intensive Signale, besonders auffällig sind die Banden bei 1964 cm<sup>-1</sup> und bei 2046 cm<sup>-1</sup>. Sowohl die Intensität der 1964er Bande als auch die Lagen beider Signale beweisen, dass es sich bei dem hier vorliegenden Komplex um [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] (4) handelt. Dass es sich um den Bis(distickstoff)-Komplex handelt, und nicht nur um einen Monostickstoff-Komplex, zeigt sich im Erscheinen zweier Signale unterschiedlicher Intensität in dem für NN-Streckschwingungen typischen Wellenlängenbereich. Hierbei handelt es sich um die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung. Der Intensitätsunterschied wird durch die Auswahlregeln verursacht. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_s(\text{NN})$  sollte eigentlich IR-inaktiv und Raman-aktiv sein, während die antisymmetrische Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NN})$  IR-aktiv und Raman-inaktiv sein sollte. Aufgrund von Verzerrungen der idealen Geometrie werden diese Auswahlregeln aufgeweicht und symmetrieverbotene Signale geringerer Intensität entstehen (siehe IR und Raman). So müssen die jeweils weniger intensiven Signale im IR stark im Raman-Spektrum sein und umgekehrt.

Die Lage der  $\nu(\text{NN})$ -Schwingungen lässt eine Aussage über die Stärke der Aktivierung der N-N-Bindung zu. Verglichen mit den analogen [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]-Systemen (siehe Kapitel 3.1) ist die Aktivierung des Stickstoffs etwa gleich stark (1964 bzw. 2046 cm<sup>-1</sup> (prP<sub>4</sub>) vs. 1975 bzw. 2035 cm<sup>-1</sup> (dppe)), ein Vergleich mit den depe-Systemen zeigt jedoch eine schwächere Aktivierung (1964 bzw. 2046 cm<sup>-1</sup> (prP<sub>4</sub>) vs. 1932 bzw. 1999 cm<sup>-1</sup> (depe) [Tuc03CCR]). Dieses Ergebnis war zu erwarten, zumal der prP<sub>4</sub>-Ligand in seinen Substituten an den Phosphor-Atomen zwischen den dppe- und depe-Liganden steht.

Da keine <sup>15</sup>N-Isotopensubstitutionsdaten zur Verfügung standen, konnten keine weiteren Schwingungen, an denen der Stickstoff beteiligt ist, identifiziert werden. Allerdings erscheinen für die Phenylringe der Liganden typische Signale im IR- und Raman-Spektrum bei 1586/4, 1093, 1023, 1000 und 525 cm<sup>-1</sup>. Dem Signal bei 1587 cm<sup>-1</sup> wurde ein C=C-Stretch zugeordnet; die Signale bei 1098 und 1029 cm<sup>-1</sup> sind in-plane-bends“ ( $\delta(\text{CCC})$  und  $\delta(\text{CCH})$ ) der Phenylringe des Liganden und das Signal bei 525 cm<sup>-1</sup> ist entweder ein „out-of-plane-bend“  $\gamma(\text{CCC})$  oder ein P-Phenyl-Stretch [Wib90].

Das Raman-Spektrum von 4 zeigt neben einigen der oben erwähnten Ligand-Banden ebenfalls die NN-Streckschwingungssignale bei 2046 und 1964  $\text{cm}^{-1}$ , jedoch im umgekehrten Intensitätsverhältnis.

Abbildung 3.40 IR- und Raman-Spektrum von  $trans-[Mo(N_2)_2(rac-prP_4)](4)$

### 3.2.8 Diskussion und Ausblick

Die in diesem Kapitel präsentierten Untersuchungen dienten dem Ziel der Entwicklung einer neuen Plattform für die Stickstoff-Fixierung. Hierzu musste eine Synthese für einen neuen, den sterischen Bedürfnissen des zentralen Molybdän- oder Wolframatoms angepassten Liganden entwickelt werden. Dies ist mit dem  $\text{prP}_4$ -Liganden gelungen. Die Synthese für den  $\text{prP}_4$ -Liganden verläuft stereoselektiv, was mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bewiesen wurde und eine aufwendige Trennung der Isomere unnötig macht. Die Simulation des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums des freien Liganden zeigt, dass es sich beim vorliegenden Spinsystem um ein AA'XX'-System handelt. Es gleicht demjenigen des Tetraphos-I-Liganden; als wesentlichster Unterschied kann jedoch, neben der schwächeren Kopplung zwischen den zentralen Phosphoratomen (aufgrund der zusätzlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe), das Fehlen einer Signalgruppe für das *meso*-Isomer im Reaktionsgemisch genannt werden. Dieser bedeutende Unterschied in der Stereoselektivität wird vermutlich durch einen Lithium-Templat-Effekt auf der Stufe des elektrophilen Angriffs der Alkylhalogenide auf den Precursor Lipp (Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran)) verursacht.

Es gelang für Lipp eine Festkörperstruktur zu erhalten. Wenngleich diese, bedingt durch die starke Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle, von schlechter Qualität ist, zeigt sie trotzdem die räumliche Anordnung der Atome des Precursors. Es handelt sich um ein Dimer, welches eine Art „Wannen“-Konfiguration der Lithium- und Phosphoratome zeigt. Beide Lipp-Moleküle sind dabei so angeordnet, dass die Kohlenstoffketten in Aufsicht ein Kreuz bilden und jedes Phosphoratom über ein Lithium mit einem Phosphoratom des anderen Monomeren verbunden ist. Bei Lippe hingegen gibt es zwei Arten von Lithiumatomen: überbrückende und chelatgebundene. Die überbrückenden Atome sind an je ein Phosphoratom eines Monomers gebunden, während die chelatgebundenen Phosphoratom nur von einem Monomer komplexiert werden. Die so gebildete Struktur entspricht einem Ring, während die Lipp-Struktur insgesamt mehr einem Käfig ähnelt. Allerdings bedarf es weiterer Untersuchungen der Lösungen von Lipp mittels  $^{31}\text{P}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie, um den Grund für das unterschiedliche reaktive Verhalten der beiden Lithiumphosphide zu bestimmen.

Die Konfiguration an den asymmetrischen Phosphoratomen im  $\text{prP}_4$ -Ligand konnte mit Hilfe des gezielten Kristallisierens von Eisen(II)-Thiocyanat-Komplexen bestimmt

werden. Hierbei gelang es, zwei der drei theoretisch möglichen oktaedrischen Komplexe zu isolieren: *trans*- und *cis- $\alpha$* . Dadurch konnte das synthetisierte Isomer als *rac*-Isomer (*R,R* und *S,S*) identifiziert werden. Die *cis- $\beta$* -Form konnte weder als Kristall erhalten werden, noch gibt es durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie Hinweise darauf, dass sie als Produkt überhaupt entsteht. Das Verhältnis, in dem der *cis*- zum *trans*-Komplex in der oben genannten Reaktion entsteht, konnte durch die NMR-Spektroskopie als 3:1 (*trans:cis*) bestimmt werden. Weitere Untersuchungen zeigen, dass sich die *cis*-Verbindung mit einer Halbwertszeit von einem Tag bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes von 2,5:1 (*trans:cis*) in die *trans*-Verbindung umwandelt. Eine Umwandlung von *trans* zu *cis* konnte nicht beobachtet werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen scheint die *trans*-Form der *cis*-Form energetisch leicht bevorzugt zu sein ( $\Delta E = 5,54$  kcal/mol).

Sowohl von dem *cis*- (3) als auch von dem *trans*-Komplex wurden Schwingungsspektren aufgenommen. Sie zeigen als wesentlichsten Unterschied eine schwache Aufspaltung der CN-Streckschwingung sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum des *cis*-Komplexes (3). Für den *trans*-Komplex wurde eine  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution durchgeführt, welche Daten für die NCA lieferte. Diese QCB-NCA der *trans*-Verbindung führte auf der Basis der Isotopensubstitutionsdaten zu den Kraftkonstanten für die C-S-, Fe-N-, C-N- und Fe-N-C-Schwingungen.

Dank der Informationen, die die Untersuchungen der Eisen(II)-Rhodanid- $\text{prP}_4$ -Komplexe lieferten, wurde die Synthese für den ersten Molybdän-Stickstoff-Tetraphos-Komplex entwickelt. So konnten die Erkenntnisse aus den Schwingungsspektren der Eisen-Komplexe wichtige Informationen über das entstandene Isomer des Molybdän-Komplexes liefern. Es zeigt sich, dass bei der Synthese nur das *trans*-Isomer des  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$ -Komplexes entsteht.

Das IR- und Raman-Spektrum des reinen Molybdän- $(\text{N}_2)_2$ - $\text{prP}_4$ -Komplexes zeigt die typischen N-N-Streckschwingungsbanden in dem zu erwartenden Wellenlängenbereich. Ein Vergleich mit den Schwingungsspektren von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  zeigt eine ähnliche bis leicht stärkere Aktivierung der N-N-Dreifachbindung. Dieses entspricht den Erwartungen, zumal die Substituenten der Phosphoratome des Liganden eine Stellung zwischen denen des dppe (je zwei Phenylringe) und depe (je zwei Ethylgruppen) einnehmen.

In der Zukunft muss für das Molybdän-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-prP<sub>4</sub>-System eine <sup>15</sup>N-Isotopensubstitution zur Identifizierung aller isotopensensitiven Schwingungen durchgeführt werden. Mit dieser isotonenangereicherten Verbindung ließe sich auch das <sup>31</sup>P- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum aufnehmen und die Kopplungen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoff beobachten. Anschließend böte sich die Protonierung der Bis(distickstoff)-Verbindung mit verschiedenen Säuren an, möglicherweise auch unter Austausch des *trans*-Liganden. Diese so erhaltenen Verbindungen müssten untersucht und anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit den analogen dppe- und depe-Systemen verglichen werden. Möglicherweise lassen sich die P<sub>4</sub>-Komplexe weiter als ihre Analoga protonieren, da die P<sub>4</sub>-Metall-Einheit im Gegensatz zu den zweizähligen Analoga eine stabilere Einheit bildet.

Der prP<sub>4</sub>-Ligand zeigt zusätzlich ein großes Potential für die Oberflächenbefestigung, wodurch ein Weg zur Befestigung des Liganden an Elektroden eröffnet würde. So hergestellte oberflächengebundene Komplexe wären sowohl an einer Gold-, als auch an einer Polysiloxanoberfläche denkbar. Als Linker könnte eine am zentralen Kohlenstoffatom der mittleren Brücke befestigter „Arm“ mit endständiger funktioneller Gruppe dienen. Zur Befestigung an einer Goldoberfläche müsste dies eine Thiolatgruppe sein, für die Modifizierung der Polysiloxanoberfläche kann ein Silylether dienen. Mit derart oberflächenmodifizierten Elektroden könnten dann die Komplexe elektrochemisch reduziert werden, und so als Katalysator in einem Reduktionszyklus wirken.



## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl der Mechanismus des biologischen Reduktionszyklus' für Stickstoff noch nicht vollständig geklärt ist, gibt es vielversprechende Ansätze für die Entwicklung eines katalytischen Zyklus' in Analogie zur Natur. Jüngstes Beispiel ist das von SCHROCK *et al.* entwickelte Molybdän-(HIPTN<sub>3</sub>N)-System, das Dank seines sterisch gehinderten Liganden eine für Molybdän(III)-triamido- Systeme typische Dimerisierung umgeht. Allerdings sind die von SCHROCK entwickelten Systeme nur für sechs Zyklen aktiv, was zwar eine Steigerung gegenüber den PICKETT-System mit drei Zyklen darstellt, jedoch für kommerziell verwendbare Katalysatoren noch zu wenig ist. Die Untersuchungen an den Zwischenstufen des entsprechenden CHATT-Zyklus' durch die Arbeitsgruppe TUCZEK brachten neue Erkenntnisse über die elektronische Struktur der isolierbaren Zwischenstufen. Diese Ergebnisse ermöglichen nun das gezielte Design neuer Systeme für einen katalytischen Zyklus. Ob dieser Zyklus am besten homogen, wie im Falle der Systeme von SCHROCK, oder heterogen an der Grenzfläche zwischen Lösung und Elektrode stattfindet, ist zur Zeit unklar. Für beide Möglichkeiten existieren, wie beschrieben, vielversprechende Systeme.

Da Molybdän- und Wolfram-N<sub>2</sub>-Komplexe relativ leicht zugänglich sind, wurden die Eigenschaften der Nitrile sowohl im Hinblick auf die Eignung als Linker zwischen Komplex und Elektrode als auch bezüglich ihres Einflusses auf den asymmetrischen Reaktionspfad untersucht. Bei dem Tetraphos-Liganden prP<sub>4</sub> lag das Interesse hingegen auf seiner Fähigkeit, die Metall-Ligand-Bindung während des Reduktionszyklus' stabil zu halten. Möglicherweise kann der prP<sub>4</sub>-Ligand damit zu einer längeren Lebensdauer des Katalysezyklus' beitragen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den *trans*-Nitril-N<sub>2</sub>-Komplexen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die *trans*-Nitril-Komplexe tauschen bei Protonierung ihren *trans*-Liganden nicht aus, die korrespondierenden Bis(distickstoff)-Komplexe substituieren einen ihrer zwei Stickstoff-Liganden gegen die korrespondierende Base des Protonierungsreagenzes oder eine darin enthaltende Lewis-Base. Durch die auf der Basis der Schwingungsspektren und Isotopensubstitution durchgeführte Normalkoordinatenanalyse konnte bewiesen werden, dass die Aktivierung der N-N-Dreifachbindung, d.h. die Schwächung der N-N-Kraftkonstante, in den Nitril-Systemen

deutlich stärker ist als in den Bis(distickstoff)-Analoga. Dies lässt sich ebenfalls an der Lage der NN-Streckschwingung beobachten. Der Grund hierfür liegt in der im Vergleich zu den Stickstoff-Liganden verminderten Rückbindungsfähigkeit des Nitril-Liganden, die auch nicht durch stärkere  $\sigma$ -Donation ausgeglichen wird. Da beide Liganden um die Elektronendichte des Wolfram/Molybdän(0)-Zentrums konkurrieren, wird somit mehr Elektronendichte auf das  $\beta$ -Atom des Stickstoff-Liganden übertragen. Dadurch wird deren Protonierung erleichtert. Dies zeigt sich in der Erniedrigung der N-N-Streckschwingungsfrequenz, sowie in der Verkürzung des aus der Kristallstruktur von  $[W(N_2)(NCEt)(dppe)_2]$  (I) bekannten Wolfram-Stickstoff-Abstands. Diese Resultate decken sich mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen.

Anders ist die Situation bei den protonierten „Hydrazido (2-)“-Systemen: Hier lässt sich anhand der Kraftkonstante und der Lage der N-N-Streckschwingung eine schwächere Aktivierung der N-N-Bindung für die *trans*-Nitril-Komplexe im Vergleich zu den *trans*-Fluoro-Komplexen beobachten. Diese Fluoro-Komplexe erhält man aus der Protonierung der Bis(distickstoff)-Komplexe mit  $HBF_4$ , sie sind daher die Gegenstücke zu den *trans*-Nitril-Komplexen. Der Grund für die schwächere Aktivierung liegt in der Natur des *trans*-Liganden. Während das neutrale Nitril aufgrund einer starken Polarisierung der CN-Gruppe und einer schwachen  $\sigma$ -Donor-Fähigkeit keine Elektronendichte auf das Zentralatom übertragen kann, besitzt der *trans*-ständige Fluoro-Ligand eine negative Ladung, die zum Teil auf das Metallzentrum transferiert wird. In der Tat zeigen die DFT-Rechnungen eine höhere Elektronendichte auf der  $NNH_2$ -Gruppe in den Fluorosystemen, und zwar verbunden mit der Abnahme der negativen Ladung auf dem Fluoro-Liganden. Dies bedeutet eine schwächere Aktivierung der N-N-Bindung in den *trans*-Nitril- $NNH_2$ -Komplexen. Bezüglich der Metall-Nitril-Bindung konnte festgestellt werden, dass die schon auf der Stufe des  $N_2$ -Komplexes schwache Bindung, die sich in einer thermodynamischen Instabilität äußert, in den  $NNH_2$ -Komplexen noch schwächer wird. Dies betrifft die Frage auf, ob diese Systemen als Linker für einen oberflächenfixierten katalytischen Zyklus geeignet sind. Vermutlich würde ein über ein Nitril an einer Elektrodenoberfläche befestigter Komplex im Verlauf des Reduktionszyklus' von der Oberfläche weg dissoziieren, weshalb das Nitril als Linker nicht geeignet erscheint. Allerdings zeigt das Nitril auch zwei für den Zyklus sehr wichtige Eigenschaften: erstens aktiviert es den Stickstoff in der ersten Protonierungsstufe sehr stark, und zweitens wird der *trans*-Ligand in den

ersten Schritten des Zyklus' nicht ausgetauscht. Deshalb könnten *trans*-Nitril-Komplexe für einen Zyklus unter folgenden Bedingungen doch eine Bedeutung haben: es müsste gelingen, die Komplexe z.B. über ihren Phosphin-Liganden an der Elektrodenoberfläche zu befestigen oder das Nitril am Phosphin-Liganden zu binden, um eine Dissoziation zu verhindern.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung eines für die Stickstoff-Fixierung mit Molybdän-Komplexen geeigneten, vierzähligen Phosphin-Liganden. Dieser sollte im Vergleich zu den zweizähligen Systemen eine stabilere Metall-Phosphin-Einheit bilden können, die nicht, wie z.B. die monodentaten Systeme, während des Reduktionszyklus' einen Verlust von Phosphin-Liganden erleidet. Aus diesem Grund wurde eine neue stereoselektive Synthese für den *prP*<sub>4</sub>-Liganden entwickelt. Dieser Ligand besitzt im Vergleich zu dem gut charakterisierten Tetraphos-I-Liganden eine um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe erweiterte mittlere Kohlenstoff-Brücke zwischen den asymmetrischen Phosphoratomen. Auch wenn sich beide Liganden z.B. im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ähneln, so zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in den Synthesen beider P<sub>4</sub>-Liganden. Für den Tetraphos-I-Liganden fällt ein statistisches Gemisch von möglichen Isomeren an (*rac* und *meso*), während die *prP*<sub>4</sub>-Synthese nur ein Isomer liefert. Diese durch NMR-Spektroskopie bewiesene Stereoselektivität wird vermutlich durch einen Lithium-Templat-Effekt auf der Stufe des elektrophilen Angriffes auf den Precursor Lipp verurteilt. Um diesen Liganden strukturell, stereochemisch und hinsichtlich seiner Koordinationsfähigkeiten zu charakterisieren, wurden Kristalle von [Fe(NCS)<sub>2</sub>(*prP*<sub>4</sub>)] gezüchtet und Röntgenstrukturuntersuchungen an diesen durchgeführt. Diese zeigten, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um das *rac*-Isomer (*R,R*; *S,S*) handelt. Das *rac*-Isomer kann theoretisch drei verschiedene oktaedrische Koordinationsisomere bilden, von denen zwei bei der Reaktion von Eisen(II)chlorid mit Kaliumrhodanid und *prP*<sub>4</sub> auch isoliert werden konnten: *trans*- und *cis-α*. Es gibt keinerlei Hinweise auf die Bildung des *cis-β*-Isomers. Zeitabhängige Untersuchungen mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zeigten eine Umwandlung des *cis-α*-Isomer in das *trans*-Isomer in Lösung mit einer Halbwertszeit von einem Tag. Dies deutet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen auf eine leichte energetische Bevorzugung des *trans*-Isomers hin ( $\Delta E = 5,5$  kcal/mol).

Um den neuen Liganden in der Stickstoff-Fixierung einzusetzen, wurde der Komplex

[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)] synthetisiert. Dies ist bislang der erste Molybdän-Stickstoff-P<sub>4</sub>-Komplex. Die Lage der NN-Streckschwingung im IR- und Raman-Spektrum zeigt eine mit den dppe-Systemen vergleichbare Aktivierung der NN-Bindung. Aufgrund der kinetisch stabileren Molybdän-Phosphin-Einheit im Vergleich zu den Mo(diphos)<sub>2</sub>-Systemen besteht die begründete Hoffnung, dass das Grundgerüst dieses Systems über den gesamten Reduktionszyklus stabil bleibt. Deshalb besitzt dieser Komplex ein großes Potential für die Nutzung in der Stickstoff-Fixierung sowohl als homogener Katalysator als auch als oberflächenfixierter Katalysator.

## 5 GERÄTE & METHODEN

### 5.1 Allgemeines zur Synthese

Alle Synthesen wurden unter Argon 4.6 - oder Stickstoff 5.0 -Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel im Reinheitsgrad *pro analysis* wurden nach den unten genannten Methoden absolutiert und unter Argon jeweils frisch destilliert.

Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über einer Natrium-Kalium-Legierung und Toluol wurde über Natrium destilliert. Dichlormethan, Acetonitril und *n*-Pentan wurden über Calciumhydrid sowie Methanol über Magnesiummethanolat destilliert. Des weiteren wurde *n*-Hexan über Natriumhydrid absolutiert.

Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt. Flüssige Chemikalien wurden, um gelösten Sauerstoff zu entfernen, mit Ultraschall entgast bzw. mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, unter Vakuum aufgetaut und unter Argonatmosphäre gesetzt.

Feststoffe wurden unter Argon oder Stickstoff in Gloveboxen Labmaster 130 der Firma Braun gehandhabt. Die meisten Verbindungen sind über einen Zeitraum von mehreren Monaten unter Schutzgas als Festkörper stabil. Soweit nicht anders angemerkt, handelt es sich bei allen Vorschriften um Inertgassynthesen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-O-RAPID der Firma Heraeus in Gefäßen der Firma Elementar durchgeführt.

Alle <sup>15</sup>N-Isotopensubstitutionen wurden unter Verwendung von 98%-ig angereichertem Stickstoff oder der entsprechenden isotonenangereicherten Verbindung nach der Vorschriften für die <sup>14</sup>N-Synthese durchgeführt. Für die Synthese der Rhodanid-Komplexe wurde 94,7%-ig angereichertes K<sup>15</sup>NCS verwendet.

## 5.2 Allgemeines zur Spektroskopie

### **MIR-Spektroskopie**

Die MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem druckluftgespülten GENESIS Typ I Spektrometer der Firma Mattson bei 10 K mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  in einem bei  $10\text{ t/cm}^2$  gepressten Rubidiumjodid-Pressling aufgenommen. Es wurde der Heliumkühler Model 22 der Firma Cryogenics verwendet.

### **FIR-Spektroskopie**

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem Bruker IFS 66 FTIR Spektrometer mit Cryogenics Helium-Kryostat bei 10 K in Rubidiumjodid-Presslingen (Pressdruck:  $10\text{ t/cm}^2$ ) und einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Der Messbereich betrug  $350\text{ cm}^{-1}$  und reichte von  $200$  bis  $550\text{ cm}^{-1}$ .

### **UV/Vis-Lösungsspektroskopie**

Die UV/Vis-Lösungsspektren wurden in Quarzküvetten unter Schutzgas an einem SPECORD S100-Spektrometer der Firma Analytik Jena in einem Messbereich von  $190$  bis  $1000\text{ nm}$  und einer Auflösung von  $1\text{ nm}$  aufgenommen.

### **UV/Vis-Festkörperspektroskopie**

Festkörper UV-Spektren wurden bei 10 K mit einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian, Darmstadt, Messbereich  $200$ -  $3300\text{ nm}$ , in einer Saphir-Proben-Quetsche aufgenommen. Die Auflösung betrug  $0,5\text{ nm}$ .

### FT-Raman Spektroskopie

Die FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker, Rheinstetten, aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Die Auflösung betrug 2  $\text{cm}^{-1}$ . Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas, Lübeck, verwendet. Für die Spektren wurden speziell angefertigte Probenhalterungen benutzt, in denen die Substanz während der Messung unter Schutzgas vorliegt.

### NMR-Spektroskopie und Simulation

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 400,13 MHz, einer  $^{31}\text{P}$ -Frequenz von 161,975 MHz bzw. einer  $^{15}\text{N}$ -Frequenz von 40,545 MHz aufgenommen. Es wurde ein 5 mm Invers Triple Resonanz Probenkopf benutzt:

Referenzierung:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%-ig  $\delta_{^{31}\text{P}} = 0$  ppm; LiCl gesättigt in  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta_{^{7}\text{Li}} = 0$  ppm und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  neat  $\delta_{^{15}\text{N}} = 0$  ppm wurden als substitutive Standards benutzt, TMS als interner Standard für die Protonenspektren.

Alle Messungen wurden soweit nicht anders angegeben bei  $T = 300$  K durchgeführt.

Die Simulation und Iteration der NMR-Spektren wurde mit dem Programm WinDaisy 4.05 der Firma Bruker auf einem Personal Computer mit Windows 2000 Betriebssystem durchgeführt.

## 5.3 Allgemeines zu den quantenchemischen Rechnungen

### 5.3.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und GAUSSIAN 98

Um die realen Moleküle der Rechenleistung der verwendeten Computer (Compaq alpha, True 64 Betriebssystem und AMD Athlon 1200 MHz-Dualprozessoren-Rechner (500-750 MB RAM), Linux-Betriebssystem Suse 8.0) anzupassen, mussten die Modelle vereinfacht werden. Dies geschah für die quantenchemisch-assistierte Normalkoordinatenanalyse (quantum chemical assisted normal coordinate analysis, QCA-NCA) in der Form, dass die Phenylringe sowie die Ethylenbrücken der Liganden durch H-Atome und das Wolfram-Atom durch Molybdän ersetzt wurden. Im Falle des Alkyl-Nitrils wurde das Nitril um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe gekürzt (siehe auch Abbildung 3.10). So wurde aus dem realen Molekül [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCEt)(dppe)<sub>2</sub>] (**I**) der Modell-Komplex **I** ([Mo(N<sub>2</sub>)(NCMe)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]), aus dem Molekül [W(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(NCEt)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**II**) der Komplex **II** ([Mo(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)(NCMe)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>) und aus [W(N<sub>2</sub>)(NCPh)(dppe)<sub>2</sub>] (**V**) wurde **V** ([Mo(N<sub>2</sub>)(NCPh)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]). Mit dem Fortschreiten der Rechenleistungen und der Entwicklung der quantenchemisch-basierten Normalkoordinatenanalyse (quantum chemical based normal coordinate analysis, QCB-NCA) konnten komplexere Systeme berechnet werden, so dass die Modelle für die Rechnungen sich näher an den realen Molekülen orientieren konnten [Tuc03]. Für die QCB-NCA wurden einzig die Phenylringe des P<sub>4</sub>-Liganden durch H-Atome ersetzt, d.h. die Propylen- bzw. Ethylenbrücken des Liganden wurden beibehalten (Abbildung 3.36). Daraus folgt das Modell **I** [Fe(NCS)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PH<sub>2</sub>)] als Vereinfachung für die reale Verbindung [Fe(NCS)<sub>2</sub>(rac-prP<sub>4</sub>)].

