

**Der *end-on* terminale Reduktionsweg von  
Distickstoff und die Spaltung der  
N-N-Bindung: Spektroskopische und  
theoretische Untersuchungen**

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

vorgelegt von  
Kay Henrik Horn

Kiel  
2004

Referent/in: Prof. Dr. F. Tuzek  
Korreferent/in: Prof. Dr. W. Bensch  
Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2004  
Zum Druck genehmigt: Kiel, 18.02.2004

Der Dekan

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung .....	4
2 Grundlagen und Literaturübersicht .....	9
2.1 Technische Stickstoff-Fixierung: der Haber-Bosch Prozess.....	9
2.2 Biologische Stickstoff-Fixierung .....	10
2.3 Nitrogenase: Eigenschaften und Struktur des Proteins und der Metallzentren.....	13
2.3.1 Das Fe-Protein.....	13
2.3.2 Das Mo-Fe-Protein: P-Cluster und FeMoCo .....	14
2.3.3 Alternative Substrate und Inhibitoren .....	17
2.3.4 Alternative Nitrogenasen.....	18
2.3.5 Der Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase .....	19
2.4 Modellsysteme für die synthetische Stickstofffixierung.....	22
2.4.1 Mo/W-Phosphin-Komplexe und der Chatt-Zyklus .....	22
2.4.2 Einfluss der Phosphin-Liganden .....	24
2.4.3 Die Spaltung der N-N-Bindung.....	26
3 <i>End-on</i> terminaler Reduktionsweg von N <sub>2</sub> : Mo/W N <sub>2</sub> -, NNH <sub>2</sub> - und NNH <sub>3</sub> -Komplexe mit depe Kolidanden.....	31
3.1 Reaktivität und Synthese der Verbindungen.....	31
3.1.1 Synthese von [M(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ], M=Mo, W ( <b>1</b> <sub>depe</sub> <sup>W</sup> , <b>1</b> <sub>depe</sub> <sup>Mo</sup> ) .....	32
3.1.2 Synthese von [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl, ( <b>3</b> <sub>depe</sub> <sup>Mo</sup> ) .....	33
3.1.3 Synthese von [MF(NNH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , M=Mo, W, ( <b>4</b> <sub>depe</sub> <sup>Mo</sup> , <b>4</b> <sub>depe</sub> <sup>W</sup> ).....	34
3.3 Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der N <sub>2</sub> -Komplexe [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ].....	38
3.3.1 IR- und Raman-Spektren.....	38
3.4 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse des NNH <sub>2</sub> -Komplexes [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl.....	48
3.4.1 IR Spektren.....	48
3.5 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse der NNH <sub>3</sub> -Komplexe [MoF(NNH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [WF(NNH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	59

3.5.1 Schwingungsspektren.....	59
3.5.2 DFT Frequenzrechnungen.....	63
3.5.3 Normalkoordinatenanalyse.....	64
3.6 Elektronische Struktur der NNH <sub>3</sub> -Komplexe.....	70
3.6.1 Grenzorbitale der freien Liganden .....	70
3.6.2 Elektronische Struktur des Mo-NNH <sub>3</sub> -Komplexes $\tilde{\mathbf{4}}$ .....	70
3.7 Optische Spektroskopie der NNH <sub>3</sub> - und NNH <sub>2</sub> -Komplexe .....	75
3.8 Diskussion .....	82
4 Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Spaltung der N-N-Bindung .....	91
4.1 Die Kristallstruktur von [MoN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(PH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	92
4.2 Modellsysteme und Strukturparameter .....	94
4.3 Schwingungsspektroskopie und DFT-Frequenzrechnung von Piperidin.....	96
4.4 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse von [WBrN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]Br.....	98
4.4.1 IR- und Raman-Spektren.....	98
4.4.2 DFT-Frequenzrechnungen .....	103
4.4.3 Normalkoordinatenanalyse.....	105
4.5 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse von [WN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] .....	111
4.5.1 IR- und Raman-Spektren.....	111
4.5.2 DFT-Frequenzrechnungen .....	116
4.5.3 Normalkoordinatenanalyse.....	117
4.6 Elektronische Struktur von [MoBrN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> und [MoN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].....	123
4.6.1 Elektronische Struktur von [MoBrN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .....	123
4.6.1 Elektronische Struktur von [MoN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(H <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	127
4.7 Die Spaltung der N-N-Bindung: theoretische und mechanistische Untersuchungen ..	130
4.8 Diskussion .....	134
5 Zusammenfassung und Diskussion .....	139
6 Geräte und Methoden .....	147

---

6.1 Synthese und Probenvorbereitung.....	147
6.2 MIR-Spektroskopie.....	147
6.3 FIR-Spektroskopie.....	148
6.4 FT-Raman Spektroskopie.....	148
6.5 UV/Vis-Spektroskopie.....	148
6.6 Kristallstrukturanalyse.....	148
6.7 Normalkoordinatenanalyse.....	149
6.8 DFT-Rechnungen.....	150
6.8.1 Grundlagen.....	150
6.8.2 Experimentelles.....	154
7 Literaturverzeichnis.....	155
8 Anhang.....	161
A-1 Abbildungsverzeichnis.....	161
A-2 Tabellenverzeichnis.....	163
A-3 Kristallographischer Anhang.....	165

## 1 Einleitung und Problemstellung

Die Reduktion und Protonierung von koordinativ gebundenem Distickstoff unter milden Bedingungen ist eine der größten Herausforderungen der Chemie [1]. Allerdings ist Stickstoff aufgrund seiner starken Dreifachbindung (Bindungsenergie 942 kJ/mol) [2, 3] sehr reaktionsträge, und eine technische Umsetzung bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Ammoniak ist zurzeit noch nicht möglich. Der Abbau und die Spaltung der stabilen N-N-Dreifachbindung im N<sub>2</sub>-Molekül ist dabei das Hauptproblem dieser Reaktion. Die Natur hat allerdings die Möglichkeit gefunden, Ammoniak bei Raumtemperatur und Normaldruck aus molekularem Distickstoff herzustellen. Die Atmosphäre besteht zu 78 % aus Stickstoff und dient daher durch Reduktion zu Ammoniak in der Natur als große Stickstoffquelle. Diese als Stickstoff-Fixierung bezeichnete Bindung und Reduktion von N<sub>2</sub> geschieht mit Hilfe des bei einigen Prokaryonten vorkommenden Enzyms Nitrogenase.

Technisch wird Ammoniak auch noch heute fast ausschließlich mit Hilfe des mittlerweile über 90 Jahre alten HABER-BOSCH-Verfahrens unter drastischen Bedingungen (hoher Druck, hohe Temperatur) hergestellt. Der Energieaufwand und die Kosten sind im Vergleich zu der relativ geringen Ausbeute bei diesem Verfahren sehr hoch. Der Bedarf an Ammoniak für die Düngemittelerzeugung und als Grundchemikalie für die chemische Industrie sowie für die Sprengstoffproduktion (Produktion 1995: 80·10<sup>9</sup> kg [4]) ist enorm groß. Deshalb ist die Synthese von Katalysatoren, die eine Umwandlung von Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck zu Ammoniak ermöglichen, wegen der Energie- und Kostenersparnis seit langem das Ziel vieler Chemiker und ist in den letzten Jahren wieder zunehmend in das Zentrum des wissenschaftlichen Interesses gerückt (z.B. [5-8]). Außerdem ist auch ein Einblick in den genauen Mechanismus dieser Reaktion von großem Interesse. Diesem Problem kann man auf zwei Wegen näher kommen, zum einen wird das Enzym selbst und die Reaktivität der aktiven Zentren genauer untersucht, zum anderen werden Übergangsmetallkomplexe gesucht, die als Katalysatoren für die Reduktion von Stickstoff dienen können. Der zweite Weg wird in der bioanorganischen Chemie besprochen, in dem zunächst die Reaktion anhand einfacher Modellkomplexe untersucht wird, um dann möglicherweise eine katalytisch aktive Verbindung synthetisieren zu können.

Es existieren mehrere anorganische Koordinationsverbindungen, die als einfache Modellsysteme für die Nitrogenase dienen können [9]. Diese sind in der Lage, molekularen Distickstoff zu binden und zu reduzieren. Man kann fünf verschiedene Typen von Systemen der synthetischen Stickstoff-Fixierung unterscheiden:

- die „schwach aktivierten“ Systeme können Stickstoff binden aber nicht reduzieren, die N-N-Dreifachbindung bleibt ohne eine starke Aufweitung trotz der Koordination an das Metallzentrum erhalten. Als Beispiele hierfür können Eisen-dppe-Systeme (dppe: Bis(diethylphosphino)ethan) mit „*end-on*“ gebundenem Stickstoff genannt werden;
- die „mäßig aktivierten“ Systeme, das sind Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexe mit „*end-on*“ terminal gebundenem Stickstoff, dessen N-N-Dreifachbindung zwar noch intakt, jedoch merklich aufgeweitet ist;
- die „stark aktivierten“ Systeme, z.B. Titan-Komplexe mit *end-on* koordiniertem Stickstoff, bei denen die N-N-Bindung bereits so weit geschwächt ist, dass sie nur noch als Doppelbindung vorliegt;
- die „sehr stark“ aktivierten Komplexe; in *side-on* bindenden Zirkonium-Komplexen liegt die Bindung zwischen den N-Atomen im Stickstoffliganden als Einfachbindung oder in noch niedrigerer Bindungsordnung vor [10];
- die „extrem stark“ aktivierten Verbindungen umfassen Komplexe, die die N-N-Bindung spalten und zu einer Nitrido-Verbindung reagieren. Hierzu gehören die von CUMMINS, SCHROCK und CLOKE entwickelten Molybdän(III)-Amido-Systeme.

Wie auch das Enzym Nitrogenase selbst sind die meisten der genannten Verbindungen sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich 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-Komplexe mit zweizähligen

Phosphinliganden. An diesen Systemen lassen sich alle auch im Enzym durchlaufenen Reduktionsstufen des Stickstoffs beobachten und charakterisieren [9]. Erste erfolgreiche Anwendungen von Wolfram-Stickstoff-Komplexen mit mono- und bidentaten Phosphin-Liganden führten bereits zur Entwicklung von Systemen, die Stickstoff zu Ammoniak reduzieren können [11].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des *end-on* terminalen Reduktionsweges von komplexgebundenem Distickstoff bis zur Hydrazidium Stufe und die darauf folgende Spaltung der N-N-Bindung. Für die Beschreibung des Reduktionsweges von der  $N_2$ - bis zur  $NNH_3$ -Stufe wird zunächst der Wolfram Bis(distickstoff)-Komplex  $[W(N_2)_2(depe)_2]$  mit dem bidentaten Phosphin Bis(diethylphosphino)ethan (depe) synthetisiert. Darauf folgen die entsprechend protonierten  $NNH_2$ - und  $NNH_3$ -Systeme. Zum Vergleich werden die genannten Komplexe dann ebenfalls mit Molybdän als Zentralatom dargestellt. Für alle Verbindungen werden auch die entsprechenden  $^{15}N$ -substituierten Komplexe präpariert.

Alle Intermediate des Reduktionsweges werden mit Hilfe der IR- und Raman-Spektroskopie und einer anschließenden Normalkoordinatenanalyse charakterisiert, wobei die Bestimmung der N-N- und M-N-Kraftkonstanten im Vordergrund stehen soll. Ziel dieser Untersuchungen ist, die Aktivierung der N-N-Dreifachbindung und den Abbau zu einer Einfachbindung in den Hydrazidium-Systemen anhand der Schwingungsfrequenzen und der Kraftkonstanten zu verfolgen. Außerdem soll die Festigung der Metall-Stickstoff-Bindung im Verlauf der Reduktion untersucht werden.

Die Untersuchung der elektronischen Struktur der Hydrazidium-Systeme, die bereits vorliegende Arbeiten an den  $N_2$ -,  $NNH$ - und  $NNH_2$ -Komplexen vervollständigen soll, erfolgt anschließend mit Dichtefunktionalrechnungen an einem entsprechenden  $NNH_3$ -Modellkomplex. Anhand der Ergebnisse dieser Rechnungen soll festgestellt werden, ob die oktaedrisch koordinierten Hydrazidium-Systeme dazu geeignet sind, einen N-N-Bindungsbruch einzuleiten. Elektronische Übergänge sollen mit der optischen Absorptionsspektroskopie (UV/Vis) beobachtet und mit Hilfe von TDDFT (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) zugeordnet werden.



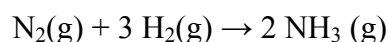
Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Spaltung der N-N-Bindung an einem literaturbekannten [12] Alkylhydrazido-Komplex und dem reduzierten fünffach koordinierten Intermediat studiert. Zunächst soll eine vollständige Charakterisierung der beiden Verbindungen mit IR- und Raman-Spektroskopie sowie der Normalkoordinatenanalyse erfolgen. Anhand von DFT-Rechnungen wird dann die elektronische Struktur dieser Komplexe ermittelt und die N-N-Spaltung mit der gleichen Methode untersucht. Ziel ist hier die theoretische und mechanistische Beschreibung der experimentell beobachteten Spaltung der N-N-Bindung. Insbesondere sollen die verschiedenen Reaktionspfade untersucht und verglichen werden.



## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

### 2.1 Technische Stickstoff-Fixierung: der Haber-Bosch Prozess

Die großtechnische Produktion von Ammoniak begann 1913 mit dem nach FRITZ HABER (Nobelpreis Chemie 1918) und CARL BOSCH (Nobelpreis Chemie 1931) benannten industriellen Prozess, dem Haber-Bosch Verfahren [13]. Obwohl Ammoniak eine sehr große Bedeutung als Grundchemikalie für die Industrie und als Düngemittel für die Agrarwirtschaft hat, wird dieses Verfahren bis heute nahezu unverändert genutzt. Die Aufnahme von Stickstoff aus dem Boden ist für die meisten Nutzpflanzen der wachstumslimitierende Prozess; so ist die Produktion von Düngemitteln sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus ernährungspolitischen Gründen besonders wichtig. Nach folgender Reaktionsgleichung werden jährlich 30 bis 120 Mio. Tonnen Ammoniak durch industrielle Prozesse direkt aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff hergestellt:



Hierbei handelt es sich um eine exotherme ( $\Delta H_f(\text{NH}_3) = 46,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [2] und volumenvermindernde Reaktion, so dass mit niedriger Temperatur und steigendem Druck eine erhöhte Ausbeute erzielt werden kann. Bei Raumtemperatur liegt die Ausbeute nach thermodynamischen Gesichtspunkten bei fast 100 %. Bei dieser Temperatur findet jedoch auf Grund der kinetischen Hemmung ( $E_a = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), bedingt durch die starke N-N-Dreifachbindung, keine Reaktion statt. Durch Einsatz von kohlenstofffreiem  $\alpha$ -Eisen als Katalysator und Erhöhung des Drucks auf 300 atm erhält man eine technisch akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute (ca. 35%). Der Reaktionsmechanismus des Haber-Bosch Verfahrens besteht in der Homolyse des molekularen Stickstoffs auf der {111}-Fläche der Eisenkristalle, gefolgt von der Reaktion mit dem zuvor dissoziierten Wasserstoff. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird dabei durch die Spaltung der N-N-Bindung bestimmt; somit kommt diesem Schritt die zentrale Bedeutung zu.

## 2.2 Biologische Stickstoff-Fixierung

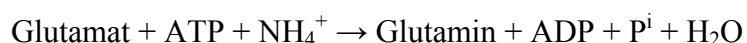
Der Stickstoff der Biosphäre durchläuft einen Kreislauf, in dem die Reduktion von molekularem Stickstoff zu Ammoniak für das ökologische Gleichgewicht im Gesamthaushalt der Stickstoff-Verbindungen eine bedeutende Rolle spielt. In diesem Kreislauf steht der Ammoniak daher im Mittelpunkt. Durch biologische Stickstoff-Fixierung, zu der nur Mikroorganismen in der Lage sind, wird pro Jahr schätzungsweise etwa soviel Stickstoff wie in der industriellen Produktion gebunden. Diese Schätzung über die natürliche Stickstoff-Fixierung ist jedoch aufgrund der großen Vielzahl an Organismen und Vorgängen sehr ungenau. Obwohl es in der Atmosphäre ein sehr großes Vorkommen an Stickstoff gibt, steht dieser den meisten Lebewesen nicht direkt zur Verfügung. Er ist jedoch Bestandteil fast aller Biomoleküle und daher ist die Aufnahme von biologisch verwertbaren Formen des Stickstoffs für die meisten Tiere und Pflanzen lebenswichtig. Es existieren Lebewesen, die in der Lage sind, den Luftstickstoff zu binden und zu reduzieren.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei unterschiedliche Systeme der biologischen  $N_2$ -Fixierung. Das erste System ist die Bindung von  $N_2$  durch frei im Wasser lebende Organismen, z.B. Azobacter, Clostridium oder Cyanobakterien (Blualgen). Das zweite System ist die biologische Bindung von molekularem Luftstickstoff durch symbiontisch lebende Bakterien oder Cyanobakterien. Die zuletzt genannten spielen somit in beiden Systemen eine Rolle. Die größte Bedeutung bei den symbiontisch lebenden  $N_2$ -Bindern kommt den im Verband mit Leguminosen (z.B. Klee, Luzerne, Lupine) lebenden Wurzelknöllchenbakterien zu, die zur Gattung Rhizobium zusammengefasst werden. Es haben sich bei verschiedenen Arten ausgeprägte Wirtsspezifitäten herausgebildet. Die Rhizobien leben zunächst in Form schleimiger Fäden als Fäulnisbewohner (Saprophyten) im Erdboden und dringen dann in die Wurzelhaare der Leguminosen ein. In der Zelle werden sie von einem zellulosehaltigen Infektionsschlauch umhüllt. Dieser durchwächst die Wurzelhaar- und Rindenzellen, während sich die eingeschlossenen Bakterien im Innern vermehren. In tetraploiden Rindenzellen verlassen die Bakterien den Schlauch. Sie sind von einer Zellulosemembran umgeben. Auf das Austreten der Bakterien reagieren die Zellen mit Vergrößerung und Teilung, wobei die Wurzelknöllchen entstehen, die mit dem bloßen Auge sichtbar sind. Durch Leghämoglobin, einem dem Hämoglobin ähnlichen Farbstoff, färbt sich

das befallene Gewebe rot. Die Bakterien sind zu verzweigten und stark vergrößerten Bakteroiden aufgebläht und beginnen erst in diesem Zustand mit der Stickstoff-Fixierung. Sie sterben bald darauf ab und werden mit Hilfe von Lysosomen verdaut. In der Symbiose stellen die Bakterien der Pflanze den Stickstoff in einer Form zur Verfügung, die zur Synthese von Proteinen verwendet werden kann. Als Gegenleistung versorgt die Pflanze die Bakterien mit Energie in Form von Kohlenhydraten und Zwischenprodukten aus dem Citratzyklus.

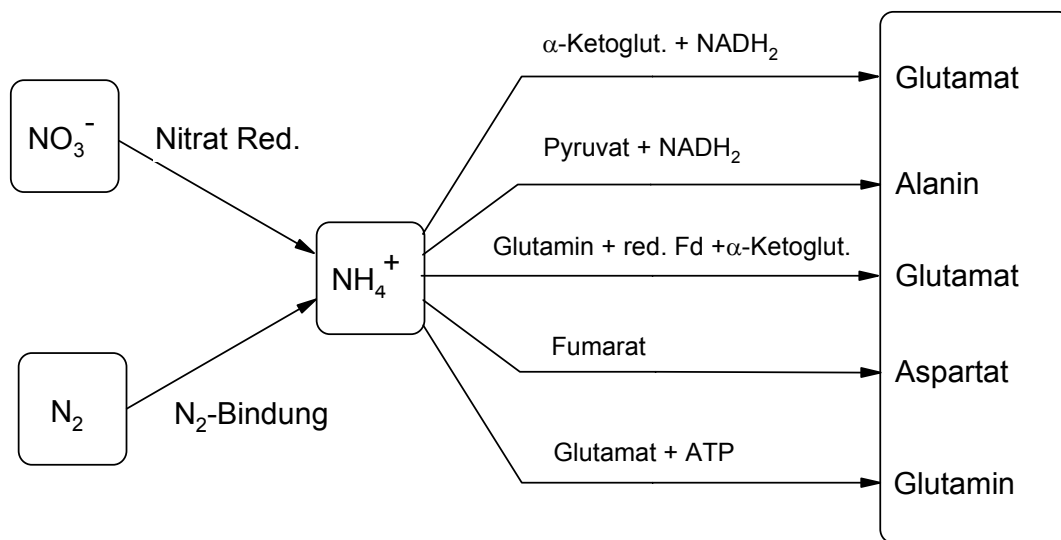
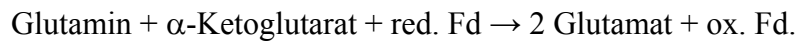
Das Schlüsselenzym der Stickstoff-Fixierung heißt Nitrogenase. Hierbei handelt es sich um einen sehr sauerstoffempfindlichen Enzym-Komplex mit einer Halbwertszeit von nur 10 Min. an der Luft. Um die Proteine vor Luftsauerstoff zu schützen, nutzen die frei vorkommenden Bakterien entweder eine anaerobe Lebensweise und vermeiden den Kontakt mit Sauerstoff in ihrem Lebensraum oder, im Fall von aerob lebenden Bakterien, realisieren eine räumliche Trennung von Stickstoff fixierenden und Photosynthese betreibenden Zellen. So kann die irreversible Schädigung der Nitrogenase verhindert werden. Symbiontisch lebende Organismen nutzen das Eisen-Protein Leghämoglobin für die Herstellung sauerstofffreier Bedingungen in den Stickstoff-fixierenden Zellen. Das Leghämoglobin, das für die oben erwähnte Rotfärbung des infizierten Gewebes verantwortlich ist, ähnelt dem Sauerstoff-transportierenden Hämoglobin und kann die Sauerstoffkonzentration in den Zellen puffern und als O<sub>2</sub>-Transporter wirken. Die beiden Komponenten werden gemeinsam von der Pflanze (Häm-Anteil) und dem Bakteroid (Protein-Anteil) bereitgestellt, was zeigt, dass die Bakterien nur in symbiontischer Gemeinschaft zur Stickstoff-Fixierung befähigt sind.

Ammonium ist das Ausgangsprodukt und Endprodukt des allgemeinen Stickstoffumsatzes und spielt daher eine Schlüsselrolle bei der Synthese organischer Stickstoffverbindungen. Abbildung 1 zeigt die wichtigsten primären Assimilationsreaktionen des Ammoniaks. Für die Pflanze sind zwei Reaktionen von besonders großer Bedeutung. Das ist zum einen die Amidierung von Glutamat zu Glutamin durch die Glutamin-Synthetase nach:



zum anderen die Übertragung der Amidgruppe auf  $\alpha$ -Ketoglutarat.

Dies wird durch die Glutamat-Synthase unter Bildung von zwei Molekülen Glutamat katalysiert:

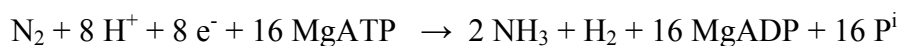


**Abbildung 1** Überführung des fixierten Stickstoffs in organische Bindung

Da die Glutamin-Synthetase eine sehr große Affinität zum Ammonium hat, ist dieses System beim Einbau von Stickstoff in organische Verbindungen schon bei niedrigen Ammonium-Konzentrationen sehr effektiv. Die Hauptmenge des Stickstoffs wird auf diese Weise assimiliert. In photosynthetisch aktiven Zellen läuft dieser Prozess hauptsächlich in den Chloroplasten ab, die erforderlichen Reduktionsäquivalente werden über reduziertes Ferredoxin aus dem photosynthetischen Elektronentransport zur Verfügung gestellt. Somit besteht auch bei der Überführung von Ammonium-N in organische Bindung eine enge Beziehung zwischen Photosynthese und N-Assimilation.

## 2.3 Nitrogenase: Eigenschaften und Struktur des Proteins und der Metallzentren

Die molybdänhaltigen Nitrogenasen bestehen aus jeweils zwei Metall-Schwefel-Cluster enthaltenden Metallproteinen: einem eisenhaltigen Fe-Protein (zwei Untereinheiten) und dem in Abbildung 2 dargestellten MoFe-Protein (vier Untereinheiten). Sie ist in der Lage, elementaren Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren [14]:

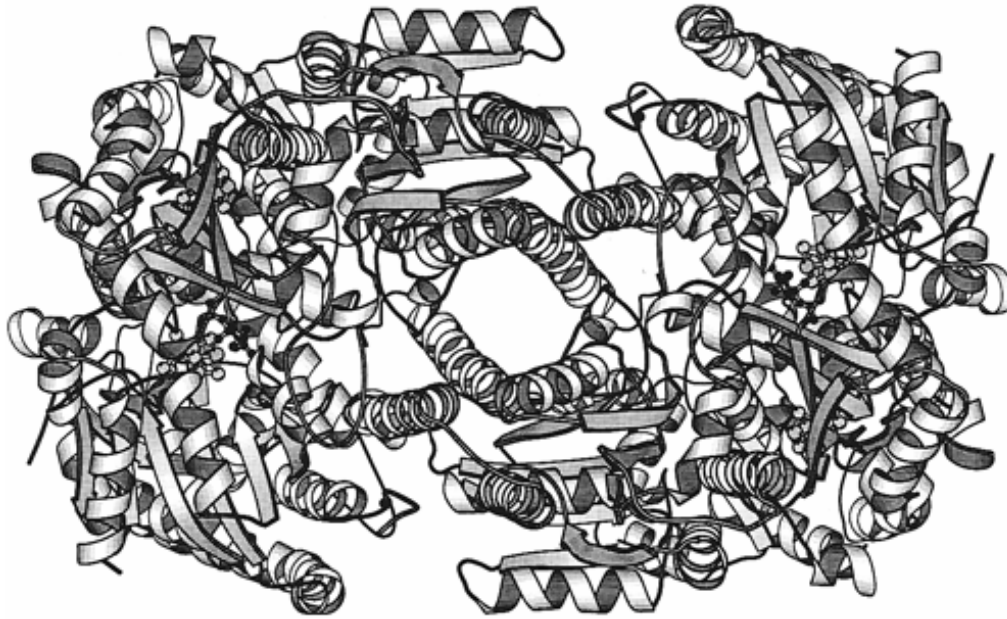


Dabei ist die Bildung eines Moleküls Wasserstoff immer an die Bildung zweier Moleküle Ammoniak gekoppelt. Vermutlich ist Bildung von Wasserstoff eine Voraussetzung für die Bindung von molekularem Stickstoff am FeMoCo.

Durch zwei relativ neue Entwicklungen sind die Möglichkeiten zur Untersuchung der Nitrogenase weiter fortgeschritten. Die moderne Molekularbiologie stellt neue Methoden für die Identifikation, Sequenzierung, Klonierung und Mutagenese der *nif*-Gene (nitrogen fixation genes) bereit [15]. Außerdem wurden die Röntgenstrukturen der Nitrogenase aus *Azotobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* [16-20] erhalten. Die Fähigkeit zur Stickstoff-Fixierung ist unter den verschiedensten Organismen vertreten, trotzdem wurden Strukturen und Funktion der Nitrogenaseproteine verschiedenen Ursprungs konserviert. Das kann auf einen gemeinsamen Ursprung hinweisen oder ist die Folge eines horizontalen Gen-Transfers.

### 2.3.1 Das Fe-Protein

Das Fe-Protein, die Dinitrogenase-Reduktase, hat ein Molekulargewicht von ca. 60 kDa und ist aus zwei gleichen Untereinheiten aufgebaut. Diese zwei  $\alpha$ -Untereinheiten sind über einen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster verbunden. Jede der beiden Untereinheiten bestehend aus neun  $\alpha$ -Helices und acht  $\beta$ -Faltblättern ist über die Thiolatgruppen der Cysteine 132 und 97 mit den Eisenatomen des  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Clusters verbunden [21]. Abbildung 3 zeigt ein Bändermodell des Fe-Protein Dimers von *A. vinelandii* [22].



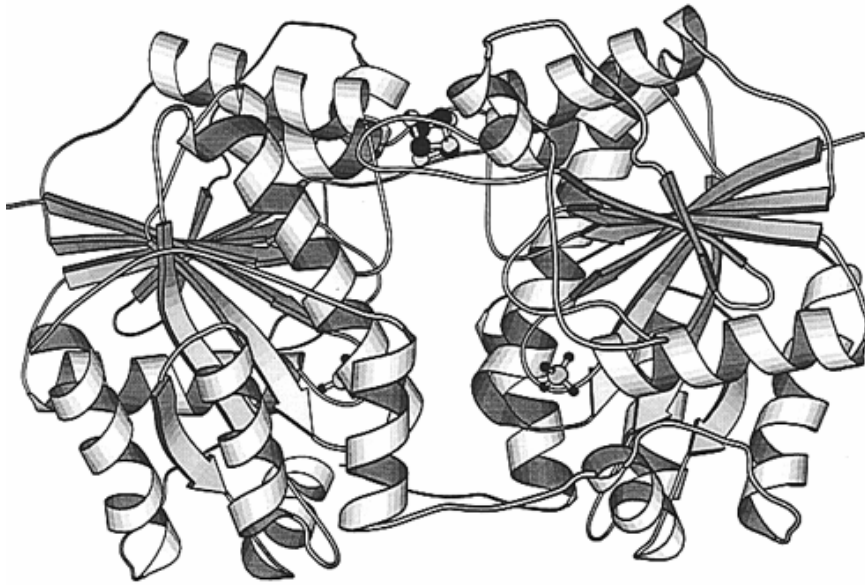
**Abbildung 2** Das MoFe-Protein Tetramer von *A. vinelandii*

Das Fe-Protein weist zwei ATP-Bindungsstellen auf (Walker Motive), daher ähnelt die räumliche Struktur der anderer nucleotidbindender Proteine sehr. Der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster des Fe-Proteins durchläuft einen Ein-Elektronen-Redox-Zyklus zwischen den Oxidationszuständen  $2+$ ,  $1+$  und  $0$  [23] und gehört als Elektronentransferprotein zu der Klasse der Ferredoxine. Eine weitere wichtige Eigenschaft neben dem Redoxverhalten des Fe-Proteins ist die Fähigkeit, sowohl im oxidierten als auch im reduzierten Zustand ein  $\text{MgATP}$ - bzw.  $\text{MgADP}$ -Molekül in jeder Untereinheit zu binden.

### 2.3.2 Das Mo-Fe-Protein: P-Cluster und FeMoCo

Das MoFe-Protein mit einem Molekulargewicht von ca. 240kDa ist ein Tetramer bestehend aus vier Untereinheiten, von denen jeweils zwei gleich aufgebaut sind (zwei  $\alpha$ - und zwei  $\beta$ -Untereinheiten). Die nicht identischen Untereinheiten bilden je ein  $\alpha\beta$ -Dimer, von denen jeweils zwei zu dem  $(\alpha\beta)_2$ -Tetramer verbunden sind. Jedes Dimer besteht aus zwei unterschiedlichen Metallclustern, dem P-Cluster und dem Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoCo).

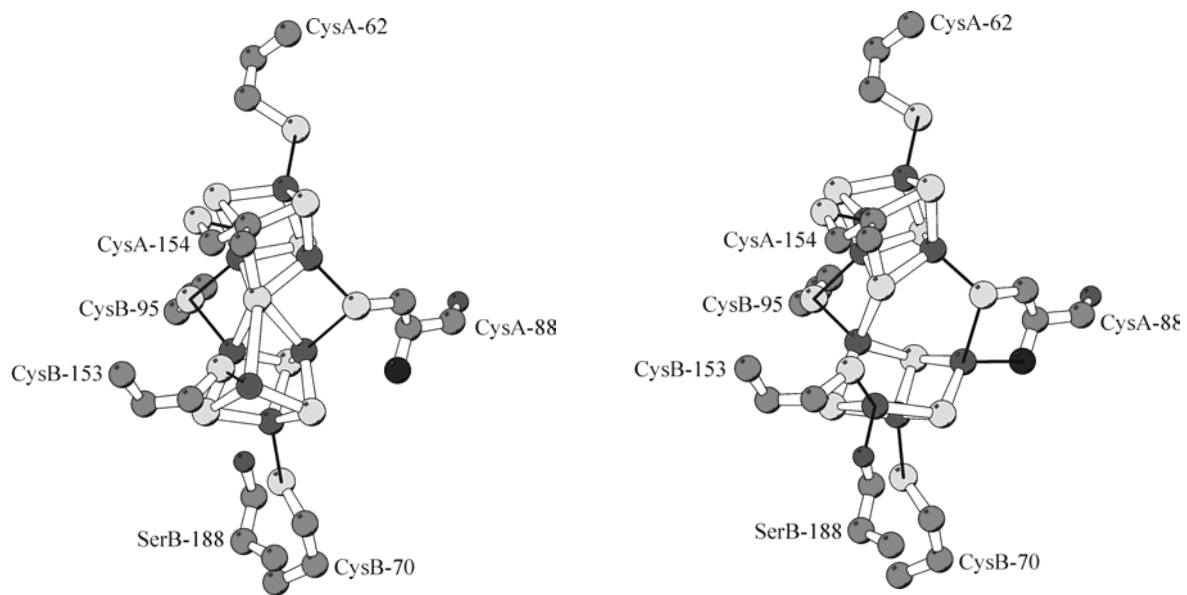




**Abbildung 3** Bändermodell des Fe-Protein Dimers von *A. vinelandii*

Der P-Cluster, bestehend aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen, ist über jeweils drei Cysteinreste an die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten gebunden. Abbildung 4 zeigt sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form des P-Clusters. Die Funktion des P-Clusters ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird vermutet, dass er im Elektronentransfer zwischen dem Fe-Protein und dem FeMoCo eine Rolle spielt [24-29].

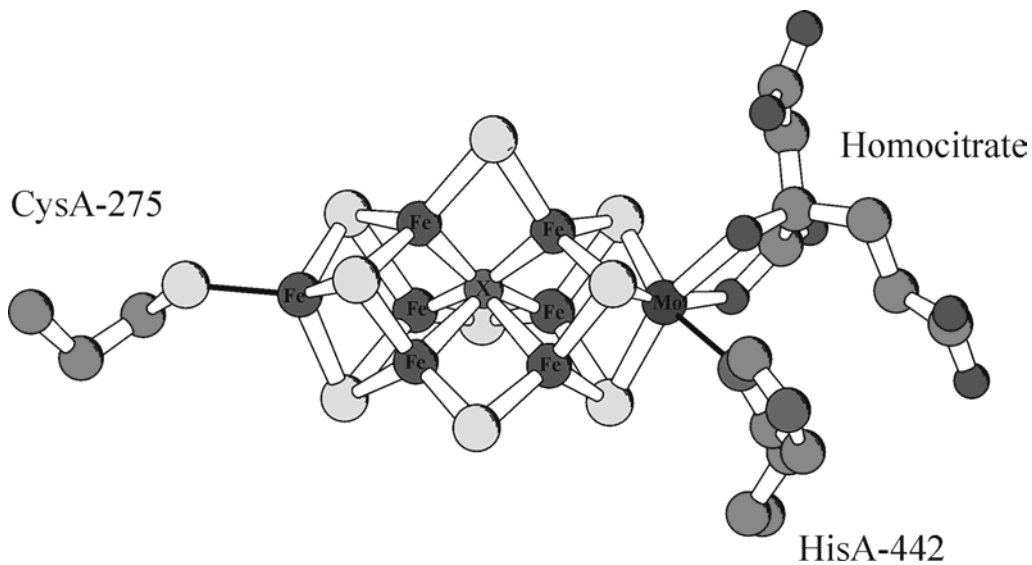
Einkristallstrukturanalysen [18, 20] des FeMo-Proteins von *Azobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* zeigen, dass der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoCo) aus einem Molybdän-, sieben Eisen-, neun Schwefelatomen, einem zweizählig an das Molybdän gebundenen Homocitrat, sowie einem bislang unidentifizierten zentralen Atom X besteht. Neue Röntgenstrukturdaten mit verbesserter Auflösung haben ergeben, dass es aufgrund der Elektronendichte Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff sein muss [30]. Die Vermutungen, dass es sich bei diesem Atom um ein aus dem reduzierten Stickstoff stammendes N-Atom handelt, konnten nicht bestätigt werden [5].



**Abbildung 4** Reduzierte (links) und oxidierte (rechts) Form des P-Clusters

Der FeMoCo (Abbildung 5) kann aus dem Enzym strukturell intakt extrahiert werden und hat in diesem dithionitreduzierten Zustand einen ungewöhnlichen  $S = 3/2$  Spinzustand. In isolierter Form ist er allerdings funktionell inaktiv, d.h. der Cluster besitzt ohne Proteinumgebung keine katalytische Aktivität. Bis heute ist nicht bekannt, wie der Stickstoff am FeMoCo gebunden wird. Entweder findet die Bindung an den Eisenatomen in einer *edge-on*-Koordination über eine  $Fe_4$ -Seite des FeMoCo [31-35] oder in einer *end-on*-Koordinaton über das Molybdän statt [36-46].

Beim Eisen-Molybdän-Cofaktor handelt es sich um das reaktive Zentrum des Enzyms. Es ist in der Lage unter Bildung zweier Moleküle Ammoniak und eines Moleküls Wasserstoff elementaren Stickstoff zu binden und zu reduzieren. Vermutlich ist die Bildung von Wasserstoff eine Voraussetzung für die Bindung von elementarem Stickstoff. Außerdem erfordert jede Elektronenübertragung vom Fe- zum MoFe-Protein Hydrolyse zweier Moleküle MgATP zu MgADP. Liegen physiologisch nicht optimale Bedingungen vor, kann sich die Bildung von Wasserstoff zum Teil drastisch erhöhen.



**Abbildung 5** Der Eisen-Molybdän Cofaktor

### 2.3.3 Alternative Substrate und Inhibitoren

Außer Stickstoff können auch alternative Substrate am FeMoCo reduziert werden [47]. Die meisten reduzierbaren Substrate enthalten N-N-, N-O-, N-C- oder C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindungen. In Abwesenheit von Stickstoff und alternativer Substrate wird nur Wasserstoff gebildet. Nicht reduziert werden CO und NO, sie wirken als Inhibitoren für alle Substrate außer den Protonen, welche auch in Gegenwart von CO zu Wasserstoff reduziert werden können [48]. Acetylen ist das bekannteste alternative Substrat. Es wird ausschließlich durch Molybdän enthaltende Nitrogenasen zu  $C_2H_4$  reduziert. Hydrazin ist ein sehr schwaches Nitrogenase Substrat und wird zu Ammoniak reduziert. Aufgrund der schwachen Affinität des Enzyms für Hydrazin wird vermutet, dass es aus diesem Grund nicht als Intermediat bei der Stickstoffreduzierung auftritt.

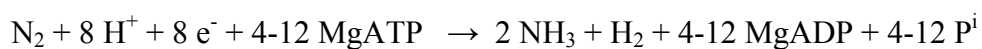
Ein konkurrierender Inhibitor der  $N_2$ -Reduktion ist  $N_2O$ . Bei der  $2e^-$ -Reduktion zu  $N_2$  und  $H_2O$  wird ebenfalls ein erheblicher Anteil Ammoniak beobachtet. Dieser Prozess ist bis heute noch nicht vollständig verstanden [14]. Nicht konkurrierende Inhibitoren sind Methylisonitril, welches in einer  $6e^-$ -Reduktion zu  $CH_4$  und  $CH_3NH_2$  und in einem  $4e^-$ -Prozess zu

$\text{CH}_3\text{NHCH}_3$  umgesetzt wird und Acetonitril. Dieses wird zu Ethan und Ammoniak reduziert ( $6 e^-$ ). Cyanid und Blausäure wirken sowohl als Substrat als auch als Inhibitor.

### 2.3.4 Alternative Nitrogenasen

Außer der molybdänhaltigen Nitrogenase sind noch sog. alternative Nitrogenasen bekannt, die Vanadium und Eisen oder nur Eisen enthalten. Einige stickstofffixierende Bakterien können diese unter bestimmten Wachstumsbedingungen synthetisieren. Bei beiden alternativen Nitrogenasen sind ähnliche Cofaktoren wie der FeMoCo vorhanden. Der FeVaCo in der Vanadiumnitrogenase und der Eisenschwefelcluster FeFeCo in der nur-Eisen-Nitrogenase übernehmen hier die Funktion des FeMoCo. Die Aktivität dieser Nitrogenasen ist deutlich geringer, daher werden sie nicht synthetisiert, wenn ausreichend Molybdän vorhanden ist. Es wird vermutet, dass sie bei Molybdänmangel als Absicherung dienen.

Bei dem thermophilen Bakterium *Streptomyces thermoautotrophicus* wurde eine strukturell und funktionell neuartige molybdänhaltige Nitrogenase entdeckt [49]. Dieser Organismus wird in der Nähe von brennenden Holzhaufen oder Kompost gefunden, er besitzt ein Temperatur-Wachstums-Optimum von 65 °C. Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden in diesem System in Verbindung mit Kohlendioxid als Energiequelle genutzt und wirken nicht wie bei anderen Nitrogenasen als Inhibitoren. Außerdem wird Acetylen nicht als alternatives Substrat umgesetzt. Die Reduktion des Stickstoffs erfolgt nach folgender Gleichung:



Daraus folgt, dass das Bakterium weniger ATP verbraucht. Die Reduktion des Stickstoffs ist dabei an die Oxidation von Kohlenmonoxid durch eine CO-Dehydrogenase gekoppelt. Das Protein ist nur halb so groß wie bei den anderen bekannten Nitrogenasen und enthält keinen FeMoCo. Vermutlich besteht das aktive Zentrum aus einem einkernigen Molybdänkomplex, ähnlich wie bei der Dehydrogenase. Bemerkenswert ist außerdem, dass diese Nitrogenase im Gegensatz zu allen anderen unempfindlich gegenüber Sauerstoff ist.

### 2.3.5 Der Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase

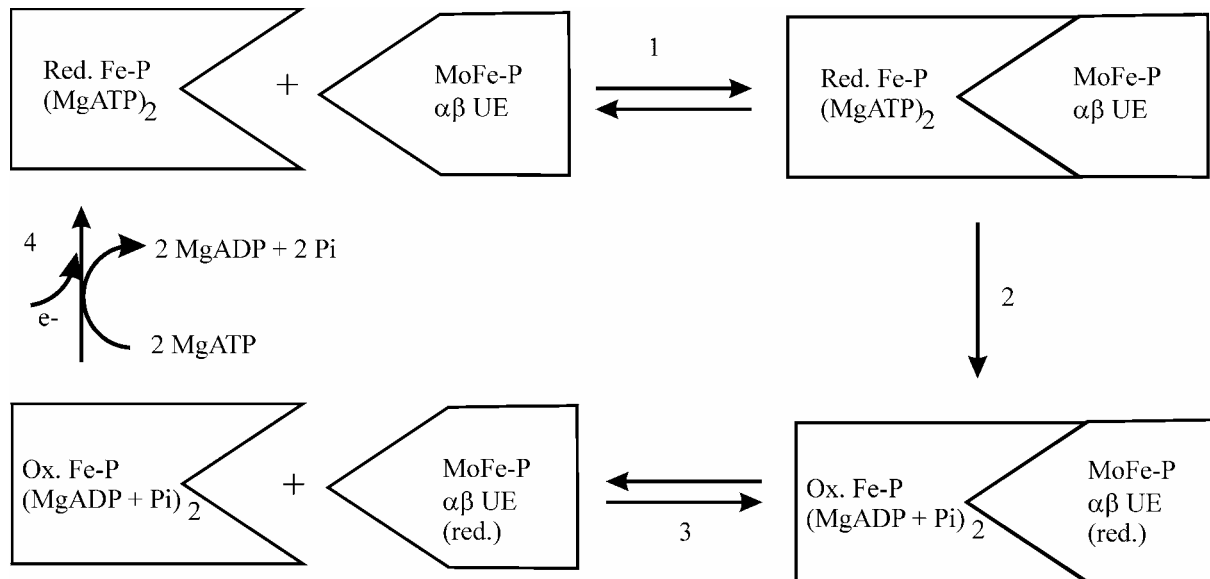
Der Thorneley-Lowe-Reaktionsmechanismus der Nitrogenase wird durch den Fe-P-Zyklus und den Mo-Fe-Zyklus beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Serie stufenweiser Einelektron/Einprotonen-Übertragungen vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein [9, 50]. Es existiert auch eine andere Theorie, nach der die Elektronenübertragung in 2-e<sup>-</sup>-Schritten verläuft [9, 14].