Für alle Modelle **M** wurden „spin-restricted“ DFT-Rechnungen unter der Verwendung von Beckes drei Parameter Hybrid Funktionals mit LYP Korrelations-Funktional von LEE, YANG und PARR (B3LYP) durchgeführt. Als Basis-Satz wurde LanL2DZ benutzt. Dies bedeutet, dass die Dunning/Huzinaga „full double zeta (D95) [Dun76] Basis-Funktionen für die „first row“-Atome und Los Alamos effektiven Kern-Potentiale plus DZ Funktion für alle anderen Atome verwendet wurden [Hay85JCP]. Ladungen wurden mit dem „natural bond orbital formalism“ (NBO) analysiert [Wei80JAC] [Wei80IJQ]. Diese „natürliche Populations-Analyse“ (natural population analysis, NPA, [Wei85JCP]) erfordert eine Transformation der Dichtematrix erster Ordnung (T<sub>ij</sub>) in die



„natural atomic orbital“- (NAO)-Basis. Die NAO, welche orthonormal und besetzungsgewichtet sind, werden nach der OWSO-Prozedur nach WEINHOLD *et al.* berechnet [Wei88CR]. Die natürliche Besetzung wird dann als Summe über die Diagonalelemente ( $T_{ij}$ ) in der NAO-Basis erhalten. Alle Berechnungen wurden wie im Software-Paket GAUSSIAN 98 implementiert durchgeführt [Gauss98]. Die Wellenfunktionen wurden mit dem Visualisierungsprogramm MOLDEN dargestellt [Mold]. Die Kraftkonstanten wurden mit Hilfe des Programms REDONG aus dem GAUSSIAN 98 output-File in innere Koordinaten transformiert [Pou93SCA]. Alle Strukturen waren voll optimiert, wobei das Konvergenzkriterium für die relative Änderung der Elektronendichte zwischen zwei aufeinander folgenden Iterationsschritten für diese Geometrien kleiner als  $1 \cdot 10^{-8}$  war.

### 5.3.2 Normalkoordinatenanalyse (NCA)

Die QCA-NCA wurden mit Hilfe des QCPE-Computerprogramms 576 von M.R. PETERSON und D.F. McINTOSH durchgeführt. Es beinhaltet die Lösung der Säkulargleichung  $\mathbf{GFL} = \mathbf{AL}$  durch die Diagonalisierungsprozedur von MIYAZAWA. Die Berechnungen basieren auf dem „general valence“-Kraftfeld und die Kraftkonstanten wurden mit der nicht-linearen Optimierungsroutine des Simplex-Algorithmus nach NELDER und MEAD verfeinert [Mea65CJ].

Die QCA-NCA-Methode ist für Moleküle der Größe der bereits vorgestellten Modellsysteme  $\tilde{\mathbf{I}}$ ,  $\tilde{\mathbf{II}}$  und  $\tilde{\mathbf{V}}$  geeignet. Für diese wurden Frequenzen und die  $f$ -Matrizen (Matrix  $\tilde{f}$ ) berechnet. Um Artefakte zu entfernen, welche durch den Ersatz der P-Substituenten durch Wasserstoffatome verursacht wurden, mussten die Modelle durch Entfernen der P-gebundenen H-Atome weiter zu den Modellen  $\mathbf{M}'$  vereinfacht werden. Dies waren für die *trans*-Nitril-Rechnungen die Verbindungen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{P})_4]$  ( $\mathbf{I}'$ ),  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NCMe})(\text{P})_4]^{2+}$  ( $\mathbf{II}'$ ),  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{P})_4]$  ( $\mathbf{V}'$ ). Das Entfernen der entsprechenden internen Koordinaten der H-Atome führt zur Matrix  $f'$ . Diese konnte in zwei Teile unterteilt werden: der erste enthielt die Kraftkonstanten des  $\text{H}_3\text{C-C-N-W-N-N}$  bzw.  $\text{H}_3\text{C-C-N-W-N-N-H}_2$  Kerns und der zweite Teil die des  $\text{WP}_4$ -Gerüsts. Kleine Nichtdiagonalelemente wurden vernachlässigt. Die

Kraftkonstanten der Kerneinheiten wurden den experimentellen Werten angepasst, während die des Gerüsts und die zwischen Gerüst und Kern konstant gehalten wurden. Es wurden nur ausgewählte Kraftkonstanten durch die QCA-NCA-Prozedur verfeinert.

Die QCB-NCA-Methode ist eine Weiterentwicklung der QCA-NCA und ist für die Behandlung größerer Modellsysteme geeignet (Abbildung 3.36) [Tuc03]. Sie vernachlässigt keine „Offdiagonal“-Kraftkonstanten und kommt so ohne das Vernachlässigen von kleinen Kraftkonstanten aus. Für das Modell  $\tilde{\mathbf{1}}$  wurden Frequenzen und die  $f$ -Matrix (Matrix  $\tilde{f}$ ) berechnet, wobei, - wiederum um Artefakte der nachträglich hinzugefügten Wasserstoff-Substituenten an den Phosphin-Liganden zu entfernen - das Modell  $\tilde{\mathbf{1}}$  durch Entfernen der P-gebundenen H-Atome weiter zu dem Modell  $\mathbf{1}'$  vereinfacht wurde. Das Entfernen der entsprechenden internen Koordinaten der H-Atome führte zur Matrix  $f'$ . Die Matrix  $f'$  wurde im Gegensatz zur QCA-NCA ohne weitere Vereinfachung mit sämtlichen Kraftkonstanten verwendet. Ausgewählte Kraftkonstanten wurden den experimentellen Werten angeglichen und verfeinert, während alle anderen konstant gehalten wurden.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- And87JOC: D.M.Anderson, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, W.-P.Leing, J.A.Zora  
*J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, C13.
- And88ICA: D.M.Anderson, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, I.Moss *Inorg. Chim. Acta*  
**1988**, 141, 157.
- Bar75JOC: S.O.Grim, R.C.Barth *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 327.
- Ben96IOC: C.Hue, W.C.Hodgeman, D.W.Benett *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1621.
- Bos69IOC: B.Bosnich, W.R.Kneen, A.T.Phillip *Inorg. Chem.* **1969**, 8 (12), 2567.
- Bos73JAC: B.Bosnich, W.G.Jackson, S.B.Wild *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95 (25),  
8269.
- Bri77NAS: V.K.Shah, W.Brill. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 3249.
- Bro01: M.T.Madigan, J.M.Martinko, J.Parker, *Brock Mikrobiologie*,  
1. Auflage, **2001**.
- Brü89ICA: P.Brüggeller *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 45.
- Brü90AC: P.Brüggeller, T.Hübner *Acta Cryst.* **1990**, C46, 388.
- Brü92ICA: H.Goller, P.Brüggeller *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 197, 75.
- Brü94ICA: K.Dillinger, W.Oberhauser, C.Bachmann; P.Brüggeller *Inorg. Chim.  
Acta* **1994**, 13, 13.
- Brü95POL: W.Oberhauser, C.Bachmann, P.Brüggeller *Polyhedron* **1995**, 14 (6),  
787.
- Can84JOC: J.M.Brown, L.R.Canning *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 179.
- Cha72JCSCC: J.Chatt, G.A.Heath. R.L.Richards *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**,  
1010.
- Cha74DAL: J.Chatt, G.A.Heath. R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**,  
2074.
- Cha76DAL: J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**,  
1520.
- Cha77DAL: J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**,  
1852.
- Cha78DAL: J.Chatt, R.A.Head, G.J.Leigh, C.J.Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*  
**1978**, 1638.

- Cha80DAL: J.Chatt, G.J.Leigh, H.Neukomm, C.J.Pickett, D.R.Stanley *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 121.
- Cha82DAL: J.Chatt, M.E.Fakley, P.B.Hitchcock, R.L.Richards, N.T.Luong-Thi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 345.
- Cot91IOC: J.-D.Chen, F.A.Cotton *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 6.
- Cot93IOC: J.-D.Chen, F.A.Cotton, B.Hong *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2343.
- Cou96JBIC: D.Coucouvani *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594.
- Dea92: D.R.Dean, M.R.Jacobsen, *In Biological Nitrogen Fixation; G.Stacey, R.H.Bur*, **1992**.
- DuB75DAL: D.L.DuBois, W.H.Myers, D.W.Meek *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1011.
- DuB84IOC: D.DuBois *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2047.
- Dun76: T.H.Dunning, P.J.Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, H.F.Schaefer Edt., **1976**.
- Eng97SC: T.Wagner, U.Englert *Struct. Chem.* **1997**, 8, 357.
- Fry00CCR: M.D.Fryzuk, S.A.Johnson *Coord. Chem. Rev* **2000**, 200, 379.
- Gauss98: M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheesema, *Revision A.7*, **1998**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- Geo85JAC: T.A.George, R.C.Tisdale *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5157.
- Geo90IOC: T.A.George, B.B.Kaul *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4969.
- Geo90IOC2: T.A.George, L.Ma, S.N.Shailh, R.C.Tisdale, J.Zubieta *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4789.
- Geo90JAC: B.B.Kaul, R.K.Hayes, T.A.George *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2002.
- Geo93: T.A.George, J.R.D.DeBord, *In Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, E.I.Stiefe, D.Coucouvani, W.E.Newtonl, **1993**.
- Geo93IOC: T.A.George, B.B.Kaul, Q.Chen, J.Zubieta *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1706.
- Hal87BC: J.E.Morningstar, M.K.Johnson, E.E.Case, B.J.Hales *Biochemistry* **1987**, 26, 1795.
- Hal93JAC: R.C.Tittsworth, B.J.Hales *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9763.
- Hay85JCP: P.J.Hay, W.R.Wadt *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270, 299, 284.
- Hea74JAC: G.A.Heath, R.Mason, K.M.Thomas *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 260.
- Hel87JAC: H.J.A.Jensen, P.Jørgensen, t.Helgaker *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2895.

- Hid00JAC: Y.Tanabe, H.Seino, Y.Ishii, M.Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1690.
- Hid75IOC: T.Tatsumi, M.Hidai, Y.Uchida *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2530.
- Hid76IOC: M.Hidai, T.Kondama, M.Sato, M.Harakawa *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2694.
- Hid80JAC: T.Takahashi, Y.Mizobe, M.Sato, M.Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7461.
- Hid80JOC: T.Tatsumi, H.Tominaga, M.Hidai, Y.Uchida *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 63.
- Hid95CR: M.Hidai, Y.Mizobe *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115.
- Hid98ICA: H.Seino, Y.Tanabe, Y.Ishii, M.Hidai *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 163.
- Hof03JAC: H.-I.Lee, P.M.C.Laryukhin, R.Y.Igarashi, D.R.Dean, L.C.Seefeldt, B.M.Hoffma *J. Am. Chem. Soc.; (Communication)* **2003**, *125 (19)*, 5604.
- Hof93AGCI: H.B.Deng, R.Hoffmann *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1062.
- How83JBC: R.P.Hausinger, J.B.Howard *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 13486.
- HoWi95: A.F.Holleman, E.Wiberg, *Lehrbuch der Anorgansichen Chemie*, 101. Auflage, **1995**.
- Hug94DAL: M.Jimenez-Tenorio, M.C.Puerta, P.Valerga, D.L.Hughes *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2431.
- Kal03CCR: J.C.Hierso, R.Amardeil, E.Bentabet, R.Broussier, B.Gautheron, P.Meunier, P. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 143.
- Kas94CR: H.A.Mayer, W.C.Kaska *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239.
- Kin69JAC: R.B.King, P.N.Kapoor *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5191.
- Kin71IOC: R.B.King, R.N.Kapoor, M.S.Saran, P.N.Kapoor *Inorg. Chem.* **1971**, *10 (9)*, 1851.
- Kin71JAC: R.B.King, P.N.Kapoor *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93 (17)*, 4158.
- Leh01: D.Nelson, M.Cox, *Lehninger Biochemie*, 3. Auflage, **2001**.
- Lei8DAL: M.Abu Bakar, D.L.Hughes, W.Hussain, G.J.Leigh, C.J.Mcdonald, H.Mohd.-Ali *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2545.
- Lei90Dal: J.E.Barclay, A.Hills, D.L.Hughes, G.J.Leigh, C.J.Mcdonald, M.Abu Bakar, H.M *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503.
- Lei91JAC: G.J.Leigh, M.Jimenez-Tenorio *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5862.

- Lei92ACR: G.J.Leigh *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 177.
- Lei94NJC: G.J.Leigh *New J. Chem.* **1994**, 18, 157.
- Lei95EJB: G.J.Leigh *Eur. J. Biochem.* **1995**, 229, 14.
- Lei95Sci: G.J.Leigh *Science* **1995**, 268, 827.
- Lei98Sci: G.J.Leigh *Science* **1998**, 279, 506.
- Low85: R.N.F.Thorneley, D.J.Lowe, *Molybdenum Enzymes*, T.G.Spiro, **1985**.
- Low96CR: B.K.Burgess, D.J.Lowe *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- Lüt94: U.Lüttge, M.Kluge, G.Bauer, *Botanik*, 2. Auflage, **1994**.
- Mea65CJ: J.A.Nelder, R.Mead *Comput. J.* **1965**, 7, 308.
- Mey97JBC: M.Ribbe, D.Gadkari, O.Meyer *J. Biol. Chem.* **1997**, 272 (42), 26627.
- Mic96CCR: R.A.Michelin, M.Mozzon, R.Bertani *Coord. Chem. Rev* **1996**, 147, 299.
- Mold: G.Schaftenaar, *Molden Version 3.2*, , CAOS/CAMM Center, University of Nijmegen, Nijmegen.
- Mor94CJC: M.T.Bautista, K.A.Earl, P.A.Maltby, R.H.Morris, C.T.Schweitzer *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 547.
- New93: J.T.Bolin, N.Campobasso, S.W.Muchmore, T.V.Morgan, L.E.Mortenson, *In Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, **1993**.
- Pel79ACB: C.Pelizzi, G.Pelizzi *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, 35, 1785.
- Pi93EJB: J.Pierick, H.Wassink, H.Haaker, R.Hagen *Eur. J. Biochem.* **1993**, 212, 51.
- Pic77DAL: G.J.Leigh, C.J.Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1797.
- Pic83JAIC: R.A.Henderson, G.J.Leigh, C.J.Pickett *Adv. Inorg. Chem. and Rad. Chem.* **1983**, 27, 197.
- Pic85Nat: C.J.Pickett, J.Talarmin *Nature* **1985**, 317, 652.
- Pic96JBIC: C.J.Pickett *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601.
- Pom02CR: V.Y.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1771.
- Pom02IOC: M.F.C.Guedes da Silva, J.J.R.Fraústo da Silva, A.J.L.Pombeiro *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 219.
- Pom03IOC: S.M.P.R.M.Cunha, M.F.C.G. da Silva, A.J.L.Pombeiro *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2157.
- Pom92ICA: A.J.L.Pomeiro *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 179.
- Pom94NJC: A.J.L.Pomeiro *New J. Chem.* **1994**, 18, 163.

- Pou93SCA: A.Allouche, J.Pourcin *Spectrochim. Acta* **1993**, 49A, 571.
- Pow86IOC: R.A.Bartlett, M.M.Olmstead, P.P.Power *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1243.
- Red94JIB: G.D.Watt, K.R.N.Reddy *J. Inorg. Biochem.* **1994**, 53, 281.
- Ree02Sci: O.Einsle, F.A.Tezcan, S.L.A. Andrade, B.Schmid, M.Yoshida, J.B.Howard, D.C. *Science* **2002**, 297, 1696.
- Ree92Nat: J.Kim, D.C.Rees *Nature* **1992**, 360, 553.
- Ree92Sci: J.Kim, D.C.Rees *Science* **1992**, 257, 1677.
- Ree92Sci2: M.M.Georgiadis, H.Komiya, P.Chakrabarti, D.Woo, J.J.Kornuc, D.C.Rees *Science* **1992**, 257, 1653.
- Ree93BC: J.Kim, D.Woo, D.C.Rees *Biochemistry* **1993**, 32, 7104.
- Ree93Sci: M.K.Chan, J.Kim, D.C.Rees *Science* **1993**, 260, 792.
- Ree94ARB: J.B.Howard, D.C.Rees *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 234.
- Ree96CR: J.B.Howard, D.C.Rees *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965.
- Ric77DAL: J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 121.
- Ric78CR: J.Chatt, J.R.Dilworth, R.L.Richards *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589.
- Ric80IS: J.R.Dilworth, R.L.Richards *Inorg. Synth.* **1980**, 20, 119.
- Ric82: J.R.Dilworth, R.L.Richards, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 60, G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel, **1982**.
- Ric82JOC: J.Chatt, R.L.Richards *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 65.
- Ric84DAL: S.Donovan-Mtunzi, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1329.
- Ric84DAL2: S.Donovan-Mtunzi, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 469.
- Ric84DAL3: S.Donovan-Mtunzi, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2729.
- Ric88JCSCC: A.J.L.Pombeiro, D.L.Hughes, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1052.
- Ric90DAL: A.Galindo, A.Hills, D.L.Hughes, R.L.Richards, M.Hughes, J.Mason *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283.
- Ric93JOC: J.J.R.Fraústo da Silva, M.F.C.Guedes da Silva, R.A.Henderson, A.J.L.Pombeiro *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 141.

- Sac73IOC: M.Bacci, S.Midollini, P.Stoppioni, L.Sacconi *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (8), 1801.
- Sac81JOC: C.A.Ghilardi, S.Midollini, L.Sacconi, P.Stoppioni *J. Organomet. Chem.* **1980**, *205*, 193.
- Sar87JOC: P.Brooks, D.C.Craig, M.J.Gallagher, A.D.Rae, A.Sarroff *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C1.
- Sch02JAC: D.V.Yandulov, R.R.Schrock *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252.
- Sch03IOC: D.V.Yandulov, R.R.Schrock, A.L. Rheingold, C.Ceccarelli, W.M.Davis *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- Sch03Sci: D.V.Yandulov, R.R.Schrock *Science* **2003**, *301*, 76.
- Sch91: W.H.Schlesinger, *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, **1991**.
- Sei73IOC: T.A.George, C.D.Seibold *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2544.
- Sel96JBIC: D.Sellmann, J.Sutter *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 587.
- She66JMC: R.F.Struck, Y.F.Shealy *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 414.
- Shi92PAC: A.E.Shilov *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1409.
- Smi80BJ: B.E.Smith, M.J.O'Donnell, G.Lang, K.Spartalien *Biochem. J.* **1980**, *191*, 449.
- Smi92EJB: B.E.Smith, R.R.Eady *Eur. J. Biochem.* **1992**, *205*, 1.
- Ste81CB: M.Baacke, S.Hietkamp, S.Morton, O.Stelzer *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3691.
- Str97JPC: A.J.Lupinetti, S.Fau, G.Frenking, S.H.Strauss *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551.
- Sur92JAC: K.K.Surerus, M.P.Hendrich, P.D.Christie, D.Rottgardt, W.H.Orme-Johnson, E.Munck *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8579.
- Top85: S.A. Topham, *In Catalysis: Science and Technology; J.R.Anderson*, **1985**.
- Tuc02IOC: O.Franke, B.E.Wiesler, N.Lehnert, C.Näther, V.Ksenofontov, J.Neuhausen, F.Tuczek *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3491.
- Tuc03: F.Studt, B.A.MacKay, M.D.Fryzuk, F.Tuczek *Manuskript eingesandt*.
- Tuc03CCR: F.Tuczek, K.H.Horn, N.Lehnert *Coord. Chem. Rev., im Druck*.
- Tuc03IOC: K.H.Horn, N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076.
- Tuc98AGC: F.Tuczek, N.Lehnert *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 19.



- Tuc99IOC1: N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem* **1999**, *38*, 1659.
- Tuc99IOC2: N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671.
- Tur98OGM: L.D.Field, N.G.Jones, P.Turner *Organomet.* **1998**, *17*, 2394.
- Wei80IJQ: A.B.Rives, F.Weinhold *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 201.
- Wei80JAC: J.P.Foster, F.Weinhold *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- Wei85JCP: A.E.Reed, R.B.Weinstock, F.Weinhold *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- Wei88CR: A.E.Reed, L.A.Curtis, F.Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- Wib90: N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edition, , **1990**.



## 7 ABKÜRZUNGEN

Im Text verwendete Kurzbezeichnungen und Abkürzungen:

aS (als Index)	antisymmetrisch
$\delta$	chemische Verschiebung
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie
diphos	Zweizählige Phosphin-Liganden wie dppe und depe
depe	1,2-Bis( <u>d</u> iethyl <u>yl</u> phosphino) <u>e</u> than
dppe	1,2-Bis( <u>d</u> iphenylphosphino) <u>e</u> than
dppp	1,3-Bis( <u>d</u> iphenylphosphino) <u>p</u> ropan
Et	Ethyl
FT	<u>F</u> ourier <u>T</u> ransform
HSO <sub>3</sub> Mes	Mesitylensulfonsäure
IR	<u>I</u> nfra <u>r</u> ot
Lippe	1,2-Bis( <u>l</u> ithiumphenylphosphido) <u>e</u> than
Lippp	1,3-Bis( <u>l</u> ithiumphenylphosphido) <u>p</u> ropan
MO	<u>M</u> olekül- <u>O</u> rbital
NAO	<u>N</u> atural <u>A</u> tom <u>O</u> rbital
NBO	<u>N</u> atural <u>B</u> ond <u>O</u> rbital
NCA	<u>N</u> ormal <u>C</u> oordinat <u>A</u> nalysis
NKA	<u>N</u> ormal <u>k</u> oordinat <u>e</u> n <u>a</u> nalyse
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance (Magnetische Kernresonanz)
NPA	<u>N</u> atural <u>P</u> opulation <u>A</u> nalysis
OWSO	<u>O</u> ccupancy- <u>W</u> eighted <u>S</u> ymmetric <u>O</u> rthogonalization
QCA	<u>Q</u> uantum <u>C</u> hemical <u>A</u> ssisted
QCB	<u>Q</u> uantum <u>C</u> hemical <u>B</u> ased
OTf	Triflat
Ph	Phenyl
Pr <sup>n</sup>	<i>n</i> -Propyl
S (als Index)	symmetrische
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	<u>U</u> ltraviolett/ <u>V</u> isible
$\delta$	Deformationsschwingung

$\gamma$	„out-of-plane“-Schwingung
$\nu$	Strettschwingung

Abkürzungen für die wichtigsten im Text genannten Verbindungen:

### Kapitel 3.1

( <b>0</b> )	$[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$
( <b>I</b> )	$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Et}))(\text{dppe})_2]$
( <b>II</b> )	$[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NC}(\text{Et}))(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$
( <b>V</b> )	$[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Ph}))(\text{dppe})_2]$

### Kapitel 3.2

( <b>1</b> )	<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$
( <b>2</b> )	<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
( <b>3</b> )	<i>cis-<math>\alpha</math></i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
( <b>4</b> )	<i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$
( <b>6</b> )	Lipp $\cdot$ 4 THF
( <b>7</b> )	prP <sub>4</sub>

Abkürzungen für in der DFT/NKA-Prozedur verwendete Modelle:

### Kapitel 3.1

( <b><math>\tilde{\text{I}}</math></b> )	<i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Me}))(\text{PH}_3)_4]$
( <b><math>\tilde{\text{II}}</math></b> )	<i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NC}(\text{Me}))(\text{PH}_3)_4]^{2+}$
( <b><math>\tilde{\text{V}}</math></b> )	<i>trans</i> - $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Ph}))(\text{PH}_3)_4]$
( <b>I'</b> )	<i>trans</i> - $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NC}(\text{Me}))(\text{P})_4]$
( <b>II'</b> )	<i>trans</i> - $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NC}(\text{Me}))(\text{P})_4]$

### Kapitel 3.2

( <b><math>\tilde{\text{I}}</math></b> )	<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{HP}-(\text{CH}_2)_3-\text{HP}-(\text{CH}_2)_2-\text{PH}_2)]$
( <b>I'</b> )	<i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P})]$

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abbildung 2.1 Bakterien auf einem Wurzelhaar	6
Abbildung 2.2 Lotus corniculatus (Gewöhnlicher Hornklee)	6
Abbildung 2.3 links: Infektionsvorgang; Mitte & rechts: Wurzelknöllchen	7
Abbildung 2.4 a) Nitrogenase-Komplex b) Die Cofaktoren der Nitrogenase	11
Abbildung 2.5 links: Der FeMoco ohne zentrales Atom; rechts FeMoco mit Atom X	12
Abbildung 2.6 Schema der Elektronentransfers der Nitrogenase	14
Abbildung 2.7 Fe-P-Zyklus nach THORNELEY und LOWE	15
Abbildung 2.8 MoFe-Zyklus nach LOWE und THORNELEY	16
Abbildung 2.9 CHATT-Zykls	17
Abbildung 2.10 SCHROCK-Komplex mit [HIPTN3N] <sup>3-</sup> -Liganden	19
Abbildung 2.11 SCHROCK-ZYKLUS	20
Abbildung 2.12 An Zinnoxidoberfläche befestigter <i>trans</i> -Nitril-N <sub>2</sub> -Komplex	22
Abbildung 2.13 Oberflächenfixierte Molybdän-bis(distickstoff)-Komplexe	22
Abbildung 2.14 Oberflächenbefestigung eines Bis(distickstoff)-Komplexes	23
Abbildung 2.15 β-Protonierung des Nitril-Ligand	23
Abbildung 2.16 Protonierung von <i>trans</i> -Organocyanamid-N <sub>2</sub> -Komplexen	24
Abbildung 2.17 Reaktivität von β-Ketonitrilen	25
Abbildung 2.18 <i>meso</i> - und <i>rac</i> -Form des Tetraphos-I-Liganden	28
Abbildung 2.19 Oktaedrische Koordinationsisomere <i>trans</i> , <i>cis</i> -β, <i>cis</i> -α	28
Abbildung 3.1 Syntheschema für verschiedene Nitril-N <sub>2</sub> - und Pyridin-Komplexe	31
Abbildung 3.2 Kristallstruktur von [W(N <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ], Blick auf die z-Achse	50
Abbildung 3.3 Kristallstruktur von [W(N <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ], Blick auf die dppe-Ebene	50
Abbildung 3.4 Optimierten Nitril-Strukturen	54
Abbildung 3.5 Orbitalschema verschiedener Molybdän-Komplexe	55
Abbildung 3.6 Wichtige Orbitale von [Mo(N <sub>2</sub> )(NCMe)(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	56
Abbildung 3.7 Wichtige Orbitale von [Mo(NNH <sub>2</sub> )(NCMe)(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	59
Abbildung 3.8 Raman-Spektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ]	62
Abbildung 3.9 IR-Spektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ]	64
Abbildung 3.10 Struktur von [Mo(N <sub>2</sub> )(NCMe)(P) <sub>4</sub> ]	65
Abbildung 3.11 IR-Spektren von [W(NNH <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	69
Abbildung 3.12 IR-Spektren von [W(NNH <sub>2</sub> )(NCEt)(dppe) <sub>2</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (Ausschnitte)	70
Abbildung 3.13 Raman-Spektren von [W(N <sub>2</sub> )(NCPr <sup>n</sup> )(dppe) <sub>2</sub> ]	71

Abbildung 3.14 IR-Spektren von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2]$	72
Abbildung 3.15 Struktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NCMe})(\text{P})_4]$	73
Abbildung 3.16 IR-Spektren von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$	77
Abbildung 3.17 IR-Spektren von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCPr}^n)(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ (Ausschnitte)	78
Abbildung 3.18 IR-Spektren von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{dppe})_2]$	79
Abbildung 3.19 Raman und IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2]$	82
Abbildung 3.20 Raman und IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$	83
Abbildung 3.21 Kristallstruktur von Lipp	97
Abbildung 3.22 Struktur der zentralen „Wannen“-Einheit des Lipp-Dimers	98
Abbildung 3.23 Zuordnung der Spins im AA'XX'-System von $\text{prP}_4$	99
Abbildung 3.24 Experimentelles und simuliertes $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von $\text{prP}_4$	100
Abbildung 3.25 Kristallstruktur von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	103
Abbildung 3.26 Kristallstruktur von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	104
Abbildung 3.27 Kristallstruktur von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	105
Abbildung 3.28 Kristallstruktur von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	107
Abbildung 3.29 Kristallstruktur von $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	108
Abbildung 3.30 Kristallstruktur von $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	109
Abbildung 3.31 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des <i>cis-trans</i> -Gemisches	110
Abbildung 3.32 $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umwandlung des <i>cis-}\alpha\text{-}</i> in das <i>trans</i> -Isomer	111
Abbildung 3.33 Simulation und experimentelles $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	114
Abbildung 3.34 IR-Spektren von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	116
Abbildung 3.35 Raman-Spektren von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	117
Abbildung 3.36 Struktur von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P})]$	118
Abbildung 3.37 Atomdisplacement für den Fe-N-Stretch	119
Abbildung 3.38 Schwingungsspektren von $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	122
Abbildung 3.39 UV/Vis-Spektrum von $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	123
Abbildung 3.40 IR- und Raman-Spektrum von $\text{trans}-[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{rac-prP}_4)]$	126

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tabelle 3.1 Kristallographische Daten von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$	49
Tabelle 3.2 Bindungslängen und Winkel von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$	51
Tabelle 3.3 Eingabekoordinaten von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{PH}_3)_4]$	52
Tabelle 3.4 Eingabekoordinaten von $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_3)_4]$	53
Tabelle 3.5 Eingabekoordinaten von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{PH}_3)_4]$	53
Tabelle 3.6 Ladungsbeiträge Orbitale von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_3)_4]$	57
Tabelle 3.7 NPA Ladungen verschiedener Molybdänkomplexe	58
Tabelle 3.8 Ladungsbeiträge Orbitale von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_3)_4]^{2+}$	60
Tabelle 3.9 Schwingungsfrequenzen von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2]$	63
Tabelle 3.10 $f$ -Matrix der zentralen C-N-W-N-N-Einheit von $[\text{W}(\text{NCCH}_3)(\text{N}_2)(\text{P}_4)]$	65
Tabelle 3.11 Numerische Werte für die Kraftkonstanten aus Tabelle 3.10	66
Tabelle 3.12 Kraftkonstanten für $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCEt})(\text{P})_4]$ & $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{NCEt})(\text{P})_4]^{2+}$	67
Tabelle 3.13 Schwingungsfrequenzen von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCEt})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$	68
Tabelle 3.14 $f$ -Matrix des C-N-W-N-NH <sub>2</sub> -Elements von $[\text{W}(\text{NNH}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P}_4)]$	74
Tabelle 3.15 Numerische Werte für die Kraftkonstanten aus Tabelle 3.14	75
Tabelle 3.16 Frequenzen von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCP}^n)(\text{dppe})_2]$ & $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{NCPh})(\text{dppe})_2]$	76
Tabelle 3.17 Frequenzen von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2][\text{HSO}_4]_2$ & $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCMe})(\text{dppe})_2]$	81
Tabelle 3.18 Kopplungskonstanten für das <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum von prP <sub>4</sub>	102
Tabelle 3.19 Kristallographische Daten für Lipp und prP <sub>4</sub> -Verbindungen	106
Tabelle 3.20 Bindungslängen und Winkel der prP <sub>4</sub> -Verbindungen	109
Tabelle 3.21 Kopplungskonstanten für das <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum von <i>trans</i> - $[\text{Fe}^{15}\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	112
Tabelle 3.22 Schwingungsfrequenzen <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	115
Tabelle 3.23 Kraftkonstanten für <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	120
Tabelle 3.24 Schwingungsfrequenzen <i>cis-α</i> - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$	121





## 8 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

### 8.1 Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2]$

Tab. 1 Messprotokoll

*Kristall Daten:*

Verbindung:  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2]$

Formel:  $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)_2]$

Kristall-Farbe, -Habitus: orange gefärbtes Plättchen

Kristallformat: 0.2 mm · 0.1 mm · 0.04 mm

Molekulargewicht: 1063.73 g/mol

Raumgruppe: triklin P-1 IT – Nr.: 2

Berechnete Dichte: 1.506 g · cm<sup>3</sup>

F(000): 1076

Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen  $19 \leq 2\theta \leq 41$

a =	10.2526 (7) Å	$\alpha = 87.730 (1)^\circ$
b =	0.7823 (7) Å	$\beta = 88.897 (1)^\circ$
c =	23.438 (2) Å	$\gamma = 64.960 (1)^\circ$
V =	2345.6 (3) Å <sup>3</sup>	
Z =	2	

*Datensammlung*

Gerät: STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Strahlung: Mo-K $\alpha$ ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator

Messtemperatur: 150K

Messbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$

-11	≤	h	≤	12
-13	≤	k	≤	13
-28	≤	l	≤	28

Messbereich in Phi: 0-182.4 (304 Bilder a 0.6°)

Belichtungszeit/Bild 20 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 70 mm

Indizierung: 748 Reflexe

Mosaikbreite: 0.012

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.: 80 / max.: 300

*Strukturlösung und Verfeinerung:*

Reflexe: 16917	gemessene Reflexe
0	systematische ausgelöschte Reflexe
8477	unabhängige Reflexe
13	unterdrückte Reflexe
8477	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
6862	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches  $I/\sigma(I)$  13.3

$$R_{\text{int.}}: \quad \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0668$$

Absorptionskorrektur: Aufgrund des kleinen Kristallformates wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet;  $\mu = 2.64 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen  $F^2$  (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:  
 1 W-, 3 N-, 55 H-Atome (Anisotrope Auslenkungsparameter)  
 53 H-Atome (Isotrope Auslenkungsparameter)  
 569 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 14.9

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}}$  (methyl)= 0.98 Å;  $d_{\text{C-H}}$  (aromatisch)= 0.95 Å;  $d_{\text{C-H}}$  (methylen)= 0.99 Å) und mit individuellen isotropen

Auslenkungsparametern  $[U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{aromatisch}}/\text{C}_{\text{methylen}}) = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})]$  nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Extinktionskorrektur:  $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})^x = 0.0034$  (1)

Gewichtung:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0461 \cdot P)^2]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:  $\leq 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: Max.: 1.56 / Min.: -2.37 e/Å<sup>3</sup>

R1 für 6862  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0417$

R1 für alle 8477 Reflexe = 0.0589

wR2 für 6862  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0887$

wR2 für alle 8477 Reflexe = 0.0942

Goodness of fit (Alle R.)  $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.002$

Restrained GoF (Alle R.) = 1.002

Restraints 0

### Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

**Tab. 2** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  
 $[\text{\AA}^2 \cdot 10^3]$

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
W(1)	3824 (1)	4665 (1)	2453 (1)	13 (1)
P(1)	1969 (2)	4808 (1)	1793 (1)	16 (1)
P(2)	1856 (2)	5152 (1)	3122 (1)	16 (1)
C(1)	161 (7)	5792 (6)	2123 (2)	21 (1)
C(2)	122 (7)	5446 (6)	2758 (2)	21 (1)
C(11)	1544 (7)	5775 (5)	1098 (2)	18 (1)
C(12)	2309 (7)	6527 (6)	930 (2)	23 (1)
C(13)	1953 (8)	7335 (6)	429 (3)	32 (2)
C(14)	831 (8)	7398 (6)	93 (2)	32 (2)
C(15)	62 (7)	6658 (6)	263 (3)	28 (1)
C(16)	408 (7)	5853 (6)	763 (2)	25 (1)
C(21)	1925 (7)	3169 (5)	1615 (2)	20 (1)
C(22)	2239 (7)	2643 (5)	1066 (2)	24 (1)
C(23)	2365 (8)	1338 (6)	968 (3)	28 (2)
C(24)	2193 (8)	527 (6)	1408 (3)	30 (2)
C(25)	1863 (7)	1037 (6)	1949 (3)	27 (1)
C(26)	1742 (7)	2337 (6)	2055 (2)	23 (1)
C(31)	1768 (7)	4004 (6)	3713 (2)	21 (1)
C(32)	587 (8)	4402 (6)	4077 (3)	29 (1)
C(33)	485 (8)	3531 (7)	4510 (3)	36 (2)
C(34)	1566 (8)	2228 (7)	4583 (3)	31 (2)
C(35)	2761 (8)	1817 (6)	4225 (3)	32 (2)
C(36)	2860 (7)	2702 (6)	3789 (3)	25 (1)
C(41)	1265 (7)	6778 (6)	3496 (3)	25 (1)
C(42)	1602 (9)	6817 (8)	4074 (3)	37 (2)
C(43)	1237 (10)	8082 (10)	4320 (4)	56 (3)
C(44)	560 (10)	9285 (10)	3999 (5)	61 (3)
C(45)	259 (9)	9235 (8)	3446 (5)	56 (3)
C(46)	579 (8)	8004 (6)	3192 (3)	34 (2)
P(3)	5916 (2)	4254 (1)	1838 (1)	17 (1)
P(4)	5616 (2)	4403 (1)	3166 (1)	17 (1)
C(3)	7412 (7)	4276 (6)	2265 (2)	22 (1)
C(4)	7446 (7)	3584 (6)	2846 (2)	22 (1)
C(51)	5949 (7)	5432 (5)	1257 (2)	19 (1)
C(52)	5662 (8)	6783 (6)	1389 (3)	28 (2)
C(53)	5654 (8)	7724 (6)	961 (3)	35 (2)
C(54)	5944 (9)	7335 (7)	407 (3)	38 (2)
C(55)	6195 (9)	6011 (7)	273 (3)	37 (2)
C(56)	6212 (8)	5071 (6)	686 (2)	28 (1)
C(61)	6752 (7)	2588 (6)	1497 (2)	21 (1)

C(62)	5852 (8)	2193 (6)	1191 (2)	25 (1)
C(63)	6367 (9)	946 (6)	930 (3)	35 (2)
C(64)	7800 (10)	62 (7)	972 (3)	44 (2)
C(65)	8715 (9)	414 (7)	1282 (4)	50 (2)
C(66)	8194 (8)	1675 (7)	1535 (3)	36 (2)
C(71)	5879 (7)	3285 (6)	3809 (3)	22 (1)
C(72)	6646 (7)	1867 (6)	3789 (3)	27 (1)
C(73)	6819 (8)	1013 (6)	4263 (3)	32 (2)
C(74)	6196 (10)	1575 (7)	4772 (3)	44 (2)
C(75)	5402 (10)	2968 (7)	4800 (3)	47 (2)
C(76)	5260 (9)	3822 (7)	4330 (3)	36 (2)
C(81)	5667 (7)	5926 (6)	3473 (2)	23 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tab. 2** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
C(82)	4483 (7)	7172 (6)	3422 (2)	24 (1)
C(83)	4501 (8)	8344 (7)	3637 (3)	35 (2)
C(84)	5686 (9)	8293 (8)	3905 (4)	47 (2)
C(85)	6878 (9)	7052 (8)	3980 (4)	58 (3)
C(86)	6849 (8)	5868 (7)	3761 (3)	41 (2)
N(1)	3142 (6)	6662 (5)	2299 (2)	20 (1)
N(2)	2732 (7)	7782 (5)	2186 (2)	34 (1)
N(3)	4552 (6)	2517 (5)	2503 (2)	18 (1)
C(5)	4935 (7)	1361 (5)	2462 (2)	21 (1)
C(6)	5376 (8)	-108 (6)	2366 (3)	37 (2)
C(7)	6941 (10)	-938 (7)	2506 (4)	53 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
W(1)	14 (1)	13 (1)	13 (1)	-3 (1)	2 (1)	-6 (1)
P(1)	17 (1)	15 (1)	16 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-8 (1)
P(2)	15 (1)	16 (1)	16 (1)	-3 (1)	3 (1)	-6 (1)
C(1)	13 (4)	25 (3)	22 (3)	-2 (2)	0 (2)	-4 (2)
C(2)	18 (4)	24 (3)	22 (3)	-2 (2)	3 (2)	-10 (2)
C(11)	26 (4)	13 (2)	12 (2)	-1 (2)	2 (2)	-5 (2)
C(12)	27 (4)	25 (3)	20 (3)	-2 (2)	-2 (2)	-13 (3)
C(13)	47 (5)	27 (3)	26 (3)	0 (2)	9 (3)	-19 (3)
C(14)	47 (5)	27 (3)	13 (3)	3 (2)	-1 (3)	-6 (3)
C(15)	25 (4)	25 (3)	26 (3)	0 (2)	-9 (3)	-3 (2)
C(16)	22 (4)	27 (3)	24 (3)	-1 (2)	-3 (2)	-8 (2)
C(21)	20 (4)	11 (2)	29 (3)	-3 (2)	-3 (2)	-7 (2)
C(22)	32 (4)	17 (3)	23 (3)	0 (2)	-4 (2)	-11 (2)
C(23)	33 (4)	22 (3)	29 (3)	-5 (2)	-7 (3)	-11 (3)
C(24)	31 (4)	21 (3)	39 (4)	-4 (3)	-4 (3)	-11 (3)
C(25)	28 (4)	18 (3)	33 (3)	8 (2)	-1 (3)	-8 (2)
C(26)	26 (4)	19 (3)	25 (3)	-1 (2)	0 (2)	-12 (2)
C(31)	28 (4)	23 (3)	17 (3)	-2 (2)	-1 (2)	-15 (3)
C(32)	23 (4)	31 (3)	29 (3)	7 (2)	-2 (3)	-9 (3)
C(33)	30 (5)	53 (4)	25 (3)	3 (3)	9 (3)	-18 (3)
C(34)	45 (5)	34 (3)	22 (3)	-1 (2)	3 (3)	-25 (3)
C(35)	44 (5)	20 (3)	28 (3)	-1 (2)	4 (3)	-10 (3)
C(36)	24 (4)	23 (3)	28 (3)	-6 (2)	7 (2)	-10 (2)
C(41)	19 (4)	30 (3)	31 (3)	-17 (2)	10 (3)	-14 (3)
C(42)	33 (5)	53 (4)	32 (4)	-24 (3)	11 (3)	-23 (3)
C(43)	43 (6)	84 (7)	58 (5)	-54 (5)	24 (4)	-38 (5)
C(44)	37 (6)	64 (6)	96 (7)	-56 (6)	28 (5)	-34 (5)
C(45)	28 (5)	29 (4)	111 (8)	-30 (4)	21 (5)	-10 (3)
C(46)	18 (4)	21 (3)	59 (4)	-12 (3)	10 (3)	-4 (3)
P(3)	18 (1)	18 (1)	17 (1)	-5 (1)	5 (1)	-9 (1)
P(4)	16 (1)	16 (1)	17 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-6 (1)
C(3)	18 (4)	28 (3)	25 (3)	-8 (2)	4 (2)	-15 (2)
C(4)	13 (4)	28 (3)	24 (3)	-7 (2)	2 (2)	-8 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

**Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(51)	18 (4)	20 (3)	23 (3)	-2 (2)	4 (2)	-10 (2)
C(52)	42 (5)	20 (3)	27 (3)	-7 (2)	10 (3)	-18 (3)
C(53)	39 (5)	26 (3)	42 (4)	-3 (3)	9 (3)	-17 (3)
C(54)	44 (5)	32 (3)	39 (4)	10 (3)	10 (3)	-17 (3)
C(55)	50 (5)	42 (4)	23 (3)	-3 (3)	14 (3)	-22 (3)
C(56)	39 (5)	30 (3)	20 (3)	-8 (2)	12 (3)	-21 (3)
C(61)	23 (4)	19 (3)	22 (3)	-6 (2)	7 (2)	-8 (2)
C(62)	26 (4)	26 (3)	25 (3)	-9 (2)	6 (3)	-11 (3)
C(63)	46 (5)	30 (3)	36 (4)	-13 (3)	8 (3)	-22 (3)
C(64)	52 (6)	22 (3)	59 (5)	-26 (3)	26 (4)	-16 (3)
C(65)	30 (5)	33 (4)	80 (6)	-18 (4)	19 (4)	-5 (3)
C(66)	22 (4)	31 (3)	52 (4)	-20 (3)	11 (3)	-6 (3)
C(71)	21 (4)	20 (3)	25 (3)	-2 (2)	-5 (2)	-8 (2)
C(72)	14 (4)	29 (3)	37 (3)	-6 (3)	3 (3)	-8 (2)
C(73)	28 (4)	23 (3)	42 (4)	7 (3)	-12 (3)	-8 (3)
C(74)	63 (6)	40 (4)	32 (4)	12 (3)	-12 (4)	-25 (4)
C(75)	79 (7)	44 (4)	20 (3)	-1 (3)	5 (3)	-28 (4)
C(76)	46 (5)	29 (3)	25 (3)	-3 (3)	0 (3)	-10 (3)
C(81)	22 (4)	24 (3)	25 (3)	-6 (2)	3 (2)	-13 (2)
C(82)	23 (4)	25 (3)	27 (3)	-12 (2)	0 (3)	-13 (2)
C(83)	34 (5)	29 (3)	40 (4)	-12 (3)	10 (3)	-12 (3)
C(84)	22 (5)	46 (4)	81 (6)	-37 (4)	12 (4)	-19 (3)
C(85)	27 (5)	57 (5)	94 (7)	-52 (5)	1 (4)	-18 (4)
C(86)	21 (4)	39 (4)	60 (5)	-31 (3)	-1 (3)	-7 (3)
N(1)	21 (3)	25 (3)	13 (2)	-9 (2)	4 (2)	-10 (2)
N(2)	45 (4)	24 (3)	28 (3)	3 (2)	2 (3)	-10 (2)
N(3)	17 (3)	19 (2)	18 (2)	1 (2)	1 (2)	-9 (2)
C(5)	14 (3)	18 (3)	26 (3)	6 (2)	-1 (2)	-3 (2)
C(6)	36 (5)	18 (3)	50 (4)	0 (3)	-2 (3)	-5 (3)
C(7)	41 (6) 30 (4)	73 (6) 3 (4)	-7 (4) -2 (3)			

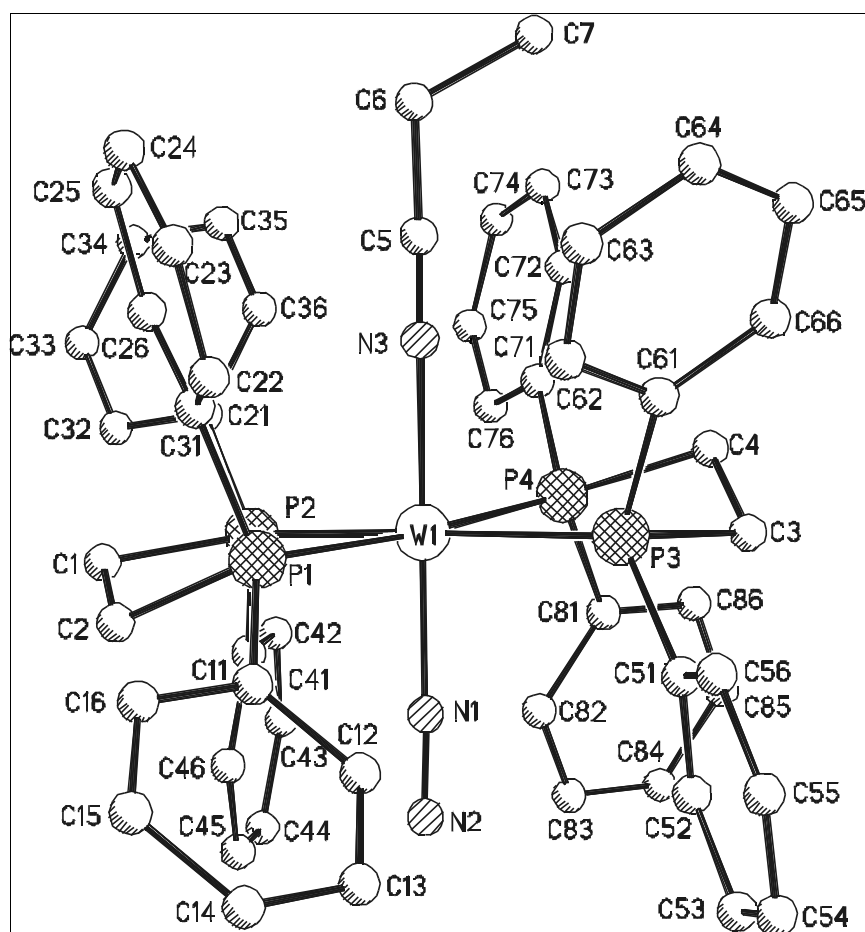
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

**Tab. 4 H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
H(1A)	-100	6784	2070	25
H(1B)	-566	5592	1923	25
H(2A)	-52	4612	2807	25
H(2B)	-686	6207	2940	25
H(12)	3079	6491	1160	28
H(13)	2484	7845	317	39
H(14)	591	7944	-251	39
H(15)	-712	6700	34	33
H(16)	-134	5356	877	30
H(22)	2361	3187	759	29
H(23)	2573	996	594	34
H(24)	2302	-373	1339	36
H(25)	1718	493	2250	32
H(26)	1531	2671	2431	27
H(32)	-169	5294	4029	34
H(33)	-331	3833	4755	43
H(34)	1496	1622	4875	37
H(35)	3518	926	4275	38
H(36)	3679	2408	3545	30
H(42)	2074	5990	4294	45
H(43)	1456	8114	4710	68
H(44)	307	10143	4168	73
H(45)	-182	10064	3225	67
H(46)	323	8001	2805	40
H(3A)	8339	3787	2065	26
H(3B)	7269	5234	2314	26
H(4A)	8157	3692	3096	26
H(4B)	7729	2594	2804	26
H(52)	5472	7059	1773	34
H(53)	5446	8638	1054	41
H(54)	5974	7964	118	46
H(55)	6359	5751	-113	45
H(56)	6404	4166	584	33
H(62)	4859	2794	1160	30
H(63)	5731	700	722	42
H(64)	8159	-788	788	52
H(65)	9700	-205	1322	60
H(66)	8838	1920	1739	44
H(72)	7064	1476	3437	32
H(73)	7360	51	4239	39
H(74)	6314	1001	5103	53
H(75)	4946	3346	5149	56



H(76)	4736	4784	4361	43
H(82)	3644	7228	3235	29
H(83)	3675	9192	3598	42
H(84)	5699	9106	4040	57
H(85)	7702	7002	4177	69
H(86)	7660	5013	3814	49
H(6A)	5206	-229	1962	44
H(6B)	4782	-445	2607	44
H(8A)	7202	-1907	2441	79
H(8B)	7109	-826	2907	79
H(8C)	7532	-621	2261	79



**Tab. 5 Geometrieparameter [W(N<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N)(C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (1. unabhängiges Molekül)**

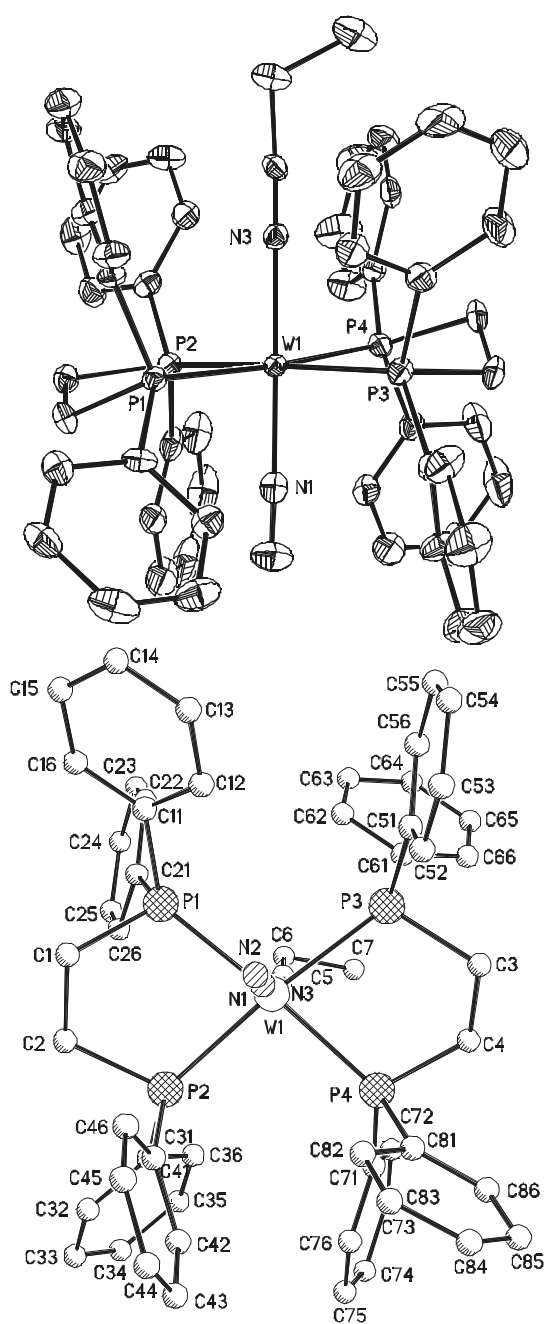
Bindungslängen [Å]