#### Fe-P-Zyklus:

Der Fe-P-Zyklus (Abbildung 6) lässt sich durch vier Teilschritte beschreiben:

- (1) das vom Ferredoxin reduzierte Fe-Protein, welches zwei gebundene MgATP trägt, bildet zuerst einen Komplex mit dem MoFe-Protein, den Nitrogenase-Komplex; nur dieser spezifische Komplex ermöglicht die Reduktion des MoFe-Proteins,
- (2) dann wird ein Elektron auf die Dinitrogenase (FeMo-Protein) übertragen, begleitet von der Hydrolyse zweier ATPs; dabei spielt die Hydrolyse der beiden ATPs eine wesentliche Rolle,
- (3) das Fe-Protein wird anschließend wieder vom MoFe-Protein abgespalten, bei diesem Vorgang handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Nitrogenase-Reaktion,
- (4) das Fe-Protein wird wieder reduziert und kann den Zyklus nach Austausch des MgADP gegen MgATP erneut durchlaufen.

Bei der Reduktion eines Moleküls Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung eines Moleküls Wasserstoff werden insgesamt acht Elektronen benötigt, der Fe-P-Zyklus muss hierfür also achtmal durchlaufen werden.



**Abbildung 6** Der Fe-P-Zyklus: Einelektronenübertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein mit anschließender Hydrolyse der ATPs

#### Mo-Fe-Zyklus:

Der Mo-Fe-Zyklus beschreibt die Kinetik der Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein und ist in Abbildung 7 dargestellt. Dieser Mechanismus wurde ebenfalls von THORNELEY und LOWE vorgeschlagen, das abgebildete Reaktionsschema basiert auf Untersuchungen an funktionalen Modellverbindungen und kinetischen Messungen [9, 38]. Die Darstellung bezieht sich auf eine funktionelle Einheit, d.h. auf eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins. Das M steht dabei für eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit, die Anzahl der übertragenen Elektronen wird durch den Index beschrieben.

Aus dem Schema wird ersichtlich, dass nach drei oder auch vier aufeinander folgenden Einelektronen-Schritten gefolgt von einer Protonenübertragung überhaupt erst ein Stickstoff-Molekül gebunden wird. Es wird angenommen, dass das MoFe-Protein erst dann in der Lage ist, den Stickstoff zu binden, und dies geschieht unter Abspaltung von Wasserstoff. Die Isolierung von Hydrazin und Diazen bei einer Unterbrechung des Nitrogenase-Zyklus und Protonierung unterstützt diese Theorie. Als Folgeprodukt kann dann bei pH 0 oder 14 Hydrazin isoliert werden.

Nach Abspaltung des ersten Moläquivalents Ammoniaks können ausgehend von der Nitrido-Stufe, weitere Elektronen- und Protonenübertragungen über Imido- ( $\text{NH}^{2-}$ )- und Amido- ( $\text{NH}_2^-$ )-Komplexe zu dem Ammin-Komplex führen, der dann das zweite Moläquivalent Ammoniak abspaltet.

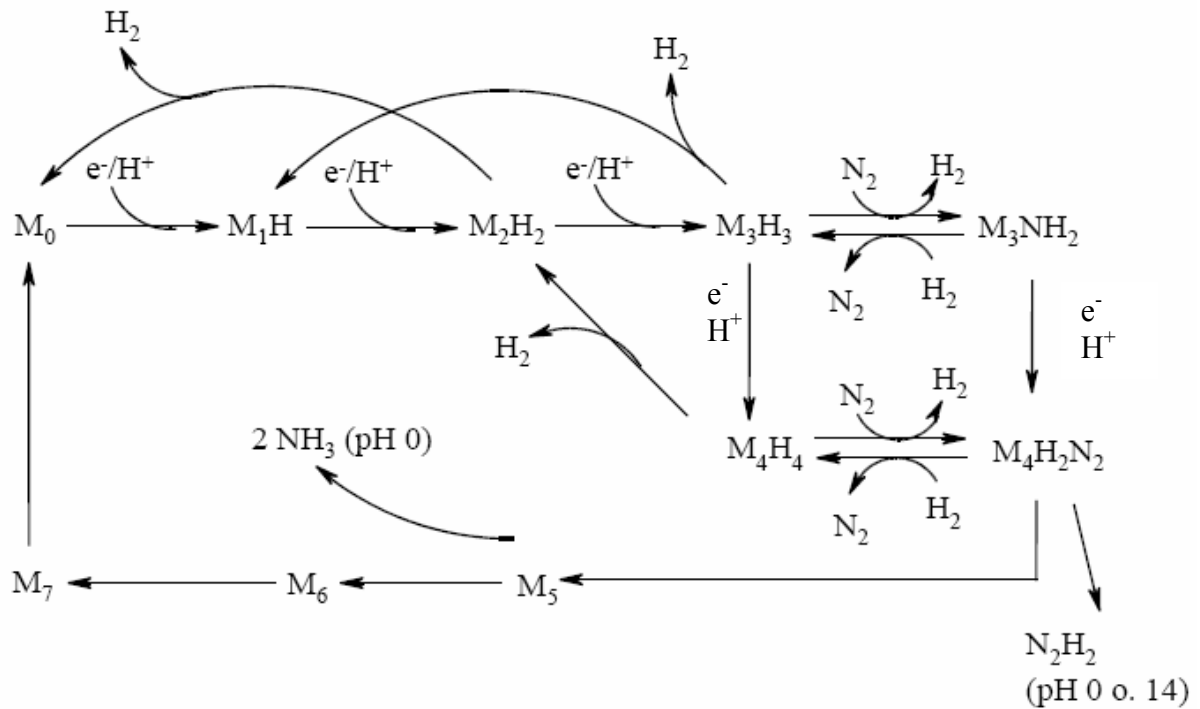


Abbildung 7 Mo-Fe Zyklus der Nitrogenasereaktion nach THORNEYLEY und LOWE [Low85 CH]

## 2.4 Modellsysteme für die synthetische Stickstofffixierung

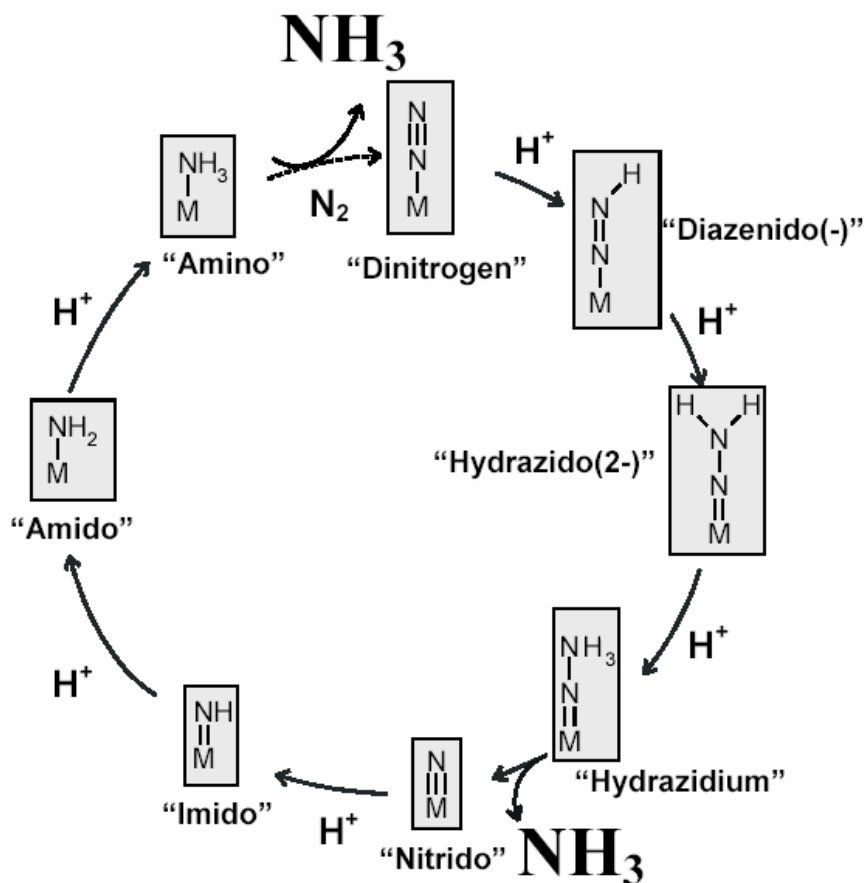
### 2.4.1 Mo/W-Phosphin-Komplexe und der Chatt-Zyklus

Die genaue Art der Bindung von Stickstoff am aktiven Zentrum der Nitrogenase, d.h. wo und in welcher Geometrie [14, 19, 22], konnte bisher auch durch die Strukturbestimmung [18, 20] des FeMoCo nicht eindeutig ermittelt werden. Daher untersucht man ebenfalls Modellkomplexe, die in der Lage sind molekularen Stickstoff zu binden und bei der Reduktion ähnliche oder vermutlich die gleichen Zwischenstufen [9] durchlaufen wie die Nitrogenase.

Für die Bindung des Stickstoffmoleküls an diesen Modellsystemen und genauso auch am FeMoCo gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: die *end-on* terminale und die *side-on* Koordination. Dementsprechend existieren auch zwei unterschiedliche Reduktionswege, der asymmetrische und der symmetrische Reduktionspfad. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf die *end-on* terminale Koordination und damit auf den asymmetrischen Reduktionsweg, daher wird auf die *side-on* Koordination an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Für die Bindung des Stickstoffs am FeMoCo wird sie aber auch diskutiert und mit Hilfe von strukturellen Untersuchungen und MO-Rechnungen studiert [51].

Als eingehend untersuchte Modellsysteme haben sich Molybdän- und Wolfram-Komplexe etabliert, die ein- oder mehrzählige Phosphin-Liganden tragen und molekularen Stickstoff binden können. Diese mäßig aktivierten Systeme (vgl. Kap. 1) reagieren alle nach dem asymmetrischen Reduktionsweg und haben den Vorteil, dass die Zwischenstufen abgefangen und spektroskopisch untersucht werden können [52-57]. Dies ermöglicht einen tieferen Einblick in den Reaktionspfad. Die *end-on* Bindung von N<sub>2</sub> am Metallzentrum erzeugt eine negative Partialladung am N<sup>β</sup>-Atom, was eine Protonierung an dieser Position begünstigt. Nach einer Abfolge von Einfachprotonierungsschritten gelangt man zu dem in Abbildung 8 dargestellten, allgemeingültigen Zyklus für Mo/W Modellsysteme.





**Abbildung 8** Asymmetrischer Reaktionspfad von *end-on* terminal gebundenem Stickstoff

Bis zu welcher Stufe die Protonierung möglich ist, und welche Zwischenprodukte isoliert werden können, ist sowohl von den jeweils verwendeten Modellkomplexen als auch vom Protonierungsreagenz abhängig. Insbesondere die Art der Phosphin-Liganden hat hier eine besondere Bedeutung.

Bei Verwendung verschiedener Modellsysteme konnten alle im dargestellten Zyklus auftretenden Zwischenstufen isoliert und charakterisiert werden [58-72]. Während der Reduktion erhält man ausgehend vom Stickstoff zunächst die Diazenido- und Hydrazido(2-), bzw. Isodiazen-[73, 74] Zwischenprodukte. Danach folgt das Hydrazidium, gefolgt vom N-N-Bindungsbruch und der Abspaltung des ersten Moleküls Ammoniak. Es bildet sich ein Nitrido-Komplex, der über die Imido-, Amido- und Amino-Stufen weiter reduziert wird. Darauf wird das zweite Moläquivalent Ammoniak abgespalten und ein neues Molekül

Stickstoff kann gebunden werden. Bei den genannten Modellkomplexen handelt es sich vorwiegend um Bis-Stickstoff-Komplexe, so dass insgesamt vier Äquivalente Ammoniak erzeugt werden könnten. Charakteristisch für diese Modellsysteme ist aber der Verlust des *trans*-Liganden bei dem ersten Protonierungsschritt. Der zweite N<sub>2</sub>-Ligand wird gegen die konjugierte Base der verwendeten Säure oder einen Teil daraus (z.B. F<sup>-</sup> aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) ausgetauscht. Eine Ausnahme bilden hier die *trans*-Nitril-Systeme [75, 76], die gegen diesen Austausch inert sind.

### 2.4.2 Einfluss der Phosphin-Liganden

Die Wahl der Co-Liganden in Form des Phosphin-Gerüsts ist von entscheidender Bedeutung für die Reaktivität der Komplexe. Wichtige Unterschiede der verwendeten Phosphine werden ersichtlich, wenn man eine Unterteilung in ein- oder mehrzählige Phosphine vornimmt, die wiederum jeweils Alkyl-, Aryl- oder gemischt Alkyl/Aryl-Reste tragen. Von den Komplexen, welche die einzähligen gemischten Liganden Dimethylphenylphosphin (PMe<sub>2</sub>Ph) oder Diphenylmethylphosphin (PMePh<sub>2</sub>) tragen, ist bekannt, dass sie mit Schwefelsäure direkt Ammoniak und einen kleinen Teil Hydrazin produzieren [59]. Hierbei sind keine Zwischenprodukte isolierbar, was generell für einzählige Systeme mit dieser Art von P-Liganden gilt. Die Bildung von Ammoniak wird in diesen Systemen beobachtet, wenn wenigstens zwei einzählige Phosphine vorhanden sind und sauerstoffhaltige Lösungsmittel verwendet werden oder Oxo-Anionen die Reduktion unterstützen. Ausgehend von einem NNH<sub>2</sub>- Intermediat, muss weitere Elektronendichte vom Metall in den Liganden transferiert werden. Das kann durch Verlust eines Phosphins und Koordination eines starken π-Donors begünstigt werden.

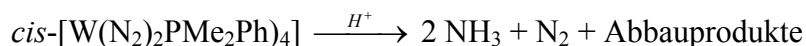
Eine Ausnahme bei den monodentat koordinierenden Phosphinen bilden diejenigen, die ausschließlich Alkylreste tragen, wie z.B. Trimethylphosphin (PMe<sub>3</sub>). Der durch Behandlung von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit wasserfreier HCl erhaltene Komplex [WCl(NNH<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> ist isoliert und mit Hilfe von Kristallstrukturen und NMR-Spektroskopie charakterisiert worden [77]. Hierbei wurde entdeckt, dass diese Verbindung aufgrund von sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen als Dimer vorliegt, bei denen zwei Kationen über die Cl<sup>-</sup>-Anionen verbrückt sind. Diese starke Bindung der NNH<sub>3</sub>-Einheit mit Cl<sup>-</sup> und die

Unlöslichkeit der Substanz in dem verwendeten Lösungsmittel sowie die stärkere Bindung von  $\text{PMe}_3$  an das Metallzentrum sind dafür verantwortlich, dass kein N-N-Bindungsbruch stattfindet und dieses Intermediate isoliert werden kann.

Bei den bidentat koordinierenden Phosphinen findet man wiederum je nach vorhandenem Rest (Alkyl oder Aryl) eine unterschiedliche Reaktivität. Eine N-N-Bindungsspaltung ist in Komplexen mit diesen Liganden nicht möglich, so dass stabile Intermediate isoliert werden können. Die oben erwähnte Abdissoziation des Phosphins ist bei diesen Chelat-Liganden nicht möglich. Den Bis(stickstoff)-Komplex mit dem arylsubstituierten zweizähligen Phosphin Bis(diphenyl)phosphinoethan (dppe) kann man mit  $\text{HBF}_4$  zu dem Isodiazene-Intermediat  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  protonieren [69]. Durch Deprotonierung kann die Diazenido-Zwischenstufe erhalten werden. Eine Reaktion bis zur  $\text{NNH}_3$ -Stufe ist hier nicht möglich. Dies ist jedoch in Verbindungen mit dem Koliganden Bis(diethyl)phosphinoethan (depe) durch Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  zu erreichen [78]. Die  $\text{NNH}_2$ -Stufe kann in diesem System durch Protonierung mit wasserfreier  $\text{HCl}$  erreicht werden. Die Protonierung mit  $\text{HCl}$  in Tetrahydrofuran verläuft vermutlich über den siebenfach koordinierten Hydridokomplex  $[\text{MH}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]^+$  [78]. In diesem System lassen sich die beiden Stickstoffliganden gegen Kohlenmonoxid ersetzen. In einem zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird der *trans*- $\text{N}_2$  Ligand gegen  $\text{Cl}^-$  ausgetauscht [79]. Es folgen dann zwei säurekatalysierte Protonierungen am  $\text{N}^\beta$ . Bei der Reaktion der depe Systeme mit  $\text{HBF}_4$  werden drei unterschiedliche Produkte erhalten [78]. Neben der Hydrazidium-Verbindung von Wolfram wurden auch die Hydrazido-Stufe und eine weitere, nicht eindeutig identifizierte Spezies gefunden. Dabei handelte es sich vermutlich um einen metallprotonierten Hydrido- $\text{NNH}_2$ -Komplex und, im Fall der Molybdänverbindung, um  $[\text{Mo}(\text{BF}_4)(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{BF}_4$ . Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch deutlich, dass mit Molybdän ebenfalls eine Hydrazidium Verbindung gebildet wird.

### 2.4.3 Die Spaltung der N-N-Bindung

Die Möglichkeit einen Zyklus zu entwickeln in dem Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck reduziert werden kann, schien erreichbarer zu werden, als CHATT et al. durch Protonierung des Stickstoffkomplexes *cis*-[W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>Ph]<sub>4</sub> Ammoniak erhielten [79]:

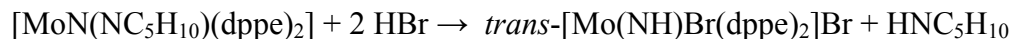


Die Reaktionen mit dieser Art von Verbindungen verlief allerdings weder zyklisch noch katalytisch, es konnten auch keine Zwischenprodukte abgefangen werden, die ein Verständnis des Mechanismus ermöglicht hätten.

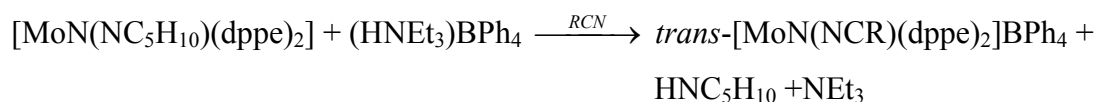
Durch Protonierung von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] mit p-Toluolsulfonsäure (p-TsOH) erhielten PICKETT und TALARMIN einen entsprechenden Hydrazido(2<sup>-</sup>)-Komplex, der als Grundlage für einen NH<sub>3</sub>-produzierenden Zyklus dienen sollte [11]. Durch Elektrolyse dieser Verbindung in N<sub>2</sub> gesättigtem Tetrahydrofuran wurde eindeutig Ammoniak erzeugt. Verwendung von <sup>15</sup>N<sub>2</sub> führte zu der Bildung von <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Nach erschöpfender Elektrolyse konnte [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] als einziges Phosphor enthaltendes Produkt - ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie - nachgewiesen werden.

Obwohl die Hydrazido(2<sup>-</sup>)-Stufe für die Stickstofffixierung eine große Rolle spielt, beschäftigen sich nur wenige Studien mit den Mechanismen und Faktoren, die diese Spezies für die N-N-Spaltung interessant macht. Da diese Systeme meist nicht analytisch rein dargestellt werden können und bei der Protonierung oft ein Gemisch aus Ammoniak und Hydrazin ergeben [81], sind Untersuchungen zur N-N-Spaltung an den Hydrazido(2<sup>-</sup>)-Systemen erschwert. Ein weiteres Problem ist, dass aprotische Lösungsmittel in dem langen Zeitraum, der für die Reaktion notwendig ist, von der Säure angegriffen werden, so dass die eigentliche Reaktion nicht beendet wird. Eine Lösung für diese Probleme bietet der Alkylhydrazido-Komplex [MoN(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (**B**). Diesen erhält man durch Reduktion mit BuLi aus *trans*-[MoBrN(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]Br (**A**) unter reduktiver Eliminierung des *trans*-Bromo-Liganden.

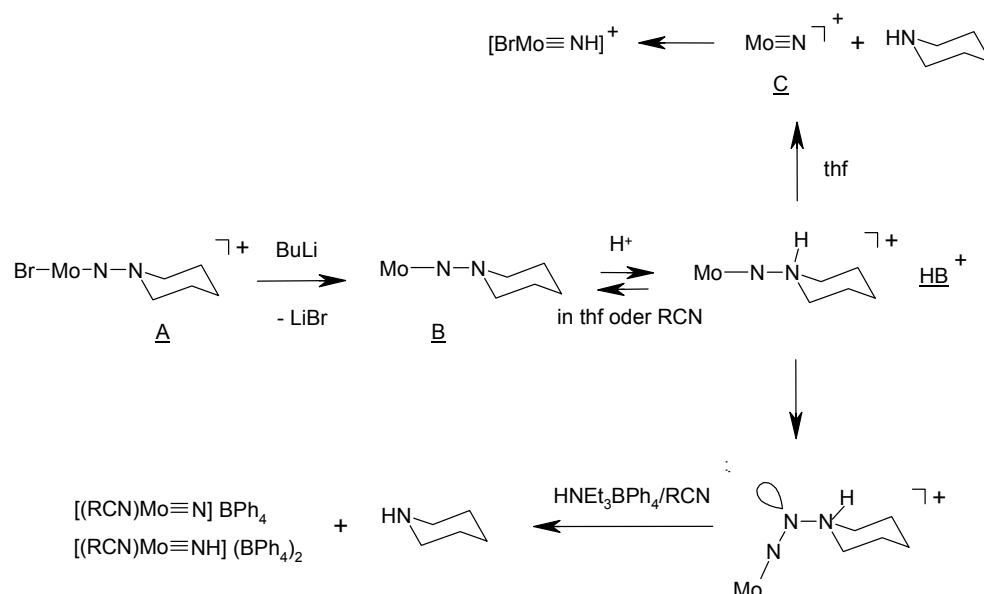
Die Reaktion von **B** mit HBr in Tetrahydrofuran ermöglicht eine schnelle NN-Bindungsspaltung [12, 82]:



Kinetische Studien an dieser Reaktion wurden wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit mit einer wesentlich schwächeren Säure ( $\text{HNEt}_3^+$ ) in einem basischen Lösungsmittel (RCN, R= Me, Et, Ph) mit Hilfe der Stopped-Flow-Technik durchgeführt [12]. Die Verwendung der Säure  $(\text{HNEt}_3)\text{BPh}_4$  hat dabei außerdem den Vorteil, dass sowohl das Gegenion als auch die konjugierte Base in diesem System nicht-koordinierend sind



Auf Grundlage der kinetischen Untersuchungen an dieser Reaktion wurde ein Reaktionsmechanismus (Abbildung 9) für die N-N-Spaltung in Alkylhydrazido-Systemen erstellt. Bei Protonierung von **B** in Nitrilen als Lösungsmittel, erhält man nach der N-N-Spaltung ein Gemisch aus Imido- und Nitrido-Produkten [12], in thf erhält man ausschließlich den Imido-Komplex.

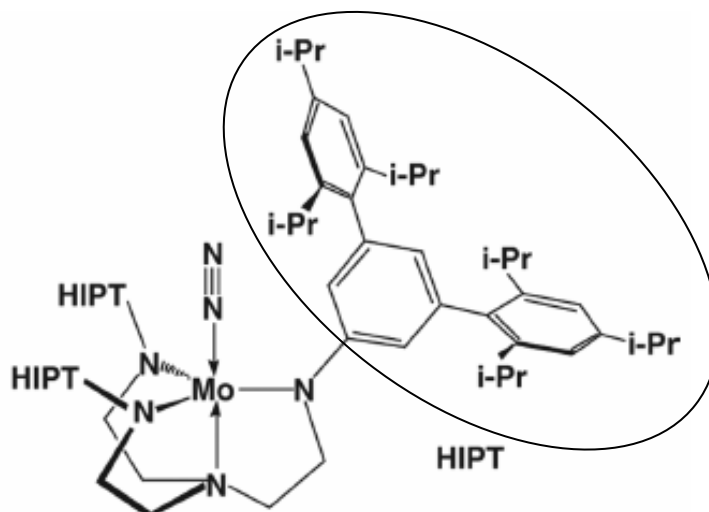


**Abbildung 9** Mechanismus für die N-N-Spaltung in Alkylhydrazido-Systemen

Die Alkylhydrazidium-Spezies ist vermutlich das primäre Reaktionsprodukt dieser Reaktion. Die Addition eines Lösungsmittelmoleküls (in Nitrilen) kann möglicherweise zu einem sechsfach-koordiniertem Intermediat führen, das in einer gewinkelten Alkylhydrazidiumstruktur vorliegt [83]. Das ergaben kinetische Messungen. Die Spaltung der N-N-Bindung in diesem gewinkelten System bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die sehr viel kleiner als bei der Spaltung in thf ist [12].

Eine weitere Studie, in der die hier genannten alkylierten Hydrazido-Komplexe eine Rolle spielen, beschäftigt sich mit der elektrochemischen Reduktion von Verbindung **B** [84]. Durch elektrochemische Reduktion unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde freies Alkylhydrazin und *trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] gefunden. Eine Spaltung der N-N Bindung ist in diesem Fall nicht möglich, das Auftreten der *trans*-Distickstoff Verbindung legt jedoch die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine nicht-destruktive Abspaltung des Alkylhydrazins handelt. Das ermöglicht, nach erneuter Reaktion mit einem Alkylbromid, einen elektrochemischen Zyklus für die Produktion von Organohydrazin.

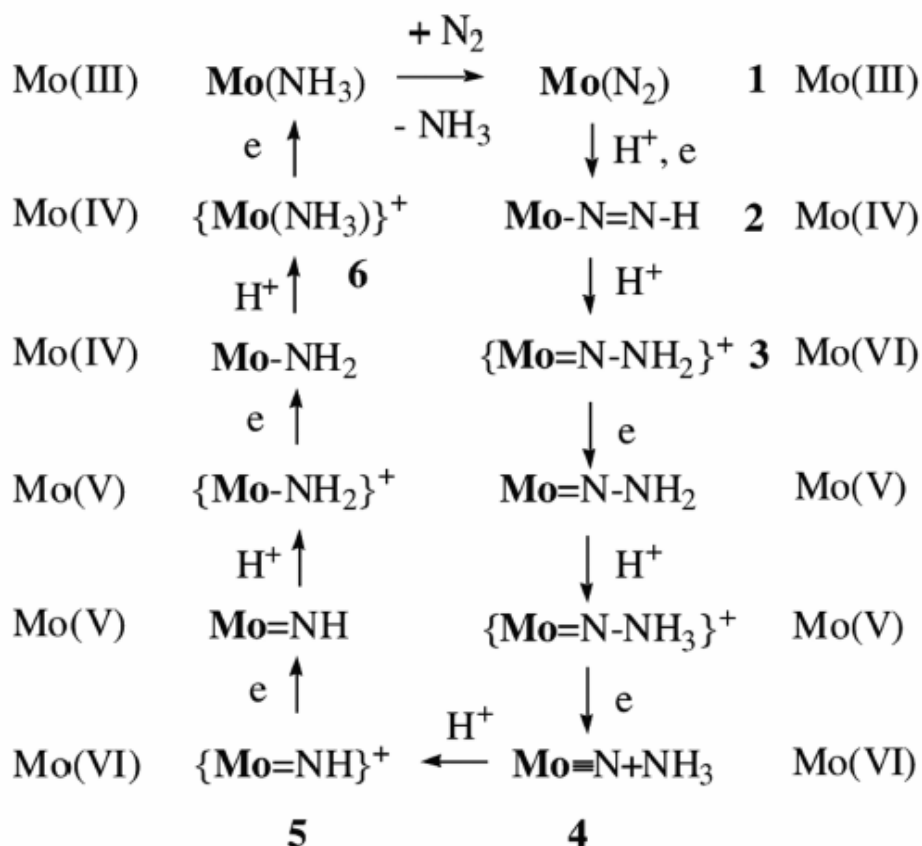
Eine andere Möglichkeit für die Spaltung der N-N-Bindung beschreiben LAPLAZA und CUMMINS [85] mit Hilfe von Liganden des Typs NRAr<sup>-</sup> an einem Mo(III)-Komplex. Die bereits bekannte Eigenschaft dieser Systeme, die N-N-Bindung zu spalten [86] wird hier mit einem Intermetall-Transfer [87] eines Stickstoffatoms kombiniert. Die N-N-Spaltung erfolgt in zweikernigen Systemen, die zu zwei Nitrido-Komplexen gespalten werden. Um die Bildung von zweikernigen Komplexen zu verhindern, wurde das Ligandensystem in der Art weiterentwickelt, dass eine möglichst große sterische Hinderung das Zusammenlagern der Komplexe verhindert. Dies gelang SCHROCK et al. mit der Entwicklung des Liganden [HIPTN<sub>3</sub>N]<sup>3-</sup> ({Hexa-iso-propyl-terphenyl-N}<sub>3</sub>N). Neben der sterischen Hinderung verbessert dieser Ligand zusätzlich die Löslichkeit der Komplexe.



**Abbildung 10** Katalytisch wirksamer Mo-Komplex mit [HIPTN<sub>3</sub>N]-Liganden [6]

Mit dem in Abbildung 10 gezeigten Molybdän-Stickstoff Komplex ist es gelungen einen über mehrere Zyklen intakten Katalysator für die synthetische Stickstofffixierung zu entwickeln [6]. Dabei wird der in Abbildung 11 dargestellte Zyklus durchlaufen. Die Zwischenstufen enthalten Molybdän in Oxidationsstufen zwischen +III bis +V. Das Molybdänzentrum befindet sich während der gesamten Reaktion in einer trigonal bipyramidalen Konfiguration und durchläuft mehrere Schritte in denen jeweils ein Proton und ein Elektron übertragen wird. Als Reduktionsmittel dient Decamethylchromocen ( $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ) und als Protonenquelle eine Lösung von {2,6-Lutidinium}{BAR'<sup>4</sup>} (Ar' = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) in Heptan.

Die gebildeten Zwischenstufen, die in diesem Zyklus durchlaufen werden, gleichen denen, die aus dem Chatt-Zyklus bereits bekannt sind (siehe oben). Aus der Molybdän-Stickstoffverbindung (1) entsteht durch eine Einprotonen-Einelektronen-Addition zuerst der Molybdän(IV)-NNH-Komplex (2), der durch Protonierung zum Mo(VI)-Hydrazido-Komplex (3) weiterreagiert. Die drei genannten Verbindungen sind entweder mittels Kristallstrukturanalytik oder NMR-Spektroskopie charakterisiert und eindeutig identifiziert worden [8]. Für die beiden folgenden Schritte werden eine Einprotonen- und eine Einelektronen-Übertragung angenommen. Eine eindeutige Zuordnung konnte hier allerdings noch nicht gemacht werden.



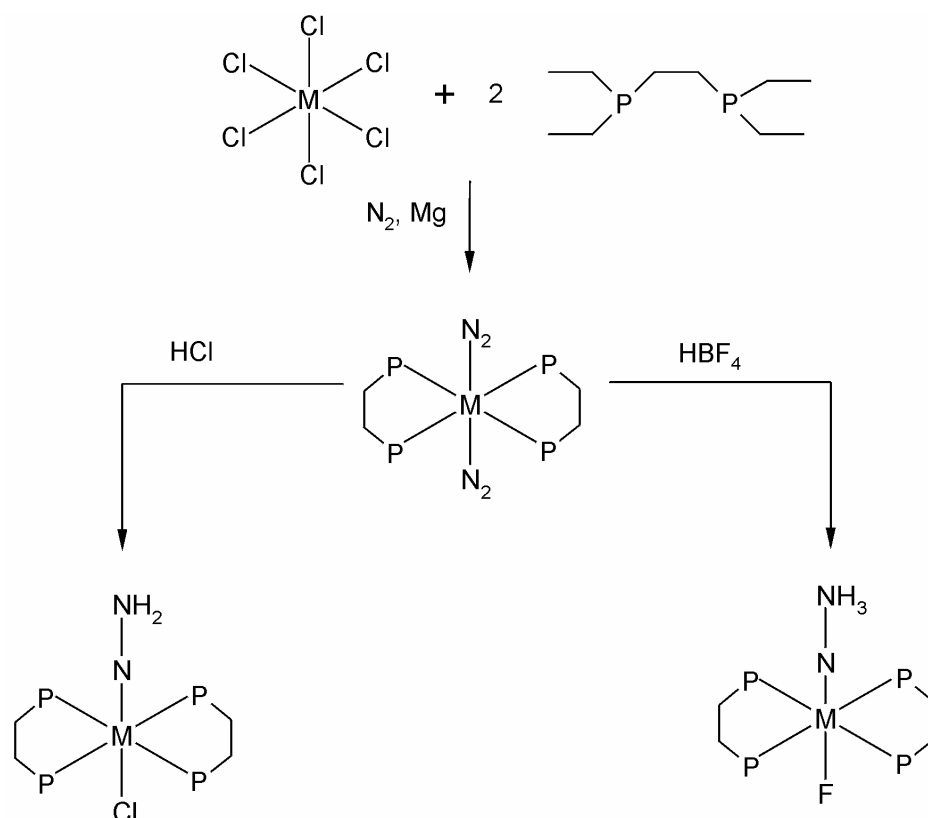
**Abbildung 11** Vorgeschlagene Intermediate im Reduktionszyklus durch stufenweise Reduktion und Protonierung [6]

Die nächste eindeutig identifizierte Stufe ist die Verbindung 4 in Abbildung 11 ( $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{N} + \text{NH}_3$ ), sowie ein durch Protonierung entstandenes Folgeprodukt 5 ( $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{NH}$ ). Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die Nitrido- und Imido-Zwischenstufen. Darauf folgen weitere Einelektronenreduktionen/Einprotonenübertragungen in denen die Amido- und Amino-Komplexe gebildet werden, bevor der Molybdän(III)-Komplex schließlich seinen Ammoniak-Liganden verliert und ein neues Stickstoff-Molekül gebunden wird.



### 3 *End-on* terminaler Reduktionsweg von N<sub>2</sub>: Mo/W N<sub>2</sub>-, NNH<sub>2</sub>- und NNH<sub>3</sub>-Komplexe mit depe Koliganden

#### 3.1 Reaktivität und Synthese der Verbindungen

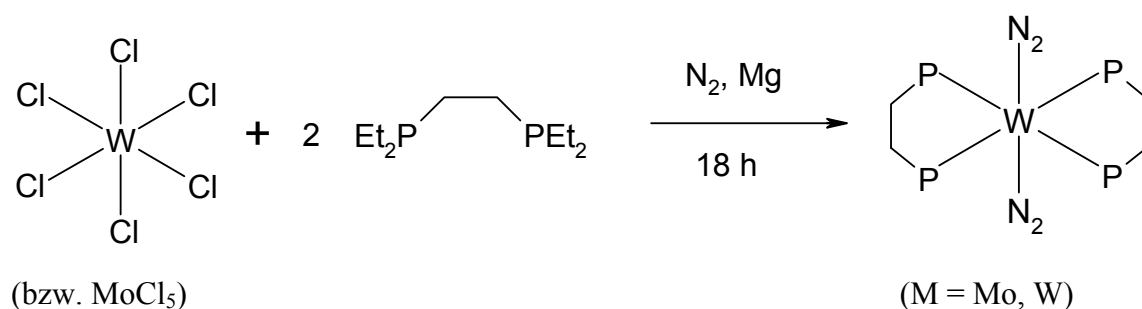


Durch Reaktion der entsprechenden Metallchloride  $WCl_6$  oder  $MoCl_5$  in  $N_2$ -Atmosphäre unter Anwesenheit eines Phosphins und eines Reduktionsmittels (z.B. Magnesium) erhält man die entsprechenden *trans*-Distickstoff-Komplexe [88]. Eine Protonierung dieser in Lösung luftempfindlichen (im Festkörper relativ stabilen) Komplexe ist nur unter Verlust des *trans*-Liganden möglich. Eine Reaktion mit  $HBF_4$  führt direkt zu den Hydrazidium-Komplexen [89], die als Festkörper einige Zeit bei  $-20^\circ C$  unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden können, in Lösung jedoch unbeständig sind. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Hydrazido-Systeme (etwas beständiger in Lösung), die nur durch Protonierung der  $N_2$ -Komplexe mit wasserfreier Halogenwasserstoffsäure entstehen.

### 3.1.1 Synthese von [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>], M=Mo,W ( $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ , $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ )

Eine Lösung von Bis(diethylphosphino)ethan (depe) in thf wird portionsweise mit MoCl<sub>5</sub>/WCl<sub>6</sub> versetzt und eine Min. geschüttelt. Zu der Reaktionsmischung werden Magnesiumspäne gegeben, die zuvor im Vak. getrocknet wurden, dann wird 18 Std. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Es wird vom Ungelöstem abfiltriert, die Lösung wird i. Vak. auf die Hälfte eingengt, mit Methanol versetzt und 12 Std. auf -20° C gekühlt. Der entstandene orange-rote feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die Synthese der isotopensubstituierten Verbindungen [M(<sup>15</sup>N)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] (M=Mo, W) erfolgt analog, der Reaktionskolben wird zu Beginn evakuiert und mit <sup>15</sup>N<sub>2</sub> Gas befüllt.



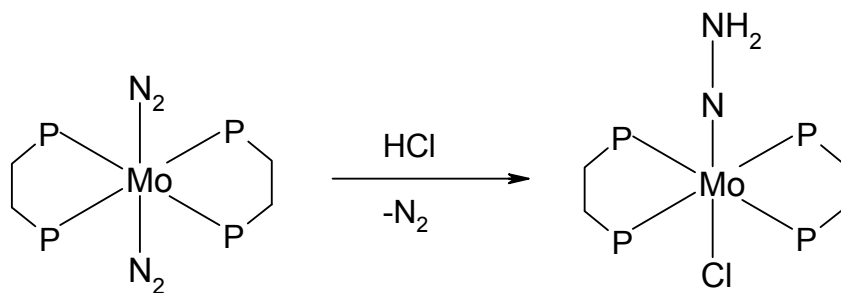
$\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  : 1932 cm<sup>-1</sup>(v(NN), s, IR), 1999 cm<sup>-1</sup> (v(NN), s, Ra)

$\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$  : 1907 cm<sup>-1</sup>(v(NN), s, IR), 1968 cm<sup>-1</sup> (v(NN), s, Ra)

### 3.1.2 Synthese von [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl, ( $3^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ )

Auf [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] wird bei -196 °C wasserfreie HCl kondensiert. Die Lösung wird dann ohne weitere Kühlung gerührt. Nach vollständigem Abdampfen der HCl wird für 1 Std. Argon durch den Kolben geleitet und danach 1 Std. evakuiert. Man erhält einen rosafarbenen feinkristallinen Feststoff.

Die isotopensubstituierte Verbindung [MoCl(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl wird aus dem entsprechenden <sup>15</sup>N markierten Distickstoffkomplex synthetisiert, [MoCl(NND<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl erhält man durch mehrstündiges Rühren von [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl in Methanol-d<sub>4</sub>.



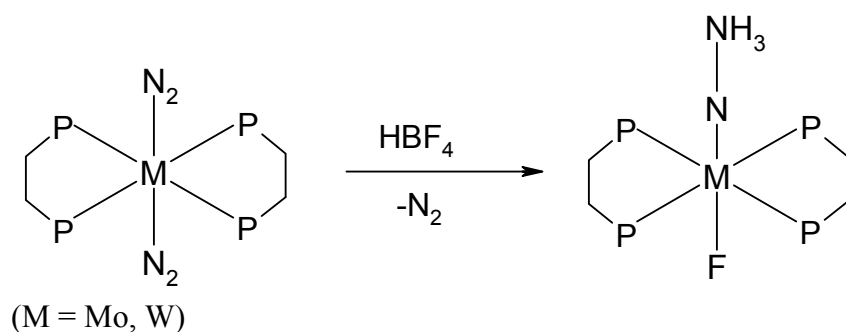
$3^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$  : 3168 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR), 3074 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR);

Cl<sup>-</sup>-Analyse: 11,1 % Cl<sup>-</sup> (11,5 % (theoret.))

### 3.1.3 Synthese von [MF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, M=Mo, W, (4<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>, 4<sup>W</sup><sub>depe</sub>)

Eine Lösung von [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] in Toluol wird unter heftigem Rühren bei -20 °C tropfenweise mit einem 10-fachen Überschuss einer 54%-igen Lösung von wasserfreier HBF<sub>4</sub> in Diethylether versetzt. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Nach heftiger Gasentwicklung bildet sich ein rosaroter Niederschlag, der abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält einen sehr hellen rosafarbenen feinkristallinen Feststoff.

Aus den <sup>15</sup>N markierten Distickstoffkomplexen erhält man die entsprechenden isotopensubstituierten Verbindungen [MF(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



4<sup>Mo</sup><sub>depe</sub> : 3315 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR), 3265 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR), 3171 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR),  
1085 cm<sup>-1</sup> (ν(BF<sub>4</sub>), s, IR), F<sup>-</sup>-Analyse: 22,6 % F<sup>-</sup> (23,4 % theoret.)

4<sup>W</sup><sub>depe</sub> : 3345 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR), 3275 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR), 3178 cm<sup>-1</sup> (ν(NH), w, IR),  
1085 cm<sup>-1</sup> (ν(BF<sub>4</sub>), s, IR), F<sup>-</sup>-Analyse: 21,4 % F<sup>-</sup> (20,9 % theoret.)

### 3.2 Modellsysteme und Strukturparameter

Die Analyse der elektronischen Struktur erfolgt an strukturell vereinfachten Modellkomplexen. Für den NNH<sub>2</sub>-Komplex ist dies an einem Modell auf der Grundlage der Kristallstrukturdaten von [MoF(NNH<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) bereits ausführlich beschrieben [73], in dieser Arbeit wird dieser Modellkomplex für die TDDFT Berechnungen verwendet.

Ausgehend von den Daten der Kristallstruktur von  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{Mo}}$  durch Reduktion der Phosphinbrücken zu einfachen PH<sub>3</sub>-Gruppen und anschließende Geometrieoptimierung erhält man das Modellsystem  $\tilde{\mathbf{3}}$  [73]. Nach weiterer Veränderung der PH<sub>3</sub>-Gruppen kann dieses Modell als Modellkomplex  $\mathbf{3}'$  für die NKA verwendet werden. Durch Hinzufügen eines dritten Wasserstoffatoms mit bekanntem Abstand aus der NNH<sub>2</sub>-Verbindung und vollständige Geometrieoptimierung erhält man Modell  $\tilde{\mathbf{4}}$ . Durch Reduktion von PH<sub>3</sub> zu Phosphoratomen gelangt man zu dem in der NKA verwendeten Modellkomplex  $\mathbf{4}'$ .