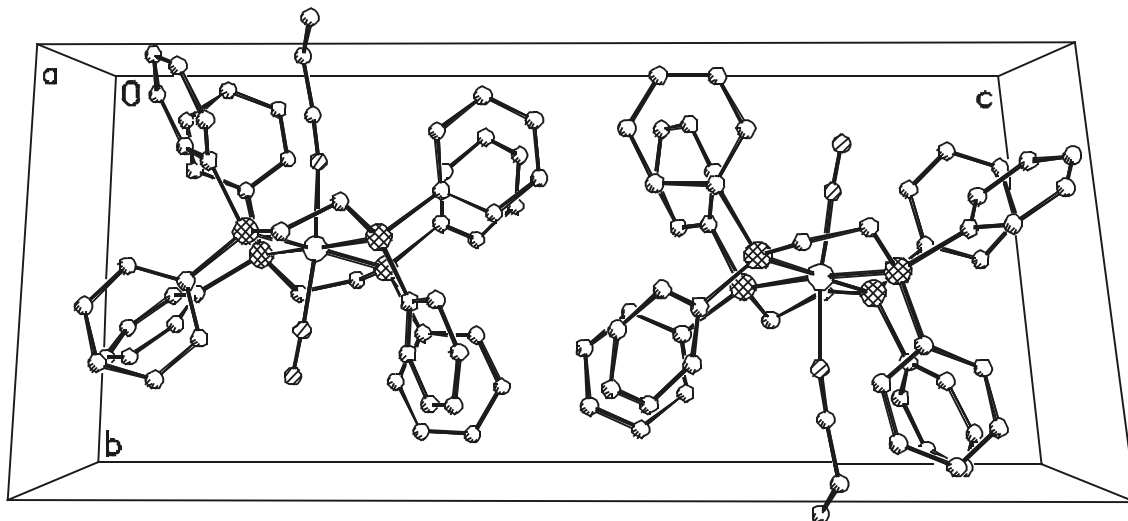
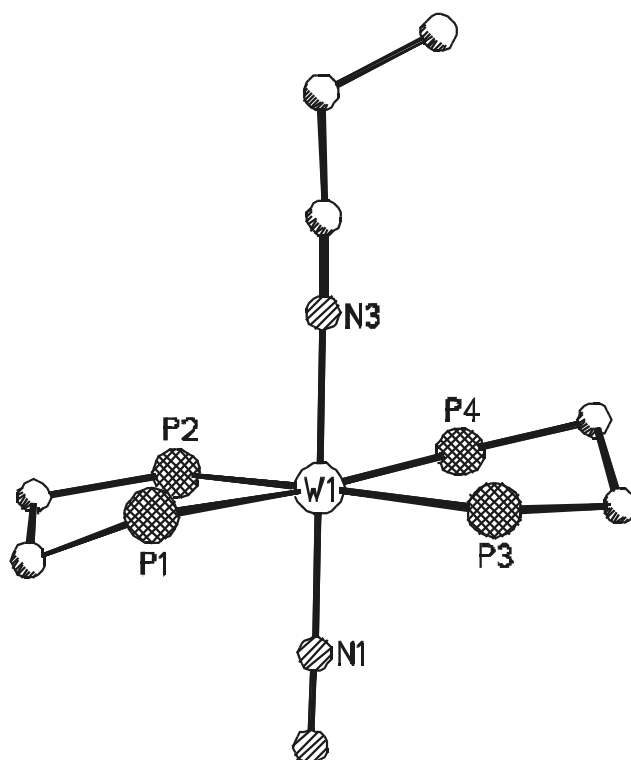
W(1) - N(1)	1.983 (5)	W(1) - N(3)	2.110 (4)
W(1) - P(2)	2.419 (2)	W(1) - P(1)	2.425 (2)
W(1) - P(4)	2.427 (2)	W(1) - P(3)	2.450 (2)
P(1) - C(21)	1.856 (5)	P(1) - C(11)	1.856 (5)
P(1) - C(1)	1.871 (6)	P(2) - C(41)	1.847 (6)
P(2) - C(31)	1.849 (6)	P(2) - C(2)	1.884 (6)
C(1) - C(2)	1.524 (8)	C(11)- C(16)	1.388 (9)
C(11)- C(12)	1.388 (8)	C(12)- C(13)	1.393 (8)
C(13)- C(14)	1.383 (10)	C(14)- C(15)	1.384 (10)
C(15)- C(16)	1.389 (8)	C(21)- C(26)	1.400 (8)
C(21)- C(22)	1.400 (8)	C(22)- C(23)	1.385 (8)
C(23)- C(24)	1.382 (9)	C(24)- C(25)	1.380 (9)
C(25)- C(26)	1.387 (8)	C(31)- C(36)	1.383 (8)
C(31)- C(32)	1.387 (9)	C(32)- C(33)	1.387 (9)
C(33)- C(34)	1.379 (10)	C(34)- C(35)	1.391 (10)
C(35)- C(36)	1.402 (8)	C(41)- C(46)	1.380 (9)
C(41)- C(42)	1.412 (9)	C(42)- C(43)	1.398 (10)
C(43)- C(44)	1.383 (14)	C(44)- C(45)	1.346 (14)
C(45)- C(46)	1.382 (10)	P(3) - C(51)	1.835 (6)
P(3) - C(61)	1.839 (6)	P(3) - C(3)	1.857 (6)
P(4) - C(81)	1.840 (6)	P(4) - C(71)	1.843 (6)
P(4) - C(4)	1.859 (6)	C(3) - C(4)	1.521 (8)
C(51)- C(56)	1.398 (8)	C(51)- C(52)	1.404 (8)
C(52)- C(53)	1.396 (9)	C(53)- C(54)	1.368 (10)
C(54)- C(55)	1.387 (10)	C(55)- C(56)	1.368 (9)
C(61)- C(66)	1.389 (9)	C(61)- C(62)	1.390 (9)
C(62)- C(63)	1.383 (8)	C(63)- C(64)	1.374 (11)
C(64)- C(65)	1.379 (12)	C(65)- C(66)	1.387 (9)
C(71)- C(72)	1.395 (8)	C(71)- C(76)	1.395 (9)
C(72)- C(73)	1.379 (9)	C(73)- C(74)	1.378 (11)
C(74)- C(75)	1.377 (10)	C(75)- C(76)	1.376 (9)
C(81)- C(86)	1.376 (10)	C(81)- C(82)	1.380 (9)
C(82)- C(83)	1.387 (8)	C(83)- C(84)	1.357 (11)
C(84)- C(85)	1.385 (12)	C(85)- C(86)	1.407 (10)
N(1) - N(2)	1.119 (7)	N(3) - C(5)	1.145 (7)
C(5) - C(6)	1.478 (8)	C(6) - C(7)	1.505 (11)

**Bindungswinkel [°]**

N(1) - W(1) - N(3)	172.7	(2)	N(1) - W(1) - P(2)	88.8	(2)
N(3) - W(1) - P(2)	95.8	(2)	N(1) - W(1) - P(1)	85.9	(2)
N(3) - W(1) - P(1)	89.2	(2)	P(2) - W(1) - P(1)	80.9	(1)
N(1) - W(1) - P(4)	97.5	(2)	N(3) - W(1) - P(4)	87.7	(2)
P(2) - W(1) - P(4)	95.7	(1)	P(1) - W(1) - P(4)	175.2	(1)
N(1) - W(1) - P(3)	89.5	(2)	N(3) - W(1) - P(3)	86.4	(2)
P(2) - W(1) - P(3)	174.8	(1)	P(1) - W(1) - P(3)	103.8	(1)
P(4) - W(1) - P(3)	79.7	(1)	C(21)- P(1) - C(11)	102.3	(3)
C(21)- P(1) - C(1)	103.5	(3)	C(11)- P(1) - C(1)	95.7	(3)
C(21)- P(1) - W(1)	116.4	(2)	C(11)- P(1) - W(1)	125.9	(2)
C(1) - P(1) - W(1)	109.1	(2)	C(41)- P(2) - C(31)	100.3	(3)
C(41)- P(2) - C(2)	99.6	(3)	C(31)- P(2) - C(2)	98.0	(3)
C(41)- P(2) - W(1)	116.0	(2)	C(31)- P(2) - W(1)	126.1	(2)
C(2) - P(2) - W(1)	112.4	(2)	C(51)- P(3) - W(1)	124.0	(2)
C(61)- P(3) - W(1)	117.1	(2)	C(3) - P(3) - W(1)	109.9	(2)
C(81)- P(4) - W(1)	120.0	(2)	C(71)- P(4) - W(1)	121.7	(2)
C(4) - P(4) - W(1)	109.7	(2)	C(2) - C(1) - P(1)	112.7	(4)
C(1) - C(2) - P(2)	111.7	(4)	C(16)- C(11)- C(12)	119.2	(5)
C(16)- C(11)- P(1)	121.6	(5)	C(12)- C(11)- P(1)	119.0	(5)
C(11)- C(12)- C(13)	120.4	(6)	C(14)- C(13)- C(12)	120.3	(6)
C(15)- C(14)- C(13)	119.2	(5)	C(14)- C(15)- C(16)	120.8	(6)
C(11)- C(16)- C(15)	120.1	(6)	C(26)- C(21)- C(22)	118.4	(5)
C(26)- C(21)- P(1)	118.9	(4)	C(22)- C(21)- P(1)	122.4	(4)
C(23)- C(22)- C(21)	120.3	(5)	C(24)- C(23)- C(22)	120.8	(6)
C(25)- C(24)- C(23)	119.5	(5)	C(24)- C(25)- C(26)	120.4	(5)
C(25)- C(26)- C(21)	120.6	(5)	C(36)- C(31)- C(32)	118.5	(5)
C(36)- C(31)- P(2)	120.4	(5)	C(32)- C(31)- P(2)	121.1	(5)
C(33)- C(32)- C(31)	121.6	(6)	C(34)- C(33)- C(32)	120.1	(7)
C(33)- C(34)- C(35)	119.0	(6)	C(34)- C(35)- C(36)	120.7	(6)
C(31)- C(36)- C(35)	120.1	(6)	C(46)- C(41)- C(42)	118.3	(6)
C(46)- C(41)- P(2)	119.4	(5)	C(42)- C(41)- P(2)	122.1	(5)
C(43)- C(42)- C(41)	119.5	(8)	C(44)- C(43)- C(42)	120.3	(8)
C(45)- C(44)- C(43)	119.7	(7)	C(44)- C(45)- C(46)	121.5	(9)
C(41)- C(46)- C(45)	120.7	(8)	C(51)- P(3) - C(61)	101.9	(3)
C(51)- P(3) - C(3)	97.5	(3)	C(61)- P(3) - C(3)	102.9	(3)
C(81)- P(4) - C(71)	101.0	(3)	C(81)- P(4) - C(4)	101.1	(3)
C(71)- P(4) - C(4)	99.8	(3)	C(4) - C(3) - P(3)	109.2	(4)
C(3) - C(4) - P(4)	108.1	(4)	C(56)- C(51)- C(52)	117.9	(5)
C(56)- C(51)- P(3)	123.6	(4)	C(52)- C(51)- P(3)	118.5	(4)
C(53)- C(52)- C(51)	120.7	(5)	C(54)- C(53)- C(52)	120.2	(6)
C(53)- C(54)- C(55)	119.3	(6)	C(56)- C(55)- C(54)	121.4	(6)
C(55)- C(56)- C(51)	120.5	(5)	C(66)- C(61)- C(62)	117.3	(6)
C(66)- C(61)- P(3)	125.6	(5)	C(62)- C(61)- P(3)	117.0	(5)
C(63)- C(62)- C(61)	121.6	(6)	C(64)- C(63)- C(62)	120.0	(7)
C(63)- C(64)- C(65)	119.8	(6)	C(64)- C(65)- C(66)	119.8	(7)
C(65)- C(66)- C(61)	121.4	(7)	C(72)- C(71)- C(76)	117.4	(5)
C(72)- C(71)- P(4)	121.4	(5)	C(76)- C(71)- P(4)	121.1	(4)

C(73)- C(72)- C(71)	122.2 (6)	C(74)- C(73)- C(72)	119.0 (6)
C(75)- C(74)- C(73)	120.0 (6)	C(76)- C(75)- C(74)	120.9 (7)
C(75)- C(76)- C(71)	120.5 (6)	C(86)- C(81)- C(82)	118.2 (6)
C(86)- C(81)- P(4)	122.2 (5)	C(82)- C(81)- P(4)	119.7 (5)
C(81)- C(82)- C(83)	121.0 (6)	C(84)- C(83)- C(82)	120.7 (7)
C(83)- C(84)- C(85)	120.0 (7)	C(84)- C(85)- C(86)	118.9 (8)
C(81)- C(86)- C(85)	121.2 (7)		
N(2) - N(1) - W(1)	176.5 (5)	C(5) - N(3) - W(1)	172.0 (4)
N(3) - C(5) - C(6)	175.6 (6)	C(5) - C(6) - C(7)	111.2 (6)







8.2 Einkristallstrukturbestimmung von  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4)]$ 

Tab. 1 Messprotokoll

*Kristall Daten:*

Verbindung:	[Fe(SCN) <sub>2</sub> C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> P <sub>4</sub> ]		
Formel:	Fe(SCN) <sub>2</sub> C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> P <sub>4</sub>		
Kristall-Farbe, -Habitus:	Rotes Bruchstück		
Kristallformat:	0.2 mm · 0.1 mm · 0.07 mm		
Molekulargewicht:	856.67 g/mol		
Raumgruppe:	Rhomboedrisch R-3 IT – Nr.: 148		
Berechnete Dichte:	1.329 g · cm <sup>3</sup>		
F(000):	8028		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7998 Rexlagen im Winkelbereich zwischen $31 \leq 2\theta \leq 48$		
a = 21.107 (1) Å	α = 90.0 °		
b = a	β = 90.0 °		
c = 49.945 (3) Å	γ = 120.0 °		
V = 19271 (2) Å <sup>3</sup>			
Z = 18			

*Datensammlung*

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)				
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator				
Messtemperatur:	150K				
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$				
	-26	≤	h	≤	26
	-26	≤	k	≤	26
	-52	≤	l	≤	63
Messbereich in Phi:	0-170 (170 Bilder a 1.0°)				
Belichtungszeit/Bild	3.0 min.				

Phi-Messmodus: Oszillierend  
 Detektor-Abstand: 65 mm  
 Indizierung: 1243 Reflexe  
 Mosaikbreite: 0.011  
 Integration: Dynamische Profile  
 Orientierungskontrolle: min.:80 / max.: 300

*Strukturlösung und Verfeinerung:*

Reflexe:	47627	gemessene Reflexe
	0	systematische ausgelöschte Reflexe
	9253	unabhängige Reflexe
	0	unterdrückte Reflexe
	9253	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	8058	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches  $I/\sigma(I)$  26.94

$$R_{\text{int.}}: \quad \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0312$$

Absorptionskorrektur: Flächenindiziert: min./max. Transmission: 0.8106 / 0.9408;  $\mu = 0.63 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen  $F^2$  (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:  
 1 Fe-, 2 S-, 4 P-, 2 N-, 45 C-Atom(e) (Anisotrope Auslenkungsparameter)  
 44 H-Atome (Isotrope Auslenkungsparameter)  
 488 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 19.0

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}}(\text{aromatisch}) = 0.95 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.99 \text{ \AA}$ ) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [ $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C methylen/aromatisch})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert.



Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c(k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}) \cdot x = 0.00062$ (4)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0689 \cdot P)^2 + 11.69 \cdot P]$ ; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	$\leq 0.001$ im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: $0.42$ / Min.: $-0.36 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 8058 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	$= 0.0369$
R1 für alle 9253 Reflexe		$= 0.0425$
wR2 für 8058 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	$= 0.0989$
wR2 für alle 9253 Reflexe		$= 0.1023$
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	$= 1.040$
Restrained GoF (Alle R.)		$= 1.040$
Restraints	0	

*Bemerkungen:*

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;  
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde ein zusätzlicher Datensatz bis  $\Phi = 90^\circ$  mit einem  $\Phi$ -Inkrement von  $1^\circ$  sowie mit einer Belichtungszeit von 0.2 min./Bild aufgenommen und beide Datensätze aufeinander skaliert.

**Tab. 2** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	9739 (1)	6392 (1)	833 (1)	24 (1)
N(1)	10093 (1)	5807 (1)	663 (1)	30 (1)
C(8)	10289 (1)	5459 (1)	546 (1)	32 (1)
S(1)	10564 (1)	4963 (1)	388 (1)	52 (1)
N(2)	9362 (1)	6956 (1)	1005 (1)	30 (1)
C(9)	9095 (1)	7228 (1)	1131 (1)	32 (1)
S(2)	8734 (1)	7622 (1)	1304 (1)	58 (1)
P(1)	10297 (1)	7141 (1)	471 (1)	27 (1)
C(1)	9715 (1)	6681 (1)	171 (1)	37 (1)
C(2)	9124 (1)	5882 (1)	221 (1)	36 (1)
P(2)	8769 (1)	5824 (1)	562 (1)	31 (1)
C(3)	8202 (1)	4846 (1)	635 (1)	44 (1)
C(4)	7767 (1)	4671 (1)	901 (1)	50 (1)
C(5)	8128 (1)	5243 (1)	1126 (1)	41 (1)
P(3)	9110 (1)	5573 (1)	1160 (1)	29 (1)
C(6)	9380 (1)	6054 (1)	1485 (1)	40 (1)
C(7)	10140 (1)	6746 (1)	1473 (1)	35 (1)
P(4)	10621 (1)	6854 (1)	1152 (1)	26 (1)
C(11)	11207 (1)	7289 (1)	388 (1)	35 (1)
C(12)	11817 (1)	7885 (1)	509 (1)	43 (1)
C(13)	12516 (1)	7991 (2)	469 (1)	59 (1)
C(14)	12612 (1)	7515 (2)	311 (1)	68 (1)
C(15)	12022 (2)	6933 (2)	189 (1)	63 (1)
C(16)	11311 (1)	6816 (1)	225 (1)	46 (1)
C(21)	10476 (1)	8082 (1)	421 (1)	31 (1)
C(22)	10252 (1)	8431 (1)	602 (1)	38 (1)
C(23)	10397 (1)	9140 (1)	553 (1)	45 (1)
C(24)	10765 (1)	9505 (1)	324 (1)	43 (1)
C(25)	10987 (1)	9160 (1)	140 (1)	40 (1)
C(26)	10847 (1)	8456 (1)	188 (1)	35 (1)
C(31)	8119 (1)	6153 (1)	528 (1)	37 (1)
C(32)	7372 (1)	5668 (1)	484 (1)	48 (1)
C(33)	6885 (1)	5927 (2)	471 (1)	59 (1)
C(34)	7125 (1)	6659 (2)	499 (1)	58 (1)
C(35)	7867 (2)	7156 (2)	534 (1)	54 (1)
C(36)	8359 (1)	6898 (1)	548 (1)	42 (1)
C(41)	9088 (1)	4706 (1)	1230 (1)	35 (1)
C(42)	8630 (1)	4263 (1)	1434 (1)	50 (1)
C(43)	8553 (1)	3581 (1)	1485 (1)	57 (1)
C(44)	8924 (1)	3328 (1)	1334 (1)	52 (1)

C(45)	9386 (2)	3764 (1)	1135 (1)	56 (1)
C(46)	9473 (1)	4454 (1)	1084 (1)	48 (1)
C(51)	11149 (1)	6390 (1)	1194 (1)	31 (1)
C(52)	11125 (1)	6023 (1)	1429 (1)	42 (1)
C(53)	11570 (2)	5713 (1)	1458 (1)	56 (1)
C(54)	12035 (1)	5770 (1)	1255 (1)	58 (1)
C(55)	12041 (1)	6104 (1)	1014 (1)	51 (1)
C(56)	11594 (1)	6408 (1)	984 (1)	38 (1)
C(61)	11318 (1)	7829 (1)	1168 (1)	30 (1)
C(62)	12067 (1)	8085 (1)	1166 (1)	40 (1)
C(63)	12568 (1)	8831 (1)	1162 (1)	44 (1)
C(64)	12332 (1)	9335 (1)	1157 (1)	40 (1)
C(65)	11588 (1)	9089 (1)	1163 (1)	43 (1)
C(66)	11085 (1)	8344 (1)	1169 (1)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$   
Tensors

**Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter  $[\text{Å}^2 \cdot 10^3]$**

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	22 (1)	27 (1)	25 (1)	2 (1)	1 (1)	13 (1)
N(1)	27 (1)	31 (1)	31 (1)	2 (1)	0 (1)	14 (1)
C(8)	27 (1)	30 (1)	38 (1)	1 (1)	3 (1)	13 (1)
S(1)	49 (1)	37 (1)	72 (1)	-5 (1)	18 (1)	24 (1)
N(2)	30 (1)	34 (1)	30 (1)	6 (1)	3 (1)	18 (1)
C(9)	29 (1)	41 (1)	31 (1)	4 (1)	2 (1)	21 (1)
S(2)	56 (1)	88 (1)	55 (1)	-21 (1)	-5 (1)	55 (1)
P(1)	25 (1)	32 (1)	26 (1)	5 (1)	2 (1)	15 (1)
C(1)	36 (1)	46 (1)	27 (1)	2 (1)	-1 (1)	20 (1)
C(2)	31 (1)	44 (1)	32 (1)	-6 (1)	-6 (1)	18 (1)
P(2)	23 (1)	35 (1)	32 (1)	1 (1)	-2 (1)	13 (1)
C(3)	32 (1)	38 (1)	53 (1)	0 (1)	-7 (1)	10 (1)
C(4)	30 (1)	46 (1)	59 (1)	15 (1)	0 (1)	7 (1)
C(5)	30 (1)	45 (1)	47 (1)	15 (1)	11 (1)	17 (1)
P(3)	28 (1)	30 (1)	30 (1)	6 (1)	5 (1)	14 (1)
C(6)	50 (1)	39 (1)	30 (1)	6 (1)	11 (1)	21 (1)
C(7)	44 (1)	37 (1)	27 (1)	-2 (1)	-2 (1)	23 (1)
P(4)	29 (1)	27 (1)	26 (1)	0 (1)	-2 (1)	15 (1)
C(11)	31 (1)	43 (1)	36 (1)	16 (1)	8 (1)	21 (1)
C(12)	30 (1)	52 (1)	46 (1)	16 (1)	4 (1)	19 (1)
C(13)	28 (1)	74 (2)	70 (2)	32 (1)	8 (1)	22 (1)
C(14)	39 (1)	95 (2)	81 (2)	46 (2)	26 (1)	42 (1)
C(15)	66 (2)	82 (2)	67 (2)	30 (1)	33 (1)	56 (2)

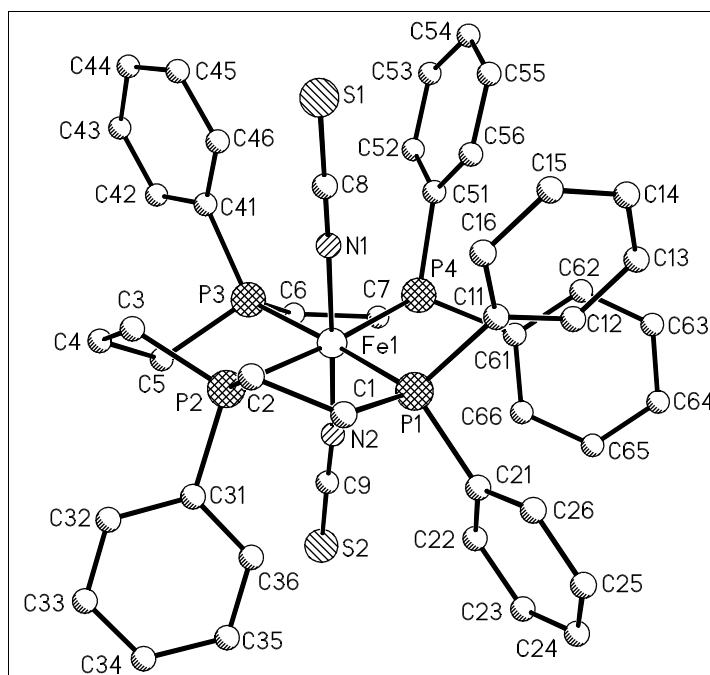
C(16)	49 (1)	56 (1)	44 (1)	17 (1)	16 (1)	34 (1)
C(21)	27 (1)	34 (1)	32 (1)	6 (1)	-2 (1)	15 (1)
C(22)	41 (1)	39 (1)	35 (1)	5 (1)	4 (1)	20 (1)
C(23)	53 (1)	40 (1)	47 (1)	2 (1)	4 (1)	27 (1)
C(24)	43 (1)	31 (1)	52 (1)	8 (1)	-1 (1)	16 (1)
C(25)	32 (1)	38 (1)	43 (1)	14 (1)	2 (1)	13 (1)
C(26)	32 (1)	39 (1)	35 (1)	8 (1)	4 (1)	17 (1)
C(31)	31 (1)	55 (1)	30 (1)	5 (1)	1 (1)	24 (1)
C(32)	31 (1)	67 (1)	44 (1)	4 (1)	-3 (1)	24 (1)
C(33)	36 (1)	98 (2)	50 (1)	10 (1)	1 (1)	39 (1)
C(34)	56 (1)	109 (2)	36 (1)	13 (1)	5 (1)	62 (2)
C(35)	69 (2)	80 (2)	37 (1)	9 (1)	0 (1)	56 (1)
C(36)	41 (1)	57 (1)	37 (1)	8 (1)	-1 (1)	30 (1)
C(41)	35 (1)	31 (1)	36 (1)	4 (1)	-4 (1)	15 (1)
C(42)	50 (1)	41 (1)	58 (1)	18 (1)	11 (1)	22 (1)
C(43)	50 (1)	39 (1)	71 (2)	22 (1)	-1 (1)	14 (1)
C(44)	59 (1)	33 (1)	63 (1)	-1 (1)	-28 (1)	22 (1)
C(45)	85 (2)	55 (1)	51 (1)	-1 (1)	-11 (1)	51 (1)
C(46)	63 (1)	51 (1)	41 (1)	9 (1)	2 (1)	37 (1)
C(51)	33 (1)	25 (1)	38 (1)	-5 (1)	-10 (1)	16 (1)
C(52)	54 (1)	33 (1)	43 (1)	-1 (1)	-13 (1)	24 (1)
C(53)	76 (2)	42 (1)	64 (1)	-7 (1)	-27 (1)	40 (1)
C(54)	63 (2)	42 (1)	86 (2)	-14 (1)	-28 (1)	39 (1)
C(55)	44 (1)	45 (1)	76 (2)	-14 (1)	-9 (1)	30 (1)
C(56)	36 (1)	36 (1)	47 (1)	-4 (1)	-5 (1)	21 (1)
C(61)	33 (1)	29 (1)	29 (1)	-2 (1)	-5 (1)	16 (1)
C(62)	34 (1)	33 (1)	55 (1)	-5 (1)	-10 (1)	19 (1)
C(63)	33 (1)	35 (1)	60 (1)	-4 (1)	-7 (1)	14 (1)
C(64)	41 (1)	28 (1)	47 (1)	-3 (1)	-3 (1)	14 (1)
C(65)	46 (1)	30 (1)	56 (1)	-1 (1)	-2 (1)	22 (1)
C(66)	34 (1) 32	(1) 47	(1) -2	(1) -2	(1) 18 (1)	