Abbildung 12 zeigt die geometrieoptimierten Strukturen von  $\tilde{\mathbf{3}}$  und  $\tilde{\mathbf{4}}$ . In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die aus der Geometrieoptimierung erhaltenen kartesischen Koordinaten der Modellkomplexe zusammengestellt. Diese Strukturen wurden für alle weiteren Rechnungen verwendet.

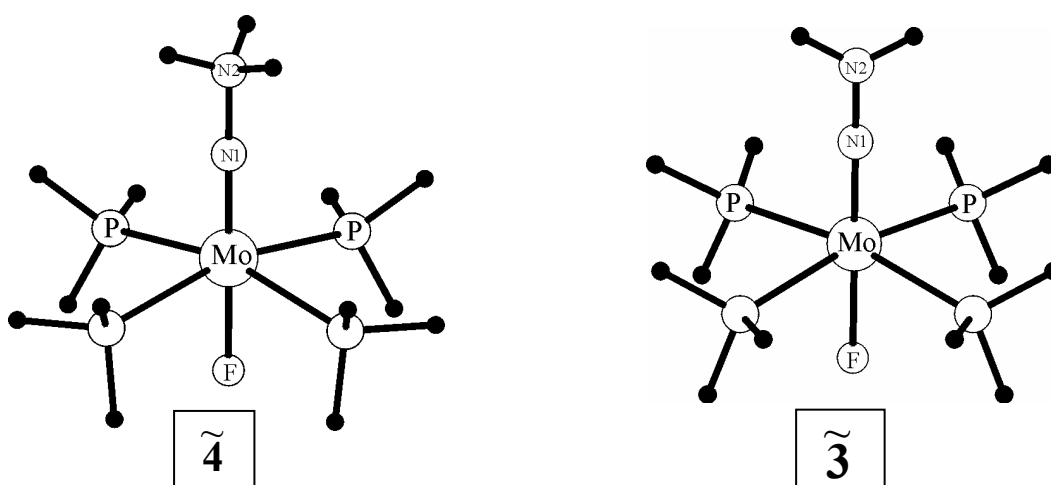


Abbildung 12 Strukturen von  $\tilde{\mathbf{3}}$  und  $\tilde{\mathbf{4}}$  aus der Geometrieoptimierung

**Tabelle 1** Koordinaten der optimierten Struktur von  $\tilde{\mathbf{3}}$ 

Atom	Position			Atom	Position		
	x	y	z		x	y	z
Mo	0,000000	0,000000	0,000000	H	1,234465	3,322894	0,024115
P	0,039516	2,581519	-0,254305	H	-0,211060	3,027542	-1,587983
P	-0,039516	-2,581519	-0,254305	H	0,890925	-3,402821	0,459359
P	-2,581519	-0,039516	-0,254305	H	0,211060	-3,027542	-1,587983
P	2,581519	0,039516	-0,254305	H	-1,234465	-3,322894	0,024115
F	0,000000	0,000000	-1,98956	H	-3,402821	0,890925	0,459359
N	0,000000	0,000000	1,786403	H	-3,322894	-1,234465	0,024115
N	0,000000	0,000000	3,117811	H	-3,027542	0,211060	-1,587983
H	-0,619995	0,619995	3,627218	H	3,402821	-0,890925	0,459359
H	0,619995	-0,619995	3,627218	H	3,027542	-0,211060	-1,587983
H	-0,890925	3,402821	0,459359	H	3,322894	1,234465	0,024115

**Tabelle 2** Koordinaten der optimierten Struktur von  $\tilde{\mathbf{4}}$ 

Atom	Position			Atom	Position		
	x	y	z		x	y	z
Mo	0,000000	0,000000	0,000000	H	-2,496437	1,712045	-1,641645
P	-1,850269	1,85052	-0,378696	H	-1,478078	3,228632	-0,421145
P	1,823897	-1,870572	-0,354036	H	1,870434	-2,984291	0,536835
P	-1,871696	-1,830796	-0,378608	H	1,684035	-2,523228	-1,613459
P	1,846236	1,848534	-0,351341	H	3,204339	-1,507009	-0,390638
F	0,014495	0,000869	-1,93396	H	-2,991625	-1,883953	0,504526
N	-0,010116	0,000000	1,792503	H	-2,517632	-1,685353	-1,640978
N	-0,010116	0,000000	3,232211	H	-1,514352	-3,212863	-0,421171
H	-0,259886	0,93662	3,597365	H	1,901946	2,964936	0,535526
H	0,926541	-0,250419	3,596866	H	1,719649	2,497331	-1,614074
H	-0,695299	-0,684976	3,597522	H	3,222498	1,469035	-0,379952
H	-2,969292	1,914758	0,50454				

Der Metall-N-Abstand der optimierten Struktur ist mit 1,79 Å fast identisch mit dem in der Kristallstruktur von [WCl(NNH<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (**4**<sup>W<sub>PMe<sub>3</sub></sub></sup>) [77] gefundenen Wert (1,785 Å). Die N-N- Bindungslänge wird für **4** etwas länger berechnet als in **4**<sup>W<sub>PMe<sub>3</sub></sub></sup> (1,396 Å) und beträgt 1,44 Å. Die N-H-Abstände liegen mit 1,04 Å im üblichen Bereich. Der Metall-F-Abstand von 1,93 Å ist vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen des Modellsystems **3** und **3**<sup>W<sub>dppe</sub></sup>.

Für den Modellkomplex **3** erhält man aus der Strukturoptimierung einen mit **4** vergleichbaren Metall-N-Abstand (1,786 Å) und einen kürzeren N-N-Abstand (1,331 Å). Vergleiche mit Daten aus Kristallstrukturen zeigen, dass sowohl die M-N- als auch die N-N-Abstände der NNH<sub>2</sub>-Verbindungen kleiner als die der entsprechenden NNH<sub>3</sub>-Komplexe sind. Die Werte für die N-N-Bindungslänge stimmen bei **3**<sup>Mo<sub>dppe</sub></sup> und **3** gut überein. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der verwendeten Modellsysteme mit Kristallstrukturdaten von entsprechenden N<sub>2</sub>-, NNH<sub>2</sub>- und NNH<sub>3</sub>-Komplexen, die aus der Literatur bekannt sind.

**Tabelle 3** Mo/W-N<sub>2</sub>, -NNH, -NNH<sub>2</sub> und -NNH<sub>3</sub> Komplexe und entsprechende Modelle: Bindungslängen (in Å) aus Röntgenstrukturdaten und DFT Geometrieoptimierung.

	Modell/ Verb.		M-P	M-N	N-N	M-X	N-H	Lit.
[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	<b>1</b>	Opt.	2,510	2,014	1,164	-	-	[74]
[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ]	<b>1</b> <sup>Mo<sub>dppe</sub></sup>	Struk.	2,45	2,014	1,118	-	-	[90]
[MoF(NNH)(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	<b>2</b>	Opt.	2,54	1,826	1,276	2,07 <sup>a)</sup>	1,083	[74]
[MoF(NNH <sub>2</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	<b>3</b>	Opt.	2,594	1,786	1,331	1,99 <sup>a)</sup>	1,01	[74]
[MoF(NNH <sub>2</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>3</b> <sup>Mo<sub>dppe</sub></sup>	Struk.	2,54	1,763	1,332	1,99 <sup>a)</sup>	1,09	[91]
[WCl(NNH <sub>2</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>3</b> <sup>W<sub>dppe</sub></sup>	Struk.	~2,5	1,73	1,37	2,42 <sup>b)</sup>	-	[92]
[WF(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>3</b> <sup>W<sub>depe</sub></sup>	Struk.	~2,5	1,771	1,355	2,027 <sup>c)</sup>		[93]
[MoF(NNH <sub>3</sub> )(PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	<b>4</b>	Opt.	2,64	1,79	1,44	1,93 <sup>a)</sup>	1,04	[94]
[WCl(NNH <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	<b>4</b> <sup>W<sub>PMe<sub>3</sub></sub></sup>	Struk.	2,519	1,785	1,396	2,463 <sup>b)</sup>	-	[90]

Bei einem Vergleich der Metall-Halogen Abstände ist zu beachten, dass verschieden Metalle/Halogene vorliegen: <sup>a)</sup> Mo-F, <sup>b)</sup> W-Cl, <sup>c)</sup> W-F

### 3.3 Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der N<sub>2</sub>-Komplexe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

#### 3.3.1 Ir- und Raman-Spektren

Die Schwingungsspektren der [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] Komplexe  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$  werden in Abbildung 13 - Abbildung 16 gezeigt. Interpretation dieser Spektren basiert auf dem Modellsystem [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>]  $\mathbf{1}'$  in D<sub>2h</sub>-Symmetrie (Abbildung 17). Die acht Normalschwingungen der zentralen N-N-M-N-N-Einheit von  $\mathbf{1}'$  sind die symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen der Metall-N- und N-N-Streckschwingungen  $\nu_{\text{s/as}}(\text{MN})$  und  $\nu_{\text{s/as}}(\text{NN})$  und vier Biegeschwingungen  $\delta_{\text{s/as}}(\text{MNN})$  der linearen M-N-N-Einheit, je zwei in orthogonaler Richtung x und y. Die vier symmetrischen Moden sind Raman aktiv, die antisymmetrischen sind IR aktiv. Experimentell beobachtete Schwingungsfrequenzen sind zusammen mit den Isotopenverschiebungen und den Zuordnungen in Tabelle 4 ( $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und Tabelle 5 ( $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) zusammengefasst.

Abbildung 13 zeigt die IR-Spektren von  $^{14}\text{N}-\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $^{15}\text{N}-\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ . Die IR aktive Schwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{NN})$  wird dem scharfen und intensiven Peak bei 1932 cm<sup>-1</sup> zugeordnet, der nach <sup>15</sup>N-Substitution auf 1864 cm<sup>-1</sup> verschoben ist. Der zweite isotopensensitive Peak bei 549 cm<sup>-1</sup> wird der Biegeschwingung  $\delta(\text{MoNN})$  der linearen Mo-N-N-Einheit zugeordnet. Im Spektrum der <sup>15</sup>N-Verbindung scheint diese Bande in zwei Peaks bei 539 und 532 cm<sup>-1</sup> aufgespalten zu sein. Die Metall-N Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}(\text{MoN})$  ist bei 426 cm<sup>-1</sup> zu finden, sie ist nach <sup>15</sup>N-Substitution auf 421 cm<sup>-1</sup> verschoben. Die Moden der depe Liganden liegen bei 470 (Bande I), 409 (Bande II) und 385 cm<sup>-1</sup> (Bande III); im Raman-Spektrum findet man Peaks an vergleichbaren Positionen (vide supra). Die depe Bande II und  $\nu_{\text{as}}(\text{MoN})$  mischen miteinander, wie aus der Isotopenverschiebung von Bande II (409 auf 406 cm<sup>-1</sup>) zu erkennen ist.

Die Raman-Spektren von  $^{14}\text{N}-\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $^{15}\text{N}-\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  sind in Abbildung 14 wiedergegeben. Sie zeigen drei starke resonanzverstärkte Schwingungen der N-N-Mo-N-N-Einheit. Die



symmetrische Kombination der N-N-Streckschwingung  $\nu_s(\text{NN})$  wird dem intensiven Peak bei 1999 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Im Spektrum der <sup>15</sup>N-substituierten Verbindung ist diese Bande bei 1939 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Die Mode  $\nu_s(\text{MoNN})$  ist von 414 cm<sup>-1</sup> (<sup>14</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup>) auf 408 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup>) verschoben, wobei eine starke Mischung mit Bande II auftritt. Die ist aus der Isotopenverschiebung um -5 cm<sup>-1</sup> dieser Bande ersichtlich (Tabelle 4). Der Peak bei 381 cm<sup>-1</sup> im Spektrum von <sup>15</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup> gehört zu Bande III, die durch Mischen mit  $\nu_s(\text{MoN})$  an Intensität gewinnt und von der Originalposition (~385 cm<sup>-1</sup>) verschoben ist. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [73, 95, 96] sind die Biegeschwingungen  $\delta_s^{x/y}(\text{MoNN})$  von geringer Intensität im Raman Experiment und in den meisten Fällen im Raman-Spektrum nicht zu beobachten.

Abbildung 15 zeigt die IR-Spektren von <sup>14</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>W</sup> und <sup>15</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>W</sup>. In Analogie zum Spektrum der entsprechenden Mo Verbindung werden die Peaks bei 471, 412 und 387 cm<sup>-1</sup> den Banden I, II und III der depe-Liganden zugeordnet. Die N-N-Streckschwingung  $\nu_{as}(\text{NN})$  (IR aktiv) bei 1907 cm<sup>-1</sup> zeigt eine Isotopenverschiebung auf 1840 cm<sup>-1</sup> im Spektrum von <sup>15</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>W</sup>. Drei weitere isotopensensitive Banden sind in den Spektren zu finden. Die Peaks bei 557 und 551 cm<sup>-1</sup>, die im Spektrum der <sup>15</sup>N-Verbindung auf 540 und 533 cm<sup>-1</sup> verschoben sind, werden der Biegeschwingung der linearen Metall-N-N-Einheit  $\delta_{as}(\text{WNN})$  (jeweils in x- und y-Richtung) zugeordnet. Im Gegensatz dazu zeigt die entsprechende dppe-Verbindung keine Aufspaltung dieser Mode. Die Bande bei 403 cm<sup>-1</sup> schiebt nach <sup>15</sup>N Substitution auf 393 cm<sup>-1</sup> und wird als antisymmetrische Kombination der Metall-N-Streckschwingungen  $\nu_{as}(\text{WN})$  identifiziert.

Der intensive Peak bei 1968 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum vom <sup>14</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>W</sup> gehört zu  $\nu_s(\text{NN})$ , er ist im Spektrum der <sup>15</sup>N-substituierten Verbindung auf 1903 cm<sup>-1</sup> verschoben. Die Raman verbotene Mode  $\nu_{as}(\text{WN})$  wird hier nicht beobachtet, daher müssen die Peaks bei 441 und 434 cm<sup>-1</sup> der symmetrischen Kombination der Metall-N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Das Spektrum der <sup>15</sup>N-substituierten Verbindung zeigt nur einen entsprechend verschobenen Peak bei 424 cm<sup>-1</sup>, daher ist anzunehmen, dass die Bande bei 441 cm<sup>-1</sup> durch Mischung mit  $\nu_s(\text{WN})$  (434 cm<sup>-1</sup>) verstärkt wird. Der Peak bei 415 cm<sup>-1</sup> (412 cm<sup>-1</sup> in <sup>15</sup>N-**1**<sub>depe</sub><sup>W</sup>) wird Bande II zugeordnet. Wie in der analogen Mo-Verbindung werden die  $\delta(\text{WNN})$  Moden im Raman-Spektrum (Abbildung 16) nicht beobachtet.

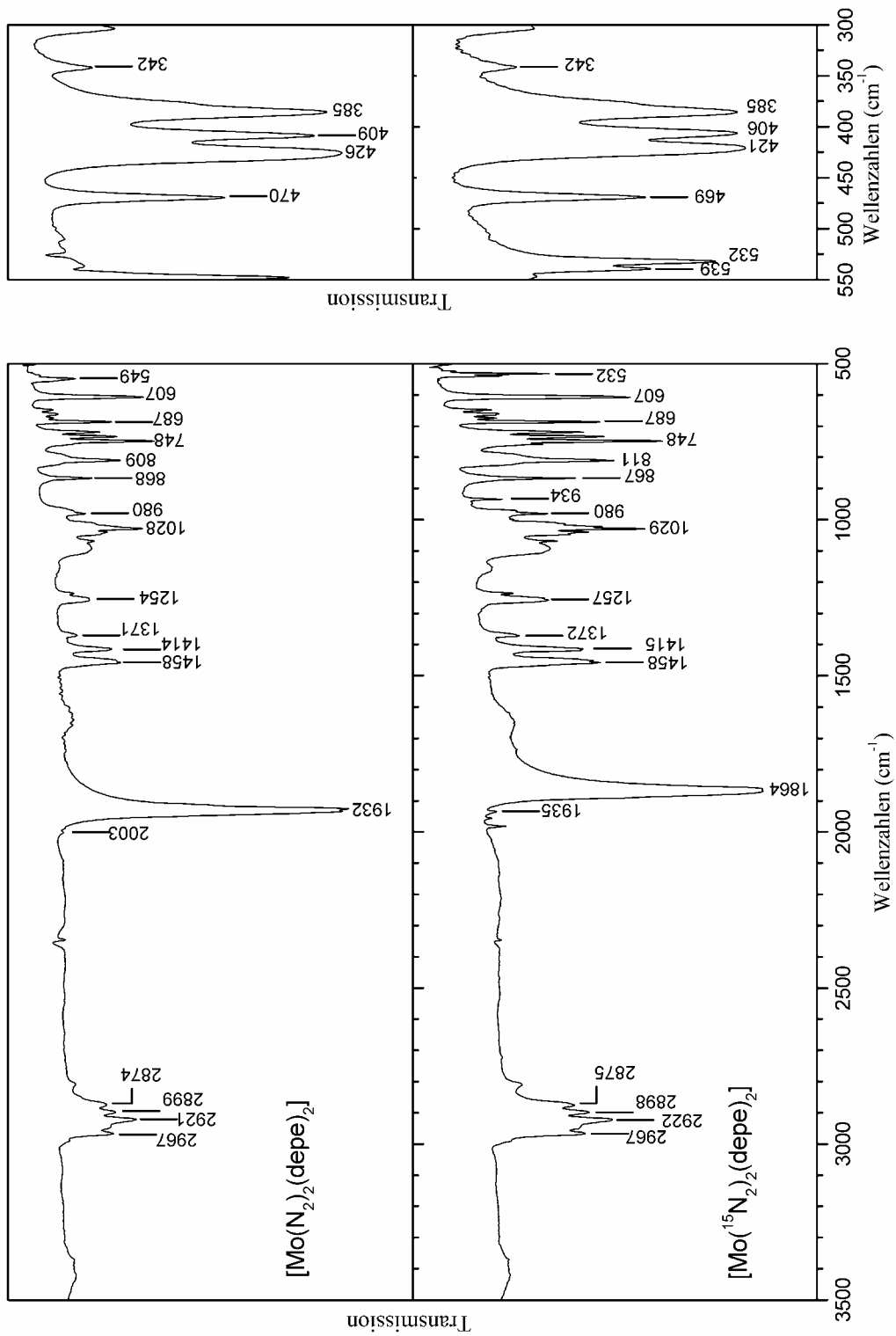


Abbildung 13 IR-Spektren von  $[Mo(N_2)_2(depe)_2]$  und  $[Mo(N_{51})_2(depe)_2]$

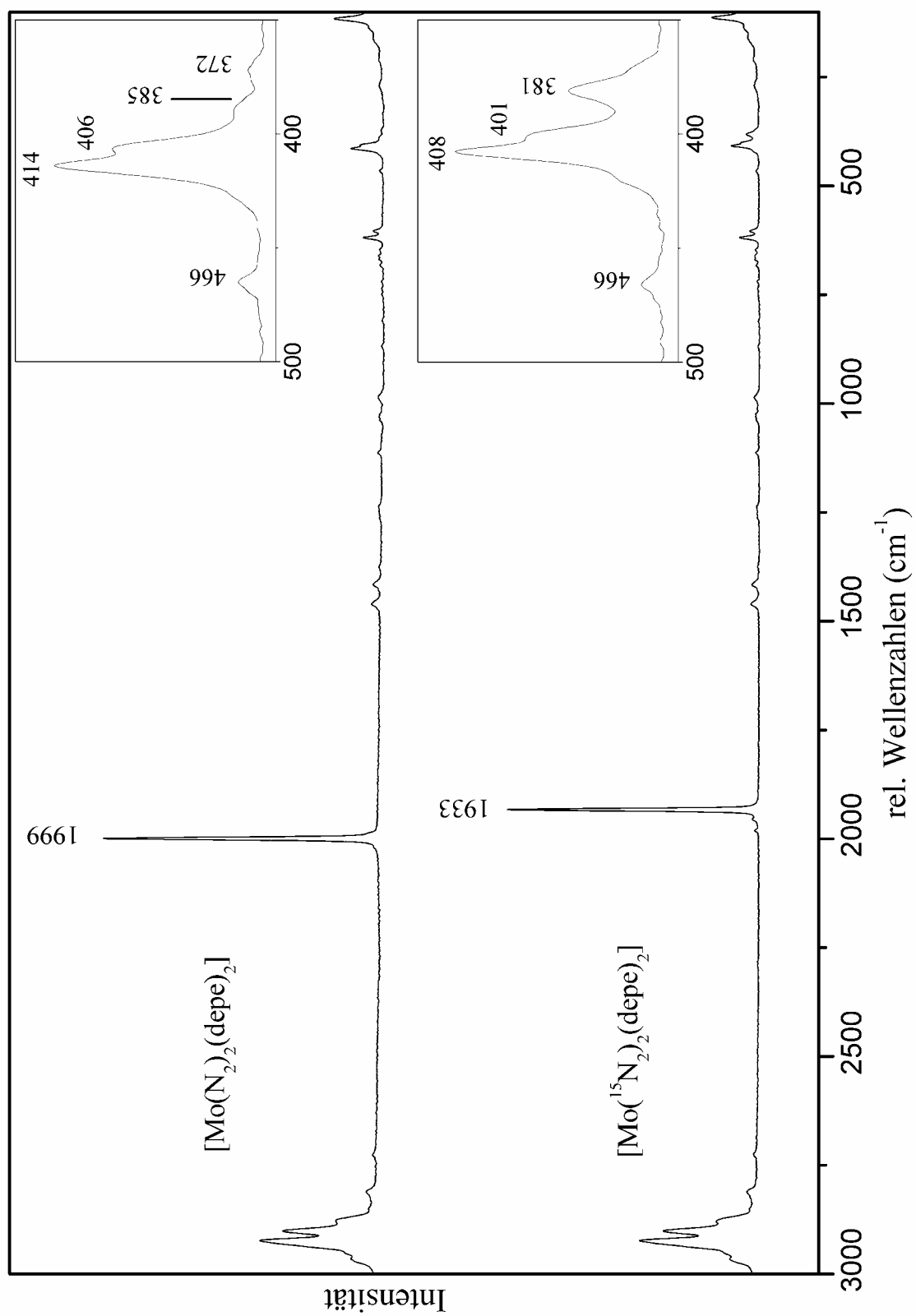


Abbildung 14 Raman-Spektren von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

**Tabelle 4** Vergleich der experimentellen und berechneten Frequenzen für [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [Mo<sup>15</sup>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	N <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	$\tilde{\mathbf{1}}$
$\nu_s(\text{NN})$	1999	1933	2000	1932	1992
$\nu_{as}(\text{NN})$	1932	1864	1931	1865	1953
$\delta_s(\text{MoNN})^x$	n.o.	n.o.	465	450	411
$\delta_s(\text{MoNN})^y$	n.o.	n.o.	551	534	410
$\delta_{as}(\text{MoNN})^x$	n.o.	539			567
$\delta_{as}(\text{MoNN})^y$	549	532			560
I	470(IR), 466(R)	469(IR), 466(R)			
$\nu_{as}(\text{MoN})$	426	421	426	411	437
$\nu_s(\text{MoN})$	414	408	414	406	452
II	409(IR), 406(R)	406(IR), 401(R)			
III	385(IR), 385(R)	385(IR), 381(R)			

**Tabelle 5** Vergleich der experimentellen und berechneten Frequenzen für [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [W(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	N <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	$\tilde{\mathbf{1}}$
$\nu_s(\text{NN})$	1968	1903	1969	1902	1992
$\nu_{as}(\text{NN})$	1907	1840	1906	1841	1953
$\delta_s(\text{WNN})^x$	n.o.	n.o.	462	446	411
$\delta_s(\text{WNN})^y$	n.o.	n.o.	554	536	410
$\delta_{as}(\text{WNN})^x$	557	540			567
$\delta_{as}(\text{WNN})^y$	551	533			560
I	471(IR), 469(R)	471(IR), 468(R)			
$\nu_s(\text{WN})$	434	424	435	424	452
II	412(IR), 415(R)	411(IR), 412(R)			
$\nu_{as}(\text{WN})$	403	393	405	391	437
III	387(IR)	387(IR)			

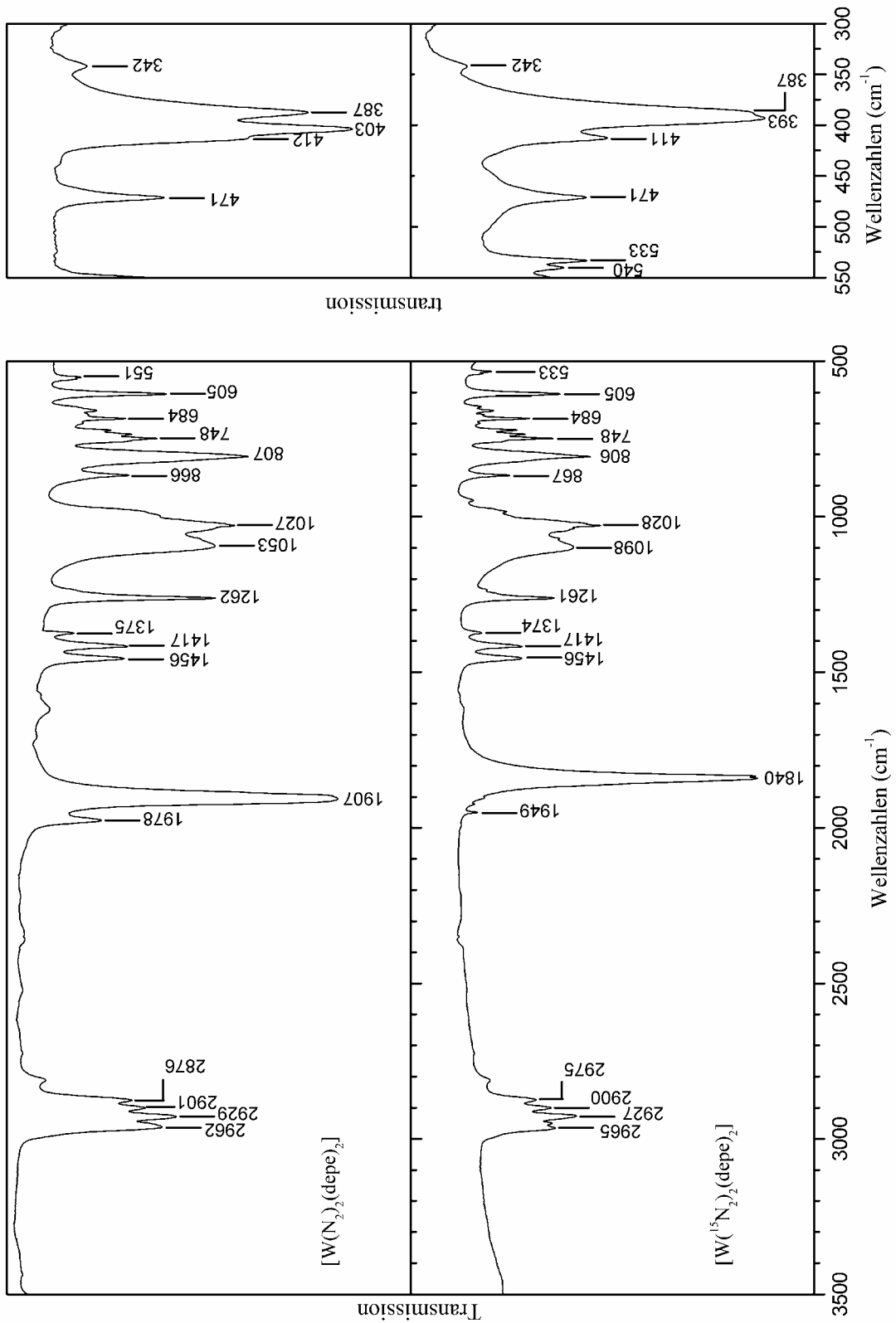


Abbildung 15 IR-Spektren von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [W(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

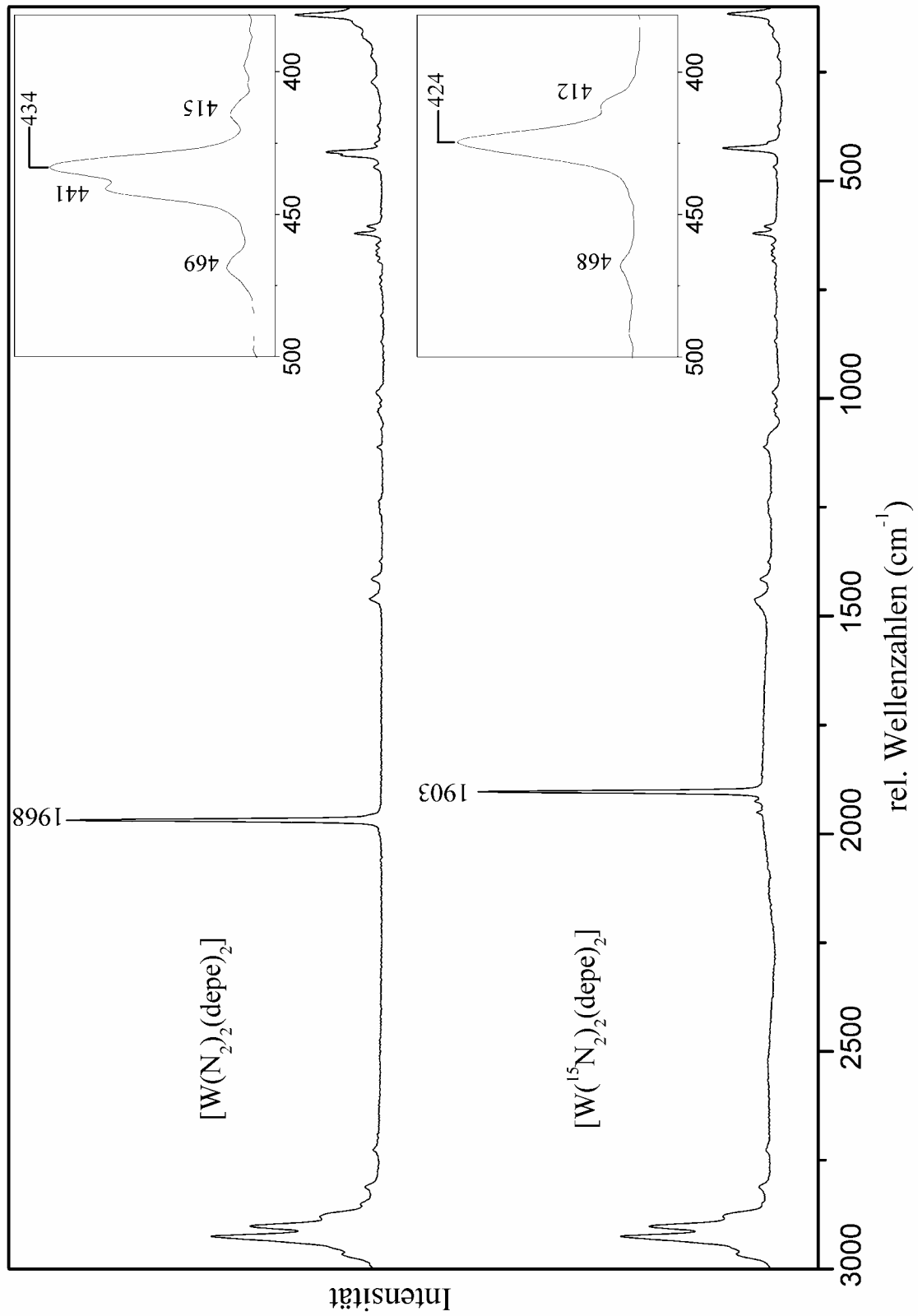


Abbildung 16 Raman-Spektren von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [W(<sup>15</sup>N)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

### 3.3.2 Normalkoordinatenanalyse der Mo/W-N<sub>2</sub> Komplexe

Die Normalkoordinatenanalyse für  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ , basierend auf dem Modell  $\mathbf{1}'$ , wurde wie in Kap. 6.7 beschrieben durchgeführt. Die Definition der Symmetriekoordinaten in D<sub>2h</sub>-Symmetrie ist in Tabelle 6 zu finden, in Tabelle 7 ist die symbolische F-Matrix der zentralen N-N-M-N-N-Einheit von  $\mathbf{1}'$  wiedergegeben.

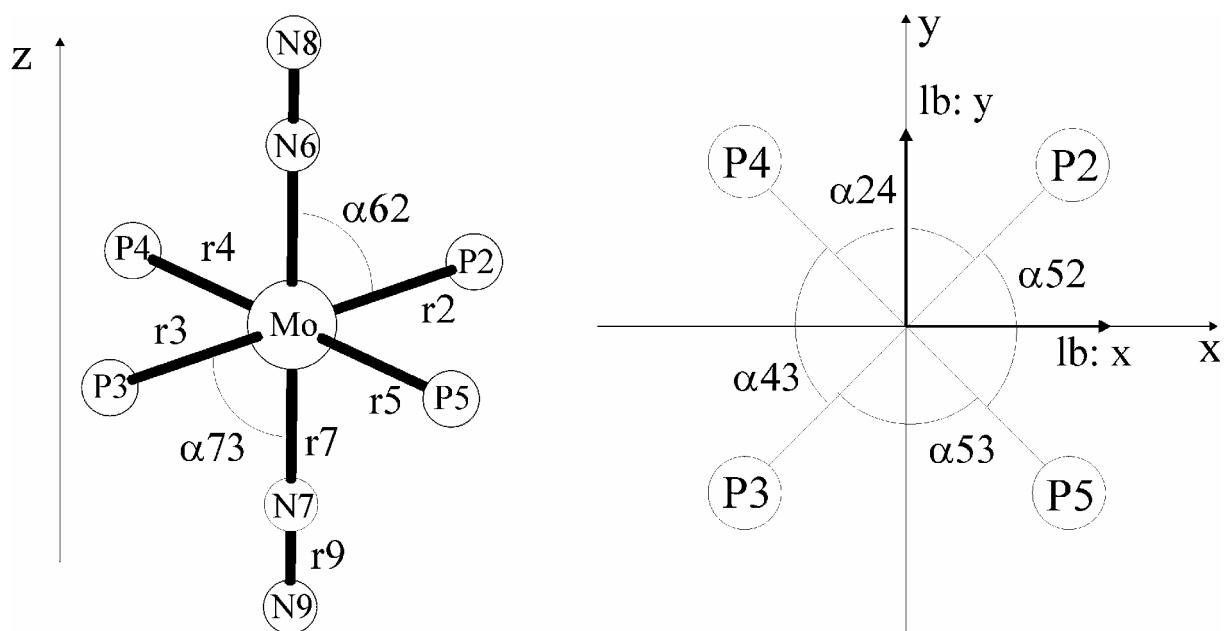


Abbildung 17 Struktur und Definition der internen Koordinaten für Modell  $\mathbf{1}'$

**Tabelle 6** Definition der Symmetriekoordinaten der zentralen N-N-M-N-N-Einheit von  $\mathbf{1}'$  in D<sub>2h</sub>-Symmetrie

$S_1^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_6 + r_7)$	$v_s(MN)$
$S_2^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{68} + r_{79})$	$v_s(NN)$
$S_1^{B_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(lb^x_{68} - lb^x_{79})$	$\delta_s^x(MNN)$
$S_1^{B_{3g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(lb^y_{68} - lb^y_{79})$	$\delta_s^y(MNN)$
$S_1^{B_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_6 - r_7)$	$v_{as}(MN)$
$S_2^{B_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{68} - r_{79})$	$v_{as}(NN)$
$S_1^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(lb^x_{68} + lb^x_{79})$	$\delta_{as}^x(MNN)$
$S_1^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(lb^y_{68} + lb^y_{79})$	$\delta_{as}^y(MNN)$

**Tabelle 7** Symbolische F-Matrix der N-N-M-N-N-Einheit von  $\mathbf{1}'$  in D<sub>2h</sub>-Symmetrie

$v_s(MN)$	$v_s(NN)$	$\delta_s^x(MNN)$	$\delta_s^y(MNN)$	$v_{as}(MN)$	$v_{as}(NN)$	$\delta_{as}^x(MNN)$	$\delta_{as}^y(MNN)$
A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	B <sub>3g</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>	B <sub>3u</sub>
Y+N <sub>t</sub>	N <sub>s</sub> +N <sub>st</sub>	0	0	0	0	0	0
N <sub>s</sub> +N <sub>st</sub>	Z+NN <sub>t</sub>	0	0	0	0	0	0
0	0	Q-e	0	0	0	0	0
0	0	0	Q-e	0	0	0	0
0	0	0	0	Y-N <sub>t</sub>	N <sub>s</sub> -N <sub>st</sub>	0	0
0	0	0	0	N <sub>s</sub> -N <sub>st</sub>	Z-NN <sub>t</sub>	0	0
0	0	0	0	0	0	Q+e	0
0	0	0	0	0	0	0	Q+e

Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der an Modell  $\tilde{\mathbf{1}}$  mit Hilfe von DFT berechneten [73, 74] und der mit der QCA-NCA Prozedur ( $\mathbf{1}'$ ) bestimmten Frequenzen für  $\mathbf{1}_{depe}^{Mo}$ . Entsprechende DFT und QCA-NCA Frequenzen sind für  $\mathbf{1}_{depe}^W$  in Tabelle 5 dargestellt.



Die Übereinstimmung der DFT Frequenzen mit den experimentellen Werten ist gut. Die Abweichungen der berechneten N-N-Frequenzen liegen im Bereich von 2%, während die Abweichungen der M-N-Frequenzen bei ca. 10% liegen, was auf die Vereinfachung der Diphosphine zu PH<sub>3</sub> Gruppen in  $\tilde{\mathbf{I}}$  zurückzuführen ist. Interessanter Weise ist die energetische Abfolge der  $\nu_s(\text{MN})$  und  $\nu_{as}(\text{MN})$  in den Mo- und W-Systemen unterschiedlich: für  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  hat  $\nu_{as}$  eine höhere Frequenz als  $\nu_s$ , für  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$  ist es umgekehrt. Tabelle 8 enthält die durch Normalkoordinatenanalyse bestimmten Kraftkonstanten der zentralen N-N-M-N-N-Einheit.

**Tabelle 8** Kraftkonstanten für [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>]

Kraftkonstante	Typ	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ]	[W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ]
Y	M-N	2.37	2.54
Z	N-N	16.59	16.1
N <sub>t</sub>	M-N: s/as	0.62	0.16
NN <sub>t</sub>	N-N: s/as	0.35	0.39
N <sub>s</sub>	M-N/N-N	1.25	1.25
N <sub>st</sub>	M-N/N-N: s/as	-0.06	-0.05
Q	M-N-N	0.68	0.70
e	M-N-N: s/as	0.07	-0.09

Für die Metall-N-Kraftkonstante Y erhält man einen Wert von 2,37 mdyn/Å ( $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und einen größeren Wert (2,54 mdyn/Å) für  $\mathbf{1}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ . Das entspricht der Tendenz in entsprechenden Distickstoff-Verbindungen mit dppe Koliganden ( $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{Mo}}$  2.04 mdyn/Å,  $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  2,66 mdyn/Å). Das Kopplungselement N<sub>t</sub> für die symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen der Metall-Stickstoff-Schwingung ist im Fall der Molybdän-Verbindung wesentlich größer, was bei den dppe-Komplexen entsprechend ist. Die N-N-Kraftkonstante Z ist 16,59 mdyn/Å in  $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{Mo}}$  und 16,1 mdyn/Å in  $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$ . Das ist in Übereinstimmung mit  $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{Mo}}$  (17,22 mdyn/ Å) und  $\mathbf{1}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  (16,43 mdyn/ Å). Für die Biegeschwingung der linearen M-N-N-Einheit erhält man in allen vier Fällen einen Wert von ungefähr 0,7 mdyn/Å. Die übrigen Kopplungs- und nicht-diagonal-Elemente sind in beiden Verbindungen sehr ähnlich oder gleich.

### 3.4 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse des NNH<sub>2</sub>-Komplexes [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl

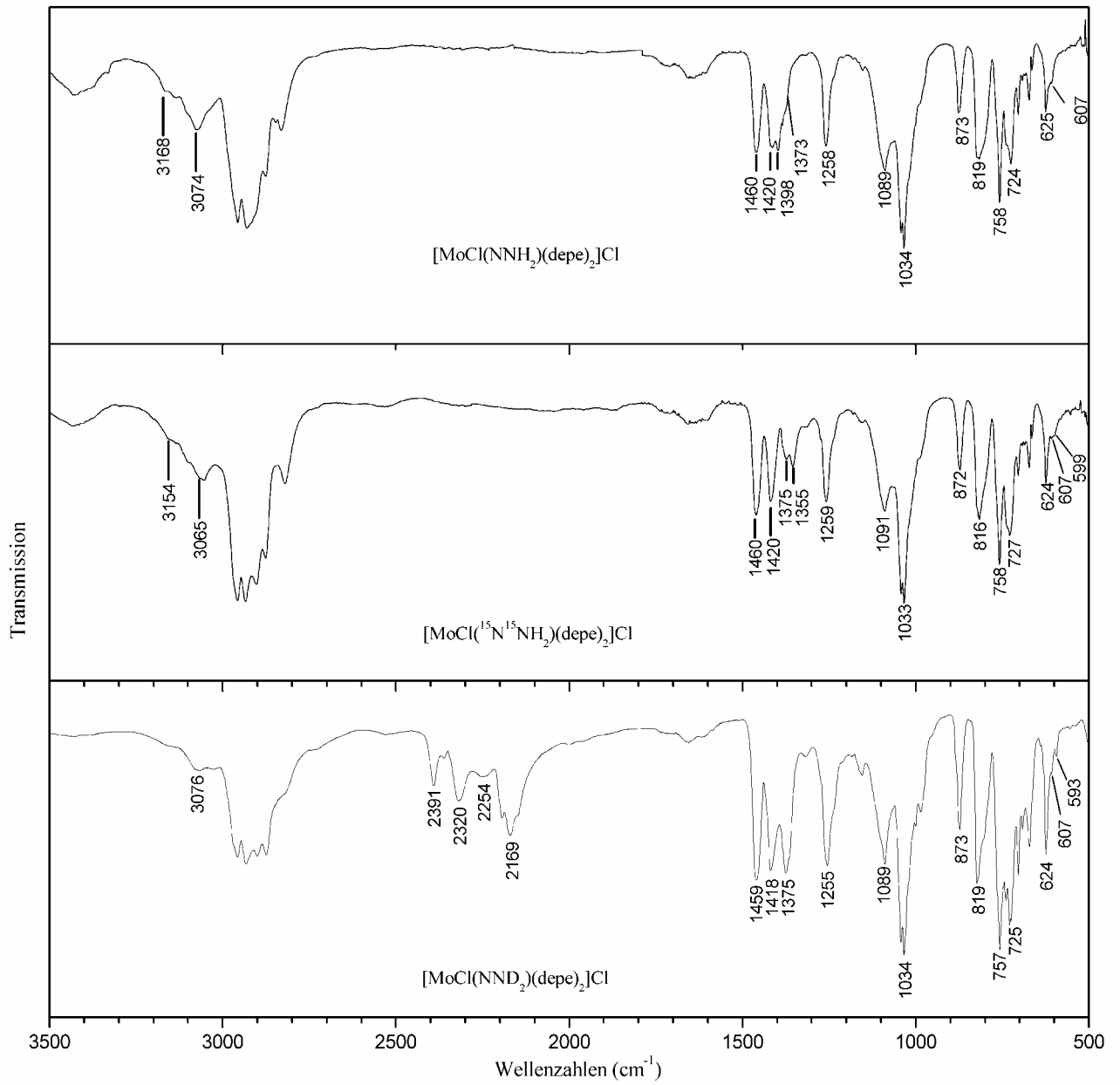
#### 3.4.1 IR-Spektren

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen die IR-Spektren der isotopomeren „Hydrazido(2-)“-Komplexe <sup>14</sup>N-**3**<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>, <sup>15</sup>N-**3**<sup>Mo</sup><sub>depe</sub> und <sup>2</sup>H-**3**<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>. In Tabelle 9 sind die charakteristischen Frequenzen mit den Isotopenverschiebungen zusammengestellt. Die Interpretation dieser Spektren basiert auf dem Modellsystem [MoCl(NNH<sub>2</sub>)P<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (**3'**) in C<sub>2v</sub> Symmetrie (Abbildung 22). Da die Raman-Spektren der NNH<sub>2</sub> Komplexe keine relevanten Informationen enthalten, beruht die spektroskopische Analyse ausschließlich auf den IR-Spektren.

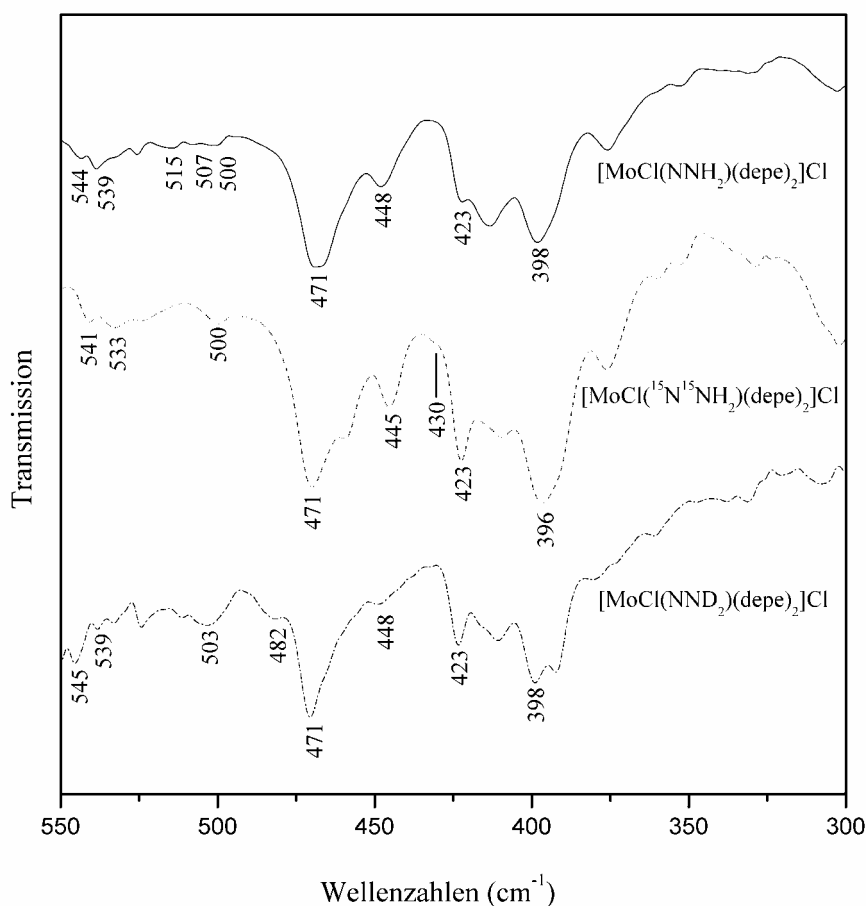
**Tabelle 9** Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen für [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl, [MoCl(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl und [MoCl(NND<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl

	experimentell			QCA-NCA			B3LYP* <b>3</b>
	NNH <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> N <sub>2</sub>	NND <sub>2</sub>	NNH <sub>2</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> N <sub>2</sub>	NND <sub>2</sub>	
v <sub>as</sub> (NH) <sup>(1)</sup>	3168	3154	2391	3169	3159	2344	3707
v <sub>as</sub> (NH) <sup>(2)</sup>	3076	3065	2254	3075	3069	2255	3557
v <sub>s</sub> (NH) <sup>(1)</sup>	n.o.	n.o.	2320	3136	3127	2320	
v <sub>s</sub> (NH) <sup>(1)</sup>	n.o.	n.o.	2169	2952	2945	2169	
v(NN)	1398	1355	1374	1398	1353	1375	1451
v <sub>s</sub> (MoN)	544/539	541/533	545 / 539	569	556	549	627
v <sub>as</sub> (MoN)	607	599	593				
δ(MoNN) <sup>oop</sup>	515	500	482	513	500	485	560
δ(MoNN) <sup>ip</sup>		430		440	430	415	457

\* berechnet am monomeren Modellsystem **3** [73, 74]



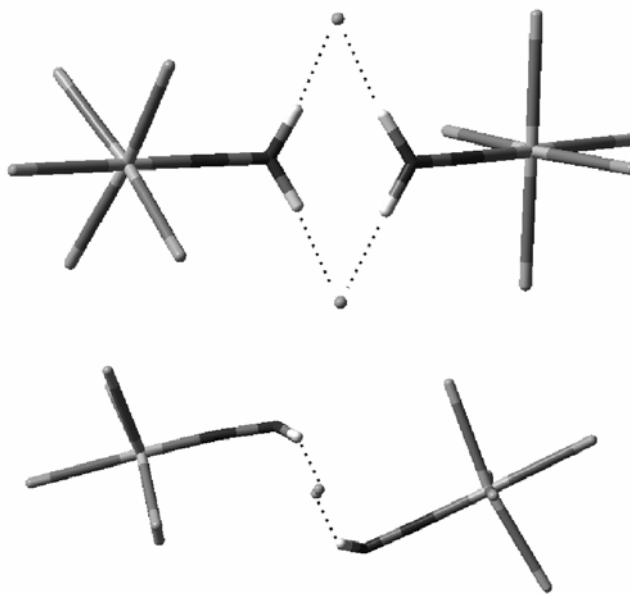
**Abbildung 18** MIR-Spektren von [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl, [MoCl(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl und [MoCl(NND<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl



**Abbildung 19** MIR-Spektren von [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl, [MoCl(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl und [MoCl(NND<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl

In der Region der NH-Streckschwingungen sind viele Banden mit vergleichbarer Intensität zu beobachten (Abbildung 18). Im Spektrum der deuterierten Verbindung werden die ND-Schwingungen den Banden bei 2391, 2320 cm<sup>-1</sup>, einem schwächeren Peak bei 2254 cm<sup>-1</sup> und der intensiven Bande bei 2169 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. In den Spektren der analogen dppe-Verbindung **3**<sub>dppe</sub><sup>w</sup> sind in der NH-Region nur zwei relevante Peaks zu finden.

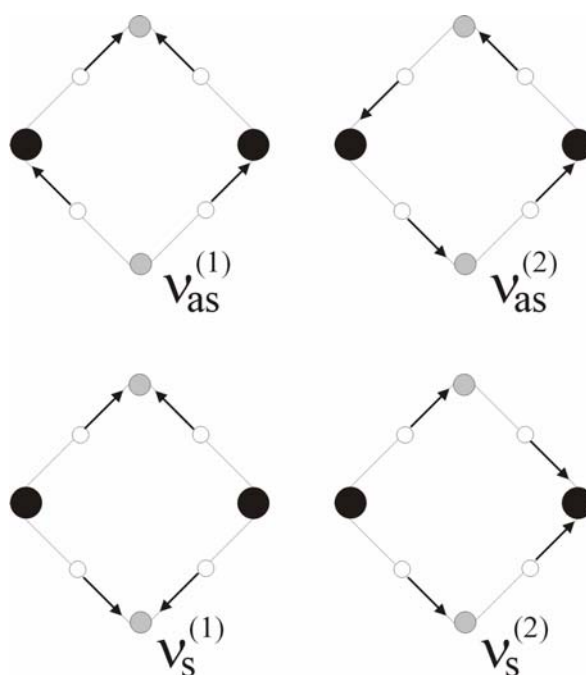
Diese Beobachtung lässt auf das Vorhandensein von zwei Protonen schließen, die zu den Schwingungen  $\nu_s(\text{NH})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$  führen. Einer schwachen, breiten Bande bei tieferer Energie werden zusätzliche Moden durch H-Brücken zugeordnet, die zwischen dem Kation und dem Anion bestehen.



**Abbildung 20** Dimere Struktur mit Wasserstoffbrücken für  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$

Aufgrund der Beobachtung von mehr als zwei N-D-Banden von vergleichbarer Intensität im Spektrum von  $^2\text{H}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  müssen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NNH<sub>2</sub>-Einheit und den Cl<sup>-</sup>-Anionen in  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  stärker sein als zwischen NNH<sub>2</sub>- und den BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenionen im  $\mathbf{3}_{\text{dppc}}^{\text{W}}$ . Es ist sehr wahrscheinlich, dass die zwei Cl<sup>-</sup>-Gegenionen in  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  zwei Komplexeinheiten über Wasserstoffbindungen verbrücken. Diese Verbrückung über H-Brücken mit den Gegenionen ist analog bei [WCl(NNH<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> zu beobachten [77]. Abbildung 20 zeigt eine mögliche dimere Struktur von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , die durch eine Geometrieoptimierung (B3LYP/LanL2DZ) erhalten wurde.

Basierend auf dem Modell der H-Brücken müssen die N-H-Schwingungen mit Hilfe der dimeren Struktur analysiert werden. Die NH Streckschwingungen der isolierten NNH<sub>2</sub>-Einheit verdoppeln sich zu den Paaren  $\nu_{\text{as}}^{(1)}/\nu_{\text{as}}^{(2)}$  und  $\nu_{\text{s}}^{(1)}/\nu_{\text{s}}^{(2)}$ , entsprechend den symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen von  $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$  (vgl. Abbildung 21).



**Abbildung 21** Aufspaltung der N-H-Streckschwingungen in symmetrische und antisymmetrische Kombinationen

Im Spektrum von  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  findet man eine Aufspaltung von  $77 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_{\text{s}}/\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ , die in der deuterierten Verbindung größer wird ( $111 \text{ cm}^{-1}$ ). Eine vergleichbare Aufspaltung ( $92 \text{ cm}^{-1}$ ) ist auch im Spektrum von  $^{14}\text{N}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  zu beobachten, wenn man die Banden bei  $3168$  und  $3076 \text{ cm}^{-1}$  als ein Paar der symmetrischen und antisymmetrischen Kombinationen betrachtet. Wie in der entsprechenden W-dppe Verbindung sind diese Banden im  $^2\text{H}$ -Spektrum verschoben ( $2391, 2254 \text{ cm}^{-1}$ ) und zeigen eine größere Aufspaltung ( $137 \text{ cm}^{-1}$ ). Die zwei weiteren Peaks in der Region der N-D-Streckschwingungen bei  $2302$  und  $2169 \text{ cm}^{-1}$  müssen dementsprechend zu dem anderen  $\nu_{\text{s}}/\nu_{\text{as}}$ -Paar gehören. Die entsprechenden  $^1\text{H}$ -Banden des zweiten Paares der N-H-Schwingungen in der Region um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  werden von den Peaks der intensiven depe-C-H-Schwingungen verdeckt. Das zweite isotopensensitive Feature in der MIR Region ist die Bande bei  $1398 \text{ cm}^{-1}$ , die nach  $^{15}\text{N}$ -Substitution auf  $1355 \text{ cm}^{-1}$  und nach Deuterierung auf  $1374 \text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Dieser Peak wird der Metall-N-Streckschwingung

$\nu(\text{NN})$  zugeordnet. Verglichen mit  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  findet man diese Schwingung bei sehr ähnlicher Frequenz ( $1387\text{ cm}^{-1}$  in  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$ ), aber mit einer viel höheren Intensität in  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ . Aufgrund der dimeren Struktur von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  sind die Metall-N-Streckschwingung  $\nu(\text{MoN})$  und möglicherweise auch die Biegeschwingungen der linearen Mo-N-N-Einheit in mehrere Komponenten aufgespalten. Ausgehend von den DFT-Frequenzrechnungen und dem Vergleich mit  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  werden in  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  sowohl  $\nu(\text{MoN})$  als auch  $\delta^{\text{oop}}(\text{MoNN})$  oberhalb von  $471\text{ cm}^{-1}$  (der Position der depe Bande I) erwartet, wobei  $\nu(\text{MoN})$  bei höherer Frequenz als  $\delta^{\text{oop}}(\text{MoNN})$  liegen sollte (Tabelle 9). Zwei Peaks bei  $544$  und  $539\text{ cm}^{-1}$ , die im Spektrum von  $^{15}\text{N}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  auf  $541$  und  $533\text{ cm}^{-1}$  verschoben sind (Abbildung 19), werden Schwingungen mit Metall-N-Charakter zugeordnet. Im Spektrum von  $^2\text{H}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  wird für diese Peaks kein Isotopenshift beobachtet. Eine weitere isotopensensitive Bande wird bei  $607\text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N}$ ) beobachtet, die auf  $599\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ ) und  $593\text{ cm}^{-1}$  ( $^2\text{H}$ ) verschoben ist (Abbildung 18). Auf der dimeren Struktur von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  basierend, wird diese Schwingung der antisymmetrischen Kombination der Mo-N-Streckschwingungen zugeordnet, die Banden bei  $544$  und  $539\text{ cm}^{-1}$  dementsprechend der symmetrischen Kombination von  $\nu(\text{MoN})$ . Ein weiterer Vergleich der  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Spektren von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  zeigt eine Bande bei  $515\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $^{14}\text{N}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , die im Spektrum von  $^{15}\text{N}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  verschoben ist und von einem weiteren Peak bei  $500\text{ cm}^{-1}$  verdeckt wird. Diese Mode, die im Spektrum der deuterierten Verbindung auf  $482\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, wird  $\delta^{\text{oop}}(\text{MoNN})$  zugeordnet. Auf der Grundlage der Rechnungen und des Vergleichs mit  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  wird die analoge Biegeschwingung in der  $\text{NNH}_2$ -Ebene im Bereich um  $430\text{ cm}^{-1}$  vermutet. Tatsächlich erscheint im Spektrum von  $^{15}\text{N}-\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  eine Schulter bei  $430\text{ cm}^{-1}$ , der  $\delta^{\text{ip}}(\text{MoNN})$  zugeordnet werden kann.

### 3.4.2 DFT-Frequenzrechnung des dimeren $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$

Für die  $\nu(\text{NH})$  stimmen die mit dem dimeren Modellsystem berechneten Frequenzen besser mit den experimentellen Werten überein. Die zwei Frequenzen der N-H-Streckschwingungen sind entsprechend Abbildung 21 in je zwei antisymmetrische und zwei symmetrische Moden aufgespalten. Die antisymmetrischen Kombinationen sind bei 3282 und 3220  $\text{cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen zu finden als die symmetrischen (3135, 3079  $\text{cm}^{-1}$ ). Alle anderen Schwingungen werden im Vergleich zum Experiment bei zu hohen Energien berechnet. Für die Metall-Stickstoffschwingung ergeben sich Werte für  $\nu_{\text{s}}$  und  $\nu_{\text{as}}$  von 647 und 651  $\text{cm}^{-1}$ . Für die N-N-Streckschwingung und die Biegeschwingungen der linearen Mo-N-N-Einheit werden mit dem dimeren Modellsystem die Aufspaltungen ebenfalls berechnet, die aber in den Spektren nicht beobachtet werden können. Da die tatsächliche Struktur nicht bekannt ist, wird für die Normalkoordinatenanalyse vom monomeren Modellsystem ausgegangen.

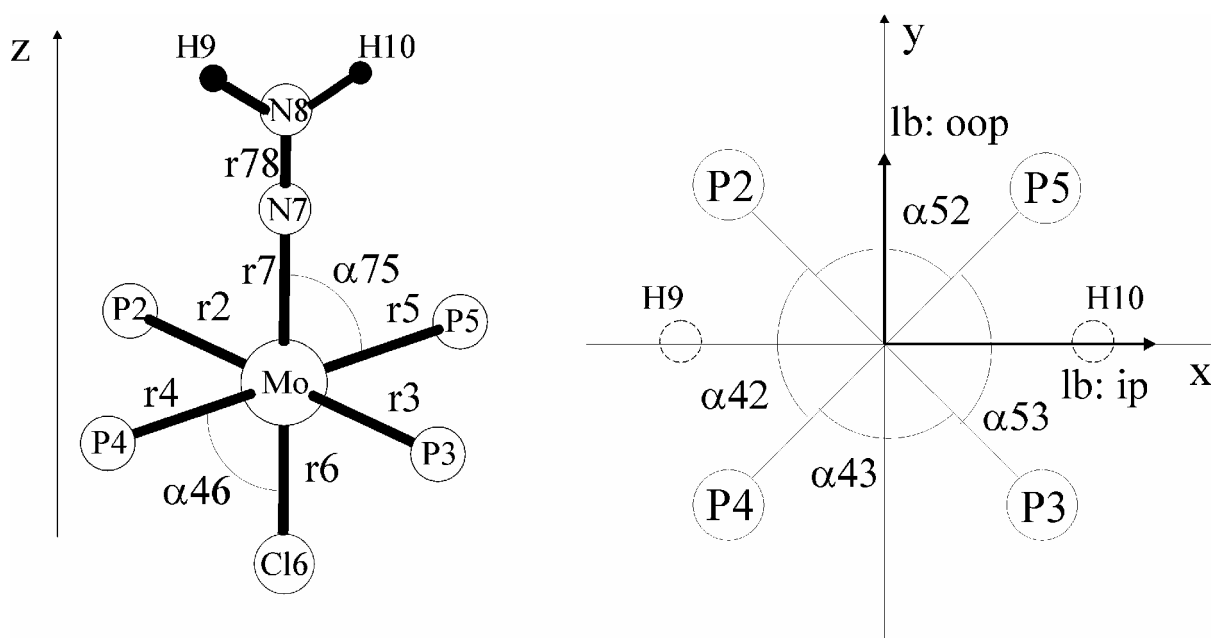
**Tabelle 10** DFT-Frequenzen für das dimere Modellsystem  $(\tilde{3})_2$  in  $\text{cm}^{-1}$

	B3LYP $(\tilde{3})_2$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})^{(1)}$	3282
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})^{(2)}$	3220
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})^{(1)}$	3135
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})^{(1)}$	3079
$\nu_{\text{s}}(\text{NN})$	1501
$\nu_{\text{as}}(\text{NN})$	1483
$\nu_{\text{s}}(\text{MoN})$	647
$\nu_{\text{as}}(\text{MoN})$	651
$\delta(\text{MoNN})^{\text{oop}}$	547(s)/544(as)
$\delta(\text{MoNN})^{\text{ip}}$	474(s)/474



### 3.4.3 Normalkoordinatenanalyse

Die zentrale Cl-Mo-N-NH<sub>2</sub>-Einheit von **3'** hat 11 Normalschwingungen: Die Streckschwingungen  $\nu(\text{MoCl})$ ,  $\nu(\text{MoN})$ ,  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{s/as}(\text{NH})$ , zwei N-N-H Biegeschwingungen  $\delta_{s/as}(\text{NNH})$ , eine  $\gamma$ -Mode am N <sup>$\beta$</sup>  Atom, eine Torsion um die Mo-N-NH<sub>2</sub>-Achse und zwei Biegeschwingungen der linearen M-N-N Einheit  $\delta^{\text{ip/oop}}(\text{MNN})$ . Dabei beziehen sich ip („in plane“) und oop („out of plane“) auf die NNH<sub>2</sub>-Ebene. In C<sub>2v</sub> sind diese Schwingungen alle Raman erlaubt und, mit Ausnahme der Torsion, IR erlaubt. Die QCA-NCA-Prozedur wurde am reduzierten Modell **3'** (Abbildung 22) durchgeführt.



**Abbildung 22** Struktur und Definition der internen Koordinaten für **3'**

**Tabelle 11** Definition der Symmetriekoordinaten für die zentrale Cl-M-N-NH<sub>2</sub>-Einheit von **3'**

$S_1^{A_1} = r_6$	$\nu(\text{MoCl})$
$S_2^{A_1} = r_7$	$\nu(\text{MoN})$
$S_3^{A_1} = r_{78}$	$\nu(\text{NN})$
$S_4^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{89} + r_{810})$	$\nu_s(\text{NH})$
$S_5^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{789} + \beta_{7810})$	$\delta_s(\text{NNH})$
$S_1^{A_2} = \tau_{\text{Mo-N-NH}_2}$	$\tau$
$S_1^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{89} - r_{810})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
$S_2^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{789} - \beta_{7810})$	$\delta_{\text{as}}(\text{NNH})$
$S_3^{B_1} = \text{lb}_{78}^x$	$\delta^x(\text{MoNN})$
$S_1^{B_2} = \gamma_{\text{NNH}_2}$	$\gamma$
$S_2^{B_2} = \text{lb}_{78}^y$	$\delta^y(\text{MoNN})$

**Tabelle 12** Symbolische F-Matrix der Cl-M-N-NH<sub>2</sub>-Einheit in C<sub>2v</sub> Symmetrie

v(MoCl)	v(MoN)	v(NN)	v <sub>s</sub> (NH)	δ <sub>s</sub> (NNH)	τ
Y <sub>1</sub>	N <sub>t</sub>	N <sub>s</sub> F	0	0	0
N <sub>t</sub>	Y <sub>2</sub>	N <sub>s</sub>	$\sqrt{2} H_{MN}^S$	$\sqrt{2} H_{MN}^B$	0
N <sub>s</sub> F	N <sub>s</sub>	Z	$\sqrt{2} H_{NN}^S$	$\sqrt{2} H_{NN}^B$	0
0	$\sqrt{2} H_{MN}^S$	$\sqrt{2} H_{NN}^S$	H <sub>s</sub> +H <sub>s</sub> t	H <sub>SB</sub> +H <sub>SB</sub> t	0
0	$\sqrt{2} H_{MN}^B$	$\sqrt{2} H_{NN}^B$	H <sub>SB</sub> +H <sub>SB</sub> t	H <sub>B</sub> +H <sub>B</sub> t	0
0	0	0	0	0	T
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

v <sub>as</sub> (NH)	δ <sub>as</sub> (NNH)	δ <sup>x</sup> (MoNN)	γ	δ <sup>y</sup> (MoNN)
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
H <sub>s</sub> -H <sub>s</sub> t	H <sub>SB</sub> -H <sub>SB</sub> t	0	0	0
H <sub>SB</sub> -H <sub>SB</sub> t	H <sub>B</sub> -H <sub>B</sub> t	0	0	0
0	0	Q <sub>2</sub>	0	0
0	0	0	G	G <sub>1b</sub>
0	0	0	G <sub>1b</sub>	Q <sub>1</sub>

Die Symmetriekoordinaten für die zentrale Cl-M-N-NH<sub>2</sub>-Einheit in C<sub>2v</sub> Symmetrie sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Tabelle 12 zeigt die symbolische F-Matrix. Die berechneten (B3LYP), die experimentellen und die mit Hilfe der QCA-NCA ermittelten Frequenzen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

In der QCA-NCA erhält man mit dem vereinfachten monomeren Modell zufrieden stellende Ergebnisse. Die erhaltenen Frequenzen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein und die Isotopenverschiebungen können mit Ausnahme der Bande bei 2391 cm<sup>-1</sup> reproduziert werden.

Die Mo-N-Kraftkonstante ist derart angepasst worden, dass die erhaltene Frequenz mit einem Mittelwert der Mo-N-Frequenzen in der dimeren Struktur übereinstimmt (Tabelle 9).

Für die N-N-Kraftkonstante  $Z$  erhält man einen Wert von 7,16 mdyn/Å, der vergleichbar mit dem für das entsprechende dppe System  $3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  ist (7,20 mdyn/Å). Die Metall-N-Kraftkonstante  $Y_2$  ist mit 5,52 mdyn/Å zu klein für NNH<sub>2</sub>-Systeme (vide supra). Das nicht-diagonal Element zwischen der N-N- und der M-N-Schwingung  $N_s$  ist 0,28. Für die N-H-Streckschwingen erhält man unter Beachtung des dimeren Modellsystems zwei Kraftkonstanten  $H_s^{(1)}$  (5,37 mdyn/ Å) und  $H_s^{(2)}$  (5,10 mdyn/ Å), sowie zwei Kopplungselemente  $H_{st}^{(1)}$ , das sehr klein ist (-0,07 mdyn/ Å) und  $H_{st}^{(2)}$  (-0,23 mdyn/ Å). Die Biegeschwingung der linearen Mo-N-NH<sub>2</sub>-Einheit von [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl wird durch zwei Komponenten in je zwei Raumrichtungen beschrieben, die Kraftkonstanten hierfür sind  $Q_1$  (0,38 mdyn/ Å) und  $Q_2$  (mdyn/ Å).

**Tabelle 13** Kraftkonstanten für [MoCl(NNH<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]Cl

Kraftkonstante	Typ	[MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl
$Y_2$	M-N	5,52
$Z$	N-N	7,16
$H_s^{(1)}$	N-H (1)	5,37
$H_s^{(2)}$	N-H (2)	5,10
$H_{st}^{(1)}$	N-H: s/as (1)	-0,07
$H_{st}^{(2)}$	N-H: s/as (2)	-0,23
$N_t$	M-Cl/M-N	0,59
$N_s$	M-N/N-N	0,28
$N_{sf}$	M-Cl/N-N	0,32
$Q_1$	M-N-N	0,38
$Q_2$	M-N-N	0,67

### 3.5 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse der NNH<sub>3</sub>-Komplexe $[\text{MoF}(\text{NNH}_3)(\text{depe})_2](\text{BF}_4)_2$ $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ und $[\text{WF}(\text{NNH}_3)(\text{depe})_2](\text{BF}_4)_2$ $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$

#### 3.5.1 Schwingungsspektren

Die Raman-Spektren von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  enthalten zu wenig spektroskopische Informationen, daher beruht die Schwingungsanalyse ausschließlich auf den IR-Spektren. Dies entspricht der Situation für  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  und  $[\text{WF}(\text{NNH})(\text{dppe})_2]$ . Übersichtsspektren von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  sind in Abbildung 23 und Abbildung 25 dargestellt. In Abbildung 24 sind die relevanten Ausschnitte mit den Isotopenshifts abgebildet. Tabelle 14 enthält die Frequenzen mit den entsprechenden Zuordnungen für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ .

Der Vergleich der Schwingungsspektren von  $^{14}\text{N}-4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $^{15}\text{N}-4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  (Abbildung 23) zeigt drei Banden im Spektrum  $^{15}\text{N}-4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , die im Spektrum von  $^{14}\text{N}-4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  nicht vorhanden sind. Die Schulter bei  $1347\text{ cm}^{-1}$  wird der N-N-Streckschwingung  $\nu(\text{NN})$  zugeordnet, die wie in den Spektren von  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  von sehr geringer Intensität ist. Die Metall-Stickstoff Streckschwingung  $\nu(\text{MoN})$  wird der Schulter bei  $591\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet und ist in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wolfram Komplex, der  $\nu(\text{MoN})$  bei  $571\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Ein weiterer Peak mit geringer Intensität taucht bei  $434\text{ cm}^{-1}$  im FIR-Spektrum von  $^{15}\text{N}-4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  auf und wird der zweifach entarteten Biegeschwingung  $\delta(\text{MoNN})$  der linearen MoN-N-Einheit zugeordnet. Im Bereich der NH-Streckschwingungen werden drei Banden bei  $3315$ ,  $3265$  und  $3171\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die nach Isotopensubstitution auf  $3305$ ,  $3258$  und  $3167\text{ cm}^{-1}$  schieben. Das Vorhandensein dieser drei scharfen Peaks beweist eindeutig die Bildung des Hydrazidium Komplexes; in dem entsprechenden NNH<sub>2</sub>-System werden in dieser spektralen Region nur zwei scharfe Banden beobachtet.

In den IR-Spektren des Wolfram Systems  $[\text{WF}(\text{NNH}_3)(\text{depe})_2](\text{BF}_4)_2$   $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  kann kein zu  $\nu(\text{NN})$  gehörender Peak identifiziert werden (Abbildung 25). Die drei scharfen Banden sind hier bei  $3345$ ,  $3275$  und  $3178\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Sie sind im  $^{15}\text{N}$ -Experiment auf  $3334$ ,  $3271$  bzw.  $3173\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Metall-Stickstoff-Schwingung  $\nu(\text{WN})$  ist nach Isotopensubstitution von  $570\text{ cm}^{-1}$  um  $-13\text{ cm}^{-1}$  auf  $557\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

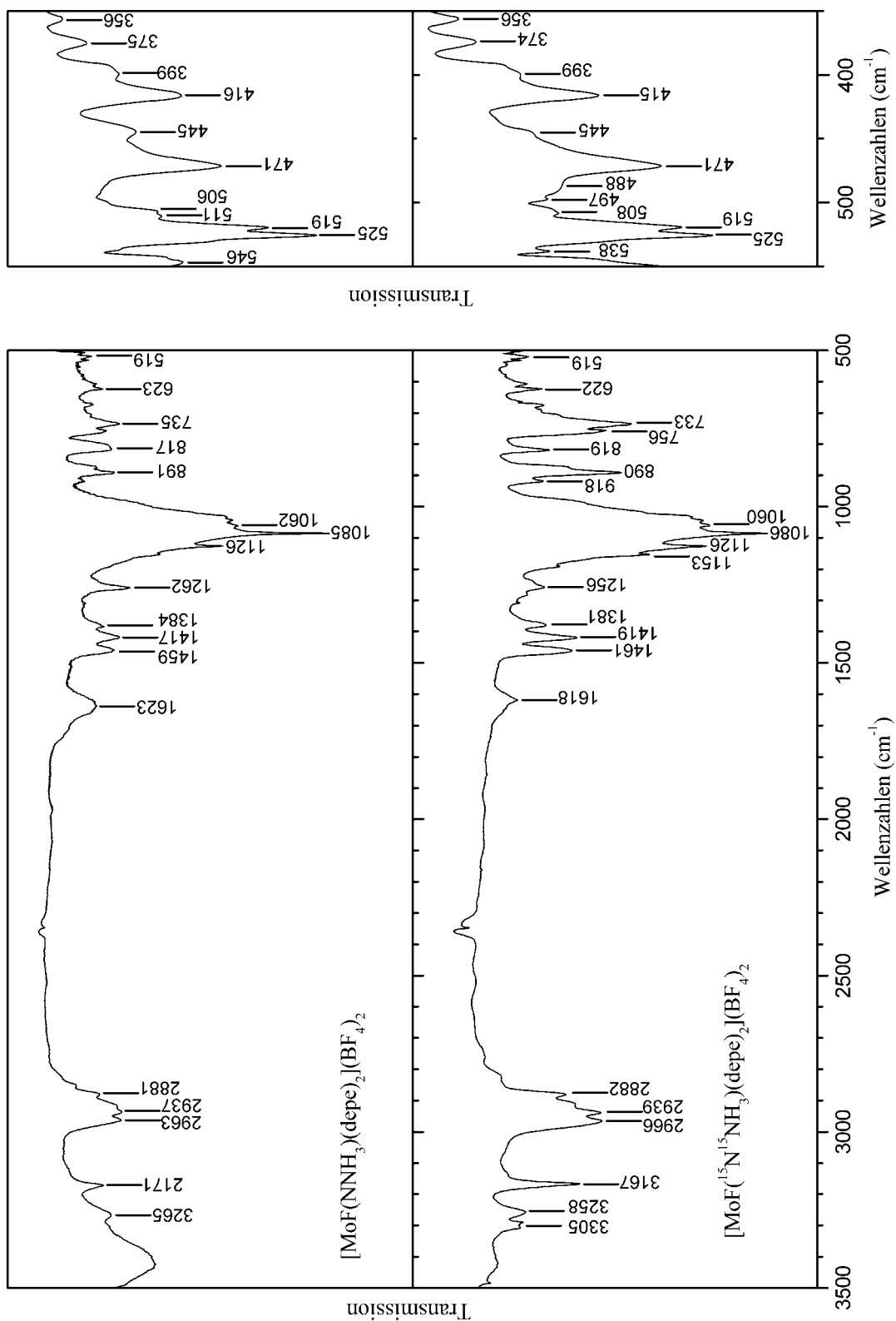


Abbildung 23 IR-Spektren von  $[MoF(NNH_3)(depe)_2](BF_4)_2$  und  $[MoF(^{15}N^{15}NH_3)(depe)_2](BF_4)_2$

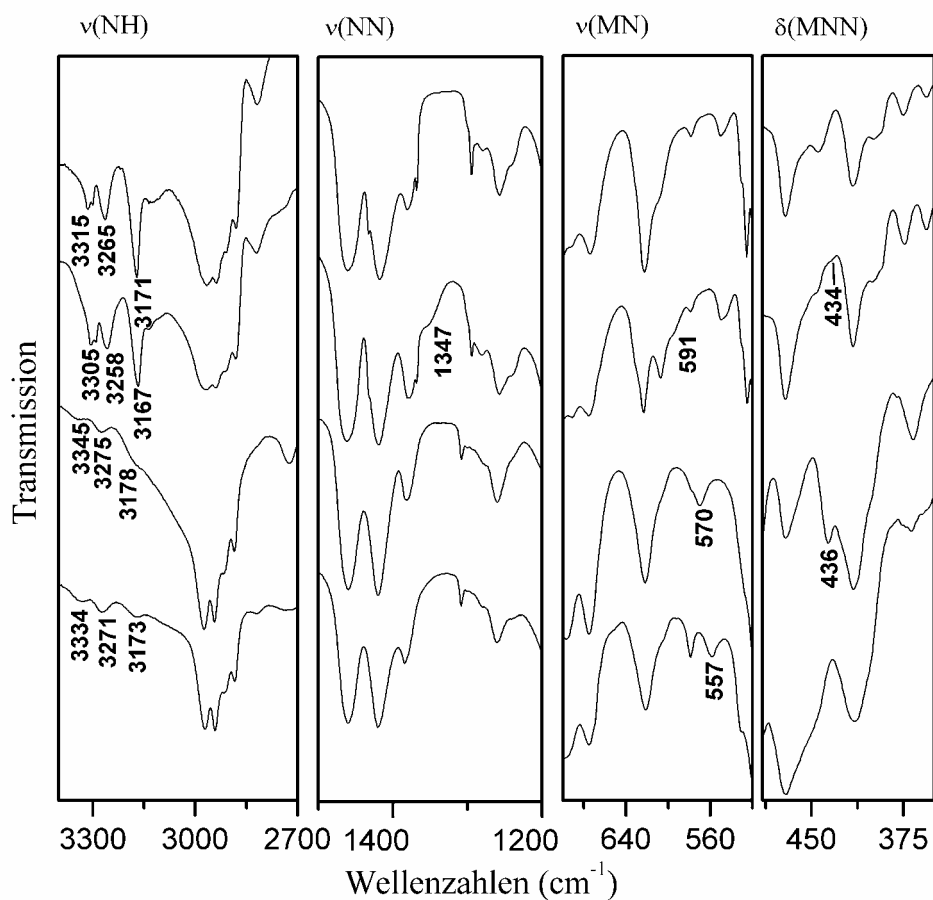


Abbildung 24 Vergleich der relevanten Isotopenshifts von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$

Tabelle 14 Experimentelle und berechnete Frequenzen für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$

	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	NNH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	NNH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	$\tilde{4}$
$v_s(\text{NH})$	3315	3305	3316	3304	3464
$v_s(\text{NH})$	3265	3258	3264	3257	3392
$v_{\text{as}}(\text{NH})$	3171	3167	3170	3168	3312
$v(\text{NN})$	n.o.	1347	1386	1341	1266
$v(\text{MoN})$	n.o.	591	593	587	510
$v(\text{MoF})$	n.o.	n.o.	630	621	617
$\delta(\text{MoNN})$	n.o.	434	445	434	379
					362

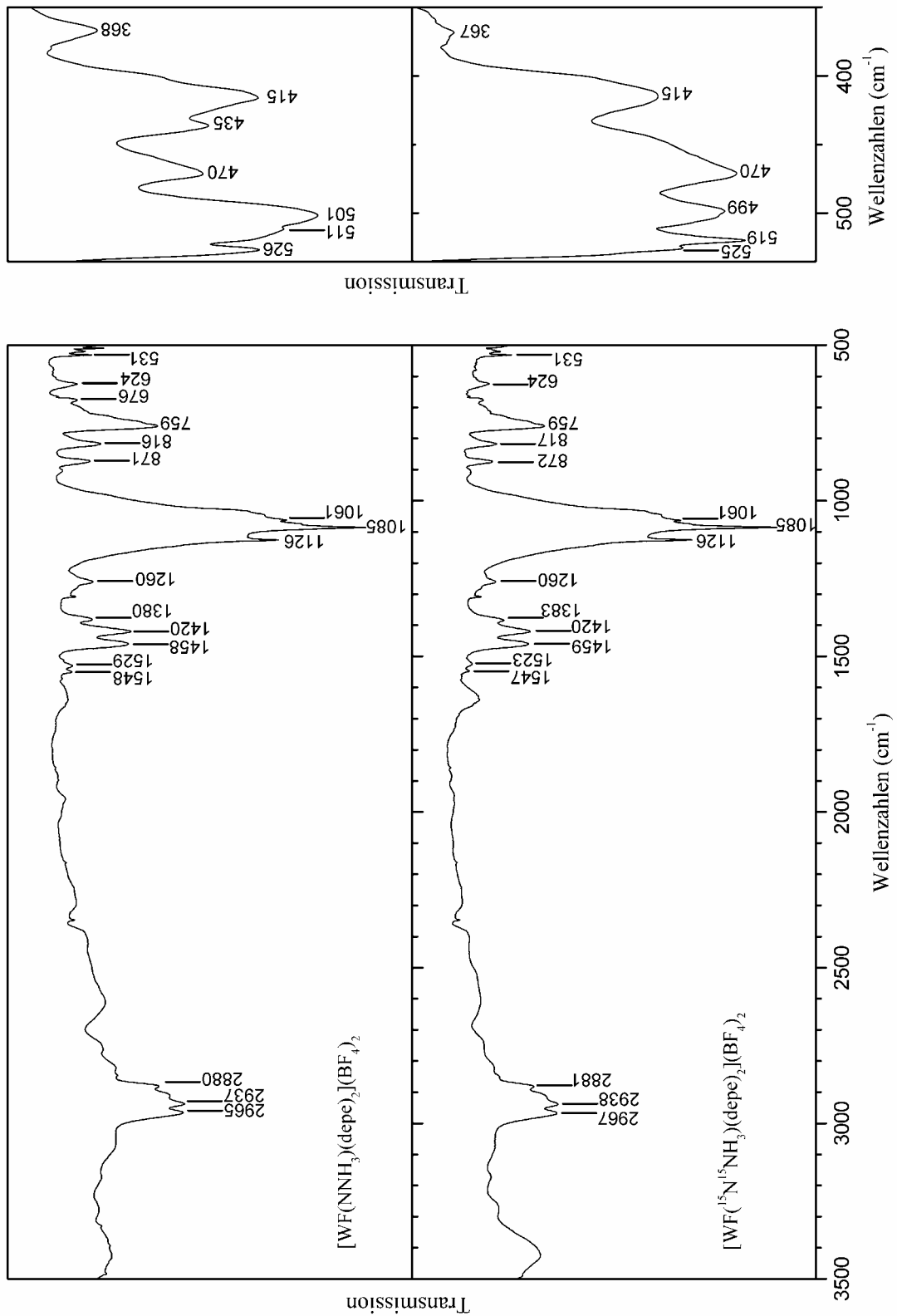


Abbildung 25 IR-Spektren von [WF(NH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [WF(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



**Tabelle 15** Experimentelle und berechnete Frequenzen für  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ 

	experimentell		QCA-NCA		B3LYP
	NNH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	NNH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	$\tilde{4}$
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3345	3334	3344	3331	3464
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3275	3271	3278	3271	3392
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3178	3173	3176	3174	3312
$\nu(\text{NN})$	n.o.	n.o.	1341	1305	1266
$\nu(\text{WN})$	570	557	569	557	510
$\nu(\text{WF})$	n.o.	n.o.	590	588	617
$\delta(\text{WNN})$	436	n.o.	436	424	379 362

### 3.5.2 DFT-Frequenzrechnungen

Neben der Isotopensubstitution und dem Vergleich mit den entsprechenden NNH<sub>2</sub>-Systemen [73], wird die Analyse der Schwingungsspektren der Mo- und W- Hydrazidium Komplexe durch DFT-Frequenzrechnungen an dem Modellkomplex  $\tilde{4}$  unterstützt. Aus diesen Rechnungen erhält man ebenfalls die erste Schätzung für die f-Matrix, die in der Normalkoordinatenanalyse der Komplexe  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  eingesetzt wird. Die NH-Streckschwingungen werden durch die DFT-Rechnung zu etwas höheren Frequenzen berechnet als im Experiment beobachtet wird, die Energieaufspaltung dieser Moden wird qualitativ reproduziert (Tabelle 14). Auf der Grundlage dieser Rechnung wird die Schwingung bei höchster Energie der totalsymmetrischen Streckschwingung der NH<sub>3</sub>-Einheit zugeordnet, während die beiden anderen Banden die Komponenten der entsprechenden antisymmetrischen Kombinationen der N-H Schwingungen wiedergeben. Diese Mode (E Symmetrie in C<sub>3v</sub>) wird durch die C<sub>s</sub> Symmetrie des Komplexes aufgespalten. Die Bande bei mittlerer Energie entspricht der antisymmetrischen Streckschwingung, die symmetrisch bezüglich der molekularen Spiegelebene ist ( $\nu_{\text{s}}$ ), die energetisch am tiefsten liegende Bande entspricht der Schwingung, die antisymmetrisch zu dieser Spiegelebene ist ( $\nu_{\text{as}}$ ).

Die N-N-Streckschwingung wird auf 1266 cm<sup>-1</sup> bei deutlich zu tiefer Energie berechnet als in dem Mo-Komplex beobachtet wird (1347 cm<sup>-1</sup> in <sup>15</sup>N- $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , d.h. etwa 1390 cm<sup>-1</sup> in <sup>14</sup>N- $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ). Die Metall-N-Schwingung wird bei 591 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N- $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 570/557 cm<sup>-1</sup> (<sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N - $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ )

beobachtet und wird mit DFT auf 510 cm<sup>-1</sup> berechnet. Aufgrund der C<sub>s</sub>-Symmetrie der Modellverbindung  $\tilde{\mathbf{4}}$  wird für die zweifachentartete Mode  $\delta(\text{MoNN})$  eine Aufspaltung in zwei Banden bei 379 und 362 cm<sup>-1</sup> vorausberechnet, es wird jedoch jeweils nur ein Signal bei 434 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N- $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) bzw. 436 cm<sup>-1</sup> (<sup>14</sup>N- $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) gefunden. Diskrepanzen zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen werden Festkörpereffekten zugeschrieben, welche die Gleichgewichtsstruktur in der Gasphase verzerren. Dies können Packungseffekte und/oder Wasserstoffbrücken zwischen den NH<sub>3</sub>-Gruppen des Hydrazidium Liganden und den Anionen sein. Die Metall-Fluor-Streckschwingung kann in den IR-Spektren nicht zugeordnet werden, sie wird von der DFT-Rechnung auf 617 cm<sup>-1</sup> berechnet.