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

**Tab. 4** H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
H(1A)	9476	6959	113	44
H(1B)	10034	6696	23	44
H(2A)	9335	5558	204	43
H(2B)	8724	5727	89	43
H(3A)	7852	4611	486	53
H(3B)	8521	4627	641	53
H(4A)	7281	4613	862	60
H(4B)	7686	4195	968	60
H(5A)	7882	5023	1297	50
H(5B)	8057	5663	1088	50
H(6A)	9013	6192	1539	48
H(6B)	9384	5719	1623	48
H(7A)	10444	6729	1621	42
H(7B)	10085	7180	1502	42
H(12)	11750	8215	618	52
H(13)	12925	8393	551	71
H(14)	13090	7587	284	82
H(15)	12096	6608	79	76
H(16)	10907	6417	139	55
H(22)	9998	8183	760	45
H(23)	10242	9375	678	54
H(24)	10867	9991	292	52
H(25)	11234	9408	-18	48
H(26)	11003	8225	63	42
H(32)	7199	5160	464	57
H(33)	6379	5594	443	71
H(34)	6784	6828	494	70
H(35)	8036	7664	549	64
H(36)	8866	7236	571	51
H(42)	8368	4430	1540	60
H(43)	8242	3287	1626	68
H(44)	8861	2857	1366	62
H(45)	9649	3595	1031	67
H(46)	9800	4753	947	57
H(52)	10805	5984	1570	50
H(53)	11551	5462	1618	67
H(54)	12355	5580	1279	70
H(55)	12348	6123	871	62
H(56)	11591	6631	819	46
H(62)	12238	7745	1167	48
H(63)	13077	8995	1163	53
H(64)	12676	9844	1149	48

H(65)	11421	9431	1162	51
H(66)	10576	8182	1175	45



**Tab. 5 Geometrieparameter**

Bindungslängen [Å]

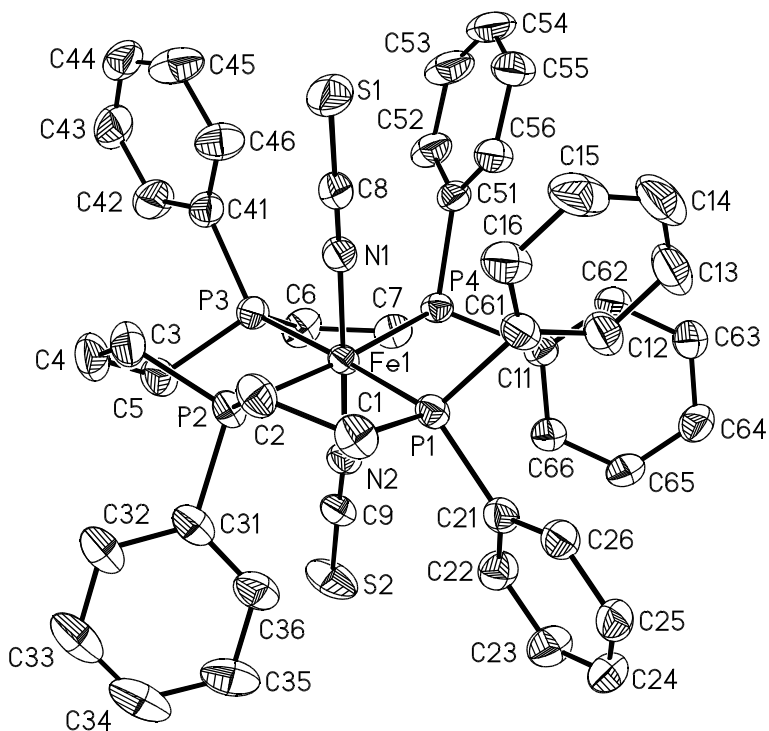
Fe(1) - N(1)	1.932 (2)	Fe(1) - N(2)	1.933 (2)
Fe(1) - P(2)	2.238 (1)	Fe(1) - P(3)	2.261 (1)
Fe(1) - P(4)	2.265 (1)	Fe(1) - P(1)	2.300 (1)
N(1) - C(8)	1.164 (2)	C(8) - S(1)	1.634 (2)
N(2) - C(9)	1.167 (2)	C(9) - S(2)	1.629 (2)
P(1) - C(11)	1.833 (2)	P(1) - C(21)	1.842 (2)
P(1) - C(1)	1.873 (2)	C(1) - C(2)	1.537 (3)
C(2) - P(2)	1.839 (2)	P(2) - C(31)	1.829 (2)
P(2) - C(3)	1.831 (2)	C(3) - C(4)	1.553 (3)
C(4) - C(5)	1.541 (3)	C(5) - P(3)	1.835 (2)
P(3) - C(41)	1.842 (2)	P(3) - C(6)	1.851 (2)
C(6) - C(7)	1.539 (3)	C(7) - P(4)	1.852 (2)
P(4) - C(51)	1.827 (2)	P(4) - C(61)	1.838 (2)
C(11) - C(16)	1.389 (3)	C(11) - C(12)	1.408 (3)
C(12) - C(13)	1.391 (3)	C(13) - C(14)	1.373 (4)
C(14) - C(15)	1.379 (5)	C(15) - C(16)	1.404 (3)
C(21) - C(22)	1.389 (3)	C(21) - C(26)	1.405 (2)
C(22) - C(23)	1.393 (3)	C(23) - C(24)	1.383 (3)
C(24) - C(25)	1.389 (3)	C(25) - C(26)	1.383 (3)
C(31) - C(36)	1.395 (3)	C(31) - C(32)	1.403 (3)
C(32) - C(33)	1.387 (3)	C(33) - C(34)	1.370 (4)
C(34) - C(35)	1.394 (4)	C(35) - C(36)	1.394 (3)

C(41)- C(46)	1.379 (3)	C(41)- C(42)	1.398 (3)
C(42)- C(43)	1.389 (3)	C(43)- C(44)	1.373 (4)
C(44)- C(45)	1.375 (4)	C(45)- C(46)	1.398 (3)
C(51)- C(52)	1.394 (3)	C(51)- C(56)	1.395 (3)
C(52)- C(53)	1.395 (3)	C(53)- C(54)	1.375 (4)
C(54)- C(55)	1.391 (4)	C(55)- C(56)	1.391 (3)
C(61)- C(62)	1.392 (3)	C(61)- C(66)	1.400 (2)
C(62)- C(63)	1.390 (3)	C(63)- C(64)	1.381 (3)
C(64)- C(65)	1.388 (3)	C(65)- C(66)	1.389 (3)

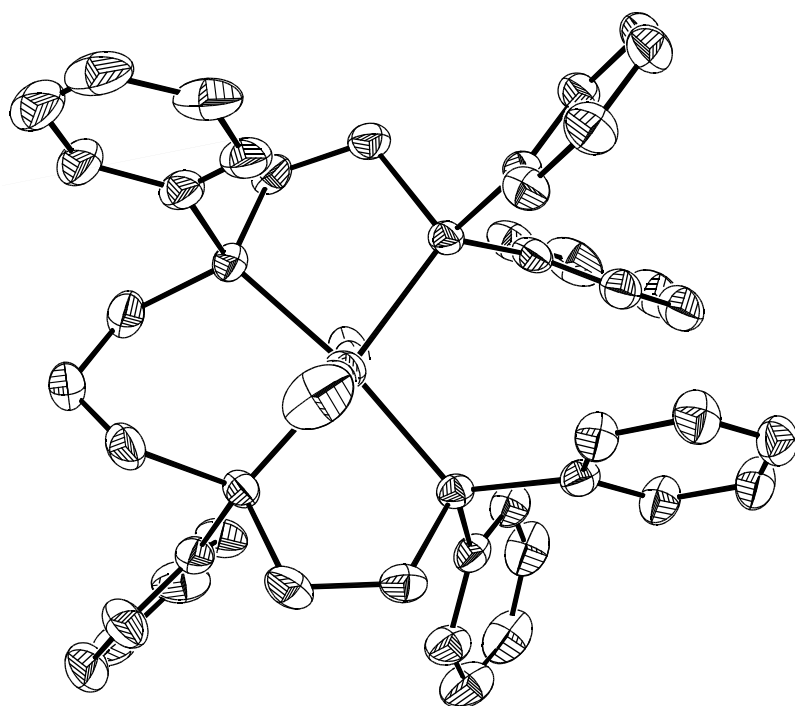
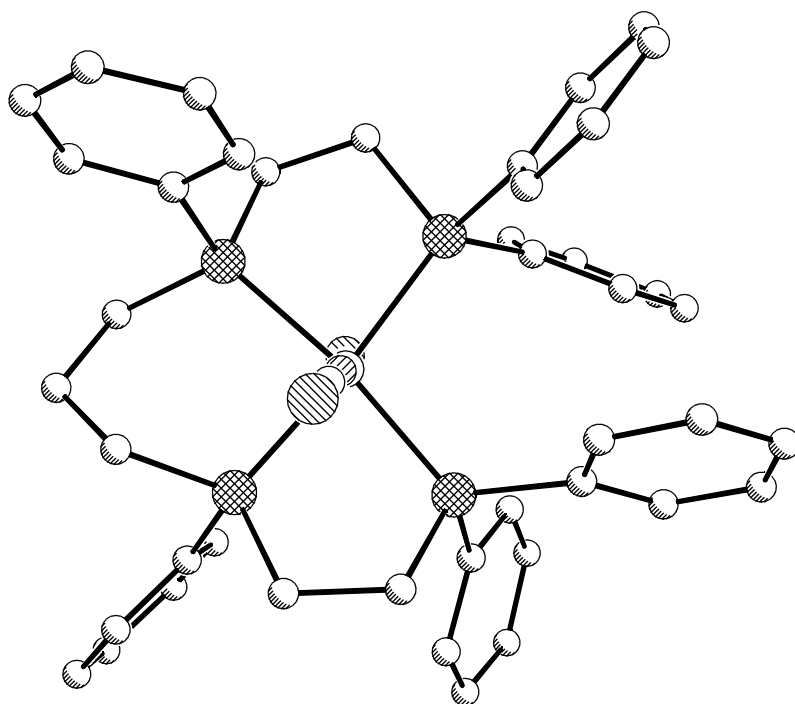
**Bindungswinkel [°]**

N(1) - Fe(1) - N(2)	178.56 (6)	N(1) - Fe(1) - P(2)	86.11 (5)
N(2) - Fe(1) - P(2)	92.97 (5)	N(1) - Fe(1) - P(3)	95.44 (4)
N(2) - Fe(1) - P(3)	83.44 (4)	P(2) - Fe(1) - P(3)	89.78 (2)
N(1) - Fe(1) - P(4)	94.97 (4)	N(2) - Fe(1) - P(4)	85.79 (5)
P(2) - Fe(1) - P(4)	172.04 (2)	P(3) - Fe(1) - P(4)	82.28 (2)
N(1) - Fe(1) - P(1)	82.22 (4)	N(2) - Fe(1) - P(1)	98.81 (4)
P(2) - Fe(1) - P(1)	84.80 (2)	P(3) - Fe(1) - P(1)	174.22 (2)
P(4) - Fe(1) - P(1)	103.16 (2)	C(9) - N(2) - Fe(1)	171.9 (2)
C(8) - N(1) - Fe(1)	176.0 (2)	C(21) - P(1) - Fe(1)	127.3 (1)
C(11) - P(1) - Fe(1)	115.3 (1)	C(31) - P(2) - Fe(1)	120.7 (1)
C(1) - P(1) - Fe(1)	107.2 (1)	C(2) - P(2) - Fe(1)	107.0 (1)
C(3) - P(2) - Fe(1)	113.1 (1)	C(41) - P(3) - Fe(1)	127.6 (1)
C(5) - P(3) - Fe(1)	110.1 (1)	C(51) - P(4) - Fe(1)	116.2 (1)
C(6) - P(3) - Fe(1)	108.1 (1)	C(7) - P(4) - Fe(1)	105.8 (1)
C(61) - P(4) - Fe(1)	122.5 (1)	N(2) - C(9) - S(2)	179.0 (2)
N(1) - C(8) - S(1)	179.0 (2)	C(11) - P(1) - C(1)	105.4 (1)
C(11) - P(1) - C(21)	98.8 (1)	C(2) - C(1) - P(1)	113.7 (2)
C(21) - P(1) - C(1)	100.3 (1)	C(31) - P(2) - C(3)	104.7 (1)
C(1) - C(2) - P(2)	107.7 (2)	C(3) - P(2) - C(2)	105.9 (1)
C(31) - P(2) - C(2)	104.3 (1)	C(5) - C(4) - C(3)	115.8 (2)
C(4) - C(3) - P(2)	114.5 (2)	C(5) - P(3) - C(41)	100.3 (1)
C(4) - C(5) - P(3)	112.7 (2)	C(41) - P(3) - C(6)	103.1 (1)
C(5) - P(3) - C(6)	105.6 (1)	C(6) - C(7) - P(4)	113.5 (2)
C(7) - C(6) - P(3)	112.0 (2)	C(51) - P(4) - C(7)	106.2 (1)
C(51) - P(4) - C(61)	103.6 (1)	C(16) - C(11)- C(12)	119.4 (2)
C(61) - P(4) - C(7)	100.5 (1)	C(12) - C(11)- P(1)	117.8 (2)
C(16) - C(11)- P(1)	122.7 (2)	C(14) - C(13)- C(12)	119.9 (3)
C(13) - C(12)- C(11)	120.3 (2)	C(14) - C(15)- C(16)	120.7 (3)
C(13) - C(14)- C(15)	120.5 (2)	C(22) - C(21)- C(26)	118.8 (2)
C(11) - C(16)- C(15)	119.2 (2)	C(26) - C(21)- P(1)	118.4 (2)
C(22) - C(21)- P(1)	122.8 (2)	C(24) - C(23)- C(22)	120.2 (2)
C(21) - C(22)- C(23)	120.5 (2)	C(26) - C(25)- C(24)	120.2 (2)
C(23) - C(24)- C(25)	119.9 (2)	C(36) - C(31)- C(32)	118.4 (2)
C(25) - C(26)- C(21)	120.4 (2)	C(32) - C(31)- P(2)	121.4 (2)
C(36) - C(31)- P(2)	120.3 (2)		

C(33) - C(32)- C(31)	120.3	(2)	C(34) - C(33)- C(32)	120.7	(2)
C(33) - C(34)- C(35)	120.2	(2)	C(36) - C(35)- C(34)	119.3	(2)
C(35) - C(36)- C(31)	121.0	(2)	C(46) - C(41)- C(42)	118.3	(2)
C(46) - C(41)- P(3)	123.8	(2)	C(42) - C(41)- P(3)	117.9	(2)
C(43) - C(42)- C(41)	120.7	(2)	C(44) - C(43)- C(42)	120.5	(2)
C(43) - C(44)- C(45)	119.4	(2)	C(44) - C(45)- C(46)	120.6	(2)
C(41) - C(46)- C(45)	120.6	(2)	C(52) - C(51)- C(56)	119.2	(2)
C(52) - C(51)- P(4)	122.1	(2)	C(56) - C(51)- P(4)	118.7	(2)
C(51) - C(52)- C(53)	120.1	(2)	C(54) - C(53)- C(52)	120.1	(2)
C(53) - C(54)- C(55)	120.5	(2)	C(56) - C(55)- C(54)	119.4	(2)
C(55) - C(56)- C(51)	120.6	(2)	C(62) - C(61)- C(66)	118.1	(2)
C(62) - C(61)- P(4)	123.5	(2)	C(66) - C(61)- P(4)	118.4	(2)
C(63) - C(62)- C(61)	120.9	(2)	C(64) - C(63)- C(62)	120.6	(2)
C(63) - C(64)- C(65)	119.2	(2)	C(64) - C(65)- C(66)	120.4	(2)
C(65) - C(66)- C(61)	120.8	(2)			









8.3 Einkristallstrukturbestimmung von  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Tab. 1 Messprotokoll

*Kristall Daten:*

Verbindung:	$\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Formel:	$\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Kristall-Farbe, -Habitus:	dunkelroter Polyeder
Kristallformat:	0.2 mm · 0.14 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	941.6 g/mol
Raumgruppe:	monoklin $P2_1/c$ ; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.405 g · cm <sup>3</sup>
F(000):	1952
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen
	im Winkelbereich zwischen $5 \leq 2\theta \leq 56$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	$-17 \leq h \leq 17$
	$-20 \leq k \leq 22$
	$-26 \leq l \leq 25$
	$a = 13.360 (1) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 17.393 (1) \text{ \AA}$
	$\beta = 108.46 (1)^\circ$
	$c = 20.196 (2) \text{ \AA}$
	$\gamma = 90.0^\circ$
	$V = 4451.5 (6) \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$

*Datensammlung*

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K $\alpha$ ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150K

Messbereich in Phi: 0-200 (200 Bilder a 1°)

Belichtungszeit/Bild 6.5 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 60 mm

Indizierung: 1064 Reflexe

Mosaikbreite: 0.010

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.:80 / max.: 300

*Strukturlösung und Verfeinerung:*

Reflexe: 41427	gemessene Reflexe
733	systematische ausgelöschte Reflexe
10645	unabhängige Reflexe
0	unterdrückte Reflexe
10645	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
9061	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches  $I/\sigma(I)$  20.0

$$R_{\text{int.}}: \quad \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0370$$

Absorptionskorrektur: numerisch; min./max. Transm.: 0.7983/0.9152;  $\mu = 0.73 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen  $F^2$  (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:  
 1 Fe-, 3 Cl-, 4 P-, 2 S-, 2 N-, 45 C-Atome (Anisotrope Auslenkungsparameter)  
 48 H-Atome (Isotrope Auslenkungsparameter)  
 533 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 19.75

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}}(\text{aromatisch}) = 0.95 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{C-H}}(\text{methylen}) = 0.99 \text{ \AA}$ ) und mit

individuellen isotropen Auslenkungs-parametern [ $U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch/methylen})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Extinktionskorrektur:  $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$   $x = 0.0026$

(3)

Gewichtung:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0511 \cdot P)^2 + 3.00 \cdot P]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:  $\leq 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: Max.: 1.21 / Min.: -1.12 e/Å<sup>3</sup>

R1 für 9061  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0346$

R1 für alle 10645 Reflexe = 0.0434

wR2 für 9061  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0893$

wR2 für alle 10645 Reflexe = 0.0934

Goodness of fit (Alle R.)  $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.0136$

Restraint GoF (Alle R.) = 1.036

Restraints 0

#### Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Ein Chlor- sowie das Kohlenstoffatom des Dichlormethanmoleküls ist in zwei Positionen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Der höchste Peak in der Differenz-Fouriersynthese befindet sich direkt in der Nähe dieses Dichlormethanmoleküles und ist auf die Unordnung zurückzuführen.

Es wurde ein zweiter Datensatz bis  $\Phi = 90^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 0.5 min. pro Bild gemessen und beide Datensätze aufeinander skaliert.

**Tab. 2** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	6460 (1)	5089 (1)	7475 (1)	11 (1)
S(1)	3972 (1)	4117 (1)	8463 (1)	35 (1)
C(70)	4857 (1)	4516 (1)	8175 (1)	18 (1)
N(1)	5508 (1)	4787 (1)	7977 (1)	15 (1)
S(2)	8423 (1)	5749 (1)	5973 (1)	35 (1)
C(80)	7760 (1)	5529 (1)	6503 (1)	19 (1)
N(2)	7309 (1)	5363 (1)	6893 (1)	16 (1)
P(1)	7617 (1)	4252 (1)	8220 (1)	13 (1)
C(1)	7126 (1)	3252 (1)	7969 (1)	19 (1)
C(2)	5981 (1)	3231 (1)	7480 (1)	18 (1)
P(2)	5819 (1)	4027 (1)	6855 (1)	14 (1)
C(3)	4403 (1)	4095 (1)	6395 (1)	20 (1)
C(4)	4130 (1)	4618 (1)	5744 (1)	25 (1)
C(5)	4776 (1)	5369 (1)	5828 (1)	23 (1)
P(3)	5176 (1)	5775 (1)	6715 (1)	15 (1)
C(6)	5736 (1)	6733 (1)	6662 (1)	20 (1)
C(7)	6246 (1)	7019 (1)	7416 (1)	19 (1)
P(4)	7006 (1)	6253 (1)	8019 (1)	13 (1)
C(11)	9009 (1)	4123 (1)	8289 (1)	17 (1)
C(12)	9563 (2)	3492 (1)	8660 (1)	26 (1)
C(13)	10593 (2)	3344 (1)	8675 (1)	33 (1)
C(14)	11076 (2)	3823 (1)	8317 (1)	33 (1)
C(15)	10547 (2)	4457 (1)	7962 (1)	29 (1)
C(16)	9512 (1)	4613 (1)	7947 (1)	21 (1)
C(21)	7690 (1)	4329 (1)	9138 (1)	15 (1)
C(22)	8495 (1)	4775 (1)	9593 (1)	19 (1)
C(23)	8493 (1)	4933 (1)	10268 (1)	23 (1)
C(24)	7691 (2)	4652 (1)	10502 (1)	23 (1)
C(25)	6904 (2)	4191 (1)	10062 (1)	22 (1)
C(26)	6907 (1)	4026 (1)	9388 (1)	19 (1)
C(31)	6357 (1)	3596 (1)	6209 (1)	18 (1)
C(32)	5735 (2)	3082 (1)	5712 (1)	25 (1)
C(33)	6137 (2)	2721 (1)	5235 (1)	30 (1)
C(34)	7158 (2)	2870 (1)	5245 (1)	33 (1)
C(35)	7779 (2)	3370 (1)	5735 (1)	37 (1)
C(36)	7392 (2)	3728 (1)	6224 (1)	27 (1)
C(41)	3927 (1)	5992 (1)	6875 (1)	20 (1)
C(42)	3903 (2)	6106 (1)	7557 (1)	23 (1)
C(43)	2948 (2)	6252 (1)	7680 (1)	32 (1)
C(44)	2017 (2)	6284 (1)	7126 (2)	39 (1)
C(45)	2031 (2)	6191 (1)	6451 (1)	38 (1)
C(46)	2980 (2)	6048 (1)	6320 (1)	28 (1)

C(51)	6833 (1)	6553 (1)	8849 (1)	16 (1)
C(52)	6349 (1)	6072 (1)	9208 (1)	19 (1)
C(53)	6237 (2)	6305 (1)	9844 (1)	23 (1)
C(54)	6622 (2)	7015 (1)	10126 (1)	24 (1)
C(55)	7102 (2)	7502 (1)	9770 (1)	24 (1)
C(56)	7202 (1)	7275 (1)	9134 (1)	21 (1)
C(61)	8382 (1)	6542 (1)	8167 (1)	17 (1)
C(62)	9137 (1)	6463 (1)	8828 (1)	22 (1)
C(63)	10188 (2)	6660 (1)	8934 (1)	29 (1)
C(64)	10497 (2)	6923 (1)	8384 (1)	33 (1)
C(65)	9757 (2)	7015 (1)	7730 (1)	31 (1)
C(66)	8702 (2)	6830 (1)	7620 (1)	23 (1)
C(90)	9221 (7)	5643 (5)	4169 (7)	96 (3)
C(90')	9358 (4)	6050 (4)	3740 (2)	44 (1)
Cl(1)	8109 (1)	5930 (1)	3291 (1)	74 (1)
Cl(2)	9630 (1)	6416 (1)	4694 (1)	71 (1)
Cl(2')	9447 (4)	6015 (3)	4622 (2)	94 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tab. 3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	11 (1)	11 (1)	12 (1)	1 (1)	6 (1)	0 (1)
S(1)	30 (1)	47 (1)	37 (1)	1 (1)	23 (1)	-13 (1)
C(70)	19 (1)	21 (1)	15 (1)	-2 (1)	8 (1)	-2 (1)
N(1)	15 (1)	15 (1)	16 (1)	0 (1)	7 (1)	-1 (1)
S(2)	40 (1)	44 (1)	33 (1)	12 (1)	29 (1)	3 (1)
C(80)	20 (1)	21 (1)	19 (1)	5 (1)	9 (1)	4 (1)
N(2)	17 (1)	14 (1)	18 (1)	2 (1)	8 (1)	1 (1)
P(1)	13 (1)	11 (1)	15 (1)	1 (1)	5 (1)	0 (1)
C(1)	23 (1)	12 (1)	23 (1)	1 (1)	6 (1)	-1 (1)
C(2)	21 (1)	14 (1)	23 (1)	-3 (1)	10 (1)	-5 (1)
P(2)	13 (1)	15 (1)	15 (1)	-3 (1)	5 (1)	-2 (1)
C(3)	14 (1)	25 (1)	21 (1)	-7 (1)	6 (1)	-2 (1)
C(4)	21 (1)	31 (1)	19 (1)	-6 (1)	2 (1)	4 (1)
C(5)	22 (1)	31 (1)	14 (1)	2 (1)	6 (1)	6 (1)
P(3)	15 (1)	17 (1)	14 (1)	3 (1)	6 (1)	3 (1)
C(6)	21 (1)	19 (1)	21 (1)	7 (1)	8 (1)	4 (1)
C(7)	20 (1)	14 (1)	24 (1)	4 (1)	9 (1)	4 (1)
P(4)	15 (1)	11 (1)	16 (1)	1 (1)	8 (1)	0 (1)
C(11)	15 (1)	18 (1)	18 (1)	-3 (1)	5 (1)	1 (1)
C(12)	20 (1)	22 (1)	32 (1)	1 (1)	5 (1)	3 (1)
C(13)	21 (1)	29 (1)	44 (1)	-5 (1)	3 (1)	9 (1)
C(14)	15 (1)	46 (1)	38 (1)	-16 (1)	8 (1)	3 (1)
C(15)	19 (1)	43 (1)	26 (1)	-8 (1)	11 (1)	-6 (1)
C(16)	18 (1)	27 (1)	19 (1)	-3 (1)	7 (1)	-2 (1)
C(21)	17 (1)	13 (1)	16 (1)	3 (1)	5 (1)	1 (1)
C(22)	17 (1)	19 (1)	20 (1)	1 (1)	6 (1)	-1 (1)
C(23)	21 (1)	26 (1)	19 (1)	-3 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(24)	28 (1)	27 (1)	17 (1)	2 (1)	9 (1)	2 (1)
C(25)	24 (1)	24 (1)	22 (1)	5 (1)	12 (1)	-1 (1)
C(26)	19 (1)	19 (1)	20 (1)	3 (1)	6 (1)	-3 (1)
C(31)	19 (1)	18 (1)	19 (1)	-1 (1)	8 (1)	3 (1)