### 3.5.3 Normalkoordinatenanalyse

Die QCA-NCA Prozedur wird wie in Kap. 6.7 beschrieben durchgeführt. Die Struktur der vereinfachten Modellverbindung  $\mathbf{4}'$  ist in Abbildung 27 zu sehen. Der zugehörige F-M-NNH<sub>3</sub>-Kern dieses Komplexes hat 15 Normalschwingungen: sechs Streckschwingungen  $\nu_s(\text{MF})$ ,  $\nu(\text{MN})$ ,  $\nu(\text{NN})$ , zwei  $\nu_s(\text{NH})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ ; drei N-N-H-Biegeschwingungen ( $\delta_{\text{NNH}}$ ), drei H-N-H-Biegeschwingungen ( $\delta_{\text{HNN}}$ ), eine zweifach entartete Biegeschwingung  $\delta^{x,y}(\text{MNN})$  und eine Torsion um die N-N Bindung, die eine sehr tiefe Frequenz hat. Tabelle 17 zeigt die symbolische F-Matrix der zentralen F-M-N-NH<sub>3</sub>-Einheit. Experimentell bestimmte Frequenzen und durch die QCA-NCA und DFT ermittelte Werte werden in Tabelle 15 verglichen.

Tabelle 18 zeigt die aus der Normalkoordinatenanalyse resultierenden Kraftkonstanten, die Kennzeichnungen entsprechen Abbildung 27. Anwendung der QCA-NCA Prozedur auf die F-M-NNH<sub>3</sub>-Einheit der Hydrazidium-Komplexe ist schwierig, da keine M-F-Frequenzen beobachtet werden können. Die zugehörige Kraftkonstante  $Z_1^s$  wird daher mit dem B3LYP berechneten Wert (3,62 mdyn/Å) ersetzt und fixiert. Die Struktur der angrenzenden F-Matrix zeigt Abbildung 26.

	M-F	M-N	N-N	
M-F	Z <sub>1</sub> <sup>s</sup>			
M-N	a <sup>s</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>s</sup>		
N-N	b <sub>1</sub> <sup>s</sup>	b <sub>2</sub> <sup>s</sup>	Y <sup>s</sup>	

Abbildung 26 Struktur der F-Matrix um die zentrale F-M-N-N-Einheit

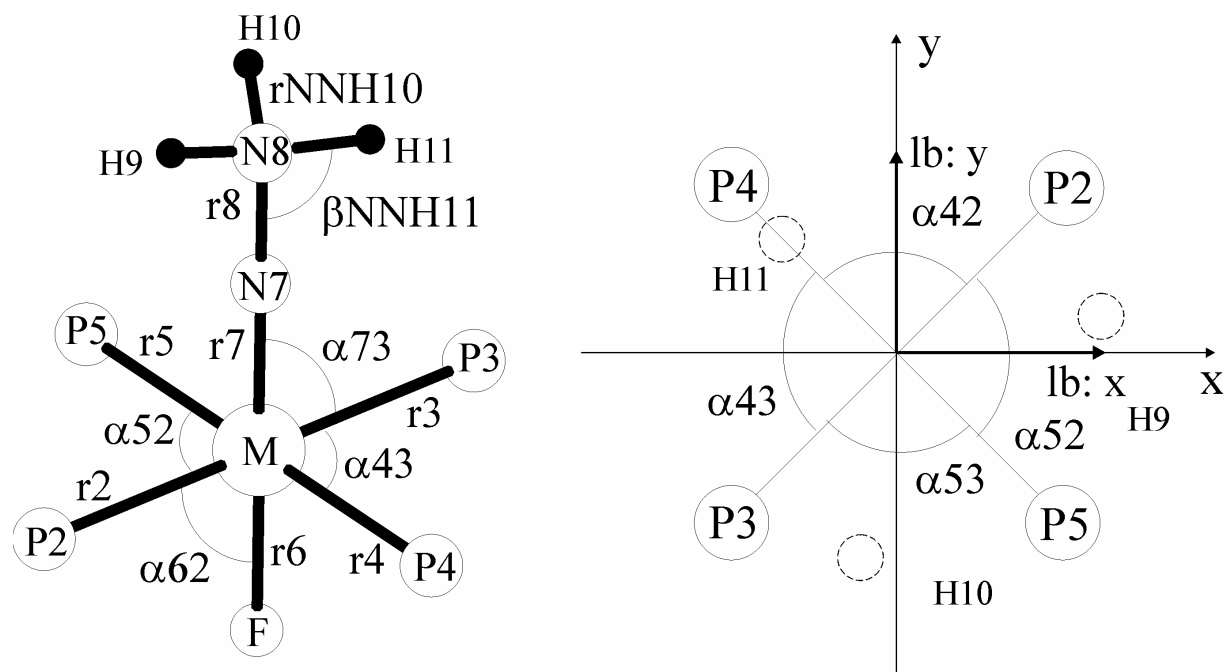


Abbildung 27 Struktur und Definition der internen Koordinaten für 4'

**Tabelle 16** Definition der Symmetriekoordinaten für die zentrale F-M-N-NH<sub>3</sub>-

Einheit von 4'

$S_1^{A'} = r_6$	$\nu(\text{MF})$
$S_2^{A'} = r_7$	$\nu(\text{MN})$
$S_3^{A'} = r_8$	$\nu(\text{NN})$
$S_4^{A'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{89} + r_{810})$	$\nu(\text{NH})$
$S_5^{A'} = r_{811}$	$\nu(\text{NH})$
$S_6^{A'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{789} + \beta_{7810})$	$\delta(\text{NNH})$
$S_7^{A'} = \beta_{7811}$	$\delta(\text{NNH})$
$S_8^{A'} = \alpha_{9810}$	$\delta(\text{HNN})$
$S_9^{A'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{9811} + \alpha_{10811})$	$\delta(\text{HNN})$
$S_{10}^{A'} = \beta_{178}$	$\delta(\text{MNN})$
$S_1^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{89} - r_{810})$	$\nu(\text{NH})$
$S_2^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{789} - \beta_{7810})$	$\delta(\text{NNH})$
$S_3^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{9811} - \alpha_{10811})$	$\delta(\text{HNN})$
$S_4^{A''} = \beta_{178}$	$\delta(\text{MNN})$
$S_5^{A''} = \tau$	$\tau$

**Tabelle 17** Symbolische F-Matrix der F-M-N-NH<sub>3</sub>-Einheit in C<sub>s</sub>-Symmetrie

v(MF)	v(MN)	v <sub>s</sub> (NN)	v <sub>s</sub> (NH)	v(NH)	δ(NNH)	δ(NNH)	δ(HNH)	δ(HNH)	δ <sup>x</sup> (MNN)
A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'	A'
Z <sub>1</sub> <sup>s</sup>	a <sup>s</sup>	b <sub>1</sub> <sup>s</sup>	0	0	0	0	0	0	0
a <sup>s</sup>	Z <sub>2</sub> <sup>s</sup>	b <sub>2</sub> <sup>s</sup>	0	0	0	0	0	0	0
b <sub>1</sub> <sup>s</sup>	b <sub>2</sub> <sup>s</sup>	Y <sup>s</sup>	√2 d <sub>1</sub> <sup>s</sup>	d <sub>2</sub> <sup>s</sup>	√2 f <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	f <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	g <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	√2 g <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	0
0	0	√2 d <sub>1</sub> <sup>s</sup>	X <sub>1</sub> <sup>s+h<sup>s</sup></sup>	√1/2 (h <sup>s</sup> +h <sup>s</sup> )	0	0	√2 j <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	1/2 j <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	0
0	0	d <sub>2</sub> <sup>s</sup>	√1/2 (h <sup>s</sup> +h <sup>s</sup> )	X <sub>2</sub> <sup>s</sup>	0	0	0	√2 j <sub>3</sub> <sup>sb</sup>	0
0	0	√2 f <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	0	0	U <sub>1</sub> <sup>b+k<sub>1</sub><sup>b</sup></sup>	√2 k <sub>2</sub> <sup>b</sup>	√2 m <sub>1</sub> <sup>b</sup>	m <sub>3</sub> <sup>b</sup> +m <sub>5</sub> <sup>b</sup>	0
0	0	f <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	0	0	√2 k <sub>2</sub> <sup>b</sup>	U <sub>2</sub> <sup>b</sup>	m <sub>2</sub> <sup>b</sup>	√2 m <sub>4</sub> <sup>b</sup>	0
0	0	g <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	√2 j <sub>1</sub> <sup>sb</sup>	0	√2 m <sub>1</sub> <sup>b</sup>	m <sub>2</sub> <sup>b</sup>	V <sub>1</sub> <sup>b</sup>	√2 p <sub>1</sub> <sup>b</sup>	0
0	0	√2 g <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	1/2 j <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	√2 j <sub>3</sub> <sup>sb</sup>	m <sub>3</sub> <sup>b</sup> +m <sub>5</sub> <sup>b</sup>	√2 m <sub>4</sub> <sup>b</sup>	√2 p <sub>1</sub> <sup>b</sup>	V <sub>2</sub> <sup>b</sup> +p <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	S <sub>1</sub> <sup>lb</sup>
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

v <sub>as</sub> (NH)	δ(NNH)	δ(HNH)	δ <sup>y</sup> (MNN)	τ
A''	A''	A''	A''	A''
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
0	0	0	0	0
X <sub>1</sub> <sup>s</sup> -h <sup>s</sup>	0	1/2 j <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	0	0
0	U <sub>1</sub> <sup>b</sup> -k <sub>1</sub> <sup>b</sup>	m <sub>3</sub> <sup>b</sup> -m <sub>5</sub> <sup>b</sup>	0	0
1/2 j <sub>2</sub> <sup>sb</sup>	m <sub>3</sub> <sup>b</sup> -m <sub>5</sub> <sup>b</sup>	V <sub>2</sub> <sup>b</sup> -p <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0	0
0	0	0	S <sub>2</sub> <sup>lb</sup>	0
0	0	0	0	T

Im Fall der Mo-Verbindung  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  können beide Streckschwingungen  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu(\text{MoN})$  in den Spektren beobachtet werden, sodass sowohl die Diagonalelemente als auch die Nichtdiagonalelemente bestimmt werden können. Auf diesem Wege erhält man für die N-N-Kraftkonstante  $Y^s$  einen Wert von 8,01 mdyn/Å, und für die M-N-Kraftkonstante  $Z_2^s$  einen Wert von 8,01 mdyn/Å. Für die entsprechenden Kopplungselemente erhält man  $a^s=0,42$  und  $b_2^s=0,78$  mdyn/Å. Das Nichtdiagonalelement  $b_1^s$ , das die Kopplung zwischen M-F und N-N beschreibt ist sehr klein, daher wird der DFT-Wert (0,076 mdyn/Å) eingesetzt und fixiert. Im Fall der Wolframverbindung  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  kann nur die Metall-N-Schwingung beobachtet werden, daher werden die Matrix Elemente der Molybdänverbindung adaptiert (vide infra) und  $Z_2^s$  wird an die experimentell bestimmte W-N-Frequenz angepasst. Daraus resultiert ein Wert von 7,31 mdyn/Å für  $Z_2^s$ , der etwas kleiner ist als der Wert für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ . Für die Biegeschwingungen der linearen Mo-N-N- und W-N-N-Einheiten erhält man die Kraftkonstanten 0,63 mdyn/Å bzw. 0,65 mdyn/Å. Die Kraftkonstanten der N-H-Streckschwingungen werden an die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen angepasst. Man erhält  $X_1^s = 5,83$  mdyn/Å und  $X_2^s = 5,92$  mdyn/Å für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  bzw.  $X_1^s = 5,89$  mdyn/Å und  $X_2^s = 5,97$  mdyn/Å für  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .

**Tabelle 18** Kraftkonstanten für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$

Kraftkonstante	M=Mo	M=W	Kraftkonstante	M=Mo	M=W
$Z_1^s$	3.62 <sup>*</sup>	3.62 <sup>*</sup>	$b_2^s$	0.42	0.42 <sup>a</sup>
$Z_2^s$	8.01	7.31	$d_1^s$	0.18 <sup>*</sup>	0.18 <sup>*</sup>
$Y^s$	6.03	6.03 <sup>a</sup>	$d_2^s$	0.18 <sup>*</sup>	0.18 <sup>*</sup>
$X_1^s$	5.83	5.89	$f_1^{\text{sb}}$	0.22 <sup>*</sup>	0.22 <sup>*</sup>
$X_2^s$	5.92	5.97	$f_2^{\text{sb}}$	0.22 <sup>*</sup>	0.22 <sup>*</sup>
$U_1^{\text{b}}$	0.62	0.62 <sup>a</sup>	$g_1^{\text{sb}}$	-0.23 <sup>*</sup>	-0.23 <sup>*</sup>
$U_2^{\text{b}}$	0.62	0.62 <sup>a</sup>	$g_2^{\text{sb}}$	-0.23 <sup>*</sup>	-0.23 <sup>*</sup>
$V_1^{\text{b}}$	0.59	0.59 <sup>a</sup>	$j_1^{\text{sb}}$	0.06 <sup>*</sup>	0.06 <sup>*</sup>
$V_2^{\text{b}}$	0.58	0.58 <sup>a</sup>	$j_2^{\text{sb}}$	0.11 <sup>*</sup>	0.11 <sup>*</sup>
$S_1^{\text{lb}}$	0.63	0.65	$j_3^{\text{sb}}$	0.12 <sup>*</sup>	0.12 <sup>*</sup>
$S_2^{\text{lb}}$	0.63	0.65	$k_2^{\text{b}}$	-0.14 <sup>*</sup>	-0.14 <sup>*</sup>
T	0.002 <sup>*</sup>	0.002 <sup>*</sup>	$m_1^{\text{b}}$	-0.10 <sup>*</sup>	-0.10 <sup>*</sup>
$a^s$	0.78	0.78 <sup>a</sup>	$m_2^{\text{b}}$	-0.15 <sup>*</sup>	-0.15 <sup>*</sup>
$b_1^s$	0.076 <sup>*</sup>	0.076 <sup>*</sup>	$m_3^{\text{b}}$	-0.10 <sup>*</sup>	-0.10 <sup>*</sup>
$h^s$	0.0	-0.04	$m_4^{\text{b}}$	-0.10 <sup>*</sup>	-0.10 <sup>*</sup>
$k_1^{\text{b}}$	-0.14	-0.14 <sup>a</sup>	$m_5^{\text{b}}$	-0.15 <sup>*</sup>	-0.15 <sup>*</sup>
$p_2^{\text{b}}$	-0.12	-0.12 <sup>a</sup>	$p_1^{\text{b}}$	0.11 <sup>*</sup>	0.11 <sup>*</sup>

Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Frequenzen und der Ergebnisse aus der QCA-NCA sind gut (vgl. Tabelle 14 und Tabelle 15). Für die <sup>15</sup>N-substituierte Mo-NNH<sub>3</sub>-Verbindung wird eine Frequenz für die N-N-Streckschwingung von 1341 cm<sup>-1</sup> berechnet, was sehr nahe an der beobachteten Frequenz (1346 cm<sup>-1</sup>) liegt; der vorhergesagte Isotopenshift für diese Schwingung ist 45 cm<sup>-1</sup>. Für ν(MoN) wird eine Frequenz von 593 cm<sup>-1</sup> mit einer Verschiebung auf 587 cm<sup>-1</sup> nach Isotopensubstitution berechnet (gemessen für <sup>15</sup>N-**4**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup>: 587 cm<sup>-1</sup>) während für die Mo-F-Streckschwingung eine Frequenz von 630 cm<sup>-1</sup> mit einer Isotopenverschiebung von -9 cm<sup>-1</sup> berechnet wird. Die ν(WN) Mode, die bei 570 cm<sup>-1</sup> (<sup>14</sup>N) und 557 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N) zu beobachten ist, wird sehr gut auf eine Schwingungsfrequenz von 569 und 557 cm<sup>-1</sup> reproduziert. Für die WF-Streckschwingung resultiert eine Frequenz von 590 cm<sup>-1</sup> (<sup>14</sup>N) und 588 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N). Die Metall-N-N-Biegeschwingungen werden in der QCA-NCA Prozedur zu 445 cm<sup>-1</sup> mit einer Isotopenverschiebung von -11 cm<sup>-1</sup> bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Frequenz im <sup>15</sup>N-Spektrum von **4**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup>. Dort findet man δ(MoNN) bei 434 cm<sup>-1</sup>. Die δ(WNN) Mode wird auf 436 cm<sup>-1</sup> berechnet, was dem experimentell bestimmten Wert entspricht. Eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz um -12 cm<sup>-1</sup> nach <sup>15</sup>N-Substitution wird von der QCA-NCA berechnet.

Die N-H-Streckschwingungsfrequenzen und deren Isotopenverschiebung zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten. Für die beiden ν<sub>s</sub>(NH) von **4**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup> werden mit der QCA-NCA Prozedur Frequenzen von 3316 und 3264 cm<sup>-1</sup>, bzw. 3304 und 3257 cm<sup>-1</sup> in den <sup>15</sup>N-substituierten Verbindungen ermittelt. In den IR-Spektren findet man diese Moden bei 3315 und 3265 cm<sup>-1</sup>, die nach Isotopensubstitution auf 3305 und 3258 cm<sup>-1</sup> verschoben sind. Für die bei 3171 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N: 3164 cm<sup>-1</sup>) beobachtete ν<sub>as</sub>(NH) wird mit der Normalkoordinatenanalyse ein Wert von 3170 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N: 3168 cm<sup>-1</sup>) bestimmt. Für **4**<sub>depe</sub><sup>W</sup> werden für die ν<sub>s</sub>(NH) Frequenzen von 3344 und 3278 cm<sup>-1</sup> bestimmt, die nach Isotopensubstitution auf 3331 und 3271 cm<sup>-1</sup> verschoben sind. Experimentelle Werte für diese Moden sind 3345 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N: 3334 cm<sup>-1</sup>) und 3275 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N: 3271 cm<sup>-1</sup>). Mit Hilfe der QCA-NCA Prozedur wird für ν<sub>as</sub>(NH) eine Frequenz von 3176 cm<sup>-1</sup> (<sup>15</sup>N: 3174 cm<sup>-1</sup>) bestimmt. Der experimentell ermittelte Wert für diese Schwingung ist 3178 cm<sup>-1</sup>, mit einer Verschiebung auf 3178 cm<sup>-1</sup> in der <sup>15</sup>N-markierten Verbindung.

## 3.6 Elektronische Struktur der NNH<sub>3</sub> Komplexe

### 3.6.1 Grenzorbitale der freien Liganden

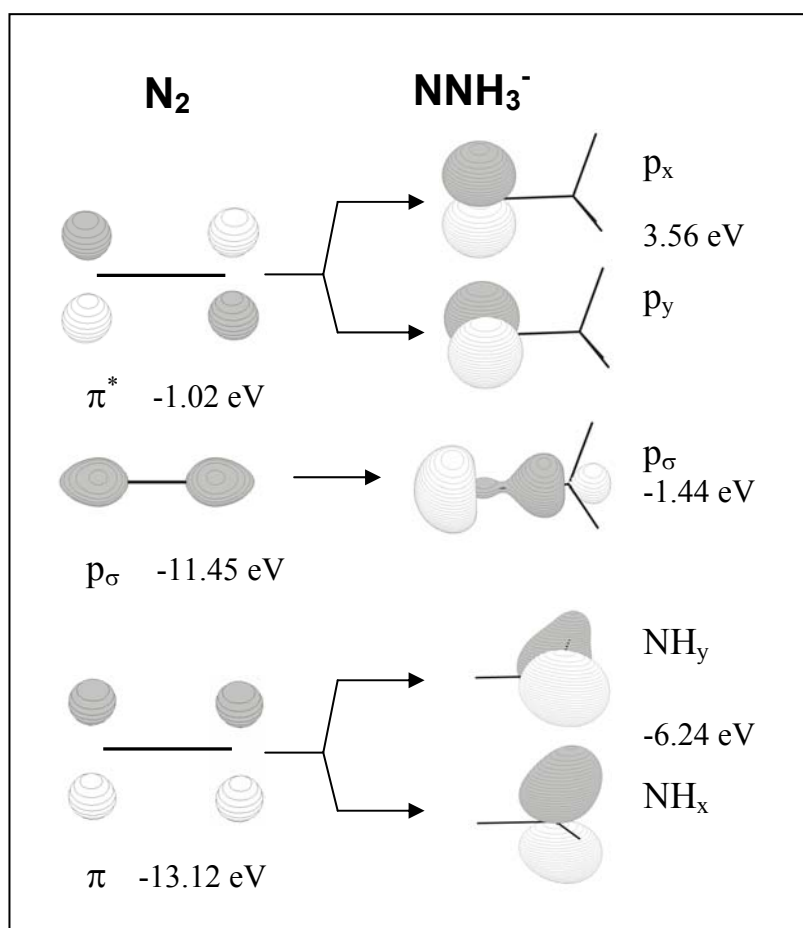
Abbildung 14 zeigt die Entwicklung der Grenzorbitale beim Übergang von N<sub>2</sub> zu NNH<sub>3</sub>. Die Bindung von drei Protonen an N<sub>2</sub> und Vier-Elektronen-Transfer führt zu der NNH<sub>3</sub>-Spezies (Hydrazidium). Auf dieser Stufe kommt es zu einer weiteren Verringerung der Kopplung der p-Orbitale des koordinierenden mit dem terminalen N-Atom, wie bereits bei den NNH- und NNH<sub>2</sub>-Komplexen zu beobachten ist. Die vertikalen ( $\pi_x$ ) und horizontalen ( $\pi_y$ )  $\pi$ -Orbitale werden in zwei NH bindende Orbitale transformiert, die zweifach entarteten  $\pi^*$  Orbitale haben sich zu zwei p-Orbitalen  $p_x$  und  $p_y$  mit hauptsächlichem Charakter eines einsamen Elektronenpaares am koordinierenden N <sup>$\alpha$</sup>  entwickelt. Die Bindung zwischen den beiden N-Atomen geschieht ausschließlich über das Orbital  $p_\sigma$ , d.h. die N-N-Dreifachbindung im Distickstoff wird zu einer Einfachbindung im Hydrazidium reduziert.

### 3.6.2 Elektronische Struktur des Mo-NNH<sub>3</sub> Komplexes $\tilde{4}$

Das MO-Diagramm von  $\tilde{4}$  ist in Abbildung 29 wiedergegeben, Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale sind in Abbildung 30 gezeigt. Tabelle 19 enthält die Beiträge zu den wichtigsten Orbitalen. Das HOMO von  $\tilde{4}$  ist das nichtbindende  $d_{xy}$  Orbital, das im Vergleich zu dem NNH<sub>2</sub>-Komplex [74] zu tieferer Energie verschoben ist. Unterhalb des HOMO befinden sich die bindenden Kombinationen von  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  mit den NNH<sub>3</sub> p-Donor Orbitalen  $p_x$  und  $p_y$ , die zu den zwei M-N  $\pi$ -Bindungen führen. Diese Molekülorbitale werden als  $\pi_{x\_d_{xz}}$  und  $\pi_{y\_d_{yz}}$  bezeichnet und haben 45% N<sub>2</sub>, 16% P und 18% Mo Anteil. Die Metall-Ligand-Sigmabindung erfolgt durch  $p_{\sigma\_d_{z^2}}$ . Die Bindung der äquatorialen Ligandensphäre wird durch das  $P\_d_{x^2-y^2}$  dominiert, welches 48%  $d_{x^2-y^2}$  und 43 % Phosphin Anteil hat. Das LUMO ist Teil eines zweifach entarteten Sets der antibindenden Kombinationen  $d_{xz\_p_x}$  und  $d_{yz\_p_y}$ , welche hauptsächlich Metallcharakter (55%) haben. Bei höherer Energie findet man die antibindenden Kombinationen von  $d_{z^2}$  mit  $p_\sigma$ . Diese sind in drei Orbitale mit variablen Metall- und N-H-Anteilen aufgespalten.



Wie aus dem MO-Schema folgt, hat der NNH<sub>3</sub>-Ligand eine N-N  $\sigma$ -Einfachbindung und wird am Metallzentrum durch eine Dreifachbindung koordiniert. Das Metall hat d<sup>2</sup> Elektronenkonfiguration mit zwei Elektronen im d<sub>xy</sub> Orbital, ihm wird daher formal die Oxidationsstufe +IV zugeordnet. Wie aus der NPA (natural population analysis, Tabelle 20) ersichtlich ist, wird die Ladung des NNH<sub>3</sub>-Liganden von formal -1 auf +0,48 reduziert, d.h. der Ligand gibt ca. 1,5 Ladungseinheiten an das Metall(IV)-Zentrum ab. Diese Ladung wird hauptsächlich von dem koordinierenden N <sup>$\alpha$</sup> (2-) Atom aufgenommen, während die terminale N <sup>$\beta$</sup> H<sub>3</sub> Gruppe eine Ladung von ungefähr +1 trägt. Die formale Ladung des Mo(IV) Zentrums wird durch Ladungsübertragung des F<sup>-</sup> (0,56) und der Phosphinliganden (4 · 0,44) weiter reduziert. Dies führt zu einer effektiven Ladung von +0,19 (s. Tabelle 20).



**Abbildung 28** Grenzorbitale der freien N<sub>2</sub>- und NNH<sub>3</sub>-Liganden

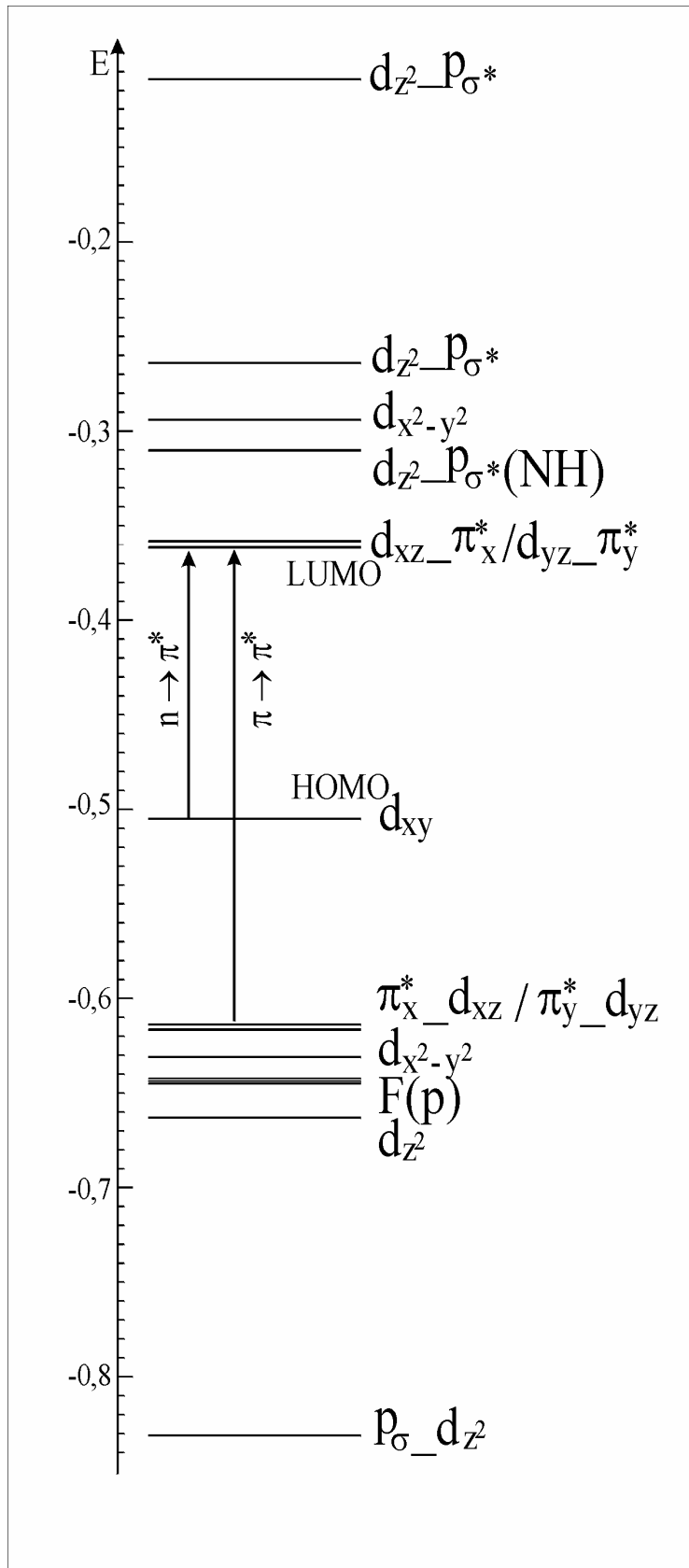


Abbildung 29 MO-Schema für das Modellsystem  $\tilde{4}$

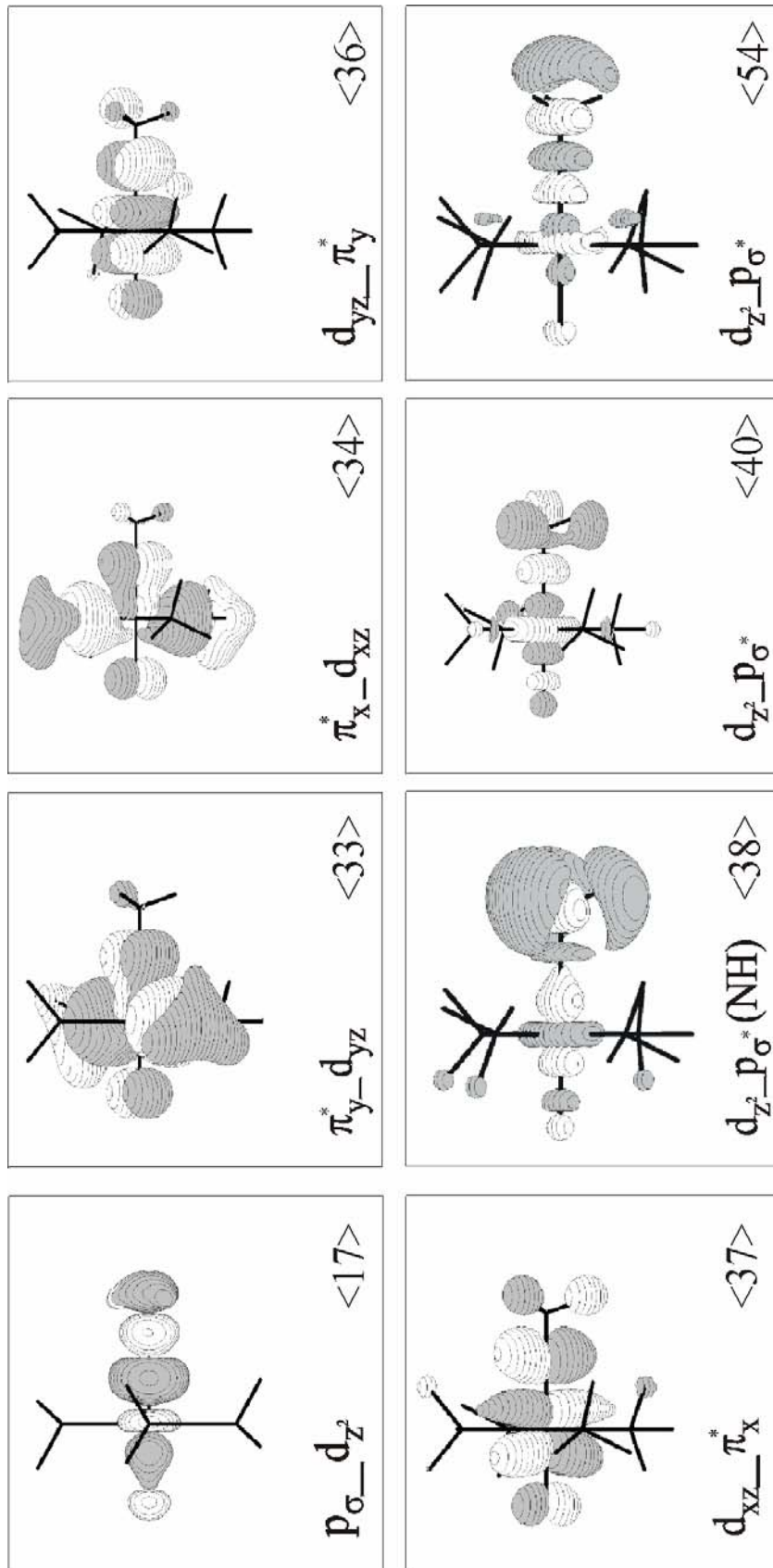


Abbildung 30 Konturdarstellungen der wichtigsten Molekülorbitale von  $\tilde{4}$

**Tabelle 19** Ladungsbeiträge für  $\tilde{4}$ 

Orbital	Symmetrie/ Nummer	Energie (eV)	Ladungsanteil						
			% Mo	% P	% F	% N1	% N2	% H <sup>N</sup>	% H <sup>P</sup>
d <sub>z2</sub> _p <sub>σ</sub> *	a'<54>	-3.9348	33	6	1	20	35	4	1
d <sub>z2</sub> _p <sub>σ</sub> *	a'<40>	-7.2056	17	11	3	28	17	17	3
d <sub>x2-y2</sub>	a'<39>	-8.0165	35	62	0	0	0	0	2
d <sub>z2</sub> _p <sub>σ</sub> *	a'<38>	-8.4764	25	11	1	4	42	14	2
(NH)									
d <sub>xz</sub> _p <sub>x</sub>	a''<37>	-9.8179	55	1	6	24	1	9	3
d <sub>yz</sub> _p <sub>y</sub>	a'<36>	-9.8260	55	1	6	24	1	9	3
d <sub>xy</sub>	a''<35>*	-13.7608	88	0	0	0	0	0	12
p <sub>x</sub> _d <sub>xz</sub>	a''<34>*	-15.0806	7	51	14	20	0	1	6
p <sub>y</sub> _d <sub>yz</sub>	a'<33>*	-15.0860	7	51	14	20	0	1	6
p <sub>x</sub> _d <sub>xz</sub>	a''<32>*	-16.7432	18	16	10	43	2	3	8
p <sub>y</sub> _d <sub>yz</sub>	a'<31>*	-16.7432	18	16	10	43	2	3	8
P_d <sub>x2-y2</sub>	a'<30>*	-17.1894	48	43	0	0	0	0	9
F(p)	a''<29>*	-17.4969	12	10	61	3	0	0	13
F(p)	a'<28>*	-17.5105	12	10	62	3	0	0	12
F(p)	a'<27>*	-17.5514	9	8	67	9	2	0	3
PH <sub>3</sub>	a''<26>*	-17.9568	0	46	1	0	0	0	53
P/F_d <sub>z2</sub>	a'<25>*	-18.0520	29	38	16	4	1	0	11
p <sub>σ</sub> _d <sub>z2</sub>	a'<17>*	-22.6426	18	0	4	49	4	1	0

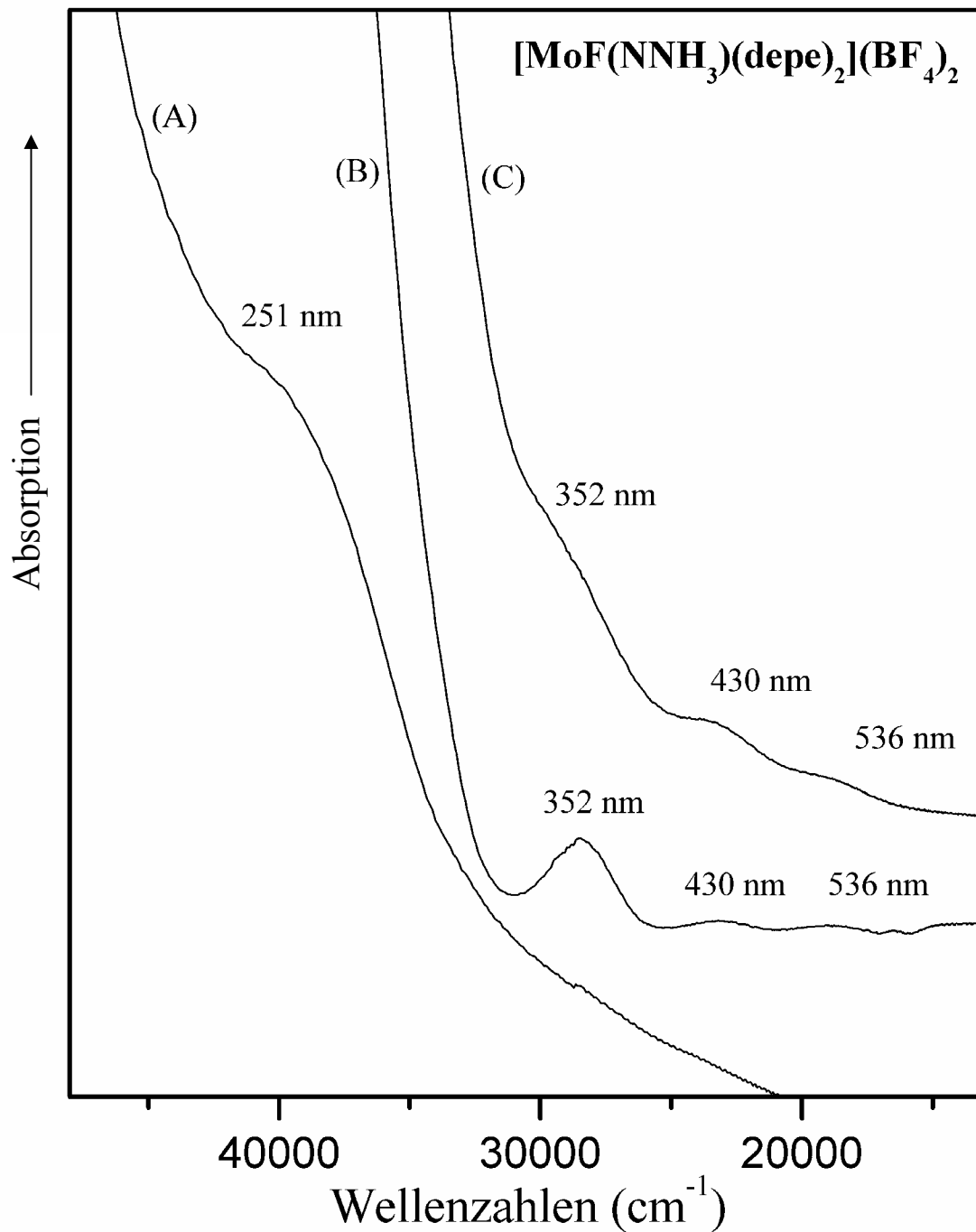
**Tabelle 20** NPA Ladungsverteilung für  $\tilde{4}$ 

Mo	N <sup>α</sup>	N <sup>β</sup>	H <sub>N</sub>	H' <sub>N</sub>	F	PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> '	PH <sub>3</sub> ''
0.19	-0.36	-0.60	0.48	0.48	-0.44	0.44	0.44	0.44

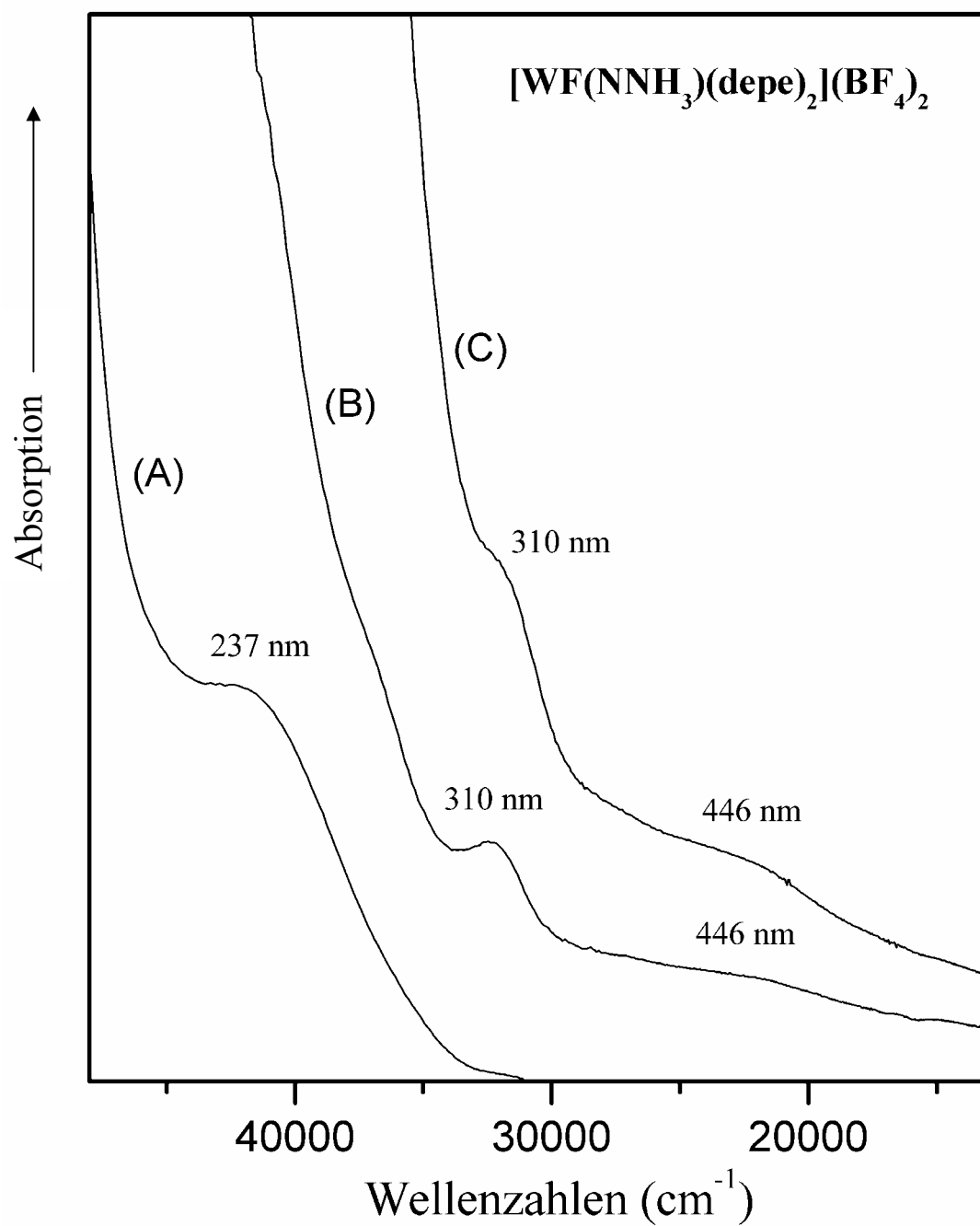
### 3.7 Optische Spektroskopie der NNH<sub>3</sub> und NNH<sub>2</sub> Komplexe

Aufgrund der beobachteten Instabilität der NNH<sub>3</sub>-Komplexe in Lösung wurden Festkörper-Absorptionsspektren von den Molybdän- und Wolfram-Hydrazidium-Komplexen aufgenommen. Abbildung 31 zeigt die Absorptionsspektren des Mo-NNH<sub>3</sub>-Komplexes  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ . Vier Banden bei 536, 430, 352 und 251 nm können identifiziert werden. In dem Spektrum des analogen Wolfram-Komplexes (Abbildung 32) findet man nur drei Absorptionsbanden bei 446, 310 und 237 nm. Die Zuordnung dieser Banden erfolgt mit Hilfe von zeitabhängiger DFT (TDDFT). In Tabelle 21 sind die beobachteten Bandenlagen und die 10 niedrigsten TDDFT Übergänge (berechnet für Modell  $\tilde{4}$ ) zusammengestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgt in Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Übergangsenergien. Die Ligandenfeldübergänge ausgehend von dem HOMO sind die  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge  $d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ / $p_x/d_{yz}$ / $p_y$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) sowie die Übergänge  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ . DTDDFT berechnet für diese Übergänge sehr kleine Oszillatorstärken entsprechend sehr kleinen Intensitäten.

Für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  werden die HOMO  $\rightarrow$  LUMO Übergänge bei 536 nm ( $18657 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet und bei  $17830 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, bei Verbindung  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  werden diese Übergänge nicht beobachtet. Der  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  Übergang wird für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  bei 446 nm ( $23256 \text{ cm}^{-1}$ ) und für  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  bei 430 nm ( $22422 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. DTDDFT berechnet diesen Übergang bei etwas höherer Energie ( $23976 \text{ cm}^{-1}$ ). Für den Übergang in das  $d_{z^2}$  wird eine Energie von  $29267 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. In den Spektren findet man diese Banden bei 310 nm ( $28409 \text{ cm}^{-1}$ ;  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 352 nm ( $32358 \text{ cm}^{-1}$ ;  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ). Diese Absorptionsbande ist viel intensiver als die bei niedrigerer Energie liegenden Ligandenfeldübergänge. Diese Beobachtung wird in den berechneten Intensitäten jedoch nicht wiedergegeben. Für die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge  $p_x \rightarrow d_{xz}$  und  $p_y \rightarrow d_{yz}$  wird eine Anregungsenergie von  $38456 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die entsprechenden Absorptionsbanden sind bei 251 nm ( $39841 \text{ cm}^{-1}$ ;  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 237 nm ( $42194 \text{ cm}^{-1}$ ;  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) zu beobachten.



**Abbildung 31** UV-Vis-Spektrum von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ; (A): KBr Pressling, Raumtemp. (B) reiner Komplex, Saphir Fenstern, 10K (C) konz. KBr Pressling, 10 K



**Abbildung 32** UV-Vis-Spektrum von  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ; (A): KBr Pressling, Raumtemp. (B) reiner Komplex, Saphir Fenstern, 10K (C) konz. KBr Pressling, 10 K

**Tabelle 21** Zuordnung der optischen Übergänge für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ 

berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	experimentell [cm <sup>-1</sup> ]		Zustand	Zuordnung	Oszillator- stärke
	M = Mo	M = W			
17823	18657		a''	d <sub>xy</sub> →d <sub>vz</sub> p <sub>v</sub>	0.0001
17835			a'	d <sub>xy</sub> →d <sub>xz</sub> p <sub>x</sub>	0.0001
23976	23256	22422	a''	d <sub>xy</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.0
29267	28409	32258	a''	d <sub>xy</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0.0
34183			a'	p <sub>y</sub> →d <sub>yz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>xz</sub>	0.0
35177			a'	p <sub>y</sub> →d <sub>yz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>xz</sub>	0.0
35349			a''	p <sub>y</sub> →d <sub>xz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>yz</sub> /	0.0
				d <sub>xy</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	
38456	39841	42194	a''	p <sub>y</sub> →d <sub>xz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>yz</sub>	0.0109
41639			a' / a''	p <sub>y</sub> →d <sub>yz</sub> / p <sub>y</sub> →d <sub>xz</sub> /	0.0
				p <sub>x</sub> →d <sub>yz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>xz</sub>	
41829			a' / a''	p <sub>y</sub> →d <sub>yz</sub> / p <sub>y</sub> →d <sub>xz</sub> /	0.0002
				p <sub>x</sub> d <sub>yz</sub> / p <sub>x</sub> →d <sub>xz</sub> /	
				d <sub>xy</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	

Die optischen Spektren der NNH<sub>2</sub>-Komplexe von Molybdän und Wolfram wurden ebenfalls am Festkörper aufgenommen und sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 zu sehen. In diesen Systemen sind die π\* Orbitale in ein Orbital in der NNH<sub>2</sub>-Ebene (π\*<sub>h</sub>) und ein Orbital senkrecht dazu (π\*<sub>v</sub>) aufgespalten und das Metall hat vier Elektronen in d<sub>xz</sub> und d<sub>xy</sub>.

Das Spektrum der Molybdän Verbindung (Abbildung 33) zeigt zwei schwache Absorptionsbanden bei 530 und 398 nm und zwei starke Banden bei 320 und 296 nm; das Spektrum der entsprechenden Wolfram Verbindung (Abbildung 34) ist qualitativ ähnlich, die Absorptionsbanden sind bei 286, 318 nm bzw. 408 und 489 nm zu finden. Die Zuordnungen unter Zuhilfenahme der TDDFT an Modell  $\tilde{\mathbf{3}}$  sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Der d<sub>xy</sub>→d<sub>yz</sub> Übergang wird in den Spektren bei 530 nm (18868 cm<sup>-1</sup>;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 489 nm (20450 cm<sup>-1</sup>;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) beobachtet. Die berechnete Übergangsenergie für  $\tilde{\mathbf{3}}$  ist 19719 cm<sup>-1</sup>). Der d<sub>xy</sub>→π\* Übergang wird bei 398 nm (25126 cm<sup>-1</sup>;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und bei 408 nm (24510 cm<sup>-1</sup>;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) beobachtet, die mit TDDFT berechnete Anregungsenergie für diesen Übergang ist 27027 cm<sup>-1</sup>.



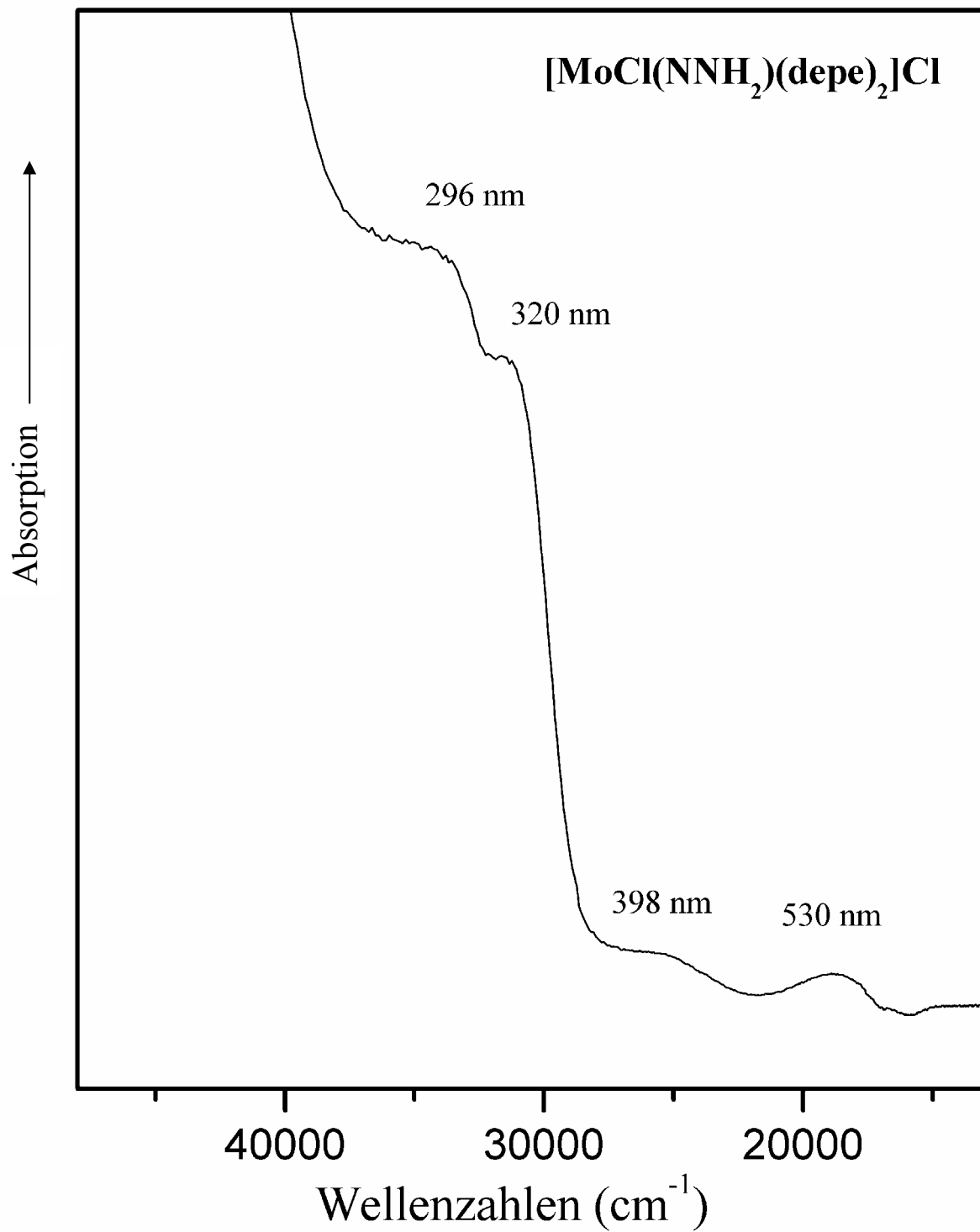


Abbildung 33 UV-Vis-Spektrum von  $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , konz. KBr Pressling, 10K

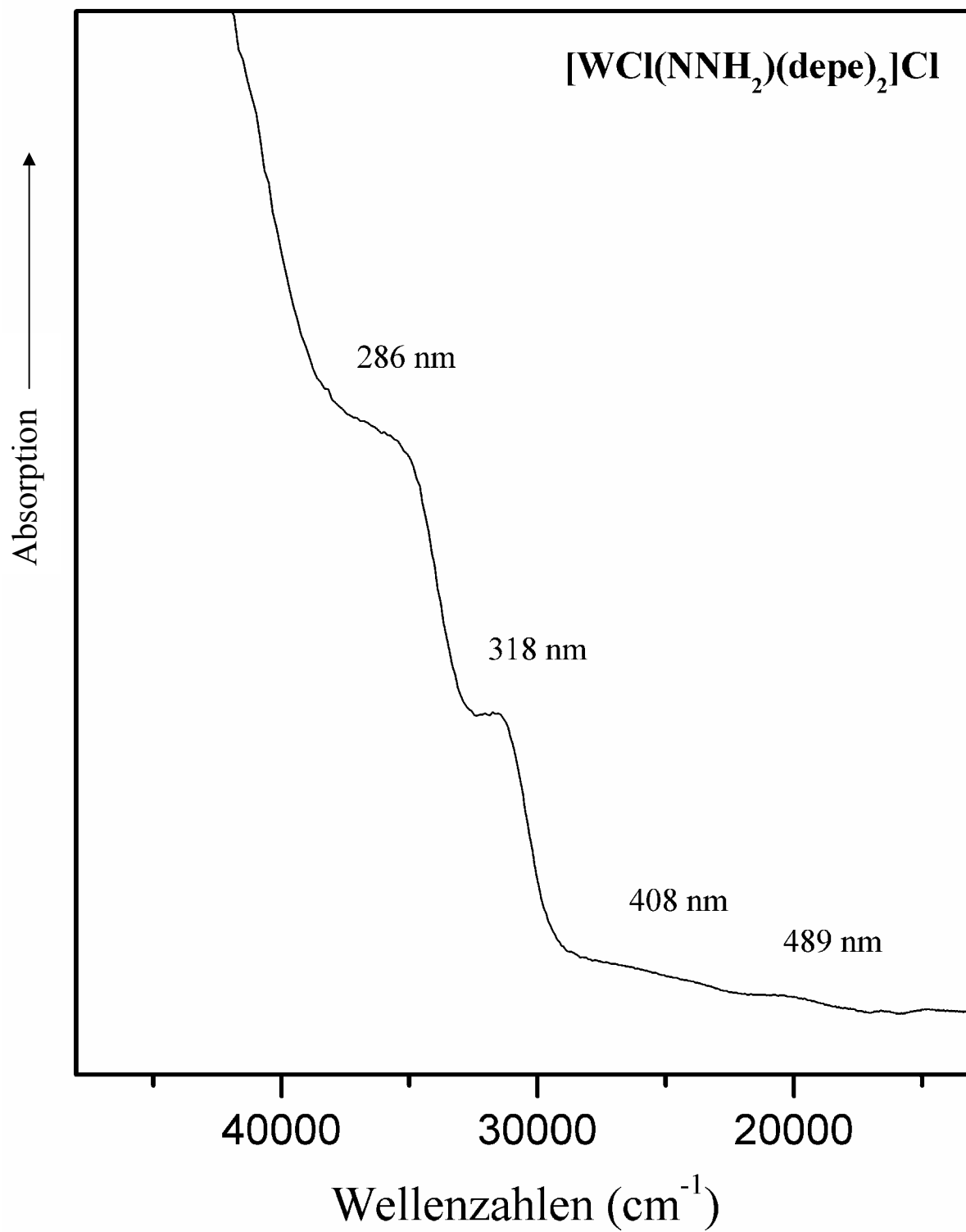


Abbildung 34 UV-Vis-Spektrum von  $3_{\text{depe}}^{\text{W}}$ , konz. KBr Pressling

Bei 320/296 nm (31250/33784 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum von **3**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup> und bei 318/286 nm (3144/34965 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum von **3**<sub>depe</sub><sup>W</sup> werden die π→π\* Übergänge mit höherer Intensität (π\*<sub>h</sub>→d<sub>yz</sub> und d<sub>xz</sub>→π\*<sub>v</sub>) beobachtet. Diese Übergänge werden auf 33629 und 36451 cm<sup>-1</sup> berechnet. Beide Übergänge liegen bei tieferer Energie als bei den Hydrazidium-Verbindungen **4**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup> und **4**<sub>depe</sub><sup>W</sup>, das ist in Übereinstimmung mit dem Vorliegen geringerer Metall-Ligand-Kovalenz in den NNH<sub>2</sub>-Systemen im Vergleich zu den NNH<sub>3</sub>-Komplexen.

**Tabelle 22** Zuordnung der optischen Übergänge von **3**<sub>depe</sub><sup>Mo</sup> und **3**<sub>depe</sub><sup>W</sup>

berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	experimentell [cm <sup>-1</sup> ]		Zustand	Zuordnung	Oszillatorstärke
	M = Mo	M = W			
19719	18868	20450	b <sub>2</sub>	d <sub>xz</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> / d <sub>xy</sub> →d <sub>yz</sub>	0,0002
23603			a <sub>2</sub>	d <sub>xz</sub> →d <sub>yz</sub> / d <sub>xy</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0,0
24688			a <sub>2</sub>	d <sub>xz</sub> →d <sub>yz</sub> / d <sub>xy</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0,0
27015	25126	24510	b <sub>1</sub>	d <sub>xy</sub> →π* <sub>v</sub>	0,001
33331			b <sub>2</sub>	d <sub>xz</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0,002
33629	31250	31447	a <sub>1</sub>	π* <sub>h</sub> →d <sub>yz</sub> / d <sub>xz</sub> →π* <sub>v</sub> / d <sub>xy</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0,0119
36451	33784	34965	a <sub>1</sub>	π* <sub>h</sub> →d <sub>yz</sub> / d <sub>xz</sub> →π* <sub>v</sub> / d <sub>xy</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0,0192
37933			b <sub>1</sub>	d <sub>xz</sub> →d <sub>z<sup>2</sup></sub>	0,0082
41890			b <sub>2</sub>		0,0171
42107			a <sub>1</sub>	π* <sub>h</sub> →d <sub>yz</sub>	0,0006

### 3.8 Diskussion

Die Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln haben zu einer vollständigen Charakterisierung der elektronischen Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften von Mo- und W-Hydrazidium-Komplexen geführt. Diese Systeme spielen eine kritische Rolle im *end-on* terminalen Reduktionsweg von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub>, da sie die höchste Protonierungsstufe in diesem Reaktionsweg repräsentieren und das letzte Intermediat vor dem N-N-Bindungsbruch darstellen.

Oktaedrische Hydrazidium-Komplexe von Molybdän und Wolfram bilden sich nur unter bestimmten Bedingungen. Bisher konnten sie als Wolfram-Systeme mit mono- oder bidentaten Phosphinliganden, die terminale Alkyl-Liganden tragen, isoliert werden. Dies gelang durch Protonierung der entsprechenden bis-Distickstoffkomplexe [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] oder [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit HBF<sub>4</sub> oder HCl und erzeugt die Verbindungen [WF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [WCl(NNH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)Cl]<sub>2</sub>. Die verwendeten Säuren führen dabei einen Fluoro- oder Chloro-Liganden in *trans*-Position zu der NNH<sub>3</sub>-Gruppe ein. Im Vergleich dazu lassen sich die Komplexe mit bidentaten Phosphinen, die aromatische Reste tragen (z.B. dppe), nur bis zu den jeweiligen NNH<sub>2</sub>-Systemen protonieren [97-108]. Protonierung von Bis(distickstoff)-Komplexen mit monodentaten gemischten Alkyl/Aryl-Phosphinen führt dagegen zu Zerfall unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> [109]. Um einen definierten Reduktionsweg mit einer stabilen äquatorialen P<sub>4</sub>-Koordinatioon untersuchen zu können wurde in dieser Arbeit das bekannte W-NNH<sub>3</sub>-System [WF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und DFT-Rechnungen charakterisiert. Außerdem gelang die Synthese der analogen Mo-Verbindung [MoF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, deren spektroskopische Eigenschaften mit den Wolfram-Analogen verglichen wurden.

Bei dreifacher Protonierung des N<sup>β</sup> Atoms von koordinierendem Stickstoff wird das zweifach entartete Set der Stickstoff π und π\* Orbitale aufgespalten. Das führt zu den zweifach entarteten N-H-bindenden Orbitalen an N<sup>β</sup> und dem einsamen Elektronenpaar an N<sup>α</sup>. Besetzung dieser Orbitale erfordert vier Elektronen, die vom W(0) bzw. Mo(0) d<sup>6</sup>-Zentrum des N<sub>2</sub>-Komplexes in die NNH<sub>3</sub>-Einheit transferiert werden müssen, wobei das Metallzentrum in eine Oxidationsstufe von +IV (d<sup>2</sup>-Konfiguration) überführt wird. Der NNH<sub>3</sub>-Ligand erhält eine formal negative Ladung (NNH<sub>3</sub><sup>-</sup>) und die N-N-Dreifachbindung wird zu einer einfachen σ-Bindung zwischen N<sup>α</sup> und N<sup>β</sup> reduziert. Die σ-Wechselwirkung des Hydrazidium-

Liganden zusammen mit den  $\pi$ -Wechselwirkungen der einsamen Elektronenpaare des N <sup>$\alpha$</sup>  mit den d<sub>xz</sub>/d<sub>yz</sub> Orbitalen des Mo/W führen zu einer Dreifachbindung zwischen dem NNH<sub>3</sub>-Liganden und dem Metall(IV)-Zentrum. Durch Ligand→Metall  $\sigma$  und  $\pi$  Ladungsübertragung werden ca. 1,5 negative Ladungseinheiten vom Liganden an das Metallzentrum zurückgegeben. Damit sind die Bindungsverhältnisse in NNH<sub>3</sub>-Systemen analog zu Nitrido-, Imido- und Oxo-Komplexen [110, 111].

Dieses Bindungs-Schema wird zusätzlich durch die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unterstützt. Die N-N-Kraftkonstanten von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  sind zu 6.03 mdyn/Å und die Metall-N-Kraftkonstanten sind zu 8.01(Mo-N) und 7,31 mdyn/Å (W-N) bestimmt worden. Die Metall-N Kraftkonstanten sind sehr ähnlich zu denen von analogen Mo(IV) Nitrido- und Oxo-Verbindungen. Die N-N-Kraftkonstante ist höher als für eine N-N-Einfachbindung zu erwarten ist. Vergleicht man die N-N-Bindungslänge von Hydrazin (1,46 Å) [112] mit der sehr kurzen Bindungslänge im NNH<sub>3</sub> (ca. 1,40 Å, s. Tabelle 3) und wendet Badgers Regel [113] darauf an, erhält man eine Erhöhung der N-N- Kraftkonstante von Hydrazin (4,3 mdyn/Å) [114] auf 5,6 mdyn/Å, was nahe an dem Wert von 6,03 mdyn/Å ist, der für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  bestimmt wurde. Außerdem zeigt die N-N-Kraftkonstante eine weitere Erniedrigung im Vergleich zu den NNH- (8,27 mdyn/Å) und NNH<sub>2</sub>-Systemen (7,20 mdyn/Å). Umgekehrt wird die Metall-N-Kraftkonstante in den NNH<sub>3</sub>-Komplexen (8,01 und 7,31 mdyn/Å) im Vergleich zu den Werten 4,5 mdyn/Å (NNH) und 6,31 mdyn/Å (NNH<sub>2</sub>) weiter erhöht. Diese Entwicklung der N-N-Kraftkonstante bei sukzessiver Protonierung zeigt eine schrittweise Herabsetzung der N-N-Bindungsstärke, die zum Bindungsbruch führen kann. Die Entwicklung der M-N-Kraftkonstante gibt die Zunahme der Metall-Ligand- Kovalenz wieder, was zu einer stufenweisen Stärkung der Metall-Stickstoff-Bindung führt.

Das oben beschriebene Bindungsschema für die Mo- und W-Hydrazidium Komplexe wird durch die optische Spektroskopie an [MoF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sowie [WF(NNH<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und die zeitabhängige DFT-Rechnung (TDDFT) an dem Mo-NNH<sub>3</sub>-Modellsystem  $\tilde{\mathbf{4}}$  ebenfalls bestätigt. Der (Metall-Ligand)  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang wird mit TDDFT auf 38356 cm<sup>-1</sup> berechnet. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden bei 251 nm (39841 cm<sup>-1</sup>  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 237 nm (42194 cm<sup>-1</sup>  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ). Die zwei

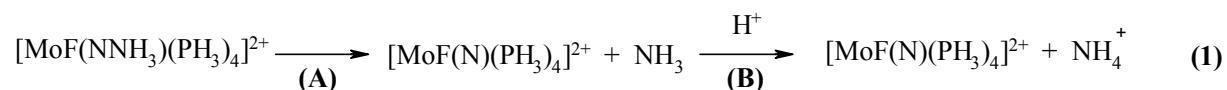
d-Elektronen am Metallzentrum befinden sich im nicht-bindenden (n) d<sub>xy</sub> Orbital; für den optischen n-π\* Übergang wird mit TDDFT eine Anregungsenergie von 17830 cm<sup>-1</sup> berechnet, was gut mit einer Absorptionsbande bei 536 nm (18657 cm<sup>-1</sup>, **4<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>**) übereinstimmt. Die in den optischen Absorptionsspektren bei höherer Energie liegenden Ligandenfeld-LF-Banden werden den Übergängen d<sub>xy</sub>→d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> (446 nm = 22256 cm<sup>-1</sup> für **4<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>**) und d<sub>xy</sub>→d<sub>z<sup>2</sup></sub> (352 nm = 32358 cm<sup>-1</sup> für **4<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>**) zugeordnet. Diese energetische Abfolge der LF-Übergänge wird in analogen Mo(IV)-Oxo-Komplexen mit Phosphin-Liganden ebenfalls beobachtet [111].

Um das tatsächliche Vorliegen der Hydrazidium-Systeme zu bestätigen, wurden zusätzlich zu den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen auch die optischen Absorptionsspektren der entsprechenden NNH<sub>2</sub>-Komplexe zum Vergleich aufgenommen. Diese zeigen deutliche Unterschiede zu den Spektren der NNH<sub>3</sub>-Systeme in den Ligandenfeld- und in den π→π\* Übergängen. In der LF-Region der NNH<sub>2</sub>-Komplexe beobachtet man Banden bei 398 und 530 nm (25126/18868 cm<sup>-1</sup>; **3<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>**), sowie bei 408 und 498 nm (24510/20450 cm<sup>-1</sup>; **3<sup>W</sup><sub>depe</sub>**), die den d<sub>yx</sub>→π\*<sub>v</sub> und d<sub>xy</sub>→d<sub>yz</sub> Übergängen zugeordnet werden. Diese Features sind in den Spektren der analogen dppe-Komplexe [74] durch eine Metall-Phosphin CT Bande verdeckt. Im Vergleich zu den entsprechenden NNH<sub>3</sub>-Systemen sind die π-π\* Übergängen in **3<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>** und **3<sup>W</sup><sub>depe</sub>** zu tieferer Energie verschoben und sind in zwei Banden bei 320 und 296 nm (31250/33784 cm<sup>-1</sup>; **3<sup>Mo</sup><sub>depe</sub>**) bzw. 318/286 nm (31447/34965 cm<sup>-1</sup>; **3<sup>W</sup><sub>depe</sub>**) aufgespalten. Das zeigt den im Vergleich zu den NNH<sub>3</sub>-Systemen geringeren Grad an Metall-Ligand Kovalenz und die Aufspaltung der π\* Orbitale in eine Orbital innerhalb (π\*<sub>v</sub>) der NH<sub>2</sub>-Ebene und ein Orbital senkrecht (π\*<sub>h</sub>) dazu.

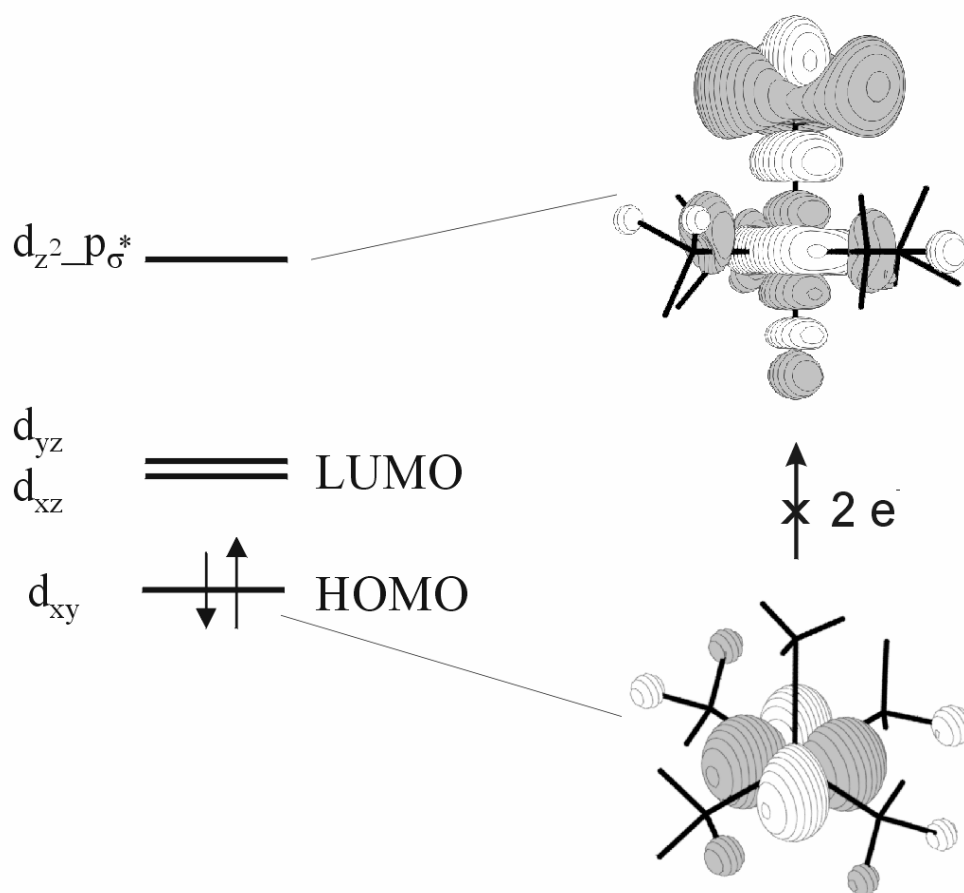
Wie schon angedeutet, erfordert die Bildung von Hydrazidium Komplexen starke Elektronendonierende Phosphine mit terminalen Alkylgruppen und starke Säuren im großen Überschuss. Während bisher nur Wolfram-NNH<sub>3</sub>-Systeme charakterisiert wurden, gelang in dieser Arbeit die Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Molybdän-Verbindung, die im Festkörper eine vergleichbare Stabilität aufweist. Die Kristallisation dieser Verbindungen wird generell durch starke Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, die den NNH<sub>3</sub>-Liganden stabilisieren. Die thermische Stabilität in Lösung dagegen ist limitiert, da die

Phosphinliganden auf dieser Stufe der N<sub>2</sub>-Reduktion labil werden. Das korrespondiert mit der merklichen Tendenz des Modellkomplexes  $\tilde{\mathbf{4}}$  bei der Geometrieoptimierung Phosphinliganden zu verlieren. Der Verlust von Phosphinliganden ist vermutlich auch der Grund für die Bildung von <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im NMR-Experiment, wie auch für die schnelle NH<sub>3</sub> Bildung bei der Protonierung von N<sub>2</sub>-Komplexen unter Verwendung gemischter einzähniger Alkyl/Aryl-Phosphine, die unter Austausch von Phosphinliganden stattfindet [109]. Ein Maximum an thermodynamischer Stabilität erfordert also die Anwesenheit von mehrzähligen Phosphinen.

Um einen tieferen Einblick in die Stabilität von  $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$  mit Hinblick auf die Spaltung der N-N-Bindung zu erlangen, wurde die heterolytische N-N-Spaltung von [MoF(NNH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> mit Hilfe von DFT Rechnungen untersucht:



Die Simulation dieser Reaktion wurde mit den gleichen Methoden (B3LYP, LanL2DZ) wie zuvor durchgeführt. Reaktionsschritt A ist endotherm ( $\Delta H^\circ_{\text{A}} = +41$  Kcal/mol,  $\Delta G^\circ_{\text{A}} = +31$  kcal/mol). In stark saurem Medium wird das in Schritt A generierte NH<sub>3</sub>-Molekül zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> protoniert (Reaktionsschritt B). Basierend auf dem pK<sub>s</sub>-Wert von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (9,25), wird die freie Standardreaktionsenthalpie zu  $\Delta G^\circ_{\text{B}} = -13$  kcal/mol abgeschätzt. Die freie Standardenthalpie der gesamten Reaktion (1) summiert sich somit zu  $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{A}} + \Delta G^\circ_{\text{B}} = +18$  kcal/mol, damit repräsentiert die Spaltung der N-N-Bindung die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion die zu  $\Delta G^\ddagger = 30$  kcal/mol, der freien Reaktionsenthalpie von Reaktion A, abgeschätzt werden kann. Die tatsächliche Aktivierungsenergie für Reaktion (1) ist jedoch aus elektronischen Gründen wesentlich höher anzusehen. Die bei weiterer Reduktion der NNH<sub>3</sub>-Stufen erfolgende N-N-Spaltung wird durch Transfer von Elektronendichte von dem nicht bindenden d<sub>xy</sub> Metallorbital in das p<sub>σ\*</sub> Orbital des NNH<sub>3</sub>-Liganden induziert (Abbildung 35). Aufgrund der Orthogonalität der Orbitale ist der Transfer von Elektronendichte durch Überlappung von d<sub>xy</sub> nach d<sub>z2</sub> verboten, was die Aktivierungsbarriere für die N-N-Spaltung weiter erhöht. Damit bilden die Hydrazidium-Systeme die letzte Stufe im Reduktionsweg und verhindern einen kontrollierten N-N-Bindungsbruch.



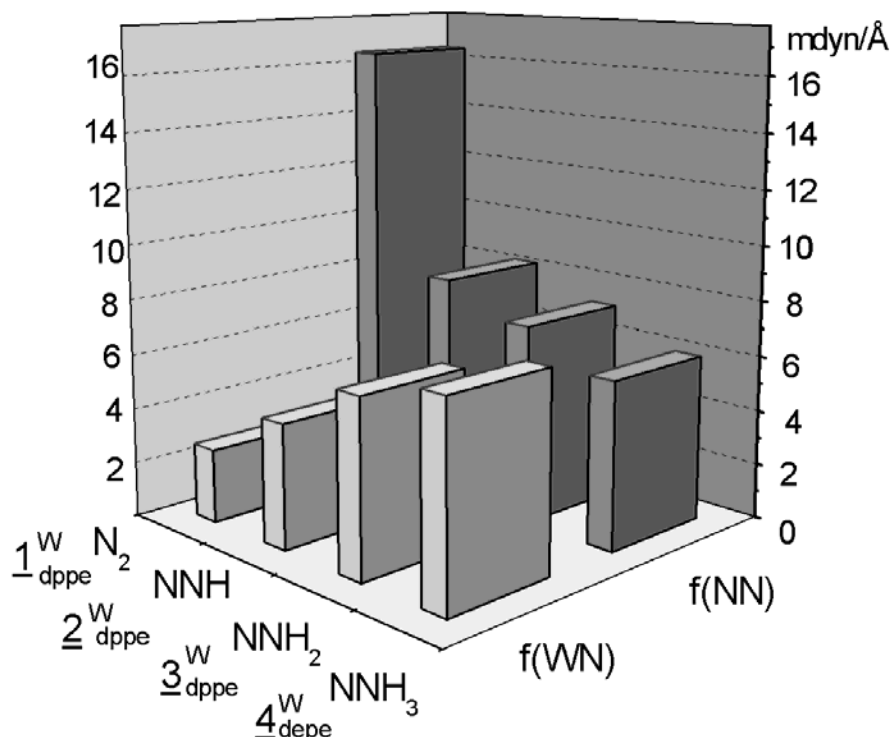
**Abbildung 35** Orthogonalität der Orbitale  $d_{xy}$  und  $d_{z^2}$

Für die vollständige Untersuchung des Reduktionsweges an den N<sub>2</sub>-depe Systemen und zum Vergleich mit den entsprechenden, schon bekannten dppe-Systemen wurden auch die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der Mo- und W-N<sub>2</sub>- und NNH<sub>2</sub>-Komplexe mit depe-Koliganden untersucht. Im Hinblick auf die Generierung von Ammoniak aus Distickstoffkomplexen mit depe-Coliganden sind auch diese Verbindungen als Zwischenstufen im *end-on* terminalen Reduktionsweg von Interesse. Die Protonierung von komplexgebundenem N<sub>2</sub> erfordert eine Aktivierung dieses Liganden, die mit einer Ladungsübertragung vom Metall in die  $\pi^*$ -Orbitale des Stickstoffs korrespondiert. Weil hierbei die N-N-Bindung elongiert und die Frequenz der N-N-Streckschwingung im Vergleich zu freiem Stickstoff (2330 cm<sup>-1</sup>) erniedrigt wird, kann dies als Maß für die Aktivierung herangezogen werden.



Betrachtet man die N-N- und Metall-N-Kraftkonstanten der N<sub>2</sub>-Komplexe von Mo und W und der protonierten Intermediate, bekommt man einen Einblick in die Eigenschaften und den Aktivierungsgrad der verschiedenen Metall-(diphos)<sub>2</sub> Kombinationen und man kann den Zustand der N<sub>2</sub>H<sub>x</sub> Liganden bei sukzessiver Protonierung verfolgen. Die Trends, die aus den N-N-Kraftkonstanten erhalten werden spiegeln das Verhalten der N-N-Frequenzen wieder. In [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] hat der Stickstoff ungefähr die gleiche Aktivierung, die schwächer als die Aktivierung in [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] und stärker als in [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] ist. Daher ist Wolfram ein stärker aktivierendes Metall als Molybdän und depe ist ein stärker aktivierender Koligand als dppe. Auf der Stufe der N<sub>2</sub>-Komplexe kann die schwächere Aktivierung vom dppe Liganden durch ein stärker aktivierendes Metall ausgeglichen werden, was den vergleichbaren Aktivierungsgrad von [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] erklärt.

Aus den Metall-N-Kraftkonstanten kann man ableiten, dass Wolfram eine stärkere Metall-N-Bindung als Molybdän ausbildet, das entspricht einer größeren Rückbindungstendenz und daher einer stärkeren Aktivierung von N<sub>2</sub>. Die stärkere Aktivierung durch depe wird durch eine stärkere  $\sigma$ -Donor und/oder eine schwächere  $\pi$ -Akzeptor Wirkung des Liganden bedingt. Das ist offensichtlich der Grund dafür, dass sowohl [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] als auch [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(depe)<sub>2</sub>] bei der Reaktion mit HBF<sub>4</sub> zu den Hydrazidium-Komplexen reagieren, wogegen dies mit den entsprechenden dppe Systemen nicht möglich ist.



**Abbildung 36** Entwicklung der Kraftkonstante im Reduktionsweg von N<sub>2</sub>

Die Protonierung der Komplexe  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  mit HCl dagegen führt zu den NNH<sub>2</sub>-Verbindungen. Für den auf diese Weise erzeugten Komplex  $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$  ist die N-N-Kraftkonstante (7,16 mdyn/Å) vergleichbar mit der von  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  (7,19 mdyn/Å). Die Metall-N-Kraftkonstante (5,52 mdyn/Å) dagegen ist niedriger als in dem W-NNH<sub>2</sub> dppe-Komplex (6,31 mdyn/Å). Diese Diskrepanz beruht auf der dimeren Struktur von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  (im Gegensatz dazu ist  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  ein Monomer), was zu einer Aufspaltung der Mo-N-Streckschwingung in eine symmetrische und eine antisymmetrische Kombination führt. Die Mo-N-Kraftkonstante von 5,52 mdyn/Å repräsentiert einen mittleren Wert dieser aufgespaltenen Schwingung und ist daher nicht direkt mit der Kraftkonstante des monomeren Komplexes  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  vergleichbar. In der vorgeschlagenen dimeren Struktur von  $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$  sind zwei Komplexmoleküle über zwei Cl<sup>-</sup> Anionen verbrückt. Das ist analog zu der Struktur von  $[\text{WCl}(\text{NNH}_3)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}_2$  mit dem Unterschied, dass in diesem Komplex jede Hydrazido-Gruppe ein weiteres Proton trägt, das eine H-Brücke zu einem der terminalen Cl<sup>-</sup> Anionen ausbildet. Wasserstoffbrückenbindungen existieren auch in NNH<sub>x</sub>-Komplexen mit BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

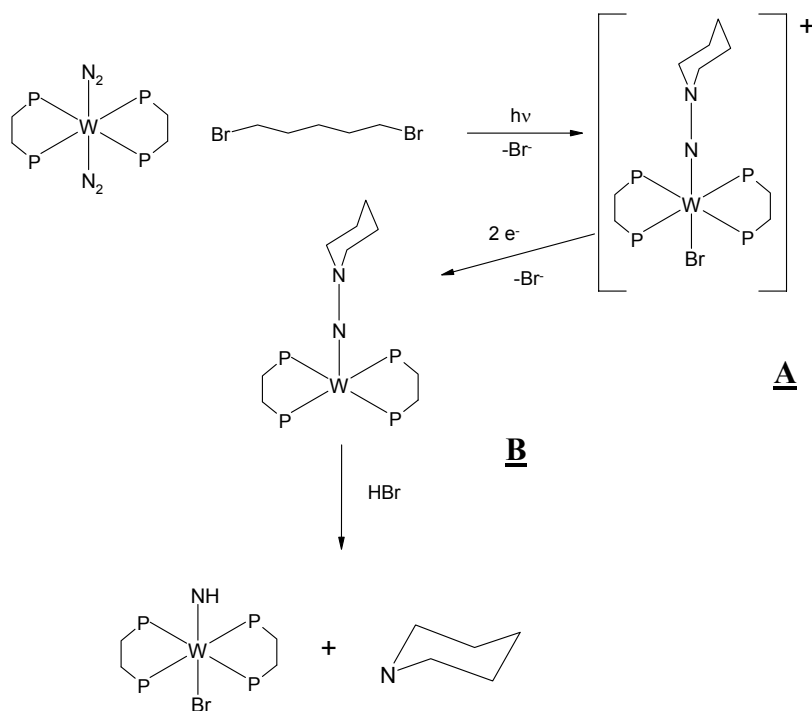
Gegenionen, diese sind offensichtlich viel schwächer als in den entsprechenden Verbindungen mit Cl<sup>-</sup>-Gegenionen.

Die experimentell ermittelte Entwicklung der Kraftkonstanten bei schrittweiser Protonierung (Abbildung 36) weist auf einen sukzessiven Rückgang in der N-N-Bindungsordnung hin und kann somit einen N-N-Bindungsbruch einleiten, während die Zunahme der Metall-N-Kraftkonstante eine steigende Metall-Ligand Kovalenz widerspiegelt. Hierbei wird diese Bindung sukzessive gestärkt. Dass ein Bindungsbruch in den hier untersuchten Systemen nicht stattfinden kann, wurde an den Hydrazidium-Komplexen gezeigt. Für eine gezielte Spaltung der N-N-Bindung in einem katalytischen Zyklus müssen Elektronen zugeführt werden. Hierbei entstehen fünffach koordinierte Komplexe. Das nächste Kapitel zeigt mit Hilfe spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen, dass diese Systeme in der Tat die N-N-Spaltung vermitteln.



## 4 Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Spaltung der N-N-Bindung

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den oktaedrisch koordinierten Stickstoffkomplexen und deren protonierten und reduzierten Folgeprodukten haben gezeigt, dass diese Systeme bzgl. der N-N-Spaltung inert sind. In der Literatur [12, 82, 84] ist jedoch ein fünffachkoordinierter Komplex beschrieben, in dem ein kontrollierter N-N-Bindungsbruch möglich ist. Es handelt sich hierbei um den in Abbildung 37 gezeigten Alkylhydrazido-Komplex **A** bzw. dem reduzierten Intermediat **B**. Die alkylierte Hydrazidoverbindung erhält man durch Photoreaktion eines Bis(distickstoff)-Komplexes, wie z.B.  $1_{\text{dpppe}}^{\text{W}}$ , mit einem Dibromalkan. Es resultiert der alkylierte *trans*-Brom Komplex. Durch reduktive Eliminierung des *trans*-Liganden in einer Zweielektronenreduktion, die elektrochemisch oder mit Butyllithium stattfinden kann, wird das Intermediat **B** erzeugt, welches durch Protonierung mit HBr ein Äquivalent Piperidin verliert. Diese beiden wichtigen Intermediate sollen im folgenden Kapitel mit der Schwingungsspektroskopie und der DFT charakterisiert werden. Von Intermediat **B** wurde die Kristallstruktur bestimmt. Darauf folgend wird die N-N-Spaltung mit Hilfe theoretischer Methoden (DFT) untersucht.

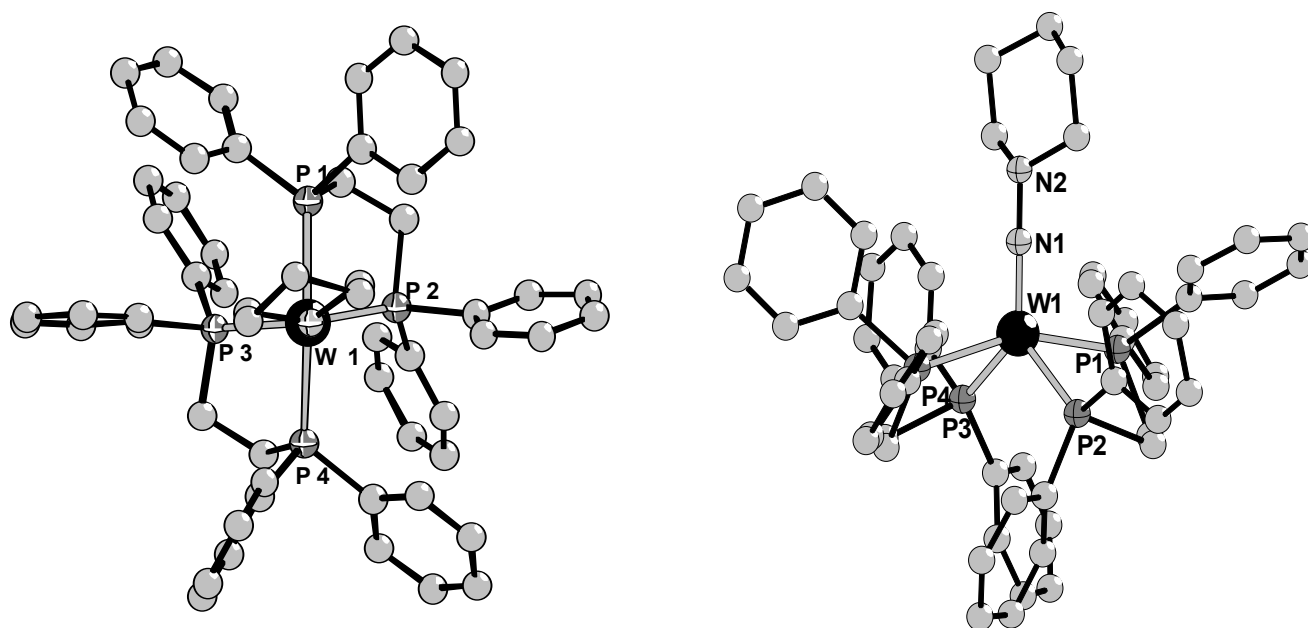


**Abbildung 37** Synthese der Alkylhydrazido-Verbindung **A** und N-N-Spaltung im Intermediat **B**

#### 4.1 Die Kristallstruktur von $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$

Die Kristallstruktur von **B**,  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ , ist in Abbildung 38 wiedergegeben. Die H-Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit entfernt. Wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Weitere Informationen bezüglich Strukturbestimmung, der Atomkoordinaten, der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Verbindung **B** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, alle Atome befinden sich auf allgemeinen Positionen. Das Wolfram-Atom ist von den vier Phosphor-Atomen der dppe-Liganden und einem Stickstoff-Atom des Stickstoffliganden in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie koordiniert. Dabei befinden sich P1 und P4 in axialer und P2, P3 und N1 in äquatorialer Position. Das W-Atom liegt 0,040 (2) Å oberhalb der trigonalen Ebene.