C(32)	23 (1)	25 (1)	23 (1)	-7 (1)	5 (1)	4 (1)
C(33)	39 (1)	25 (1)	22 (1)	-6 (1)	6 (1)	11 (1)
C(34)	52 (1)	24 (1)	34 (1)	0 (1)	28 (1)	12 (1)
C(35)	38 (1)	26 (1)	62 (2)	-6 (1)	36 (1)	1 (1)
C(36)	25 (1)	20 (1)	41 (1)	-6 (1)	18 (1)	-2 (1)
C(41)	18 (1)	17 (1)	26 (1)	2 (1)	9 (1)	3 (1)
C(42)	25 (1)	20 (1)	29 (1)	2 (1)	15 (1)	5 (1)
C(43)	36 (1)	26 (1)	45 (1)	4 (1)	28 (1)	7 (1)
C(44)	26 (1)	29 (1)	71 (2)	0 (1)	28 (1)	6 (1)
C(45)	20 (1)	33 (1)	57 (1)	-4 (1)	7 (1)	8 (1)
C(46)	21 (1)	28 (1)	32 (1)	-1 (1)	5 (1)	7 (1)
C(51)	17 (1)	13 (1)	18 (1)	-1 (1)	7 (1)	2 (1)
C(52)	22 (1)	16 (1)	20 (1)	0 (1)	9 (1)	1 (1)
C(53)	28 (1)	25 (1)	20 (1)	2 (1)	12 (1)	4 (1)
C(54)	27 (1)	28 (1)	17 (1)	-3 (1)	6 (1)	9 (1)
C(55)	25 (1)	20 (1)	25 (1)	-8 (1)	4 (1)	4 (1)
C(56)	22 (1)	16 (1)	25 (1)	-1 (1)	10 (1)	0 (1)
C(61)	18 (1)	11 (1)	26 (1)	0 (1)	11 (1)	0 (1)
C(62)	20 (1)	17 (1)	28 (1)	0 (1)	8 (1)	1 (1)
C(63)	19 (1)	25 (1)	41 (1)	-3 (1)	5 (1)	1 (1)
C(64)	18 (1)	27 (1)	57 (1)	-4 (1)	16 (1)	-2 (1)
C(65)	27 (1)	26 (1)	50 (1)	4 (1)	25 (1)	-2 (1)
C(66)	24 (1)	19 (1)	31 (1)	2 (1)	15 (1)	0 (1)
C(90)	72 (5)	53 (5)	150 (10)	-13 (6)	17 (6)	1 (4)
C(90')	31 (2)	73 (4)	31 (2)	1 (2)	16 (2)	-2 (2)
Cl(1)	55 (1)	65 (1)	120 (1)	-33 (1)	54 (1)	-11 (1)
Cl(2)	48 (1)	111 (2)	67 (1)	32 (1)	33 (1)	23 (1)
Cl(2')	122 (4)	124 (4)	45 (2)	26 (2)	42 (2)	28 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka \cdot b^* U_{12})$

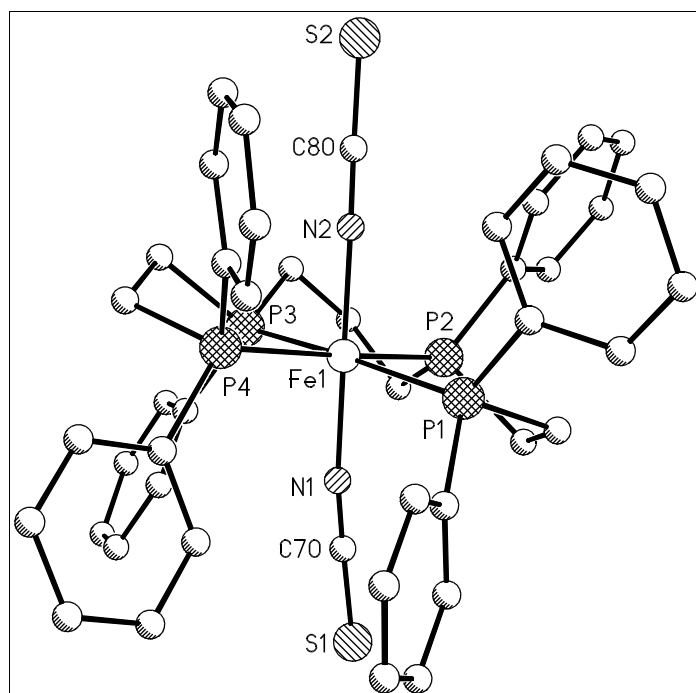
**Tab. 4 H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(1A)	7587	2998	7735	23
H(1B)	7175	2956	8397	23
H(2A)	5486	3292	7752	22
H(2B)	5833	2734	7229	22
H(3A)	4123	3573	6250	24
H(3B)	4046	4296	6721	24
H(4A)	3372	4754	5612	30
H(4B)	4233	4320	5353	30
H(5A)	4351	5757	5499	27
H(5B)	5417	5268	5697	27
H(6A)	6272	6700	6419	24
H(6B)	5174	7092	6401	24
H(7A)	5686	7216	7595	23
H(7B)	6726	7451	7413	23
H(12)	9232	3162	8904	31



---

H(13)	10965	2916	8929	39
H(14)	11772	3714	8316	40
H(15)	10888	4789	7727	34
H(16)	9153	5051	7705	25
H(22)	9047	4970	9437	22
H(23)	9042	5235	10570	27
H(24)	7679	4772	10958	28
H(25)	6362	3989	10224	27
H(26)	6373	3705	9095	23
H(32)	5032	2979	5701	29
H(33)	5710	2372	4902	35
H(34)	7430	2630	4916	40
H(35)	8481	3471	5741	44
H(36)	7834	4062	6565	32
H(42)	4540	6083	7938	28
H(43)	2937	6330	8143	38
H(44)	1366	6369	7212	47
H(45)	1392	6224	6072	45
H(46)	2984	5989	5854	34
H(52)	6093	5583	9020	23
H(53)	5897	5977	10083	28
H(54)	6558	7168	10562	29
H(55)	7360	7989	9962	29
H(56)	7524	7612	8890	25
H(62)	8931	6274	9207	26
H(63)	10691	6613	9386	35
H(64)	11218	7042	8454	40
H(65)	9970	7206	7355	37
H(66)	8198	6900	7171	28
H(90A)	8942	5248	4417	116
H(90B)	9829	5418	4057	116
H(90C)	9613	6552	3627	52
H(90D)	9791	5638	3629	52

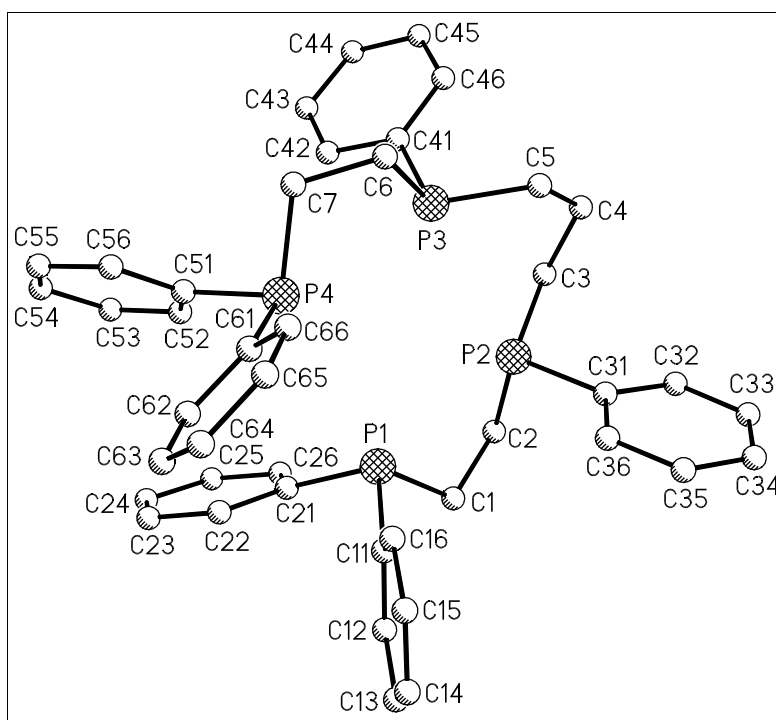
**Tab. 5 Geometrieparameter**

## Bindungslängen [Å]

Fe(1) - N(1)	1.933 (2)	Fe(1) - N(2)	1.935 (2)
Fe(1) - P(2)	2.243 (1)	Fe(1) - P(3)	2.249 (1)
Fe(1) - P(1)	2.302 (1)	Fe(1) - P(4)	2.310 (1)
S(1) - C(70)	1.629 (2)	C(70) - N(1)	1.166 (2)
S(2) - C(80)	1.636 (2)	C(80) - N(2)	1.169 (2)

## Bindungswinkel [°]

N(1) - Fe(1) - N(2)	174.58 (6)	N(1) - Fe(1) - P(2)	82.65 (4)
N(2) - Fe(1) - P(2)	93.25 (5)	N(1) - Fe(1) - P(3)	90.90 (4)
N(2) - Fe(1) - P(3)	85.46 (4)	P(2) - Fe(1) - P(3)	88.94 (2)
N(1) - Fe(1) - P(1)	84.45 (4)	N(2) - Fe(1) - P(1)	98.72 (4)
P(2) - Fe(1) - P(1)	84.47 (2)	P(3) - Fe(1) - P(1)	172.37 (2)
N(1) - Fe(1) - P(4)	98.62 (4)	N(2) - Fe(1) - P(4)	85.10 (5)
P(2) - Fe(1) - P(4)	174.07 (2)	P(3) - Fe(1) - P(4)	85.26 (2)
P(1) - Fe(1) - P(4)	101.40 (2)	C(70) - N(1) - Fe(1)	167.4 (2)
C(80) - N(2) - Fe(1)	175.5 (2)		
N(1) - C(70) - S(1)	178.4 (2)	N(2) - C(80) - S(2)	178.4 (2)



**Tab. 6 Geometrieparameter Ligand**

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]

P(1) - C(21)	1.831 (2)	P(1) - C(11)	1.835 (2)
P(1) - C(1)	1.872 (2)	C(1) - C(2)	1.536 (2)
C(2) - P(2)	1.841 (2)	P(2) - C(3)	1.829 (2)
P(2) - C(31)	1.836 (2)	C(3) - C(4)	1.544 (3)
C(4) - C(5)	1.545 (3)	C(5) - P(3)	1.839 (2)
P(3) - C(41)	1.837 (2)	P(3) - C(6)	1.844 (2)
C(6) - C(7)	1.539 (2)	C(7) - P(4)	1.873 (2)
P(4) - C(61)	1.836 (2)	P(4) - C(51)	1.838 (2)
C(11)- C(16)	1.394 (2)	C(11)- C(12)	1.403 (3)
C(12)- C(13)	1.391 (3)	C(13)- C(14)	1.389 (3)
C(14)- C(15)	1.381 (3)	C(15)- C(16)	1.401 (2)
C(21)- C(26)	1.400 (2)	C(21)- C(22)	1.405 (2)
C(22)- C(23)	1.393 (2)	C(23)- C(24)	1.389 (3)
C(24)- C(25)	1.395 (3)	C(25)- C(26)	1.394 (3)
C(31)- C(36)	1.393 (2)	C(31)- C(32)	1.403 (3)
C(32)- C(33)	1.393 (3)	C(33)- C(34)	1.381 (3)
C(34)- C(35)	1.380 (3)	C(35)- C(36)	1.397 (3)
C(41)- C(42)	1.402 (3)	C(41)- C(46)	1.403 (3)
C(42)- C(43)	1.399 (3)	C(43)- C(44)	1.386 (3)
C(44)- C(45)	1.380 (4)	C(45)- C(46)	1.396 (3)
C(51)- C(52)	1.393 (2)	C(51)- C(56)	1.406 (2)
C(52)- C(53)	1.398 (2)	C(53)- C(54)	1.390 (3)

C(54)- C(55)	1.390 (3)	C(55)- C(56)	1.391 (3)
C(61)- C(66)	1.399 (2)	C(61)- C(62)	1.402 (3)
C(62)- C(63)	1.394 (3)	C(63)- C(64)	1.380 (3)
C(64)- C(65)	1.386 (3)	C(65)- C(66)	1.394 (3)

**Bindungswinkel [°]**

C(21)- P(1) - C(11)	101.8 (1)	C(21)- P(1) - C(1)	104.1 (1)
C(11)- P(1) - C(1)	99.6 (1)	C(21)- P(1) - Fe(1)	115.2 (1)
C(11)- P(1) - Fe(1)	125.6 (1)	C(1) - P(1) - Fe(1)	107.8 (1)
C(2) - C(1) - P(1)	112.8 (1)	C(1) - C(2) - P(2)	107.5 (1)
C(3) - P(2) - C(31)	104.0 (1)	C(3) - P(2) - C(2)	105.9 (1)
C(31)- P(2) - C(2)	101.1 (1)	C(3) - P(2) - Fe(1)	112.4 (1)
C(31)- P(2) - Fe(1)	124.6 (1)	C(2) - P(2) - Fe(1)	107.1 (1)
C(4) - C(3) - P(2)	113.4 (2)	C(3) - C(4) - C(5)	115.6 (2)
C(4) - C(5) - P(3)	114.3 (2)	C(41)- P(3) - C(5)	104.5 (1)
C(41)- P(3) - C(6)	103.5 (1)	C(5) - P(3) - C(6)	106.8 (1)
C(41)- P(3) - Fe(1)	121.8 (1)	C(5) - P(3) - Fe(1)	112.6 (1)
C(6) - P(3) - Fe(1)	106.4 (1)	C(7) - C(6) - P(3)	107.2 (2)
C(6) - C(7) - P(4)	113.1 (2)	C(61)- P(4) - C(51)	100.5 (1)
C(61)- P(4) - C(7)	102.8 (1)	C(51)- P(4) - C(7)	101.1 (1)
C(61)- P(4) - Fe(1)	117.8 (1)	C(51)- P(4) - Fe(1)	124.7 (1)
C(7) - P(4) - Fe(1)	106.8 (1)	C(16)- C(11)- C(12)	119.2 (2)
C(16)- C(11) - P(1)	121.6 (2)	C(12)- C(11)- P(1)	119.1 (2)
C(13)- C(12) - C(11)	120.5 (2)	C(14)- C(13)- C(12)	119.8 (2)
C(15)- C(14) - C(13)	120.3 (2)	C(14)- C(15)- C(16)	120.3 (2)
C(11)- C(16) - C(15)	119.9 (2)	C(26)- C(21)- C(22)	118.6 (2)
C(26)- C(21) - P(1)	122.0 (2)	C(22)- C(21)- P(1)	119.1 (2)
C(23)- C(22) - C(21)	120.7 (2)	C(24)- C(23)- C(22)	120.3 (2)
C(23)- C(24) - C(25)	119.6 (1)	C(26)- C(25)- C(24)	120.4 (1)
C(25)- C(26) - C(21)	120.5 (2)	C(36)- C(31)- C(32)	118.6 (2)
C(36)- C(31) - P(2)	121.8 (2)	C(32)- C(31)- P(2)	119.5 (2)
C(33)- C(32) - C(31)	120.8 (2)	C(34)- C(33)- C(32)	120.0 (2)
C(35)- C(34) - C(33)	119.8 (2)	C(34)- C(35)- C(36)	120.9 (2)
C(31)- C(36) - C(35)	119.9 (2)	C(42)- C(41)- C(46)	118.7 (2)
C(42)- C(41) - P(3)	120.4 (2)	C(46)- C(41)- P(3)	120.9 (2)
C(43)- C(42) - C(41)	120.4 (2)	C(44)- C(43)- C(42)	120.0 (2)
C(45)- C(44) - C(43)	120.2 (2)	C(44)- C(45)- C(46)	120.3 (2)
C(45)- C(46) - C(41)	120.3 (2)	C(52)- C(51)- C(56)	118.9 (2)
C(52)- C(51) - P(4)	121.2 (2)	C(56)- C(51)- P(4)	119.9 (2)
C(51)- C(52) - C(53)	120.4 (2)	C(54)- C(53)- C(52)	120.0 (2)
C(53)- C(54) - C(55)	120.1 (2)	C(54)- C(55)- C(56)	119.9 (2)
C(55)- C(56) - C(51)	120.6 (2)	C(66)- C(61)- C(62)	118.7 (2)
C(66)- C(61) - P(4)	120.6 (2)	C(62)- C(61)- P(4)	120.7 (2)
C(63)- C(62) - C(61)	120.6 (2)	C(64)- C(63)- C(62)	120.1 (2)
C(63)- C(64) - C(65)	120.0 (2)	C(64)- C(65)- C(66)	120.5 (2)
C(65)- C(66) - C(61)	120.2 (2)		

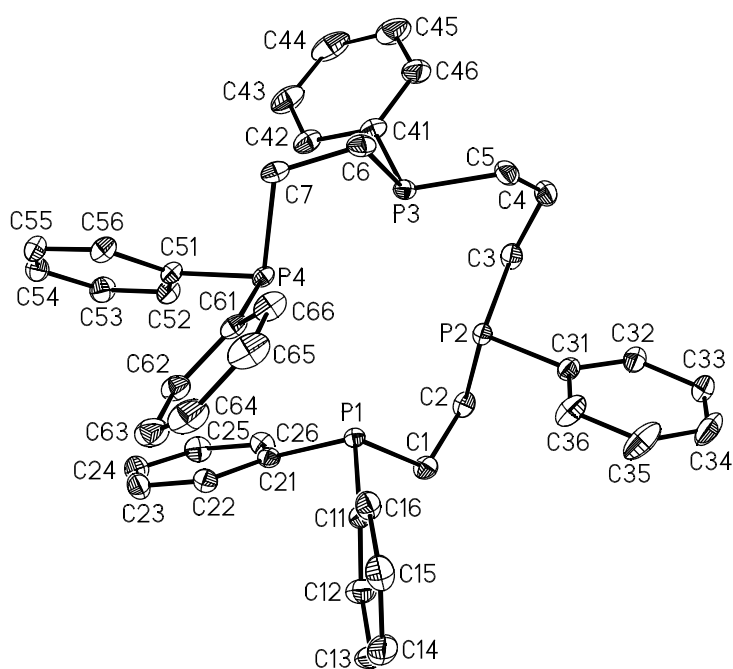
**Tab. 7 Geometrieparameter Dichlormethan**

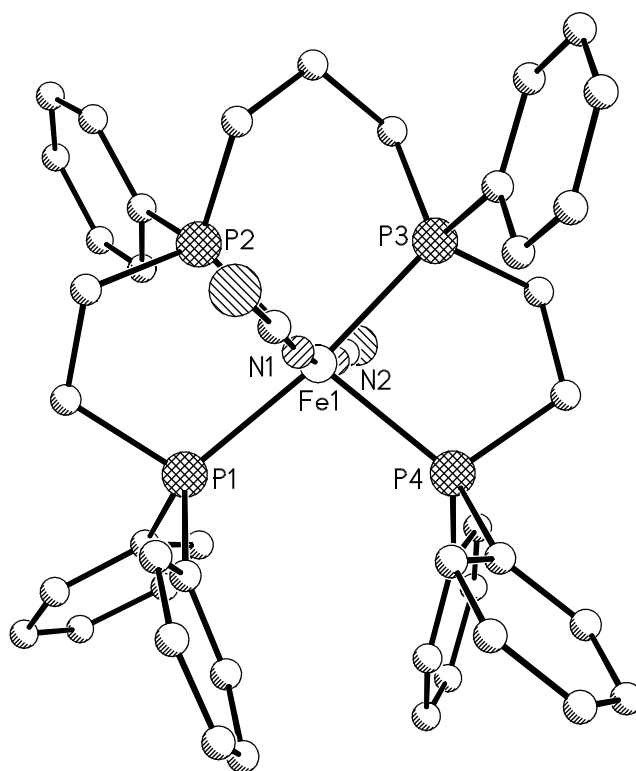
Bindungslängen [Å]

C(90) - Cl(2)	1.692 (9)	C(90') - Cl(1)	1.641 (5)
C(90') - Cl(2')	1.750 (6)		

Bindungswinkel [°]

Cl(2) - C(90) - Cl(1)	111.3 (5)	Cl(1) - C(90') - Cl(2')	106.7 (3)
-----------------------	-----------	-------------------------	-----------





8.4 Einkristallstrukturbestimmung von  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Tab. 1 Messprotokoll

*Kristall Daten:*Verbindung:  $\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ Formel:  $\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{P}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristall-Farbe, -Habitus: dunkelrote Nadel

Kristallformat: 0.1 mm · 0.05 mm · 0.05 mm

Molekulargewicht: 941.6 g/mol

Raumgruppe: triklin P-1 IT – Nr.: 2

Berechnete Dichte: 1.441 g · cm<sup>3</sup>

F(000): 976

Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen  $27 \leq 2\theta \leq 47$ 

a	=	9.4592 (8) Å	$\alpha$	=	102.40 (1) °
b	=	13.488 (1) Å	$\beta$	=	99.72 (1) °
c	=	18.659 (2) Å	$\gamma$	=	105.89 (1) °
V	=	2169.6 (2) Å <sup>3</sup>			
Z	=	2			

*Datensammlung*

Gerät: STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Strahlung: Mo-K $\alpha$ ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator

Messtemperatur: 150K

Messbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ 

-11	≤	h	≤	12
-17	≤	k	≤	17
-24	≤	l	≤	24

Messbereich in Phi: 0-190 (190 Bilder a 1°)

Belichtungszeit/Bild 12.0 min.