**Abbildung 38** Kristallstruktur von **B**,  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ ; Sicht entlang der N2-N1-W1 Achse (links) und auf die W1-N1-N2 Achse (rechts)

**Tabelle 23** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für **B**

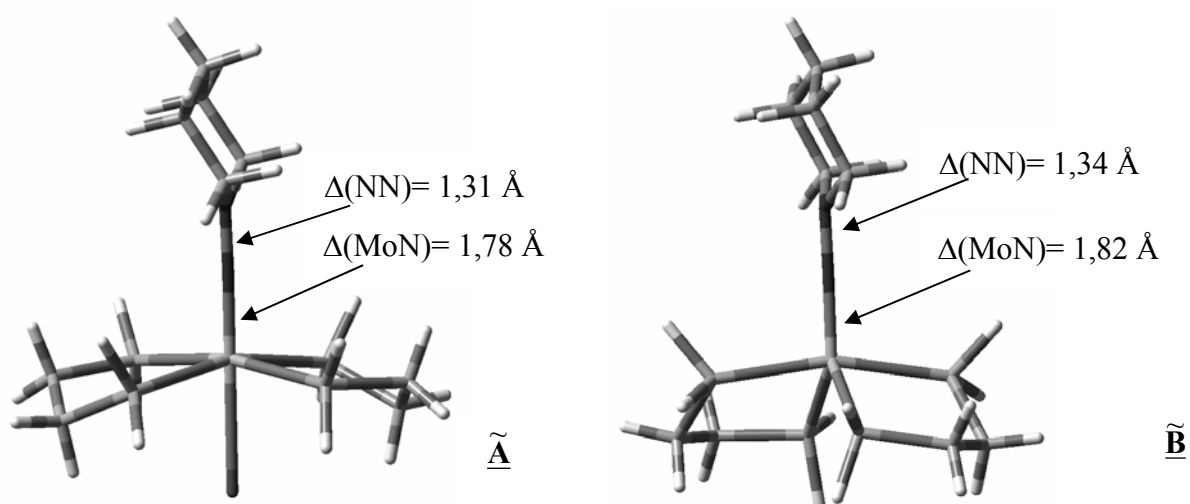
W(1) - N(1)	1.781 (5)	W(1) - P(2)	2.3961 (2)
W(1) - P(3)	2.4195 (2)	W(1) - P(1)	2.4346 (2)
W(1) - P(4)	2.4682 (2)		
N(2) - N(1)	1.388 (7)	N(2) - C(95')	1.452 (7)
N(2) - C(95)	1.45 (2)	N(2) - C(91)	1.46 (2)
N(1) - W(1) - P(2)	126.3 (2)	N(1) - W(1) - P(3)	125.9 (2)
P(2) - W(1) - P(3)	107.7 (1)	N(1) - W(1) - P(1)	99.3 (2)
P(2) - W(1) - P(1)	77.8 (1)	P(3) - W(1) - P(1)	87.9 (1)
N(1) - W(1) - P(4)	103.6 (2)	P(2) - W(1) - P(4)	89.7 (1)
P(3) - W(1) - P(4)	77.6 (1)	P(1) - W(1) - P(4)	157.1 (1)
N(1) - N(2) - W(1)	177.9 (5)		

Der N-N-Abstand liegt mit 1,388 (7) Å zwischen den N-N-Bindungslängen von W-Hydrazido(2-) und W-Hydrazidium-Systemen. Deutlich länger als in der W-NNH<sub>2</sub>-Verbindung ist der W-N-Abstand mit 1,781 (5) Å. Der Winkel der W1-N1-N2-Einheit beträgt 177,9 (5)°. Die N1-N2(C)-C Gruppe ist nicht planar, was den sp<sup>3</sup>-Charakter des terminalen N-Atoms zeigt. Die N-C Abstände betragen 1,45 (2) Å (N2-C95) und 1,46 (2) Å (N2-C91).

Die W-P-Bindungslängen variieren zwischen 2,3961 (2) und 2,4682 (2) Å, was im üblichen Bereich für diese Art von Verbindungen ist. Die zwei N-W-P-Winkel zwischen N1 und P2, bzw. N1 und P3 betragen ca. 126° (N1-W1-P3: 125,9 (2)°, N1-W1-P2: 126,3 (2)°), die zwei anderen N-W-P-Winkel sind mit 103,6 (2)° (N1-W1-P4) und 99,3 (2)° (N1-W1-P1) wesentlich kleiner. Zwischen den axialen P-Atomen P1 und P4 ist der Winkel mit 157,1 (1)° größer als zwischen den Atomen P2 und P3 (P1-W1-P3: 107,7 (1)°), die in der äquatorialen Ebene liegen.

## 4.2 Modellsysteme und Strukturparameter

Für die Geometrieoptimierung und die Analyse der elektronischen Struktur werden die in Abbildung 39 gezeigten leicht vereinfachten Modellsysteme  $\tilde{\mathbf{A}}$  und  $\tilde{\mathbf{B}}$  verwendet. Die Phenylringe der dppe-Liganden sind hier durch H-Atome ersetzt. In der Normalkoordinatenanalyse werden diese H-Atome entfernt, um artifizielle Wechselwirkungen auszuschließen.



**Abbildung 39** Strukturen der Modellkomplexe  $\tilde{\mathbf{A}}$  und  $\tilde{\mathbf{B}}$

Die Struktur für den Modellkomplex  $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$  ( $\tilde{\mathbf{A}}$ ) wurde durch Geometrieoptimierung (B3LYP/LAnL2DZ) erhalten. In Tabelle 24 sind die Strukturparameter für die Modellverbindung zusammengestellt. Die ermittelte N-N-Bindungslänge von 1,31 Å ist mit bekannten Hydrazido-Komplexen vergleichbar [91]. Der W-N-Abstand ist mit 1,78 Å zu lang für ein Hydrazido-System und entspricht eher der Hydrazidium-Verbindung [77]. Die Metall-P-Abstände sind mit 2,56 Å sehr lang, die W-Br-Bindungslänge beträgt 2,72 Å. Der Winkel der W-N-N-Einheit ist 178,3°.



**Tabelle 24** Strukturparameter von  $\tilde{\mathbf{A}}$ ,  $\tilde{\mathbf{B}}$  und Vergleich mit der Kristallstruktur von  $\mathbf{B}$ 

		$\Delta(\text{NN})$	$\Delta(\text{MN})$	$\Delta(\text{MP})$	$\Delta(\text{MBr})$	$\alpha(\text{MNN})$
$[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]\text{Br}$	$\tilde{\mathbf{A}}$	1,31	1,78	2,56	2,72	178,3
$[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$	$\tilde{\mathbf{B}}$	1,34	1,82	2,49 – 2,51		178,7
$[\text{WBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$	$\mathbf{B}$	1,39	1,78	2,39 – 2,47		177,8

Auf der Grundlage der Kristallstruktur wurde eine Geometrieoptimierung (B3LYP/LANL2DZ) vorgenommen und die Struktur der Modellverbindung  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$   $\tilde{\mathbf{B}}$  erhalten. Die N-N-Bindungslänge ist in der optimierten Struktur etwas kürzer (1,34 Å) als in der Kristallstruktur, der Metall-N-Abstand ist mit 1,82 Å im Modellkomplex länger ( $\mathbf{B}$ : 1,78 Å). Für die W-P-Bindungen werden für die axialen und äquatorialen P-Atome unterschiedliche Werte im Bereich von 2,49 – 2,51 Å ermittelt. Der Winkel der W-N-N-Einheit beträgt 178,7°, was vergleichbar mit der Kristallstruktur von  $\mathbf{B}$  ist (177,8°). Die N-N-C-C-Gruppe ist sowohl in der Kristallstruktur als auch im Modellkomplex nicht planar, was für einen  $\text{sp}^3$ -Charakter des terminalen N-Atoms spricht. Durch Addition eines Protons an das terminale  $\text{N}^\beta$ -Atom von  $\tilde{\mathbf{B}}$  wurde der Modellkomplex  $\text{H}\tilde{\mathbf{B}}^+$  erzeugt, der für die Untersuchungen zur N-N-Bindungsspaltung verwendet wird.

### 4.3 Schwingungsspektroskopie und DFT-Frequenzrechnung von Piperidin

Um bei den Alkylhydrazido-Komplexen eine bessere Zuordnung der Schwingungsfrequenzen treffen zu können, werden zunächst an einem voll optimierten Modell von Piperidin die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften mit Hilfe von DFT berechnet. Die berechneten Frequenzen der 45 Normalschwingungen und die entsprechenden Zuordnungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Für die N-H-Streckschwingung  $\nu_1$  wird eine Frequenz von  $3559\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die Frequenzen der elf C-H-Streckschwingungen liegen im Bereich von  $3100$  bis  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Unterhalb dieses Bereichs findet man die fünf H-C-H-Biegeschwingungen  $\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$  („scissoring“).

**Tabelle 25** Berechnete Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen für Piperidin

type	B3LYP	type	B3LYP	type	B3LYP			
$\nu_1$	$\nu(\text{NH})$	3539	$\nu_{16}^*$	$\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$	1501	$\nu_{31}$	$\delta(\text{CNC})/\delta(\text{CCC})$	1077
$\nu_2$	$\nu(\text{CH})$	3111	$\nu_{17}^*$	$\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$	1491	$\nu_{32}$	$\delta(\text{CNC})/\delta(\text{CCC})$	1055
$\nu_3$	$\nu(\text{CH})$	3101	$\nu_{18}^*$	$\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$	1428	$\nu_{33}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	988
$\nu_4$	$\nu(\text{CH})$	3092	$\nu_{19}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$	1390	$\nu_{34}$	$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$	906
$\nu_5$	$\nu(\text{CH})$	3087	$\nu_{20}^*$	$\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$	1382	$\nu_{35}$	$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$	888
$\nu_6$	$\nu(\text{CH})$	3083	$\nu_{21}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$	1379	$\nu_{36}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	874
$\nu_7$	$\nu(\text{CH})$	3045	$\nu_{22}^*$	$\delta(\text{HCH})_{\text{tw}}$	1361	$\nu_{37}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	831
$\nu_8$	$\nu(\text{CH})$	3044	$\nu_{23}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{tw}}$	1316	$\nu_{38}$	$\nu(\text{CC})/\nu_s(\text{CN})$	818
$\nu_9$	$\nu(\text{CH})$	3023	$\nu_{24}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{tw}}$	1299	$\nu_{39}$	$\delta(\text{CNC}), \delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	677
$\nu_{10}$	$\nu(\text{CH})$	2916	$\nu_{25}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{tw}}$	1293	$\nu_{40}$	$\delta(\text{CCC}), \delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	534
$\nu_{11}$	$\nu(\text{CH})$	2909	$\nu_{26}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$	1210	$\nu_{41}$	$\delta(\text{CCC})/\delta(\text{CNC})$	449
$\nu_{12}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$	1529	$\nu_{27}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{tw}}$	1179	$\nu_{42}$	$\delta(\text{CCC})/\delta(\text{CNC})$	429
$\nu_{13}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$	1517	$\nu_{28}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$	1175	$\nu_{43}$	Torsion	382
$\nu_{14}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$	1515	$\nu_{29}$	$\nu(\text{CC})$	1147	$\nu_{44}$	Torsion	246
$\nu_{15}$	$\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$	1509	$\nu_{30}$	$\nu(\text{CC})$	1093	$\nu_{45}$	Torsion	235

\* die H-C-N-Biegeschwingung ist über diese Moden verteilt

Für die entsprechenden jeweils fünf „wagging“ und „twisting“ Moden von  $\delta(\text{HCH})$  werden Frequenzen im Bereich von 1492 bis 1379  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$ ) und bis 1179  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{HCH})_{\text{twist}}$ ) berechnet. Die antisymmetrische C-N-Streckschwingung  $\nu_{26}$  liegt bei einer Frequenz von 1210  $\text{cm}^{-1}$ . Zwei C-C-Streckschwingungen  $\nu_{29}$  und  $\nu_{30}$  liegen bei 1147 und 1093  $\text{cm}^{-1}$ . Andere Streckschwingungen der C-N-C-Einheit sind mit C-C-Streckschwingungen kombiniert bei 906  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{34}$ ), 888  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{35}$ ), und die totalsymmetrische Streckschwingung des Ringes kombiniert mit  $\nu_s(\text{CN})$  bei 818  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{38}$ ). Die H-C-N Biegeschwingung  $\delta(\text{HCN})$  ist über die fünf Moden  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{17}$ ,  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{20}$  und  $\nu_{22}$  verteilt.

Die fünf „rocking“ Moden der H-C-H-Biegeschwingung befinden sich über die Region von 1175 bis 534  $\text{cm}^{-1}$  verteilt. Für verschiedene Kombinationen von C-C-C- und C-N-C-Biegeschwingungen werden Frequenzen von 1077, 1055 sowie 449 und 429  $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Bei sehr niedriger Energie liegen die Torsionen um die C-C- und C-N-Bindungen.

## 4.4 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse von $[\text{WBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$

### 4.4.1 IR- und Raman-Spektren

Ein Übersichtsspektrum über den gesamten MIR- und FIR-Bereich von  $[\text{WBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$  und  $[\text{WBr}^{15}\text{N}(^{15}\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$  ist in Abbildung 40 wiedergegeben, Abbildung 41 zeigt einen Ausschnitt mit allen relevanten Isotopenverschiebungen. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 42 zu sehen. Die beobachteten und berechneten Frequenzen zusammen mit den Zuordnungen findet man in Tabelle 26.

Der Vergleich der Schwingungsspektren von  $^{14}\text{N}$ -**A** und der isotopenmarkierten Verbindung  $^{15}\text{N}$ -**A** zeigt, dass in der MIR Region acht isotopensensitive Peaks vorhanden sind. Diese werden sowohl den N-N- und C-N-Streckschwingungen, einer Biegeschwingung der linearen W-N-N-Einheit als auch zwei Ringschwingungen des Piperidinfragments zugeordnet, von denen eine mit  $\nu(\text{WN})$  kombiniert ist. Aufgrund der starken Kopplung von  $\nu(\text{NN})$  mit den verschiedenen Streck- und Biegeschwingungen des Alkytringes ist die N-N-Streckschwingung in drei Banden aufgespalten, die als Ia, Ib und V bezeichnet werden. Der Peak bei  $1419\text{ cm}^{-1}$  (Ia) im Spektrum von  $^{14}\text{N}$ -**A**, der eine Isotopenverschiebung auf  $1412\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ -**A**) zeigt, wird einer Kombination der H-C-H-Biegeschwingung  $\nu_{18}$  mit  $\nu(\text{NN})$  zugeordnet. Ein zweiter Teil von  $\nu(\text{NN})$  ist bei  $1411\text{ cm}^{-1}$  (Ib), gemischt mit  $\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$  ( $\nu_{20}$ ), zu finden. Dieser Peak ist im Spektrum der isotopenmarkierten Substanz auf  $1395\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die H-C-H-Biegeschwingung  $\nu_{21}$  wird im Spektrum bei  $1353\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $1345\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, sie wird im freien Piperidin bei höherer Energie ( $1379\text{ cm}^{-1}$ ) berechnet.

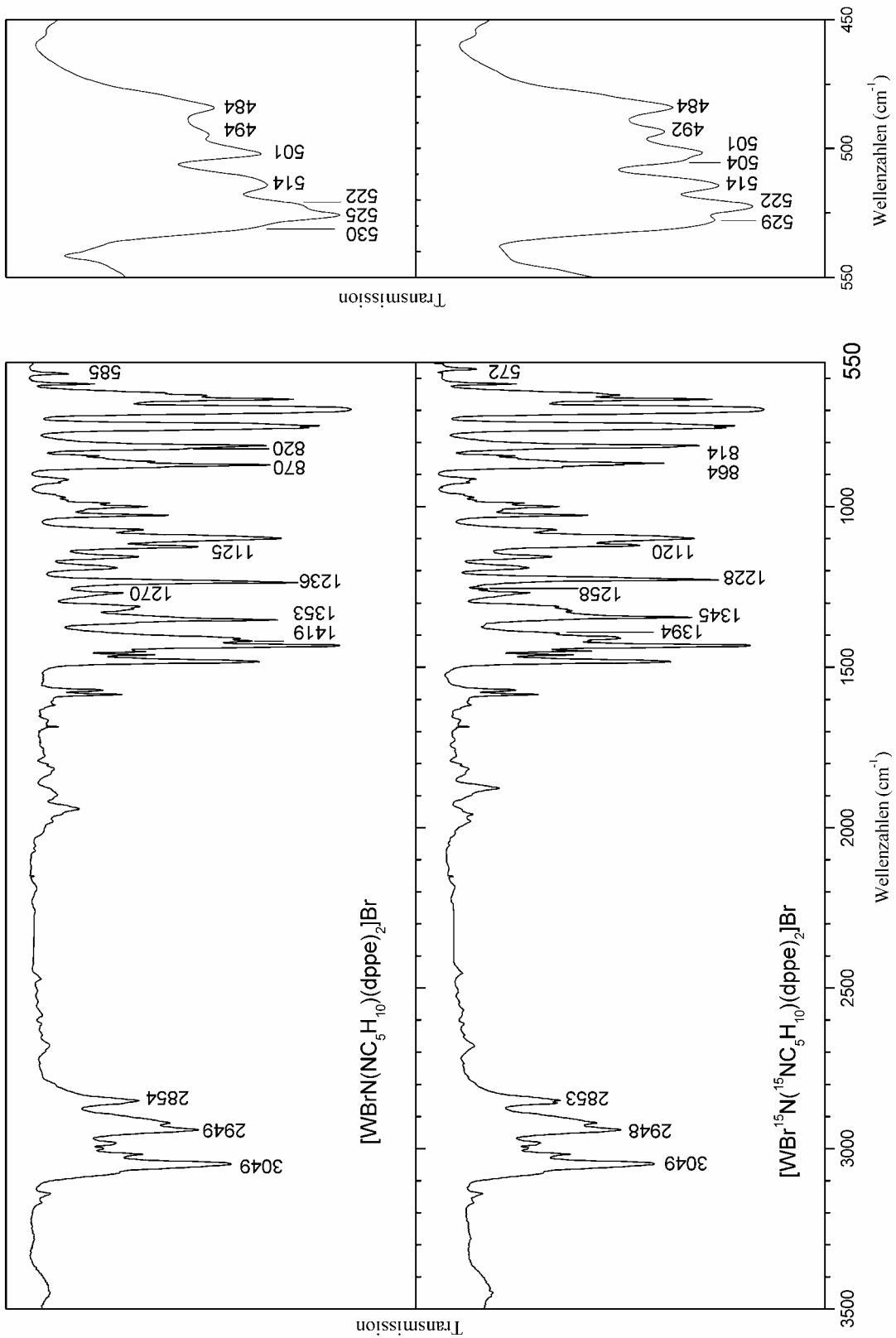


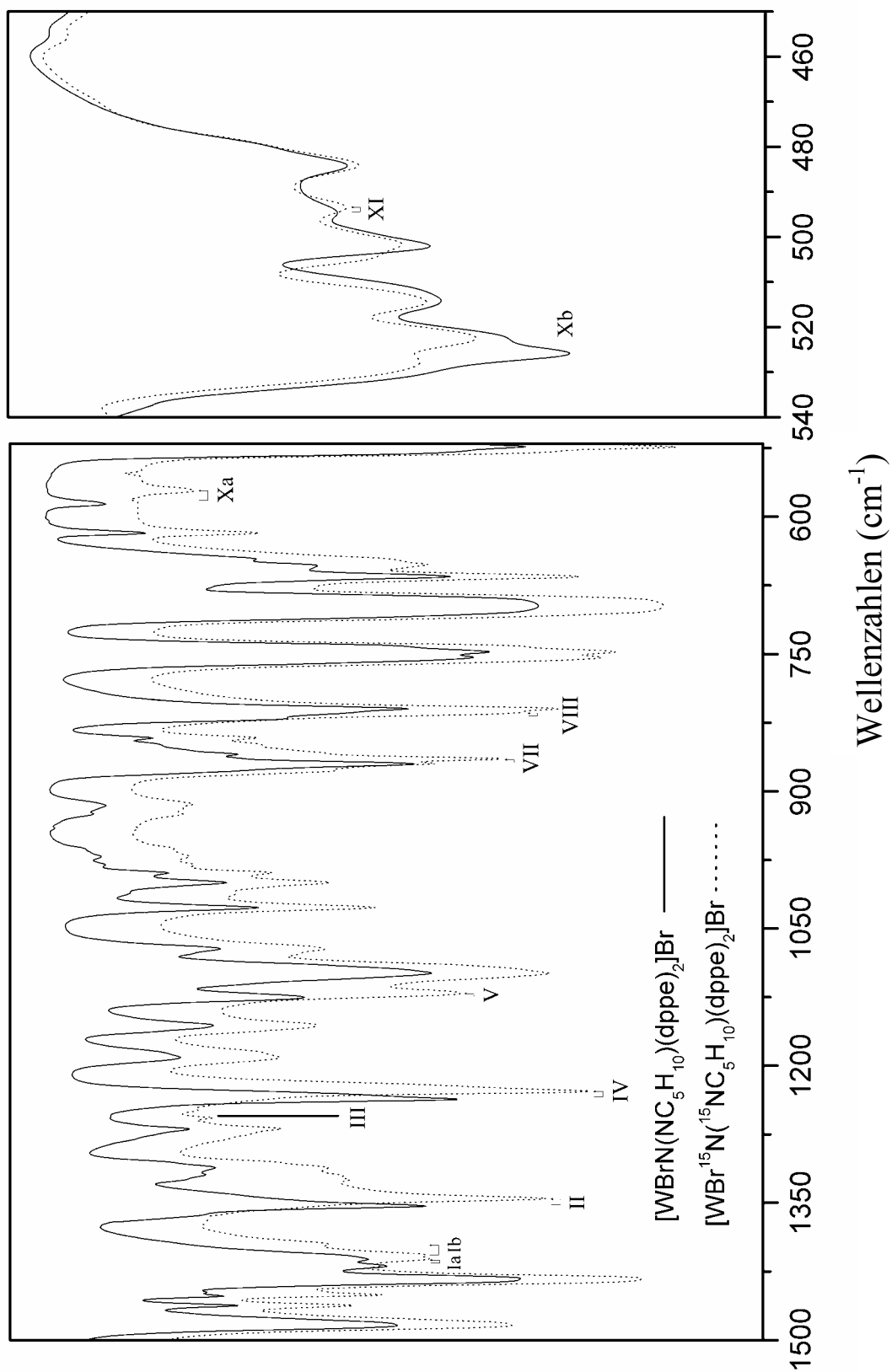
Abbildung 40 IR-Übersichtsspektrum von  $^{14}\text{N}$ -**A** und  $^{15}\text{N}$ -**A**

**Tabelle 26** Experimentelle und beobachtete Frequenzen und Zuordnungen von  $^{14}\text{N-A}$  und  $^{15}\text{N-A}$ 

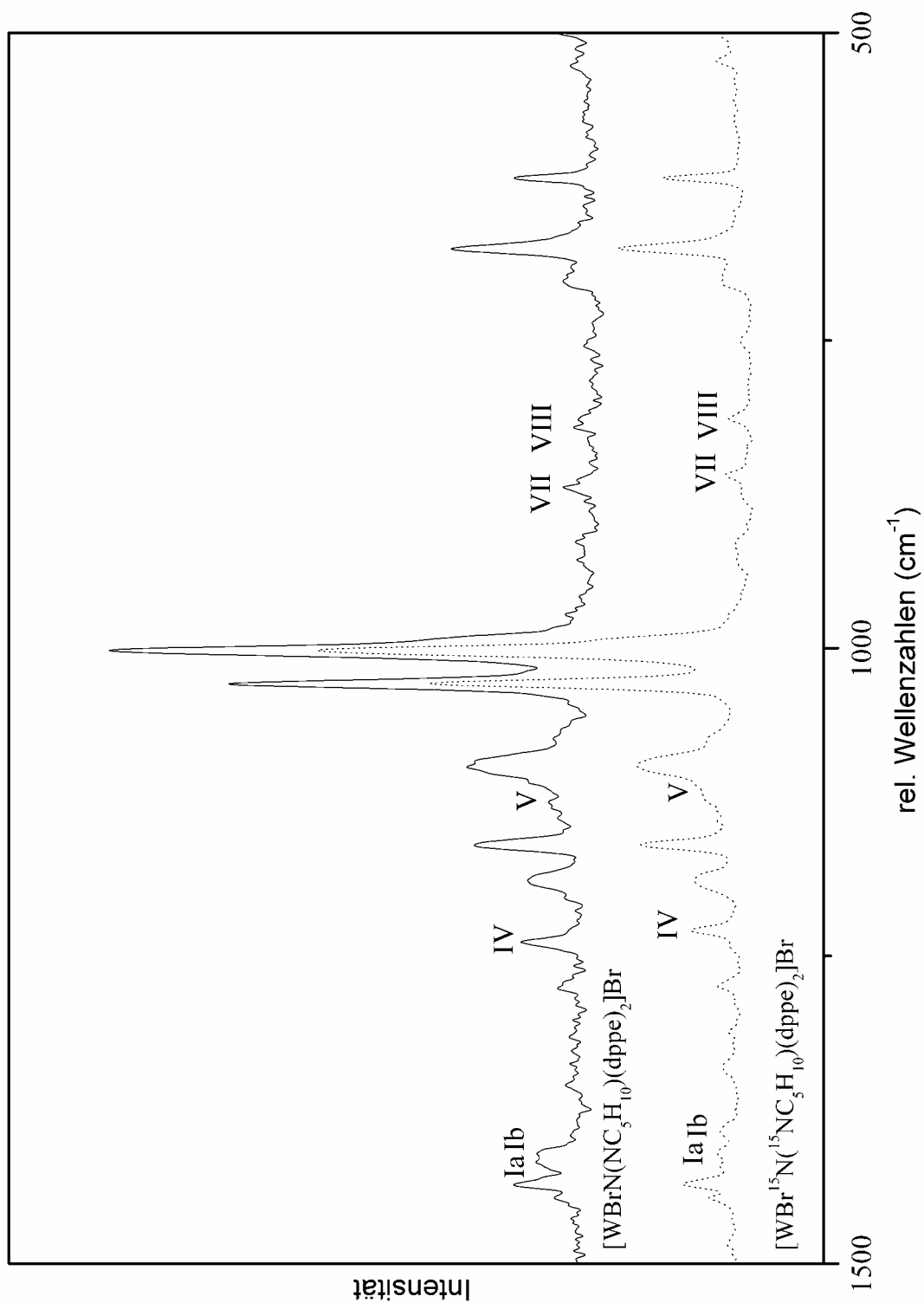
#	Bezeichnung	experimentell				QCA-NCA		B3LYP
		IR		Raman		$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	
		$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$			
Ia	$\nu(\text{NN}) + \nu_{18}: \nu(\text{NN})^1$	1420	1412	1418	1410	1421	1407	1481
Ib	$\nu(\text{NN}) + \nu_{20}: \nu(\text{NN})^2$	1411	1395	1408	1393	1385	1376	1388
II	$\nu_{21}$	1353	1345	-	-	1377	1369	1377
III	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}) : \nu(\text{CN})^1$	-	1258	-	-	1270	1258	1260
IV	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}) + \nu_{25}: \nu(\text{NN})^3$	1236	1228	1237	1229	1257	1245	1206
V	$\nu(\text{NN}) + \nu_{28}: \nu(\text{NN})^4$	1125	1120	1126	1121	1158	1152	1163
VIa	$\nu(\text{CN}) + \nu_{29}: \nu(\text{CN})^2$	-	-	-	-	1133	1129	1126
VIb	$\nu(\text{CN}) + \nu_{30}: \nu(\text{CN})^3$	-	-	-	-	1113	1107	1106
VIIa	$\nu_{35} + \nu(\text{WN})$	874	864	870	861	878	873	874
VIIb	$\nu_{36}$	-	-	-	-	871	869	871
VIIIa	$\nu_{37}$	820	814	821	813	821	820	820
VIIIb	$\nu_{38} + \nu(\text{WN})$	-	-	-	-	815	809	815
IX	$\nu_{39} + \nu(\text{WN})$	-	-	-	-	634	627	637
Xa	$\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$	585	572	-	-	586	572	594
Xb	$\delta^{\text{oop}}(\text{WNN})$	525	-	-	-	517	502	506
XI	$\nu_{40} + \nu(\text{WN})$	494	492	-	-	490	488	492

Eine  $\nu_{26}$  entsprechende antisymmetrische C-N-Streckschwingung  $\nu(\text{CN})^1$  wird im Spektrum von  $^{15}\text{N-A}$  bei  $1258\text{ cm}^{-1}$  (III) beobachtet. Der intensive Peak bei  $1236\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von  $^{14}\text{N-A}$ , der für  $^{15}\text{N-A}$  auf  $1228\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist wird einer Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und der „twisting“ Mode ( $\delta(\text{HCH})_{\text{twist}}$ )  $\nu_{25}$  zugeordnet. Hinsichtlich einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Bewegung der C-N-C-Gruppe, wird eine entsprechende zweite C-N-Schwingung nicht beobachtet. Bei  $1125\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $1120\text{ cm}^{-1}$  wird in den Spektren eine Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{28}$  beobachtet (V).

In den Raman-Spektren von **A** sind vier Peaks bei  $1418$ ,  $1408$ ,  $1237$  und  $1126\text{ cm}^{-1}$  zu finden, die eine Isotopenverschiebung zeigen. Die beiden Banden für N-N-Streckschwingungen Ia und Ib werden bei  $1418$  und  $1408\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im Spektrum der  $^{15}\text{N}$ -markierten Substanz sind diese Peaks auf  $1410$  und  $1393\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Der Peak bei  $1237\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine Isotopenverschiebung auf  $1229\text{ cm}^{-1}$  und wird der Bande IV zugeordnet.



**Abbildung 41** Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von  $^{14}\text{N}$ -**I** und  $^{15}\text{N}$ -**I** mit relevanten Isotopenverschiebungen



**Abbildung 42** Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $^{14}\text{N-A}$  und  $^{15}\text{N-A}$  mit relevanten Isotopenverschiebungen



Das Feature mit sehr kleiner Intensität bei  $1126\text{ cm}^{-1}$  wird einer Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{28}$  zugeordnet. Das Spektrum von  $^{15}\text{N}$ -**A** zeigt diese Bande bei  $1121\text{ cm}^{-1}$ .

In der Region zwischen  $900$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  sind zwei isotopensensitive Peaks zu beobachten. In diesem Bereich liegen die Streckschwingungen des Piperidin-Ringes ( $\nu_{35}$ ,  $\nu_{38}$ ), sowie zwei  $\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$  Moden  $\nu_{36}$  und  $\nu_{37}$ . Die Peaks bei  $870$  und  $820\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls in den Raman-Spektren bei  $870$  und  $821\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind, werden VII und VIII zugeordnet. Für die  $^{15}\text{N}$ -substituierte Verbindung findet man diese Banden bei  $864/814\text{ cm}^{-1}$  in den IR- und bei  $861/813\text{ cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren.

Bei  $585\text{ cm}^{-1}$  erscheint im Spektrum von  $^{14}\text{N}$ -**A** ein Peak, der im Spektrum von  $^{15}\text{N}$ -**A** um  $-13\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist und der Metall-N-N-Biegeschwingung  $\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$  zugeordnet wird. In Bezug auf die molekulare Ebene handelt sich hierbei um die „in plane“ Bewegung der linearen W-N-N Einheit.

In der FIR Region ist eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden erschwert. Dort befindet sich die zweite Komponente („out of plane“) von  $\delta(\text{WNN})$ . Sie wird dem Peak bei  $525\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet (Xb), der im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung verschwindet. Möglicherweise wird dieser von der breiten Bande bei  $514\text{ cm}^{-1}$  verdeckt. Das Feature bei  $492\text{ cm}^{-1}$  (XI) zeigt eine Verschiebung auf  $492\text{ cm}^{-1}$  nach Isotopensubstitution und wird einer Kombination aus  $\nu_{40}$  und  $\nu(\text{WN})$  zugeordnet.

#### 4.4.2 DFT-Frequenzrechnungen

DFT-Frequenzrechnungen an dem Modellsystem  $\tilde{\text{A}}$  unterstützen neben der Isotopensubstitution die Analyse der Schwingungsspektren. Aus dieser Rechnung erhält man ebenfalls eine erste Abschätzung für das Kraftfeld, welches für die Normalkoordinatenanalyse verwendet wird.

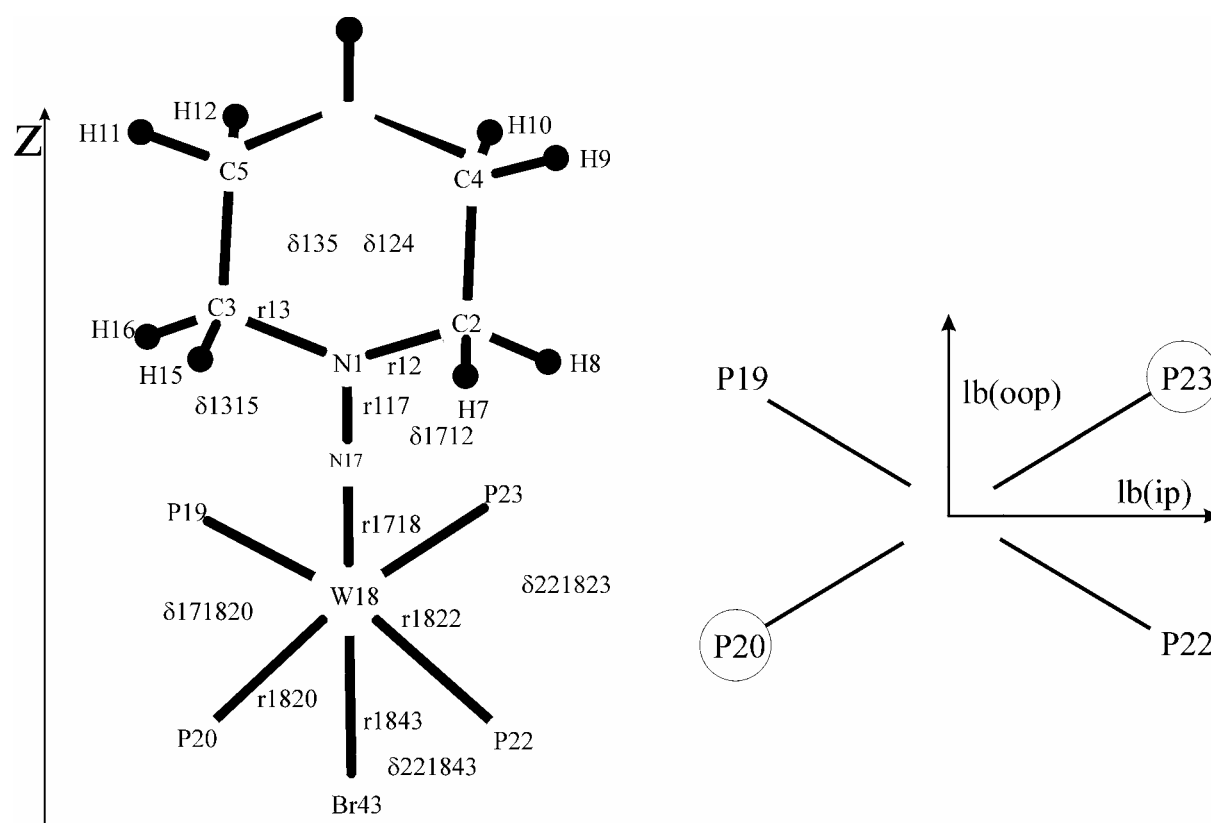
Betrachtet man die wichtigsten Schwingungen der zentralen Einheit von **A**, werden die Werte mit einer akzeptablen Abweichung berechnet. Für die Banden Ib, Xb und XI werden im Vergleich zu den beobachteten Werten zu tiefe Frequenzen berechnet. Mit Ausnahme dieser

Banden werden die meisten der Schwingungsfrequenzen mit Hilfe von DFT bei zu hohen Werten vorausberechnet als sie in den Spektren beobachtet werden. Für die Schwingungen VII und VIII stimmen die berechneten und beobachteten Werte überein.

Für die N-N-Streckschwingungen Ia und Ib werden Werte von 1481 und 1388  $\text{cm}^{-1}$  vorausberechnet, im Spektrum werden diese Banden bei 1419 und 1411  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die H-C-H „wagging“-Mode  $\nu_{21}$  wird zu 1377  $\text{cm}^{-1}$  vorausgesagt, was nahe an dem Wert für freies Piperidin (1379  $\text{cm}^{-1}$ ) liegt. Ein entsprechender Peak ist im Spektrum bei 1353  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Die C-N-Streckschwingung kann nur im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung bei 1258  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Der Peak für die  $^{14}\text{N}$ -Verbindung ist möglicherweise von der intensiven Bande bei 1270  $\text{cm}^{-1}$  verdeckt, mit Hilfe der DFT Rechnung wird für diese Schwingung eine Frequenz von 1275  $\text{cm}^{-1}$  vorausgesagt.  $\nu_{25}$  liegt im freien Piperidin bei 1293  $\text{cm}^{-1}$ , für den komplexgebundenen Fall wird für diese durch Mischung mit  $\nu(\text{NN})$  eine Verschiebung zu etwas tieferer Frequenz (1206  $\text{cm}^{-1}$ ) berechnet. Im Spektrum wird ein entsprechender Peak bei 1236  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Für die Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{28}$  wird mit Hilfe der DFT eine Frequenz von 1163  $\text{cm}^{-1}$  berechnet, während für diese Mode ein Peak bei 1125  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen ist. Die Antisymmetrische C-N-Streckschwingung ist in der Rechnung durch Mischung mit  $\nu_{29}$  und  $\nu_{30}$  in zwei Moden bei 1126 und 1106  $\text{cm}^{-1}$  aufgespalten. Diese Schwingung wird im Spektrum allerdings nicht beobachtet. Eine Streckschwingung des Piperidin-Ringes in Kombination mit  $\nu(\text{WN})$  wird auf 874  $\text{cm}^{-1}$  berechnet, was mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Für die „rocking“-Moden, die im freien Piperidin bei 874 und 831  $\text{cm}^{-1}$  liegen werden 871 und 819  $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Im Spektrum von **A** ist ein entsprechender Peak bei 820  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Die total symmetrische Streckschwingung  $\nu_{38}$  liegt der Rechnung zufolge bei 818  $\text{cm}^{-1}$  im freien Piperidin und wird mit einer Beimischung von  $\nu(\text{WN})$  auf 815  $\text{cm}^{-1}$  im gebundenen Zustand berechnet. Auf 637  $\text{cm}^{-1}$  wird eine Kombination aus  $\nu_{39}$  und  $\nu(\text{WN})$  berechnet, im Spektrum wird diese Mode nicht beobachtet. Die Biegeschwingungen der linearen W-N-N-Einheit werden mit Hilfe von DFT auf 594  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta^{\text{ip}}$ ) und 506  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta^{\text{oop}}$ ) berechnet. Die experimentellen Werte sind 585 und 525  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 494  $\text{cm}^{-1}$  ist im FIR-Spektrum der Peak für die Kombination aus  $\nu_{40}$  und  $\nu(\text{WN})$  zu finden, für diese Schwingung wird mit DFT ein Wert von 492  $\text{cm}^{-1}$  berechnet.

### 4.4.3 Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalyse wurde, wie in Kap. 6.7 beschrieben, durchgeführt. Abbildung 43 zeigt die zentrale Einheit von **A** inklusive der Bezeichnung der internen Koordinaten. Die Kraftkonstanten der wichtigsten Schwingungen des zentralen Fragments, wie die C-N-, die N-N-Schwingung und die W-N-N-Biegeschwingung werden während der NCA-Prozedur angepasst und sind in Tabelle 28 wiedergegeben. Die nicht-diagonal Elemente zwischen den internen Koordinaten CN und NN wurden angepasst. Diagonal-Elemente für die Biegeschwingungen der linearen W-N-N-Einheit wurden ebenfalls verändert. Das Anpassen der Kraftkonstanten erfolgte in der Art, dass die berechneten und beobachteten Frequenzen näher zusammenrücken, was durch die starke Kopplung in diesem System erschwert ist. Ein Ausschnitt aus der f-Matrix mit den entsprechenden Kraftkonstanten ist in Tabelle 27 zu sehen. Tabelle 29 enthält die Verteilung der potentiellen Energie (PED).