Phi-Messmodus: Oszillierend

Detektor-Abstand: 60 mm

Indizierung: 1405 Reflexe

Mosaikbreite: 0.009

Integration: Dynamische Profile

Orientierungskontrolle: min.:80 / max.: 300

*Strukturlösung und Verfeinerung:*

Reflexe: 21170	gemessene Reflexe
1	systematische ausgelöschte Reflexe
10252	unabhängige Reflexe
0	unterdrückte Reflexe
10252	unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
8220	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches  $I/\sigma(I)$  23.10

$$R_{\text{int.}}: \quad \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0273$$

Absorptionskorrektur: keine;  $\mu = 0.75 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen  $F^2$  (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:  
 1 Fe-, 3Cl-, 4P-, 2 S-, 2N-, 46 C-Atom(e) (Anisotrope Auslenkungsparameter)  
 48 H-Atome (Isotrope Auslenkungsparameter)  
 519 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 19.75

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}}$  (aromatisch) = 0.95 Å;  $d_{\text{C-H}}$  (methylen) = 0.99 Å) und mit



individuellen isotropen Auslenkungs-parametern [ $U_{\text{ISO}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch/methylen})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Extinktionskorrektur:  $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$   $x = 0.0065$   
(7)

Gewichtung:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0432 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:  $\leq 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: Max.: 0.36 / Min.: -0.84  $\text{e}/\text{\AA}^3$

R1 für 8220  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0329$

R1 für alle 10252 Reflexe = 0.0471

wR2 für 8220  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$   
= 0.0810

wR2 für alle 10252 Reflexe = 0.0864

Goodness of fit (Alle R.)  $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.014$

Restrained GoF (Alle R.) = 1.014

Restraints 0

#### Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;  
Graphik: SHELXTL PC XP;  
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

**Tab. 2** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	6676 (1)	7096 (1)	7438 (1)	8 (1)
S(1)	2574 (1)	6896 (1)	5470 (1)	22 (1)
C(70)	3910 (2)	6948 (1)	6177 (1)	13 (1)
N(1)	4909 (2)	7002 (1)	6662 (1)	11 (1)
S(2)	3675 (1)	6777 (1)	9228 (1)	19 (1)
C(80)	4681 (2)	6988 (1)	8610 (1)	12 (1)
N(2)	5439 (2)	7119 (1)	8183 (1)	12 (1)
P(1)	7513 (1)	8917 (1)	7649 (1)	10 (1)
C(1)	9563 (2)	9394 (2)	8056 (1)	17 (1)
C(2)	9870 (2)	8831 (2)	8668 (1)	20 (1)
P(2)	8753 (1)	7379 (1)	8344 (1)	12 (1)
C(3)	10184 (2)	6772 (2)	8100 (1)	21 (1)
C(4)	10739 (2)	7007 (2)	7406 (1)	21 (1)
C(5)	9550 (2)	6384 (2)	6667 (1)	17 (1)
P(3)	7796 (1)	6736 (1)	6493 (1)	10 (1)
C(6)	6524 (2)	5452 (1)	5842 (1)	14 (1)
C(7)	6154 (2)	4640 (1)	6302 (1)	15 (1)
P(4)	5692 (1)	5262 (1)	7178 (1)	10 (1)
C(11)	7298 (2)	9659 (1)	6937 (1)	13 (1)
C(12)	8550 (2)	10394 (2)	6829 (1)	20 (1)
C(13)	8351 (3)	11029 (2)	6341 (1)	26 (1)
C(14)	6912 (3)	10926 (2)	5951 (1)	26 (1)
C(15)	5661 (3)	10183 (2)	6045 (1)	22 (1)
C(16)	5851 (2)	9554 (2)	6536 (1)	17 (1)
C(21)	6738 (2)	9623 (1)	8361 (1)	13 (1)
C(22)	5168 (2)	9294 (2)	8260 (1)	17 (1)
C(23)	4508 (3)	9821 (2)	8764 (1)	25 (1)
C(24)	5404 (3)	10669 (2)	9383 (1)	26 (1)
C(25)	6960 (3)	10992 (2)	9488 (1)	25 (1)
C(26)	7639 (2)	10484 (2)	8984 (1)	19 (1)
C(31)	8653 (2)	7156 (2)	9277 (1)	18 (1)
C(32)	9321 (3)	6475 (2)	9566 (1)	26 (1)
C(33)	9240 (3)	6351 (2)	10286 (1)	36 (1)
C(34)	8484 (3)	6895 (2)	10713 (1)	41 (1)
C(35)	7821 (3)	7579 (2)	10434 (1)	35 (1)
C(36)	7908 (2)	7709 (2)	9720 (1)	23 (1)
C(41)	8097 (2)	7563 (1)	5834 (1)	13 (1)
C(42)	6850 (2)	7668 (2)	5367 (1)	17 (1)
C(43)	7064 (3)	8223 (2)	4823 (1)	22 (1)
C(44)	8506 (3)	8685 (2)	4742 (1)	24 (1)
C(45)	9749 (3)	8600 (2)	5210 (1)	23 (1)
C(46)	9547 (2)	8044 (2)	5756 (1)	17 (1)
C(51)	3602 (2)	4741 (1)	6939 (1)	13 (1)
C(52)	2801 (2)	4493 (2)	6187 (1)	18 (1)
C(53)	1225 (2)	4098 (2)	5983 (1)	23 (1)
C(54)	426 (2)	3943 (2)	6528 (1)	23 (1)
C(55)	1202 (2)	4205 (2)	7281 (1)	23 (1)
C(56)	2779 (2)	4605 (2)	7487 (1)	17 (1)
C(61)	6223 (2)	4530 (1)	7848 (1)	15 (1)
C(62)	6817 (2)	3690 (2)	7654 (1)	22 (1)

C(63)	7152 (3)	3134 (2)	8179 (1)	28 (1)
C(64)	6862 (3)	3387 (2)	8885 (1)	30 (1)
C(65)	6282 (3)	4218 (2)	9088 (1)	26 (1)
C(66)	5997 (2)	4802 (2)	8578 (1)	19 (1)
C(90)	376 (3)	11224 (2)	7423 (2)	39 (1)
Cl(1)	2493 (1)	9945 (1)	6917 (1)	34 (1)
Cl(2)	2879 (1)	12202 (1)	7484 (1)	50 (1)
Cl(2')	2972 (12)	11988 (8)	7860 (6)	48 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tab. 3** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	8 (1)	10 (1)	8 (1)	5 (1)	3 (1)	4 (1)
S(1)	14 (1)	36 (1)	18 (1)	11 (1)	0 (1)	12 (1)
C(70)	13 (1)	14 (1)	14 (1)	6 (1)	6 (1)	6 (1)
N(1)	11 (1)	13 (1)	12 (1)	6 (1)	4 (1)	6 (1)
S(2)	19 (1)	31 (1)	14 (1)	10 (1)	11 (1)	12 (1)
C(80)	13 (1)	14 (1)	11 (1)	5 (1)	2 (1)	7 (1)
N(2)	13 (1)	13 (1)	11 (1)	5 (1)	4 (1)	6 (1)
P(1)	9 (1)	11 (1)	11 (1)	5 (1)	3 (1)	3 (1)
C(1)	11 (1)	18 (1)	23 (1)	10 (1)	3 (1)	3 (1)
C(2)	12 (1)	23 (1)	22 (1)	10 (1)	-3 (1)	2 (1)
P(2)	10 (1)	18 (1)	12 (1)	8 (1)	2 (1)	6 (1)
C(3)	17 (1)	34 (1)	21 (1)	14 (1)	5 (1)	17 (1)
C(4)	13 (1)	31 (1)	27 (1)	13 (1)	7 (1)	13 (1)
C(5)	16 (1)	22 (1)	21 (1)	11 (1)	10 (1)	13 (1)
P(3)	11 (1)	13 (1)	11 (1)	7 (1)	6 (1)	7 (1)
C(6)	19 (1)	15 (1)	11 (1)	4 (1)	6 (1)	6 (1)
C(7)	19 (1)	12 (1)	15 (1)	4 (1)	9 (1)	6 (1)
P(4)	12 (1)	10 (1)	10 (1)	6 (1)	4 (1)	5 (1)
C(11)	18 (1)	12 (1)	15 (1)	5 (1)	7 (1)	8 (1)
C(12)	22 (1)	21 (1)	25 (1)	14 (1)	11 (1)	8 (1)
C(13)	34 (1)	24 (1)	31 (1)	19 (1)	19 (1)	11 (1)
C(14)	41 (1)	25 (1)	23 (1)	18 (1)	14 (1)	18 (1)
C(15)	29 (1)	24 (1)	20 (1)	12 (1)	5 (1)	15 (1)
C(16)	20 (1)	17 (1)	18 (1)	7 (1)	4 (1)	9 (1)
C(21)	17 (1)	12 (1)	13 (1)	6 (1)	5 (1)	5 (1)
C(22)	19 (1)	15 (1)	20 (1)	6 (1)	7 (1)	6 (1)
C(23)	26 (1)	25 (1)	32 (1)	10 (1)	17 (1)	12 (1)
C(24)	45 (1)	23 (1)	22 (1)	8 (1)	19 (1)	19 (1)
C(25)	41 (1)	18 (1)	15 (1)	3 (1)	5 (1)	12 (1)
C(26)	23 (1)	15 (1)	17 (1)	3 (1)	1 (1)	5 (1)
C(31)	13 (1)	25 (1)	13 (1)	9 (1)	-1 (1)	3 (1)
C(32)	25 (1)	32 (1)	23 (1)	16 (1)	0 (1)	8 (1)
C(33)	36 (1)	49 (2)	27 (1)	27 (1)	-1 (1)	12 (1)
C(34)	39 (2)	68 (2)	19 (1)	25 (1)	6 (1)	12 (1)
C(35)	29 (1)	59 (2)	17 (1)	11 (1)	6 (1)	12 (1)
C(36)	17 (1)	35 (1)	14 (1)	8 (1)	0 (1)	6 (1)
C(41)	19 (1)	13 (1)	12 (1)	6 (1)	9 (1)	8 (1)
C(42)	22 (1)	21 (1)	18 (1)	11 (1)	10 (1)	12 (1)

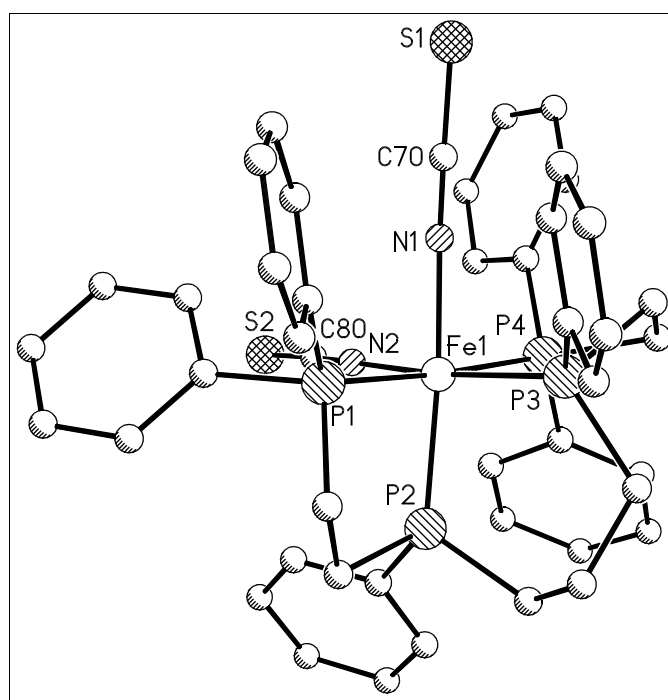
C(43)	31 (1)	22 (1)	19 (1)	13 (1)	8 (1)	14 (1)
C(44)	37 (1)	21 (1)	20 (1)	14 (1)	14 (1)	9 (1)
C(45)	27 (1)	21 (1)	24 (1)	10 (1)	13 (1)	3 (1)
C(46)	18 (1)	17 (1)	18 (1)	6 (1)	7 (1)	4 (1)
C(51)	13 (1)	10 (1)	16 (1)	6 (1)	4 (1)	4 (1)
C(52)	17 (1)	19 (1)	16 (1)	5 (1)	3 (1)	3 (1)
C(53)	19 (1)	20 (1)	25 (1)	3 (1)	-2 (1)	6 (1)
C(54)	12 (1)	16 (1)	38 (1)	5 (1)	2 (1)	4 (1)
C(55)	19 (1)	21 (1)	34 (1)	11 (1)	12 (1)	9 (1)
C(56)	18 (1)	18 (1)	19 (1)	7 (1)	7 (1)	7 (1)
C(61)	13 (1)	14 (1)	18 (1)	10 (1)	3 (1)	4 (1)
C(62)	22 (1)	23 (1)	30 (1)	15 (1)	10 (1)	12 (1)
C(63)	28 (1)	26 (1)	44 (1)	22 (1)	10 (1)	17 (1)
C(64)	31 (1)	30 (1)	35 (1)	25 (1)	3 (1)	11 (1)
C(65)	31 (1)	29 (1)	20 (1)	17 (1)	3 (1)	7 (1)
C(66)	23 (1)	19 (1)	17 (1)	11 (1)	3 (1)	7 (1)
C(90)	34 (1)	21 (1)	55 (2)	5 (1)	1 (1)	8 (1)
Cl(1)	24 (1)	23 (1)	50 (1)	5 (1)	7 (1)	3 (1)
Cl(2)	47 (1) 27	(1) 71	(1) 3	(1) 5	(1) 17 (1)	

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

**Tab. 4 H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(1A)	10101	9221	7659	20
H(1B)	9925	10180	8279	20
H(2A)	9604	9173	9128	24
H(2B)	10963	8916	8800	24
H(3A)	11067	7035	8541	25
H(3B)	9756	5986	8005	25
H(4A)	10993	7784	7453	25
H(4B)	11673	6814	7392	25
H(5A)	9262	5613	6647	20
H(5B)	10035	6472	6244	20
H(6A)	5581	5546	5589	17
H(6B)	7021	5191	5449	17
H(7A)	7034	4393	6432	18
H(7B)	5282	4008	5995	18
H(12)	9543	10465	7088	24
H(13)	9210	11534	6277	31
H(14)	6782	11360	5623	31
H(15)	4673	10102	5774	27
H(16)	4989	9051	6599	21
H(22)	4546	8706	7845	21
H(23)	3436	9600	8684	30
H(24)	4951	11022	9729	32

H(25)	7576	11571	9911	30
H(26)	8710	10718	9061	23
H(32)	9834	6094	9273	31
H(33)	9706	5892	10482	44
H(34)	8417	6800	11197	49
H(35)	7311	7958	10729	42
H(36)	7455	8178	9532	27
H(42)	5857	7361	5422	21
H(43)	6213	8283	4505	26
H(44)	8644	9059	4368	29
H(45)	10741	8922	5160	28
H(46)	10403	7993	6075	21
H(52)	3341	4596	5809	22
H(53)	698	3935	5469	28
H(54)	-649	3659	6388	28
H(55)	654	4110	7657	27
H(56)	3299	4788	8003	21
H(62)	6992	3498	7164	27
H(63)	7581	2580	8048	34
H(64)	7060	2991	9233	35
H(65)	6079	4389	9573	31
H(66)	5645	5391	8728	22
H(90A)	4215	11209	7939	47
H(90B)	4603	11409	7168	47
H(90C)	4581	11143	7794	47
H(90D)	4247	11568	7067	47



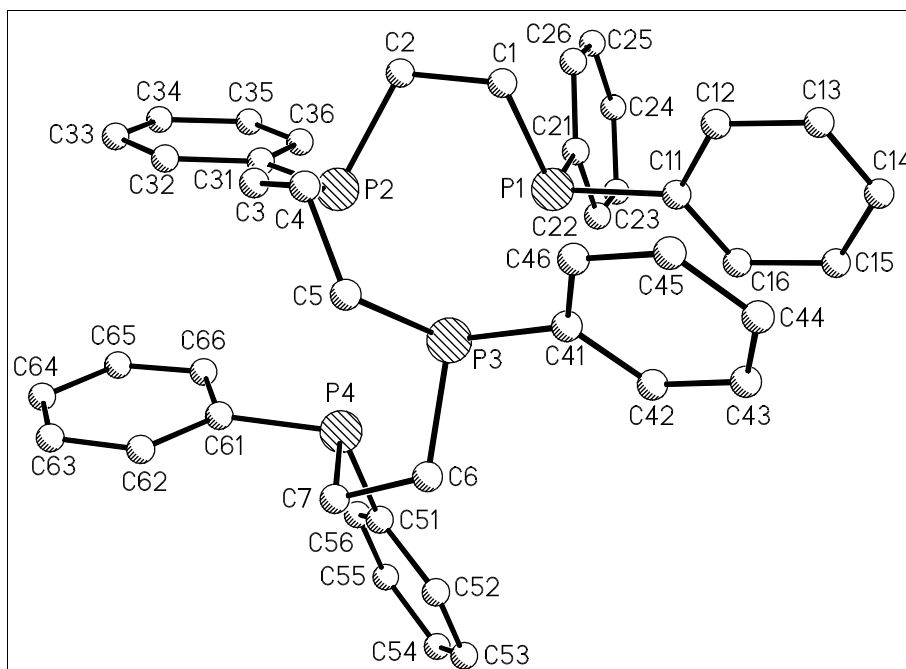
**Tab. 5 Geometrieparameter**

## Bindungslängen [Å]

Fe(1) - N(2)	1.964 (2)	Fe(1) - N(1)	1.973 (2)
Fe(1) - P(3)	2.238 (5)	Fe(1) - P(2)	2.248 (6)
Fe(1) - P(1)	2.288 (1)	Fe(1) - P(4)	2.300 (1)
S(1) - C(70)	1.641 (2)	C(70)- N(1)	1.167 (2)
S(2) - C(80)	1.634 (2)	C(80)- N(2)	1.167 (2)

## Bindungswinkel [°]

N(2) - Fe(1) - N(1)	88.99 (6)	N(2) - Fe(1) - P(3)	168.83 (5)
N(1) - Fe(1) - P(3)	87.17 (4)	N(2) - Fe(1) - P(2)	91.09 (5)
N(1) - Fe(1) - P(2)	174.36 (5)	P(3) - Fe(1) - P(2)	93.76 (2)
N(2) - Fe(1) - P(1)	94.66 (5)	N(1) - Fe(1) - P(1)	89.68 (5)
P(3) - Fe(1) - P(1)	95.81 (2)	P(2) - Fe(1) - P(1)	84.70 (2)
N(2) - Fe(1) - P(4)	84.70 (5)	N(1) - Fe(1) - P(4)	86.71 (5)
P(3) - Fe(1) - P(4)	84.61 (2)	P(2) - Fe(1) - P(4)	98.91 (2)
P(1) - Fe(1) - P(4)	176.34 (2)		
N(1) - C(70)- S(1)	176.9 (2)	C(70) - N(1) - Fe(1)	176.5 (2)
N(2) - C(80)- S(2)	177.1 (2)	C(80) - N(2) - Fe(1)	170.9 (2)



**Tab. 5 Geometrieparameter Ligand**

## Bindungslängen [Å]

P(1) - C(1)	1.833 (2)	P(1) - C(21)	1.837 (2)
P(1) - C(11)	1.843 (2)	C(1) - C(2)	1.530 (3)
C(2) - P(2)	1.861 (2)	P(2) - C(3)	1.833 (2)
P(2) - C(31)	1.843 (2)	C(3) - C(4)	1.539 (3)
C(4) - C(5)	1.528 (3)	C(5) - P(3)	1.844 (2)
P(3) - C(41)	1.835 (2)	P(3) - C(6)	1.840 (2)
C(6) - C(7)	1.534 (2)	C(7) - P(4)	1.850 (2)
P(4) - C(61)	1.838 (2)	P(4) - C(51)	1.846 (2)
C(11)- C(12)	1.396 (3)	C(11)- C(16)	1.398 (3)
C(12)- C(13)	1.401 (3)	C(13)- C(14)	1.385 (3)
C(14)- C(15)	1.389 (3)	C(15)- C(16)	1.399 (3)
C(21)- C(22)	1.396 (3)	C(21)- C(26)	1.404 (3)
C(22)- C(23)	1.390 (3)	C(23)- C(24)	1.390 (3)
C(24)- C(25)	1.382 (3)	C(25)- C(26)	1.392 (3)
C(31)- C(32)	1.396 (3)	C(31)- C(36)	1.398 (3)
C(32)- C(33)	1.402 (3)	C(33)- C(34)	1.383 (4)
C(34)- C(35)	1.388 (4)	C(35)- C(36)	1.393 (3)
C(41)- C(46)	1.394 (3)	C(41)- C(42)	1.403 (3)
C(42)- C(43)	1.394 (3)	C(43)- C(44)	1.384 (3)
C(44)- C(45)	1.390 (3)	C(45)- C(46)	1.396 (3)
C(51)- C(56)	1.399 (2)	C(51)- C(52)	1.399 (3)
C(52)- C(53)	1.392 (3)	C(53)- C(54)	1.384 (3)
C(54)- C(55)	1.391 (3)	C(55)- C(56)	1.393 (3)
C(61)- C(66)	1.401 (3)	C(61)- C(62)	1.403 (3)
C(62)- C(63)	1.401 (3)	C(63)- C(64)	1.382 (3)
C(64)- C(65)	1.387 (3)	C(65)- C(66)	1.396 (3)

## Bindungswinkel [°]

C(1) - P(1) - C(21)	104.7 (1)	C(1) - P(1)- C(11)	103.3 (1)
C(21)- P(1) - C(11)	99.2 (1)	C(1) - P(1)- Fe(1)	107.8 (1)
C(21)- P(1) - Fe(1)	113.2 (1)	C(11)- P(1)- Fe(1)	126.4 (1)
C(2) - C(1) - P(1)	107.6 (2)	C(1) - C(2) -P(2)	111.4 (2)
C(3) - P(2) - C(31)	102.2 (1)	C(3) - P(2)- C(2)	101.8 (1)
C(31)- P(2) - C(2)	98.3 (1)	C(3) - P(2)- Fe(1)	118.6 (1)
C(31)- P(2) - Fe(1)	122.6 (1)	C(2) - P(2)- Fe(1)	109.8 (1)
C(4) - C(3) - P(2)	114.8 (1)	C(5) - C(4) -C(3)	112.1 (1)
C(4) - C(5) - P(3)	117.7 (1)	C(41)- P(3)- C(6)	100.9 (1)
C(41)- P(3) - C(5)	103.7 (1)	C(6) - P(3)- C(5)	99.1 (1)
C(41)- P(3) - Fe(1)	123.1 (1)	C(6) - P(3)- Fe(1)	105.8 (1)

## Bindungswinkel [°]

C(5) - P(3) - Fe(1)	120.0 (1)	C(7) - C(6) - P(3)	108.3 (2)
C(6) - C(7) - P(4)	110.1 (2)	C(61)- P(4) - C(51)	102.7 (1)
C(61)- P(4) - C(7)	104.3 (1)	C(51)- P(4) - C(7)	102.8 (1)
C(61)- P(4) - Fe(1)	122.2 (1)	C(51)- P(4) - Fe(1)	114.1 (1)
C(7) - P(4) - Fe(1)	108.7 (1)	C(12)- C(11)- C(16)	118.7 (2)
C(12)- C(11)- P(1)	121.3 (2)	C(16)- C(11)- P(1)	119.9 (2)
C(11)- C(12)- C(13)	120.4 (2)	C(14)- C(13)- C(12)	120.5 (2)
C(13)- C(14)- C(15)	119.6 (2)	C(14)- C(15)- C(16)	120.3 (2)
C(11)- C(16)- C(15)	120.6 (2)	C(22)- C(21)- C(26)	118.9 (2)
C(22)- C(21)- P(1)	117.7 (2)	C(26)- C(21)- P(1)	123.4 (2)
C(23)- C(22)- C(21)	120.5 (2)	C(22)- C(23)- C(24)	120.5 (2)
C(25)- C(24)- C(23)	119.3 (2)	C(24)- C(25)- C(26)	121.0 (2)
C(25)- C(26)- C(21)	119.8 (2)	C(32)- C(31)- C(36)	118.7 (2)
C(32)- C(31)- P(2)	122.5 (2)	C(36)- C(31)- P(2)	118.7 (2)
C(31)- C(32)- C(33)	120.3 (2)	C(34)- C(33)- C(32)	120.2 (2)
C(33)- C(34)- C(35)	120.1 (2)	C(34)- C(35)- C(36)	119.8 (2)
C(35)- C(36)- C(31)	120.9 (2)	C(46)- C(41)- C(42)	118.8 (2)
C(46)- C(41)- P(3)	121.1 (2)	C(42)- C(41)- P(3)	120.0 (2)
C(43)- C(42)- C(41)	120.2 (2)	C(44)- C(43)- C(42)	120.6 (2)
C(43)- C(44)- C(45)	119.6 (2)	C(44)- C(45)- C(46)	120.3 (2)
C(41)- C(46)- C(45)	120.5 (2)	C(56)- C(51)- C(52)	118.3 (2)
C(56)- C(51)- P(4)	122.4 (2)	C(52)- C(51)- P(4)	119.3 (2)
C(53)- C(52)- C(51)	121.1 (2)	C(54)- C(53)- C(52)	120.0 (2)
C(53)- C(54)- C(55)	119.7 (2)	C(54)- C(55)- C(56)	120.4 (2)
C(55)- C(56)- C(51)	120.5 (2)	C(66)- C(61)- C(62)	118.3 (2)
C(66)- C(61)- P(4)	118.9 (2)	C(62)- C(61)- P(4)	122.7 (2)
C(63)- C(62)- C(61)	120.4 (2)	C(64)- C(63)- C(62)	120.3 (2)
C(63)- C(64)- C(65)	120.1 (2)	C(64)- C(65)- C(66)	120.0 (2)
C(65)- C(66)- C(61)	120.9 (2)		

**Tab. 7 Geometrieparameter Dichlormethan**

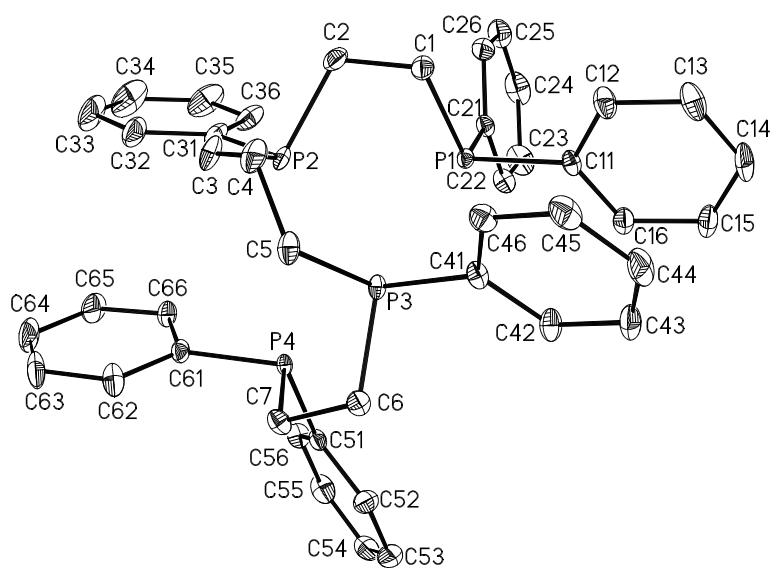
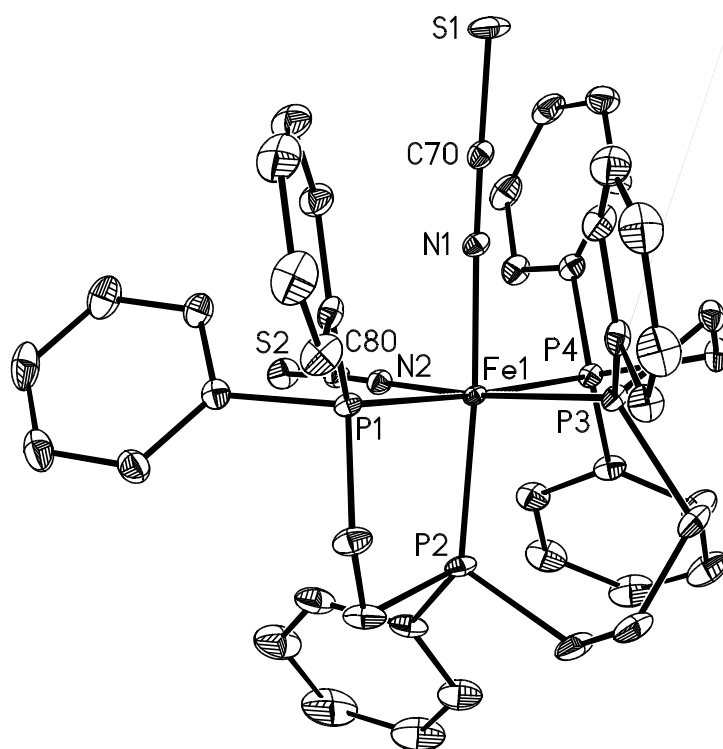
## Bindungslängen [Å]

C(90)- Cl(2')	1.603 (10)	C(90)- Cl(2)	1.744 (3)
C(90)- Cl(1)	1.760 (3)		

## Bindungswinkel [°]

Cl(2')- C(90)- Cl(1)	112.8 (4)	Cl(2) - C(90)- Cl(1)	111.6 (2)
----------------------	-----------	----------------------	-----------







## 8.5 Einkristallstrukturbestimmung von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)octakis(tetrahydrofuran) $\text{Li}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_8(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2)_2$

Tab. 1 Protokoll

*Kristall Daten:*Verbindung:  $\text{Li}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_8(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2)_2$ Formel:  $\text{Li}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_8(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{P}_2)_2$ 

Kristallfarbe/Habitus: gelber Polyeder

Kristallformat: 0.40 mm · 0.24 mm · 0.2 mm

Molekulargewicht: 1121.03 g/mol

Raumgruppe: trigonal P-3c1; IT – Nr.: 165

Berechnete Dichte:  $1.078 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 

F(000): 3624

Gitterparameter: Least-Squares Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen  $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 

$a = 24.415 (2) \text{ \AA}$        $\alpha = 90.0^\circ$   
 $b = 24.415 (2) \text{ \AA}$        $\beta = 90.0^\circ$   
 $c = 20.196 (2) \text{ \AA}$        $\gamma = 120.0^\circ$   
 $V = 1035.9 (1) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 6$

*Datensammlung:*

Gerät: STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Strahlung: Mo-K $\alpha$ ; 71.073 pm; Graphite monochromator

Temperatur: 180K

Messbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$   
 $-26 \leq h \leq 22$   
 $-26 \leq k \leq 23$   
 $-21 \leq l \leq 21$

Messbereich in Phi: 0-96° (120 images a 0.8°)

Messzeit/Bild: 20 min.

Phi Messmodus: Oszillierend

Detektorabstand: 75 mm

Indizierung: 663 reflections

Mosaikbreite: 0.025

Integration: Dynamische Profile

*Strukturlösung und Verfeinerung:*

Reflexe:	24695	gemessene Reflexe
	48	systematisch ausgelöschte Reflexe
	4608	unabhängige Reflexe
	0	unterdrückte Reflexe
	4608	unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
	3007	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches  $I/\sigma(I)$  10.9

$R_{int.}: \Sigma |F_o - (F_o)_2| / [\Sigma F_o] = 0.0935$

Absorptionskorrektur: keine;  $\mu = 0.16 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen  $F^2$  (SHELXL-97)

Parameters: In der asymmetrischen Einheit:

2 P-, 3 Li-, 4 O-, 38 C Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter

3 C-, 68 H- Atome isotrope Auslenkungsparameter

420 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe / Parameter: 11.0

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden in der idealisierten Geometrie positioniert; (dC-H (methylen) = 0.99 Å; dC-H (aromatisch) = 0.95 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [ $U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Caromatisch/methylen})$ ] nach dem Reitermodell verfeinert.

Scattering Faktoren: Für neutrale Atome

LP Korrekturen: Ja

Extinktionskorrektur:  $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$   $x = 0.0026$   
(3)

Gewichtung:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0511 \cdot P)^2 + 3.00 \cdot P]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:  $\leq 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: Max.: 0.21 / Min.: -0.28 e/Å<sup>3</sup>

R1 für 9061  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0729$

R1 für alle 4608 Reflexe = 0.1032

wR2 für 9061  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.1965$

wR2 für alle 4608 Reflexe = 0.2189

Goodness of fit (alle Refl.)  $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.019$

Restrained GoF (alle Refl.) = 1.026

Restraints = 5

### *Bemerkungen:*

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;  
Graphik: SHELXTL PC XP;  
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Zwei Kohlenstoffatome der C3 Einheit des Liganden sowie alle Kohlenstoffatome der THF Moleküle sind fehlgeordnet und wurden unter Verwendung des split Modells und geometrischer constraints verfeinert.

**Tab. 2 Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
P(1)	4414 (1)	3602 (1)	1972 (1)	76 (1)
P(2)	2067 (1)	2870 (1)	1815 (1)	93 (1)
C(1)	3708 (4)	3512 (4)	1543 (4)	75 (2)
C(2)	3217 (3)	2857 (3)	1329 (3)	76 (2)
C(3)	2586 (2)	2866 (2)	1136 (2)	102 (1)
C(1')	3778 (5)	3361 (7)	1266 (6)	65 (3)
C(2')	3158 (4)	3142 (6)	1636 (4)	65 (2)
C(11)	4999 (2)	3644 (2)	1392 (2)	67 (1)
C(12)	5585 (2)	3769 (2)	1641 (2)	80 (1)
C(13)	6071 (2)	3812 (2)	1242 (3)	103 (1)
C(14)	5970 (4)	3729 (3)	560 (3)	129 (2)
C(15)	5412 (4)	3610 (3)	294 (2)	124 (2)
C(16)	4929 (2)	3559 (2)	704 (2)	94 (1)
C(21)	1391 (2)	2784 (2)	1351 (2)	86 (1)
C(22)	1340 (2)	2768 (2)	654 (2)	92 (1)
C(23)	824 (2)	2742 (2)	331 (3)	110 (2)
C(24)	334 (3)	2722 (3)	688 (4)	126 (2)
C(25)	379 (3)	2725 (3)	1383 (4)	132 (2)
C(26)	883 (3)	2747 (3)	1703 (3)	113 (2)
Li(1)	4025 (3)	2600 (3)	2702 (3)	84 (2)
Li(2)	4682 (5)	4682 (5)	2500 100	(3)
Li(3)	1873 (4)	1873 (4)	2500 98	(3)
O(1)	4648 (2)	2832 (1)	3422 (1)	98 (1)
C(31)	4908 (3)	3422 (3)	3780 (2)	111 (2)
C(32)	4721 (3)	3263 (4)	4492 (3)	140 (2)
C(33)	4742 (16)	2695 (18)	4606 (15)	160 (13)
C(33')	4464 (14)	2514 (17)	4504 (12)	141 (10)
C(34)	4562 (3)	2353 (3)	3897 (3)	115 (2)
O(2)	4112 (2)	1956 (2)	2213 (2)	121 (1)
C(41)	4704 (3)	2034 (3)	2012 (3)	95 (2)
C(42)	4630 (4)	1868 (5)	1313 (4)	115 (3)
C(43)	3907 (8)	1567 (14)	1159 (9)	136 (7)
C(44)	3672 (5)	1445 (8)	1881 (8)	122 (5)
C(41')	4326 (13)	1690 (12)	2377 (12)	101 (8)
C(42')	4167 (13)	1114 (13)	1862 (13)	80 (6)
C(43')	3963 (11)	1311 (10)	1361 (9)	148 (8)
C(44')	3745 (12)	1776 (9)	1522 (9)	161 (7)
C(42C)	4501 (2)	1474 (1)	1529 (2)	82 (5)
O(3)	5057 (2)	5308 (1)	1770 (2)	150 (2)

C(51)	5196 (2)	5191 (1)	1115 (2)	149 (2)
C(52)	5256 (4)	5958 (3)	1829 (5)	183 (3)
C(53)	5577 (6)	6265 (4)	1274 (7)	230 (5)
C(54)	5652 (4)	5816 (4)	848 (4)	169 (3)
O(4)	1561 (2)	1172 (2)	1855 (2)	145 (2)
C(61)	1008 (5)	1035 (5)	1505 (7)	130 (3)
C(61')	1324 (18)	1278 (16)	1159 (15)	169 (13)
C(62)	1110 (4)	832 (5)	830 (4)	180 (3)
C(63)	1526 (4)	579 (4)	954 (4)	162 (3)
C(64)	1858 (6)	879 (6)	1545 (6)	150 (4)
C(64')	1658 (6)	677 (6)	1758 (6)	175 (16)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

**Tab. 3** Anisotrope Auslenungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	66 (1)	84 (1)	80 (1)	4 (1)	3 (1)	40 (1)
P(2)	113 (1)	84 (1)	77 (1)	-13 (1)	-22 (1)	46 (1)
C(1)	80 (6)	93 (5)	67 (4)	-3 (3)	4 (4)	55 (5)
C(2)	74 (4)	90 (5)	68 (3)	-17 (3)	-5 (3)	46 (4)
C(3)	68 (3)	119 (4)	96 (3)	16 (2)	-13 (2)	30 (2)
C(1')	50 (7)	76 (9)	76 (9)	16 (6)	15 (6)	37 (7)
C(2')	41 (6)	92 (8)	56 (5)	2 (5)	6 (4)	29 (6)
C(11)	76 (2)	58 (2)	68 (2)	5 (2)	2 (2)	34 (2)
C(12)	76 (3)	77 (2)	90 (2)	10 (2)	13 (2)	42 (2)
C(13)	80 (3)	89 (3)	144 (4)	17 (3)	23 (3)	47 (2)
C(14)	170 (6)	104 (4)	132 (5)	27 (3)	75 (4)	82 (4)
C(15)	194 (6)	113 (4)	80 (3)	6 (2)	30 (4)	89 (5)
C(16)	125 (4)	91 (3)	72 (2)	-3 (2)	-1 (2)	57 (3)
C(21)	92 (3)	71 (2)	93 (3)	-13 (2)	-8 (2)	40 (2)
C(22)	80 (3)	103 (3)	92 (3)	-22 (2)	-20 (2)	46 (2)
C(23)	100 (4)	117 (4)	116 (3)	-23 (3)	-28 (3)	56 (3)
C(24)	106 (4)	122 (4)	163 (5)	-13 (4)	-23 (4)	67 (3)
C(25)	125 (5)	130 (5)	164 (6)	6 (4)	33 (4)	82 (4)
C(26)	124 (4)	121 (4)	117 (3)	1 (3)	5 (3)	79 (4)
Li(1)	88 (4)	97 (5)	71 (3)	2 (3)	6 (3)	49 (4)
Li(2)	94 (5)	94 (5)	106 (7)	-9 (3)	9 (3)	43 (6)
Li(3)	89 (5)	89 (5)	116 (7)	-1 (3)	1 (3)	43 (6)
O(1)	115 (2)	96 (2)	91 (2)	9 (2)	-13 (2)	58 (2)
C(31)	123 (4)	117 (4)	102 (3)	-6 (3)	-19 (3)	68 (3)
C(32)	141 (5)	176 (6)	105 (4)	-17 (4)	-26 (3)	81 (5)
C(33)	260 (40)	190 (30)	89 (9)	-20 (13)	-48 (17)	160 (30)
C(33')	170 (19)	160 (20)	95 (16)	43 (15)	20 (14)	88 (16)

C(34)	114 (4)	128 (4)	114 (4)	34 (3)	3 (3)	68 (3)
O(2)	131 (3)	107 (3)	129 (3)	-21 (2)	21 (2)	63 (3)
C(41)	96 (4)	88 (4)	112 (4)	8 (3)	13 (3)	55 (3)
C(42)	100 (6)	147 (8)	88 (5)	-7 (5)	19 (4)	53 (6)
C(43)	100 (8)	240 (20)	88 (10)	0 (11)	11 (7)	103 (12)
C(44)	65 (6)	130 (12)	123 (11)	-47 (9)	17 (7)	12 (7)
C(41')	77 (16)	70 (15)	104 (16)	12 (12)	29 (13)	-1 (13)
C(43')	176 (17)	149 (14)	104 (12)	-42 (10)	-19 (10)	70 (12)
C(44')	230 (19)	165 (14)	111 (12)	-38 (9)	-43 (11)	115 (14)
O(3)	189 (4)	83 (2)	159 (3)	2 (2)	66 (3)	53 (2)
C(51)	190 (6)	101 (4)	146 (5)	17 (3)	60 (4)	63 (4)
C(52)	188 (8)	84 (5)	252 (9)	-19 (5)	40 (7)	50 (5)
C(53)	246 (12)	99 (6)	329 (14)	17 (7)	34 (10)	73 (7)
C(54)	161 (6)	152 (6)	199 (6)	86 (5)	47 (5)	82 (5)
O(4)	141 (3)	121 (3)	193 (4)	-60 (3)	-71 (3)	80 (3)
C(61)	103 (7)	97 (7)	190 (11)	-37 (6)	-60 (7)	49 (5)
C(61')	180 (30)	140 (30)	130 (20)	-32 (17)	-30 (18)	40 (20)
C(62)	167 (7)	178 (8)	182 (8)	8 (6)	-66 (6)	77 (6)
C(63)	154 (6)	172 (7)	150 (5)	-24 (5)	-12 (5)	73 (5)
C(64)	141 (7)	170 (9)	179 (8)	-66 (7)	-72 (7)	107 (7)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2 (h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

**Tab. 4 H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(1A)	3501	3677	1841	90
H(1B)	3851	3785	1142	90
H(2A)	3130	2553	1696	91
H(2B)	3372	2724	940	91
H(3A)	2327	2492	853	122
H(3B)	2711	3244	856	122
H(1C)	3877	3726	975	78
H(1D)	3757	3015	990	78
H(2C)	3177	3503	1881	77
H(2D)	3095	2813	1965	77
H(12)	5655	3829	2108	95
H(13)	6462	3895	1432	123
H(14)	6296	3757	278	155
H(15)	5350	3560	-174	149
H(16)	4537	3464	507	113
H(22)	1669	2774	395	110
H(23)	810	2738	-142	132

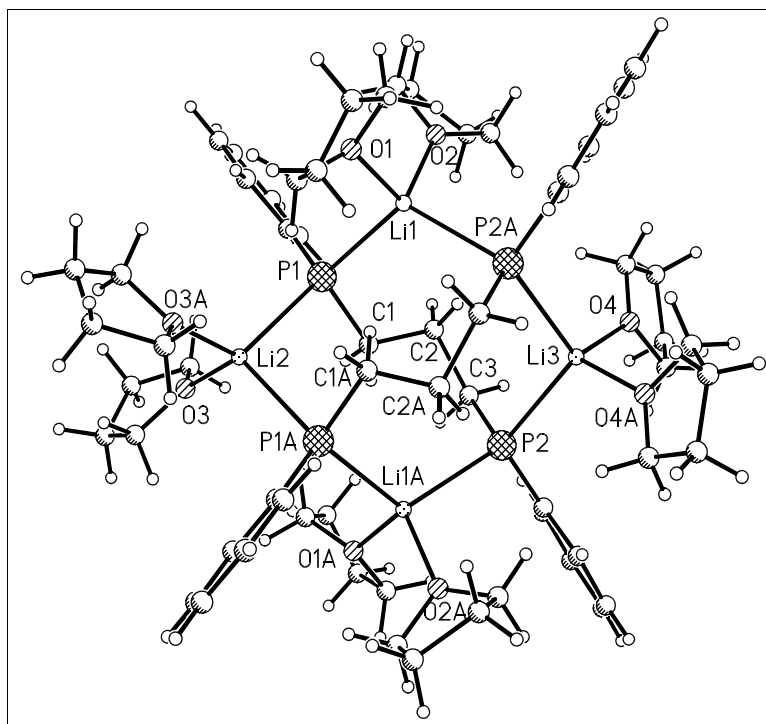


---

H(24)	-19	2707	473	151
H(25)	47	2712	1641	159
H(26)	887	2737	2176	135
H(31A)	4737	3684	3600	133
H(31B)	5374	3661	3738	133
H(32A)	5021	3607	4789	168
H(32B)	4290	3193	4570	168
H(33A)	4432	2429	4951	192
H(33B)	5170	2791	4747	192
H(33C)	4693	2413	4845	169
H(33D)	4007	2280	4613	169
H(34A)	4841	2179	3789	138
H(34B)	4118	2002	3896	138
H(41A)	4807	1752	2271	113
H(41B)	5046	2477	2077	113
H(42A)	4774	1562	1221	138
H(42B)	4880	2249	1036	138
H(43A)	3808	1865	928	163
H(43B)	3741	1170	898	163
H(44A)	3251	1410	1917	147
H(44B)	3645	1053	2055	147
H(41C)	4166	1515	2826	121
H(41D)	4790	1971	2407	121
H(42C)	4548	1090	1744	96
H(42D)	3835	700	2036	96
H(43C)	3608	936	1148	178
H(43D)	4308	1508	1028	178
H(44C)	3280	1575	1572	193
H(44D)	3905	2135	1205	193
H(42E)	4507	1126	1747	98
H(42F)	4782	1601	1153	98
H(51A)	4808	4989	839	179
H(51B)	5381	4911	1126	179
H(52A)	4883	6012	1888	219
H(52B)	5531	6137	2225	219

**Tab. 4 H-Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]**

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
H(53A)	5997	6623	1396	277
H(53B)	5341	6435	1030	277
H(54A)	5556	5856	377	203
H(54B)	6089	5889	877	203
H(61A)	960	1413	1471	156
H(61B)	629	691	1725	156
H(61C)	1003	1405	1234	202
H(61D)	1685	1627	921	202
H(62A)	704	505	637	216
H(62B)	1309	1196	521	216
H(63A)	1279	114	1015	195
H(63B)	1824	676	578	195
H(64A)	1863	562	1849	181
H(64B)	2301	1197	1436	181
H(64C)	1354	299	2013	211
H(64D)	2095	786	1872	211



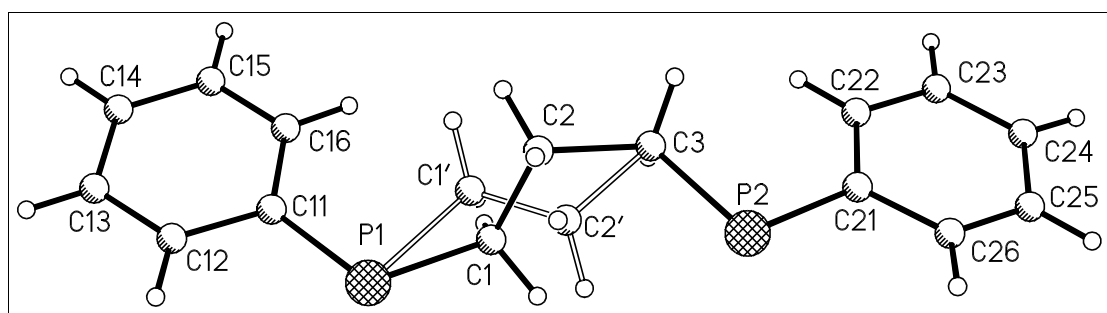
**Tab. 5 Geometrieparameter**

## Bindungslängen [Å]

P(1) - Li(1)	2.588 (7)	P(1) - Li(2)	2.605 (7)
P(2) - Li(1A)	2.630 (6)	P(2) - Li(3)	2.623 (6)
Li(2) - P(1A)	2.605 (7)	Li(1) - P(2A)	2.630 (6)
Li(3) - P(2A)	2.623 (6)	Li(1) - O(2)	1.953 (7)
Li(1) - O(1)	1.966 (7)	Li(2) - O(3A)	1.979 (8)
Li(2) - O(3)	1.979 (8)	Li(3) - O(4)	1.970 (7)
Li(3) - O(4A)	1.970 (7)		

## Winkel [°]

O(2) - Li(1) - O(1)	102.7 (3)	O(2) - Li(1) - P(1)	109.9 (3)
O(1) - Li(1) - P(1)	106.1 (3)	O(2) - Li(1) - P(2A)	107.9 (3)
O(1) - Li(1) - P(2A)	110.8 (3)	P(1) - Li(1) - P(2A)	118.2 (3)
O(3A) - Li(2) - O(3)	103.8 (6)	O(3A) - Li(2) - P(1)	121.0 (2)
O(3) - Li(2) - P(1)	105.4 (1)	O(3A) - Li(2) - P(1A)	105.4 (1)
O(3) - Li(2) - P(1A)	121.0 (2)	P(1) - Li(2) - P(1A)	101.6 (4)
O(4) - Li(3) - O(4A)	102.2 (6)	O(4) - Li(3) - P(2A)	115.0 (2)
O(4A) - Li(3) - P(2A)	105.9 (2)	O(4) - Li(3) - P(2)	105.9 (2)
O(4A) - Li(3) - P(2)	115.0 (2)	P(2A) - Li(3) - P(2)	112.8 (4)
C(1') - P(1) - Li(1)	105.3 (4)	C(11) - P(1) - Li(2)	114.4 (2)
C(1) - P(1) - Li(2)	93.3 (3)	C(1') - P(1) - Li(2)	110.9 (5)
Li(1) - P(1) - Li(2)	121.0 (2)	C(21) - P(2) - Li(3)	115.5 (2)
C(3) - P(2) - Li(3)	100.7 (2)	C(11) - P(1) - Li(1)	109.0 (2)
C(1) - P(1) - Li(1)	105.8 (3)	C(21) - P(2) - Li(1A)	104.3 (2)
C(3) - P(2) - Li(1A)	107.5 (2)	Li(3) - P(2) - Li(1A)	124.4 (2)



**Tab. 6 Geometrieparameter**

## Bindungslängen [Å]

P(1) - C(11)	1.805 (4)	P(1) - C(1)	1.839 (7)
P(1) - C(1')	1.964 (11)	P(2) - C(21)	1.814 (4)
P(2) - C(3)	1.865 (5)	C(1) - C(2)	1.504 (9)
C(2) - C(3)	1.599 (7)	C(3) - C(2')	1.572 (10)
C(1') - C(2')	1.522 (11)	C(11)- C(16)	1.393 (5)
C(11)- C(12)	1.397 (5)	C(12)- C(13)	1.393 (6)
C(13)- C(14)	1.387 (8)	C(14)- C(15)	1.352 (8)
C(15)- C(16)	1.392 (8)	C(21)- C(26)	1.391 (6)
C(21)- C(22)	1.402 (5)	C(22)- C(23)	1.389 (6)
C(23)- C(24)	1.375 (7)	C(24)- C(25)	1.397 (8)
C(25)- C(26)	1.365 (8)		

## Winkel [°]

C(11) - P(1) - C(1)	111.8 (3)	C(11) - P(1) - C(1')	92.1 (4)
C(1) - P(1) - C(1')	21.9 (3)	C(21) - P(2) - C(3)	101.9 (2)
C(2) - C(1) - P(1)	117.5 (5)	C(1) - C(2) - C(3)	108.4 (5)
C(2') - C(3) - C(2)	36.5 (4)	C(2') - C(3) - P(2)	89.5 (4)
C(2) - C(3) - P(2)	119.0 (3)	C(2') - C(1') - P(1)	104.6 (7)
C(1') - C(2') - C(3)	110.6 (7)	C(16) - C(11)- C(12)	115.0 (4)
C(16) - C(11)- P(1)	126.6 (3)	C(12) - C(11)- P(1)	118.4 (3)
C(13) - C(12)- C(11)	123.5 (4)	C(14) - C(13)- C(12)	118.2 (5)
C(15) - C(14)- C(13)	120.5 (5)	C(14) - C(15)- C(16)	120.2 (5)
C(15) - C(16)- C(11)	122.4 (5)	C(26) - C(21)- C(22)	116.2 (4)
C(26) - C(21)- P(2)	118.5 (3)	C(22) - C(21)- P(2)	125.3 (3)
C(23) - C(22)- C(21)	122.2 (4)	C(24) - C(23)- C(22)	120.7 (5)
C(23) - C(24)- C(25)	117.1 (5)	C(26) - C(25)- C(24)	122.4 (5)
C(25) - C(26)- C(21)	121.3 (5)		

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Felix Tuczek für die Vergabe des Themas, die vielfältigen Anregungen und die Unterstützung während meiner Tätigkeit in seiner Arbeitsgruppe.

Ebenso möchte ich mich sehr herzlich bei Kay H. Horn und Oliver Franke für ihre fachlichen Ratschläge und ihre Freundschaft in den letzten Jahren bedanken.

Weiterer Dank geht an Dr. Gerhard Peters für die Anfertigung der NMR-Spektren und Simulationen sowie für seine Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Marianne Karbstein und Natascha Böres für ihre Hilfe bei der präparativen Arbeit.

Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der FIR- und FT-Raman-Spektren.

Christian Näther und Inke Jess danke ich für die Röntgenstrukturen.

Schließlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die immer für mich da waren.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Carsten Markus Habeck  
Anschrift: Bremer Straße 24, 24118 Kiel  
Geburtsdatum/-ort: 01.08.1975 in Lübeck  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1982-86 Paul-Gerhardt-Grundschule Lübeck  
1986-95 Thomas-Mann-Gymnasium Lübeck  
5/1995 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulausbildung

1995-2000 Studium Chemie (Diplom) Universität Kiel  
ab 10/1998 Studium Biologie (Diplom) Universität Kiel  
1/2000-9/2000 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tuzek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel  
Thema: „Synthese und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Wolframkomplexen mit N<sub>2</sub> und *trans*-Nitril-Liganden“  
10/2000 Abschluss: Chemie Diplom  
ab 10/2000 Promotion bei Prof. Dr. F. Tuzek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel  
Thema: „Synthese, spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen von Übergangsmetall-Phosphin-Komplexen mit Relevanz zur Stickstoff-Fixierung“  
10/2002 Vordiplom Biologie

## Berufstätigkeit

8/1998-9/2000 wissenschaftliche Hilfskraft Universität Kiel  
6/2000-9/2000 wissenschaftliche Hilfskraft im AK Prof. Dr. Temps: Laserspektroskopie an Radikalen  
ab 10/2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter Universität Kiel

## Publikationsliste

Carsten M. Habeck, Gerhard Peters, Christian Näther, Felix Tuczek

“The Linear Tetrphos-Ligand *rac*-prP<sub>4</sub> (1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetra-phosphaundecane, Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>): Stereoselective Synthesis and Characterization as *cis*- and *trans*-[Fe(NCS)<sub>2</sub>(*rac*-prP<sub>4</sub>)]”

*Organometallics*, zur Veröffentlichung angenommen.

Carsten M. Habeck, Nicolai Lehnert, Christian Näther, Felix Tuczek

“Mo/W-N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> complexes with *trans* nitrile ligands: electronic structure, spectroscopic properties and relevance to nitrogen fixation”

*Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 11-31.

## Konferenz-Vorträge

Carsten M. Habeck, Christian Näther, Gerhard Peters, Felix Tuczek

„Tetradentate Phosphin-Liganden für die Stickstoff-Fixierung: Synthese und spektroskopische Untersuchungen an Metall-Tetrphos-Komplexen“

6. Norddeutsches Doktorantenkolloquium der anorganisch-chemischen Institute, Hamburg 25-26. September 2003.

## Konferenz-Poster

Carsten M. Habeck, Christian Näther, Gerhard Peters, Felix Tuczek

„Tetradentate Phosphine Ligands for Nitrogen Fixation: Synthesis and Spectroscopic Investigation of Metal-Tetrphos-Complexes“

39<sup>th</sup> IUPAC Congress and the 86<sup>th</sup> Conference of The Canadian Society for Chemistry, Ottawa, 10-15 August 2003.



Felix Tuczek, Christian Näther, Carsten M. Habeck

„Tetraphos-Liganden in der Stickstoff-Fixierung: Synthese, strukturelle und spektroskopische Charakterisierung von Metall-N<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Komplexen“

SPP1118 DFG Sekundäre Wechselwirkungen, Bornheim 5-6 Mai 2003.

Carsten M. Habeck, Christian Näther, Felix Tuczek

„The Influence of the *trans*-Ligand on the Reduction Pathway of End-on Coordinated Dinitrogen: A Spectroscopic and DFT Study“

XXXVth International Conference on Coordination Chemistry, Heidelberg, 21–26 July 2002.

Felix Tuczek, Axel Kern, Carsten M. Habeck

„Chemische Modifizierung von Dichalkogenid-Oberflächen“

Begutachtung der FOR 353 Chalkogenid-Schichtstrukturen: Wachstum und Grenzflächenphänomene (TP11) durch die DFG, Kiel, 7-8. Februar 2002.