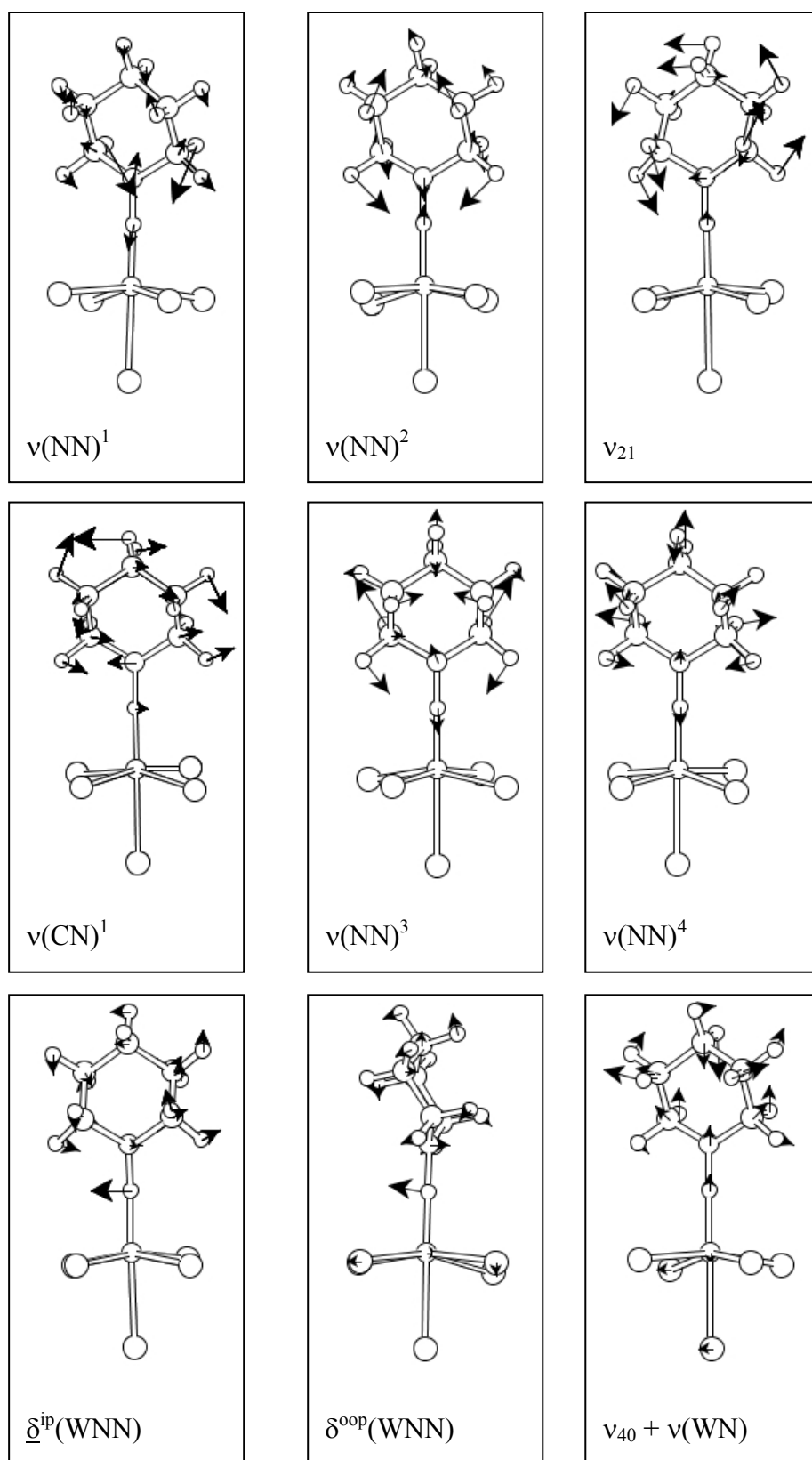


**Abbildung 43** Zentrales Fragment und Definition der internen Koordinaten für **A'**

Sowohl die zwei C-N- und die N-N-Kraftkonstanten als auch die nicht-diagonal Elemente dazwischen wurden auf diese Weise ermittelt. Für die N-N-Kraftkonstante  $Z$  resultiert ein Wert von  $6,5 \text{ mdyn/\AA}$ , die C-N-Kraftkonstanten  $C^1$  und  $C^2$  werden zu  $3,73$  und  $3,74 \text{ mdyn/\AA}$  bestimmt. Die nicht-diagonal Elemente  $j^1$  und  $j^2$  werden auf  $0,26 \text{ mdyn/\AA}$  gesetzt. Durch die stark ausgeprägte Kopplung der N-N-Streckschwingung mit den H-C-H-Biegeschwingungen der Piperidin-Guppe, wird  $\nu(\text{NN})$  in drei Moden aufgespalten: Ia,b, IV und V. Die Mode Ia ist eine Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{18}$  des Piperidinfragments mit 37% NN-Anteil (vgl. PED, Tabelle 29). 22% NCH- und 20% HCC-Anteil gehören zu  $\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$  and den C2 und C3 Atomen, 9% Beteiligung stammen von der W-N-Streckschwingung. In der Normalkoordinatenanalyse gelangt man zu einer Schwingungsfrequenz von  $1421 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung um  $-14 \text{ cm}^{-1}$ . In den Spektren von A ist diese Schwingung bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1418 \text{ cm}^{-1}$  (Ra) mit einer Verschiebung auf  $1412 \text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $1410 \text{ cm}^{-1}$  (Ra) zu beobachten.

Ib zeigt im IR-Spektrum eine Verschiebung nach  $^{15}\text{N}$ -Substitution von  $1410 \text{ cm}^{-1}$  auf  $1395 \text{ cm}^{-1}$ , die NCA-Prozedur führt zu einem Wert von  $1385 \text{ cm}^{-1}$  für  $^{14}\text{N}$ -A ( $^{15}\text{N}$ -A:  $1376 \text{ cm}^{-1}$ ). Der eigentliche Charakter dieser Schwingung entspricht  $\nu_{20}$ , die Beteiligung von NN liegt bei 10%. Der dritte Teil der N-N-Schwingung ist kombiniert mit  $\nu_{25}$  (21% NCH, 33% HCC) in Bande IV bei  $1236 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N}$ -A) und  $1228 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ -A) im IR-Spektrum zu beobachten. Im Raman-Spektrum findet man diesen Peak bei  $1237 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $1229 \text{ cm}^{-1}$ . Die N-N- und die W-N-Streckschwingung sind zu 25% und 9% an IV beteiligt. Eine Mischung aus  $\nu_{28}$ , 10%  $\nu(\text{NN})^4$  und 6% WN wird bei  $1125 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Verschiebung um  $-5 \text{ cm}^{-1}$  nach Isotopensubstitution beobachtet. In der NCA-Prozedur wird ein Wert von  $1158 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Isotopenshift auf  $1152 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

Die antisymmetrische C-N-Streckschwingung ist nur im Spektrum der isotopenmarkierten Verbindung  $^{15}\text{N}$ -A bei  $1258 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, der Peak für diese Schwingung ist im Spektrum von  $^{14}\text{N}$ -A möglicherweise von der Bande bei  $1270 \text{ cm}^{-1}$  verdeckt. Die Normalkoordinatenanalyse ergibt eine Frequenz von  $1270 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Isotopenshift auf  $1258 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 44** Schwingungsbilder der wichtigsten Schwingungen für die zentralen Einheit von **A'**

**Tabelle 27** Ausschnitt aus der f-Matrix von  $\mathbf{A}'$ 

$r_{12}$	$r_{13}$	$lb^{ip}$	$lb^{oop}$	$r_{1\ 17}$	$r_{17\ 18}$	...
$C^1$				$j^1$		
	$C^2$			$j^2$		
		$Q^1$				
			$Q^2$			
$j^1$	$j^2$			Z		
*)					Y	
...						...

\*) grauer Bereich: aus der DFT-Rechnung übernommen und fixiert

**Tabelle 28** Ermittelte Kraftkonstanten für  $\mathbf{A}'$ 

Kraftkonstante	Typ	NCA	B3LYP
Y	WN	5,43	5,93
Z	NN	6,5	7,76
$C^1$	CN	3,73	3,53
$C^2$	CN	3,74	3,54
$Q^1$	WNN	0,62	0,57
$Q^2$	WNN	0,34	0,40
$j^1$	CN/NN	0,26	0,36
$j^2$	CN/NN	0,26	0,36

In den IR- und Raman-Spektren findet man Peaks bei  $874\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $870\text{ cm}^{-1}$  (Ra), die in der  $^{15}\text{N}$ -substituierten Verbindung auf  $864\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $861\text{ cm}^{-1}$  (Ra) verschoben sind. Eine weitere Bande, die nach Isotopensubstitution verschoben ist, wird bei  $820\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $814\text{ cm}^{-1}$ ) in den IR- und bei  $821\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $813\text{ cm}^{-1}$ ) in den Raman-Spektren beobachtet. In dieser Region befinden sich die Schwingungen des Piperidin-Ringes ( $\nu_{35} - \nu_{38}$ ). Zusätzliche 13% bzw. 14% WN mischen mit  $\nu_{35}$  und  $\nu_{38}$  (VIIa und VIIIb). Die Banden VIIb und VIIIa resultieren aus  $\nu_{36}$  und  $\nu_{37}$ . Für diese vier Schwingungen werden mit Hilfe der NCA-Prozedur Frequenzen von  $878$ ,  $871$ ,  $821$  und  $815\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Nach Isotopensubstitution erhält man Frequenzen von  $861$ ,  $869$ ,  $813$  und  $809\text{ cm}^{-1}$ . Die Metall-N-Streckschwingung ist über mehrere Moden verteilt, so dass eine eindeutige Zuordnung erschwert ist. Die W-N-Kraftkonstante Y wird daher nur leicht verändert und auf  $5,43\text{ mdyn}/\text{Å}$  gesetzt.

Die Biegeschwingungen der linearen W-N-N-Einheit sind mit Hinblick auf die molekulare Ebene in die zwei orthogonalen Raumrichtungen ( $\delta^{\text{ip}}$  und  $\delta^{\text{oop}}$ ) aufgespalten. Der Peak bei  $585\text{ cm}^{-1}$ , der im Spektrum von  $^{15}\text{N-A}$  auf  $572\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, wird  $\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$  zugeordnet. Die entsprechende Kraftkonstante  $Q^1$  wird zu  $0,62\text{ mdyn}\cdot\text{Å}$  bestimmt. Damit erhält man für die „in plane“ Schwingung eine Frequenz von  $586\text{ cm}^{-1}$  mit einem Isotopenshift auf  $572\text{ cm}^{-1}$ .

Die PED zeigt, dass die NNC- (43%) und NWP-Biegeschwingungen (10%) einen großen Anteil an dieser Mode haben. Für die entsprechende „out of plane“ Schwingung wird mit einer Kraftkonstante von  $0,34\text{ mdyn}\cdot\text{Å}$  in der NCA-Prozedur eine Frequenz von  $524\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Bei dieser Schwingung ist die Mischung geringer, 69% sind  $l\text{b}^{\text{oop}}$ , NWP trägt nur 11% bei. Mit einem Isotopenshift von  $-2\text{ cm}^{-1}$  wird bei  $492\text{ cm}^{-1}$  eine Kombination aus  $\nu_{40}$  und  $\nu(\text{WN})$  beobachtet, für diese Mode wird mittels NCA ein Wert von  $490\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $488\text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

**Tabelle 29** Verteilung der potentiellen Energie (PED) für **A'**

	#	PED
$v(\text{NN})^1$	Ia	22% NCH 20% HCC, <b>37% NN</b> , 9% WN
$v(\text{NN})^2$	Ib	8% CN, 9% CC, 25% NCH, 30% HCC, <b>10% NN</b> , 2% WN
$v_{21}$	II	25% NCH, 71% HCC
$v_{\text{as}}(\text{CN})^1$	III	34% CN, 5% CC, 46% HCC, 6% NNC
$v(\text{NN})^3$	IV	2 % CN, 21% NCH, 33% HCC, <b>25% NN</b> , 9% WN
$v(\text{NN})^4$	V	6% CC, 27% NCH, 37% HCC, 5% CCC, 7% $\tau^{\text{CC}}$ , <b>10% NN</b> , 6% WN
$v(\text{CN})^2$	VIa	27% CN, 48% CC, 10% NCH, 13% HCC
$v(\text{CN})^3$	VIb	17% CN, 19% CC, 52% HCC
$v_{35} + v(\text{WN})$	VIIa	36% CN, 23% CC, 7% HCC, 13% WN
$v_{36}$	VIIb	10% CC, 68% HCC, 13% $\tau^{\text{CC}}$
$v_{37}$	VIIIa	6% CN, 7% CC, 6% NCH, 70% HCC, 9% $\tau^{\text{CC}}$
$v_{38} + v(\text{WN})$	VIIIb	20% CN, 53% CC, 14% WN
$v_{39} + v(\text{WN})$	IX	11% CN, 18% NCC, 33% HCC, 7% NNC, 6% NN, 10% WN
$\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$	Xa	9% CN, 6% CC, 43% NNC, 24% $\text{lb}^{\text{ip}}$ , 10% NWP, 2% $\text{lb}^{\text{NWBr}}$
$\delta^{\text{oop}}(\text{WNN})$	Xb	69% $\text{lb}^{\text{oop}}$ , 4% $\text{lb}^{\text{NWBr}}$ , 11% NWP
$v_{40} + v(\text{WN})$	XI	5% CN, 30% HCC, 36% CCC, 10% $\tau^{\text{CC}}$ , 10% WN



## 4.5 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse von $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$

### 4.5.1 IR- und Raman-Spektren

Ein Übersichtsspektrum von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{W}^{15}\text{N}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  über den gesamten IR-Bereich ist in Abbildung 45 wiedergegeben. Abbildung 46 zeigt einen detaillierten Ausschnitt mit allen Isotopenverschiebungen. Die Raman-Spektren sind in Abbildung 47 zu sehen, in Tabelle 30 befinden sich die beobachteten und berechneten Frequenzen mit den Zuordnungen.

Ein Vergleich der MIR-Region von  $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  und der isotopenmarkierten Verbindung  $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  zeigt, dass in dieser Region sieben isotopensensitive Peaks vorhanden sind. Sie werden den N-N- und C-N-Streckschwingungen, einer Biegeschwingung der linearen W-N-N-Einheit und den Ringschwingungen des Piperidinfragments zugeordnet. Wie bei Verbindung A sind die N-N- und C-N-Streckschwingung durch Mischung mit Biegeschwingungen des Alkytringes aufgespalten und die N-N- und C-N-Schwingungen sind miteinander gemischt. Die bei Verbindung A gefundenen Banden I und II können in den Spektren von  $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  und  $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  nicht beobachtet werden, da die N-N-Streckfrequenz zu tieferer Energie verschoben und nicht mehr mit  $\nu_{18}$  und  $\nu_{20}$  gemischt ist. Der bei  $1237\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Peak, der mit III bezeichnet wird und einen Isotopenshift auf  $1223\text{ cm}^{-1}$  hat, wird der antisymmetrischen C-N-Streckschwingung  $\nu(\text{CN})^1$  zugeordnet. Es handelt sich hierbei um  $\nu_{26}$  im freien Piperidin. Der Peak bei  $1208\text{ cm}^{-1}$ , der im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung auf  $1195\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, wird der Bande IV zugeordnet und ist eine Mischung aus  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{NN})$  und der H-C-H „twisting“- Mode  $\nu_{25}$ . Eine Mischung aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{28}$  wird dem Peak bei  $1121\text{ cm}^{-1}$  (Bande V) zugeordnet, der eine Verschiebung auf  $1111\text{ cm}^{-1}$  in der  $^{15}\text{N}$ -substituierten Verbindung zeigt.

Im Raman Spektrum von B sind diese drei Banden ebenfalls zu beobachten. Der Peak von sehr geringer Intensität bei  $1236\text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung auf  $1228\text{ cm}^{-1}$  verschoben und wird Bande III zugeordnet. Bei  $1203\text{ cm}^{-1}$  ist im Raman-Spektrum von  $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  ein Peak zu beobachten, der im Spektrum von  $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$  auf  $1184\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist und Bande IV zugeordnet wird. Die Bande V wird dem Peak bei  $1123\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ :  $1112\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet.

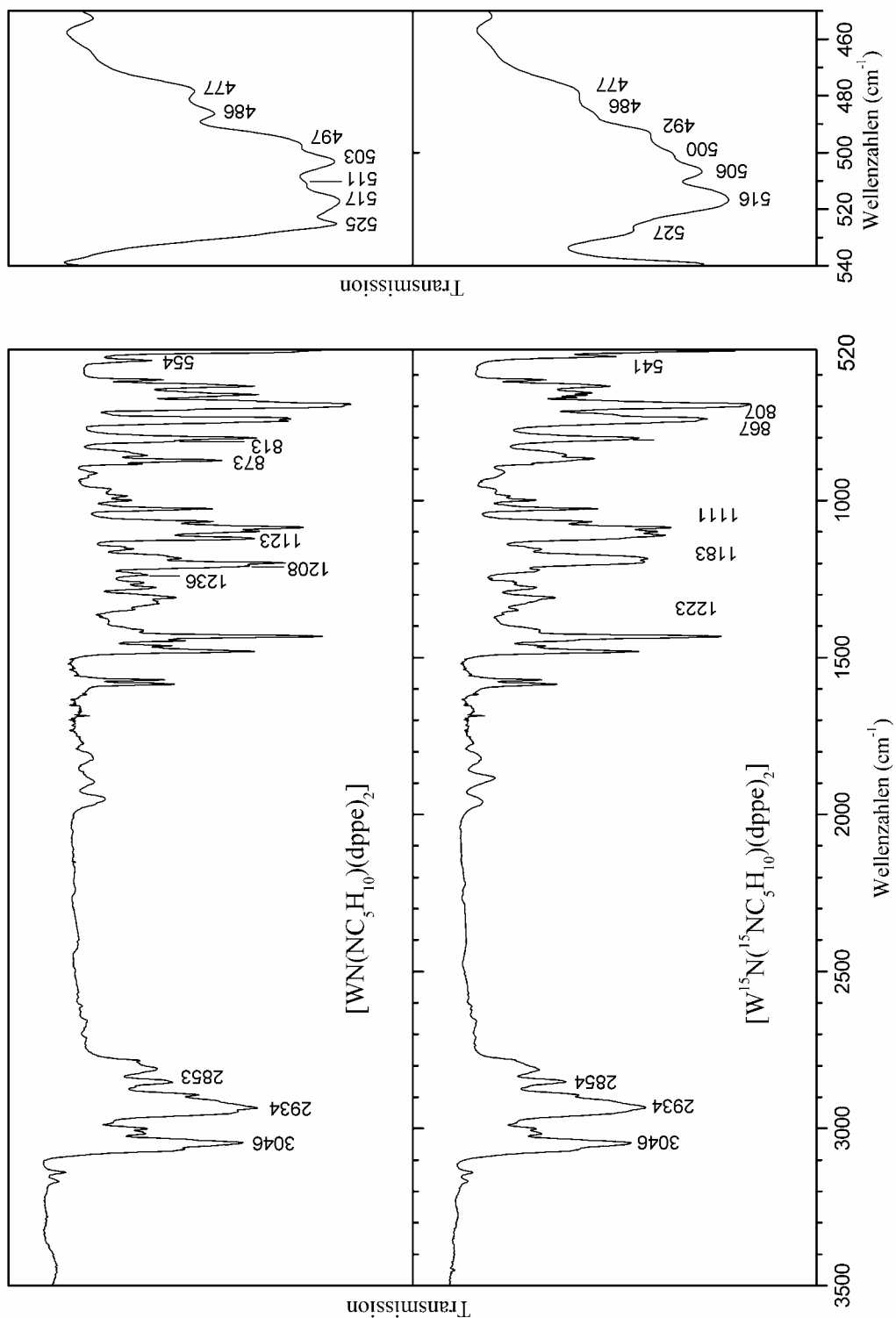


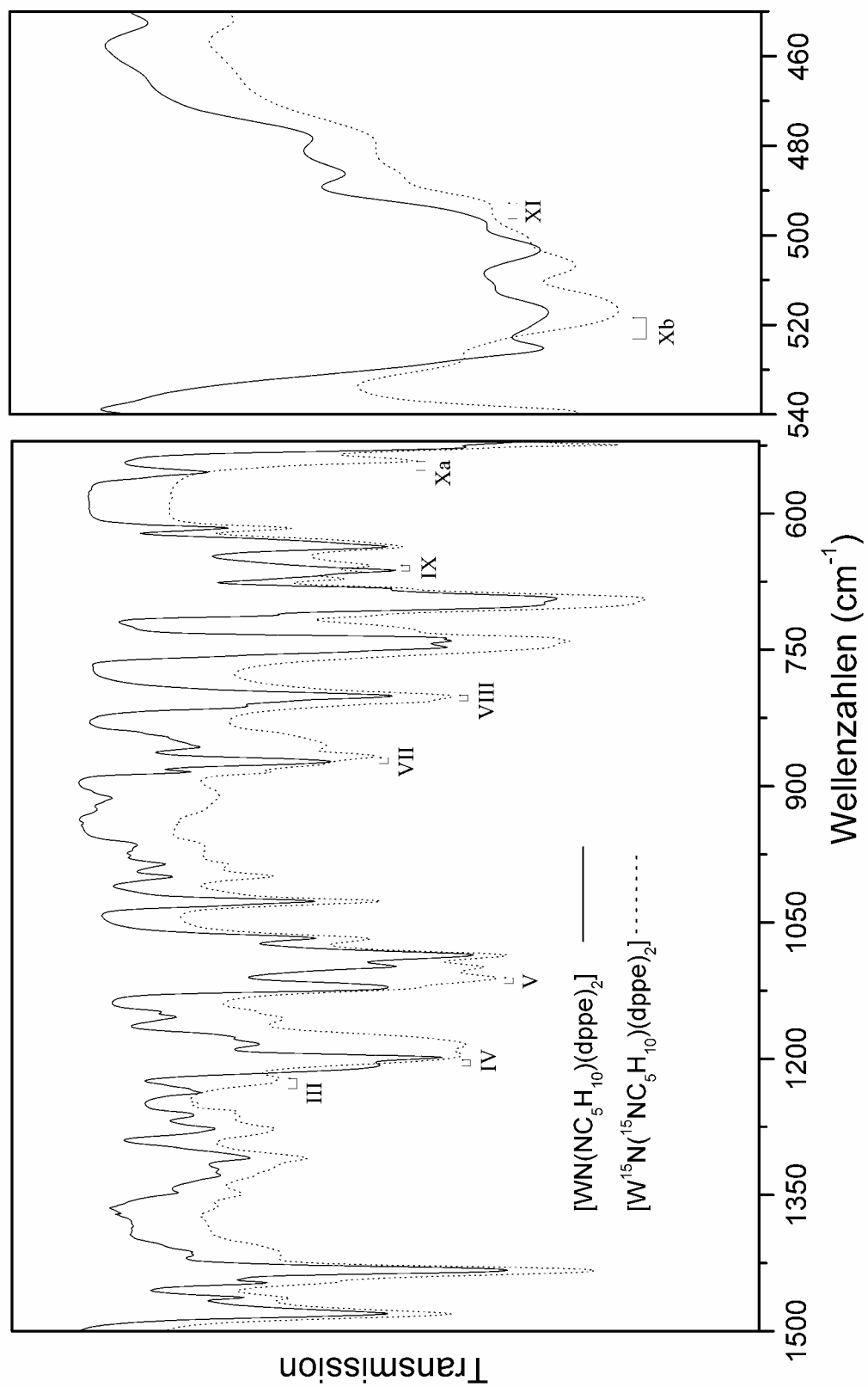
Abbildung 45 IR-Übersichtsspektrum von  $^{14}\text{N-B}$  und  $^{15}\text{N-B}$

**Tabelle 30** Experimentelle und berechnete Frequenzen für **B**

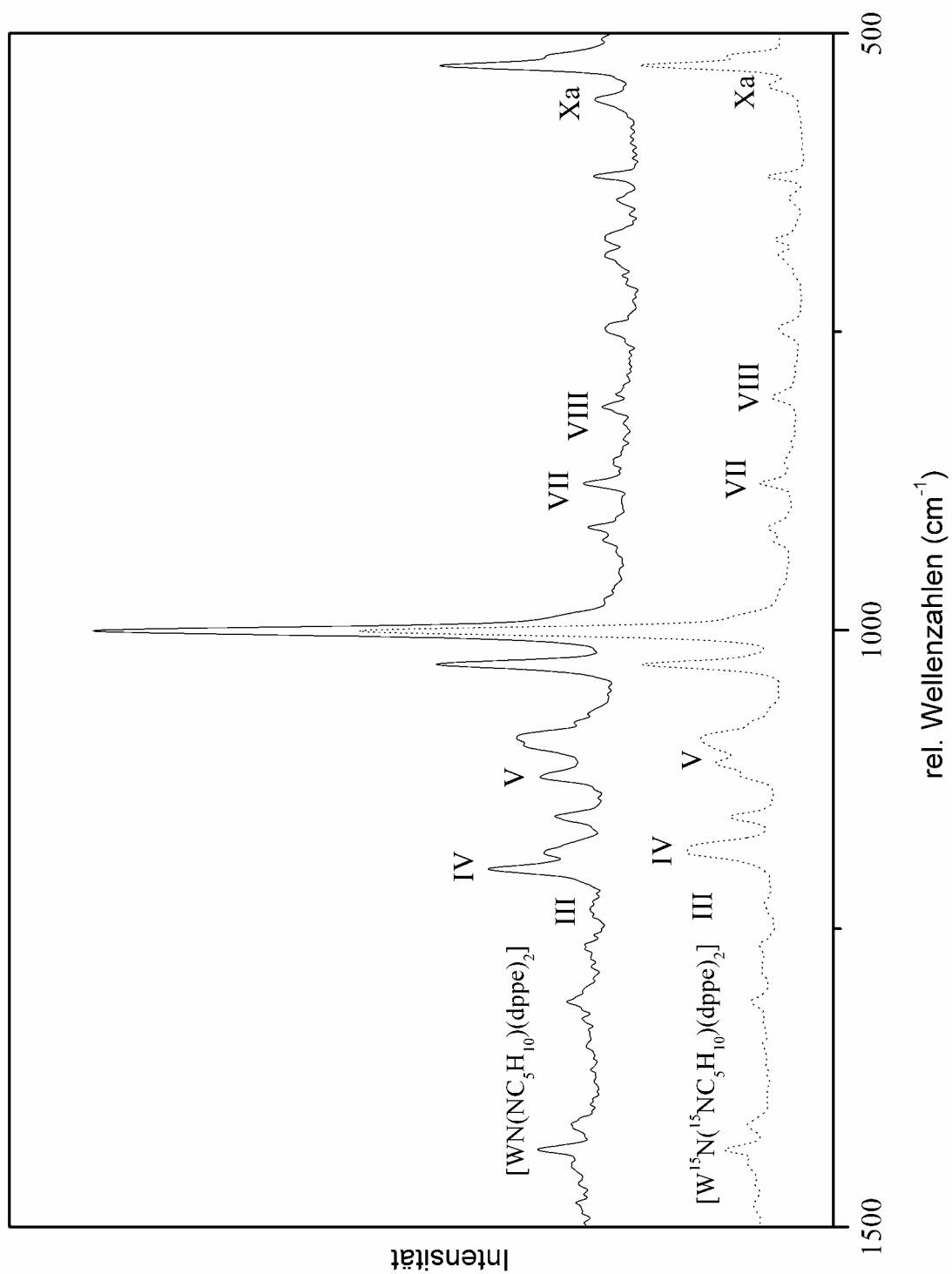
#	Bezeichnung	experimentell				QCA-NCA		B3LYP
		IR		Raman		<sup>14</sup> N	<sup>15</sup> N	
		<sup>14</sup> N	<sup>15</sup> N	<sup>14</sup> N	<sup>15</sup> N			
Ia	$\nu_{18}$	-	-	-	-	1409	1407	1409
Ib	$\nu_{19}$	-	-	-	-	1391	1389	1391
II	$\nu_{21} + \nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})$ : $\nu(\text{NN})^1$	-	-	-	-	1343	1321	1372
III	$\nu(\text{CN})^1$	1237	1223	1236	1228	1234	1229	1270
IV	$\nu(\text{NN}) + \nu_{25}$ : $\nu(\text{NN})^2$	1208	1195	1203	1184	1210	1199	1243
V	$\nu(\text{NN}) + \nu_{28}$ : $\nu(\text{NN})^3$	1121	1111	1123	1112	1125	1116	1153
Via	$\nu(\text{CN}) + \nu_{29}$ : $\nu(\text{CN})^2$	-	-	-	-	1116	1109	1134
VIb	$\nu(\text{CN}) + \nu_{30}$ : $\nu(\text{CN})^3$	-	-	-	-	1055	1043	1103
VII	$\nu_{35} + \nu(\text{WN})$	873	867	878	876	898	890	876
	$\nu_{36}$					871	870	869
VIII	$\nu_{37} + \nu(\text{WN})$	813	807	813	806	821	818	818
	$\nu_{38}$					810	808	812
IX	$\nu_{39} + \nu(\text{WN})$	663	657	-	-	654	644	644
Xa	$\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$	554	541	554	542	558	545	576
Xb	$\delta^{\text{oop}}(\text{WNN})$	526	516	-	-	528	514	500
XI	$\nu_{40} + \nu(\text{WN})$	496	493	-	-	492	490	495

In der Region zwischen 900 und 800  $\text{cm}^{-1}$  sind zwei isotopensensitive Peaks zu beobachten. In diesem Bereich liegen die Streckschwingungen des Piperidin-Ringes ( $\nu_{35}$ ,  $\nu_{38}$ ), sowie zwei  $\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$  Moden  $\nu_{36}$  und  $\nu_{37}$ . Die Peaks bei 873 und 8130  $\text{cm}^{-1}$ , die in den Raman-Spektren bei 875 und 813  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten sind, werden VII und VIII zugeordnet. Für die <sup>15</sup>N-substituierte Verbindung findet man diese Banden bei 867/8074  $\text{cm}^{-1}$  in den IR- und bei 858/806  $\text{cm}^{-1}$  in den Raman-Spektren.

Bei 554  $\text{cm}^{-1}$  erscheint im Spektrum von <sup>14</sup>N-**B** ein Peak, der im Spektrum von <sup>15</sup>N-**B** mit einem Isotopenshift von -13  $\text{cm}^{-1}$  auf 541  $\text{cm}^{-1}$  verschoben ist und der Metall-N-N-Biegeschwingung  $\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$  zugeordnet wird. In Bezug auf die molekulare Ebene handelt sich hierbei um die „in plane“ Bewegung der linearen W-N-N-Einheit.



**Abbildung 46** Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von  $^{14}N-B$  und  $^{15}N-B$  mit relevanten Isotopenverschiebungen



**Abbildung 47** Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $^{14}\text{N-B}$  und  $^{15}\text{N-B}$  mit relevanten Isotopenverschiebungen

In der FIR-Region ist eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden erschwert. Die zweite Komponente („out of plane“) von  $\delta(\text{WNN})$  befindet sich in dieser Region. Sie wird dem Peak bei  $526\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet ( $\text{Xb}$ ), der im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung auf  $516\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Das Feature bei  $496\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{XI}$ ) zeigt eine Verschiebung auf  $493\text{ cm}^{-1}$  nach Isotopensubstitution und wird einer Kombination aus  $\nu_{40}$  und  $\nu(\text{WN})$  zugeordnet.

#### 4.5.2 DFT-Frequenzrechnungen

Neben der Isotopensubstitution wird die Analyse der Schwingungsspektren durch DFT-Frequenzrechnungen am Modellsystem  $\tilde{\mathbf{B}}$  unterstützt. Eine erste Abschätzung für das Kraftfeld, welches in der Normalkoordinatenanalyse verwendet wird erhält man ebenfalls aus dieser Rechnung. Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte für die wichtigsten Schwingungen des zentralen Fragments von  $\mathbf{B}'$  ist gut. Für die verschiedenen Kombinationen der C-N- und N-N-Streckschwingungen werden zu hohe Werte berechnet. Im Bereich der Ringschwingungen des Piperidin-Ringes stimmen die berechneten Werte sehr gut mit den experimentellen überein. Für die Biegeschwingungen der zentralen W-N-N-Einheit werden etwas zu hohe Werte berechnet.

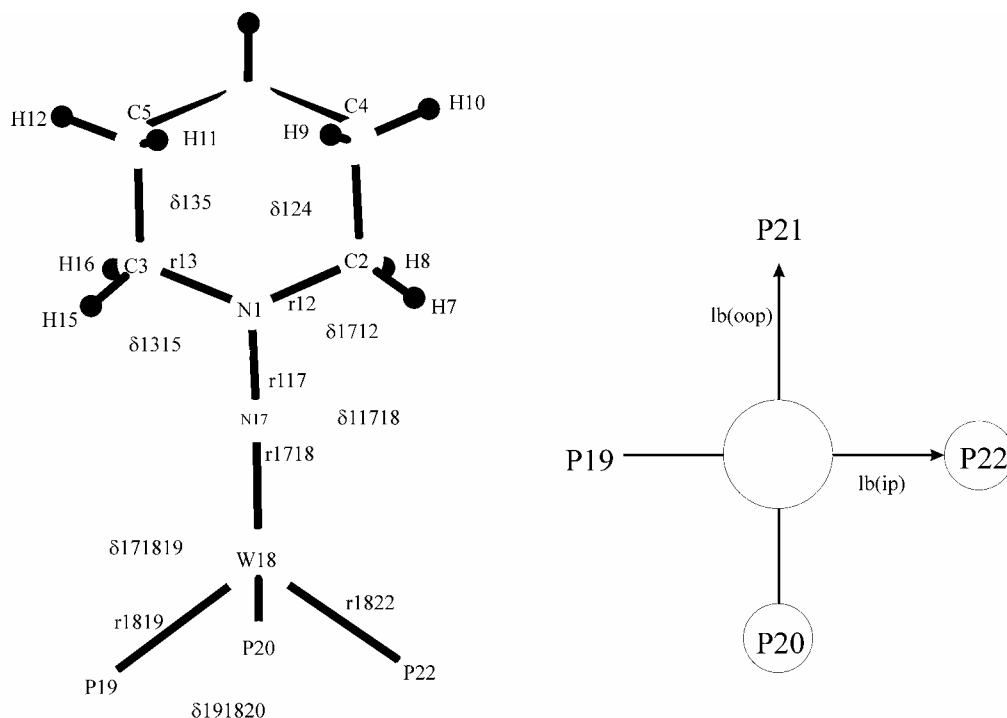
Für die Moden Ia und Ib werden Frequenzen von  $1409$  und  $1391\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Es handelt sich hierbei um die Biegeschwingungen  $\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$  und  $\nu_{18}$ , die wegen der fehlenden Beimischung von  $\nu(\text{NN})$  im Vergleich zu Verbindung  $\mathbf{A}$  nicht zu höherer Energie verschoben sind. Diese beiden Moden sind in den Spektren von  $\mathbf{B}$  nicht zu identifizieren. Für die Kombination aus  $\nu_{21}$ ,  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu(\text{CN})$  wird mit Hilfe der DFT ein Wert von  $1372\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt, diese Schwingung ist in den Spektren nicht beobachtet worden. Die antisymmetrische C-N-Streckschwingung wird im Spektrum von  $^{14}\text{N-B}$  bei  $1237\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, der mit DFT berechnete Wert ist  $1270\text{ cm}^{-1}$ . Eine Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und der „twisting“-Mode  $\nu_{25}$  ist im Spektrum bei  $1208\text{ cm}^{-1}$  zu finden, für diese Schwingung wird ein Wert von  $1243\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Durch Mischung mit  $\nu(\text{NN})$  wird die im freien Piperidin bei  $1293\text{ cm}^{-1}$  liegende Mode zu tieferer Energie verschoben.

Die „rocking“-Moden der H-C-H-Biegeschwingung  $\nu_{36}$  und  $\nu_{37}$  werden auf 869 und 818  $\text{cm}^{-1}$  vorausberechnet, für die C-C/C-N-Streckschwingung  $\nu_{35}$  und die totalsymmetrische Ringschwingung  $\nu_{38}$  werden 876 und 812  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt. Zwei relevante Peaks werden in den Spektren bei 873 und 813  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, was in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist.

Die Biegeschwingung der linearen W-N-N-Einheit innerhalb der molekularen Ebene ( $\delta^{\text{ip}}$ ) wird bei 576  $\text{cm}^{-1}$  vorausberechnet, der experimentelle Wert für diese Mode ist 554  $\text{cm}^{-1}$ . Eine dazu entsprechende orthogonale Mode ( $\delta^{\text{op}}$ ) wird bei 528  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Für die Biegeschwingung senkrecht zur molekularen Ebene wird mit Hilfe der DFT ein etwas zu tief liegender Wert von 500  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt. Bei 496  $\text{cm}^{-1}$  ist im FIR-Spektrum von  $^{14}\text{N-B}$  ein Peak zu beobachten, der einer Mischung aus  $\nu(\text{WN})$  und  $\nu_{40}$ , zugeordnet wird. Eine entsprechende Mode wird von der DFT Rechnung bei 495  $\text{cm}^{-1}$  vorhergesagt.

#### 4.5.3 Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalyse für Verbindung **B** wurde, wie in Kap. 6.7 beschrieben, an dem Modellkomplex **B'** durchgeführt. Abbildung 48 zeigt die zentrale Einheit der Modellverbindung **B'** inklusive der Bezeichnung der internen Koordinaten. Die Kraftkonstanten der wichtigsten Schwingungen des zentralen Fragments, wie die C-N-, die N-N-Schwingung und die W-N-N-Biegeschwingung werden während der NCA-Prozedur entsprechend wie bei Verbindung **A** angepasst und sind in Tabelle 31 wiedergegeben. Die nicht-diagonal-Elemente zwischen den internen Koordinaten CN und NN wurden angepasst. Diagonal-Elemente für die Biegeschwingungen der linearen W-N-N-Einheit wurden ebenfalls verändert. Das Anpassen der Kraftkonstanten erfolgte in der Art, dass die berechneten und beobachteten Frequenzen näher zusammenrücken, was durch die starke Kopplung in diesem System erschwert ist. Ein Ausschnitt aus der f-Matrix mit den entsprechenden Kraftkonstanten ist in Tabelle 27 zu sehen. Tabelle 32 enthält die Verteilung der potentiellen Energie (PED).



**Abbildung 48** Zentrales Fragment und Definition der internen Koordinaten für **B'**

Sowohl die zwei C-N- und die N-N-Kraftkonstanten, als auch die nicht-diagonal Elemente dazwischen wurden auf diese Weise ermittelt. Für die N-N-Kraftkonstante  $Z$  resultiert ein Wert von  $6,0 \text{ mdyn/\AA}$ , die C-N-Kraftkonstanten  $C^1$  und  $C^2$  werden zu  $3,60 \text{ mdyn/\AA}$  bestimmt. Die nicht-diagonal Elemente  $j^1$  und  $j^2$  werden auf  $0,68 \text{ mdyn/\AA}$  gesetzt. Dadurch wird die im Vergleich zu Verbindung **A** stärkere Kopplung zwischen  $\nu(\text{CN})$  und  $\nu(\text{NN})$  deutlich.

Durch die Kopplung der N-N-Streckschwingung mit den H-C-H-Biegeschwingungen der Piperidin-Gruppe, wird  $\nu(\text{NN})$  in drei Moden aufgespalten: II, IV und V. Die Mode II ist eine Kombination aus  $\nu(\text{NN})$  und  $\nu_{21}$  des Piperidinfragments mit 7% CN- und 21% WN-Anteil (vgl. PED, Tabelle 32). 44% NCH- und 14% HCC-Anteil gehören zu  $\delta(\text{HCH})_{\text{wag}}$  and den C2 und C3 Atomen, 2% Beteiligung stammen von der W-N-Streckschwingung. In der Normalkoordinatenanalyse gelangt man zu einer Schwingungsfrequenz von  $1343 \text{ cm}^{-1}$  mit



einer Isotopenverschiebung auf  $1321\text{ cm}^{-1}$ . In den Spektren von **B** ist diese Schwingung nicht zu beobachten. Mit einem Isotopenshift von  $1208\text{ cm}^{-1}$  auf  $1195\text{ cm}^{-1}$  ist Bande IV im Spektrum von **B** zu beobachten. Mit der NCA-Prozedur wird für diese Mode eine Schwingungsfrequenz von  $1210\text{ cm}^{-1}$  ermittelt, die nach  $^{15}\text{N}$ -Substitution auf  $1184\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, was gut mit dem Experiment übereinstimmt. Diese Schwingung ist mit 31% NN-, 3% CN- und 48% HCC-Anteil eine Mischung aus  $\nu(\text{NN})$ ,  $\nu(\text{CN})$  und  $\nu_{25}$ . Der dritte Teil der N-N Schwingung ist kombiniert mit  $\nu_{25}$  (21% NCH, 33% HCC) in Bande V bei  $1121\text{ cm}^{-1}$  ( $^{14}\text{N-A}$ ) und  $1111\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N-A}$ ) im IR-Spektrum zu beobachten. Im Raman-Spektrum findet man diesen Peak bei  $1123\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $1112\text{ cm}^{-1}$ . Die N-N- und die W-N-Streckschwingung sind zu 9% und 3% an V beteiligt.

III zeigt im IR-Spektrum eine Verschiebung nach  $^{15}\text{N}$ -Substitution von  $1237\text{ cm}^{-1}$  auf  $1223\text{ cm}^{-1}$  und im Raman-Spektrum von  $1236\text{ cm}^{-1}$  auf  $1228\text{ cm}^{-1}$ . Die NCA-Prozedur führt in sehr guter Übereinstimmung zu einem Wert von  $1234\text{ cm}^{-1}$  für  $^{14}\text{N-B}$  ( $^{15}\text{N-B}$ :  $1229\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Mode entspricht  $\nu_{26}$  im freien Piperidin mit 15% CN-Beteiligung und einem großen Anteil von HCC (56%).

**Tabelle 31** Ermittelte Kraftkonstanten für **B'**

Kraftkonstante	Typ	NCA	B3LYP
Y	WN	4,90	4,87
Z	NN	6,00	6,50
C <sup>1</sup>	CN	3,60	3,69
C <sup>2</sup>	CN	3,60	3,69
Q <sup>1</sup>	WNN	0,58	0,31
Q <sup>2</sup>	WNN	0,28	0,31
j <sup>1</sup>	CN/NN	0,68	0,38
j <sup>2</sup>	CN/NN	0,68	0,38

In den IR- und Raman-Spektren findet man Peaks bei  $873\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $878\text{ cm}^{-1}$  (Ra), die in der  $^{15}\text{N}$ -substituierten Verbindung auf  $867\text{ cm}^{-1}$  (IR) und  $876\text{ cm}^{-1}$  (Ra) verschoben sind. Eine weitere Bande, die nach Isotopensubstitution verschoben ist, wird bei  $813\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $807\text{ cm}^{-1}$ ) in den IR- und bei  $813\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ :  $806\text{ cm}^{-1}$ ) in den Raman-Spektren beobachtet. In dieser Region befinden sich die Schwingungen des Piperidin-Ringes ( $\nu_{35} - \nu_{38}$ ). Zusätzliche 12% bzw. 3% WN mischen mit  $\nu_{35}$  und  $\nu_{37}$  (VIIa und VIIIa). Die Banden VIIb und VIIIb resultieren aus  $\nu_{36}$  und  $\nu_{38}$ . Für diese vier Schwingungen werden mit Hilfe der NCA-Prozedur Frequenzen von  $898$ ,  $871$ ,  $821$  und  $810\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Nach Isotopensubstitution erhält man Frequenzen von  $890$ ,  $870$ ,  $818$  und  $808\text{ cm}^{-1}$ . Die Metall-N-Streckschwingung ist über mehrere Moden verteilt, so dass eine eindeutige Zuordnung erschwert ist. Die W-N-Kraftkonstante Y wird daher nur leicht verändert und auf  $4,90\text{ mdyn/\AA}$  gesetzt.

Die Biegeschwingungen der linearen W-N-N-Einheit sind mit Hinblick auf die molekulare Ebene in die zwei orthogonalen Raumrichtungen ( $\delta^{\text{ip}}$  und  $\delta^{\text{oop}}$ ) aufgespalten. Der Peak bei  $554\text{ cm}^{-1}$ , der im Spektrum von  $^{15}\text{N-B}$  auf  $541\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist, wird  $\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$  zugeordnet. Die entsprechende Kraftkonstante  $Q^1$  wird zu  $0,58\text{ mdyn}\cdot\text{\AA}$  bestimmt. Damit erhält man für die „in plane“ Schwingung in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis eine Frequenz von  $558\text{ cm}^{-1}$  mit einem Isotopenshift auf  $545\text{ cm}^{-1}$ .

Die PED zeigt, dass NNC einen großen Anteil (41%) an dieser Mode hat. Für die entsprechende „out of plane“ Schwingung wird mit einer Kraftkonstante von  $0,28\text{ mdyn}\cdot\text{\AA}$  in der NCA-Prozedur eine Frequenz von  $528\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $514\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Bei dieser Schwingung ist die Mischung geringer, 63% sind  $l\text{b}^{\text{oop}}$ . Mit einem Isotopenshift von  $-3\text{ cm}^{-1}$  wird bei  $496\text{ cm}^{-1}$  eine Kombination aus  $\nu_{40}$  und  $\nu(\text{WN})$  beobachtet, für diese Mode wird mittels NCA ein Wert von  $492\text{ cm}^{-1}$  mit einer Isotopenverschiebung auf  $490\text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

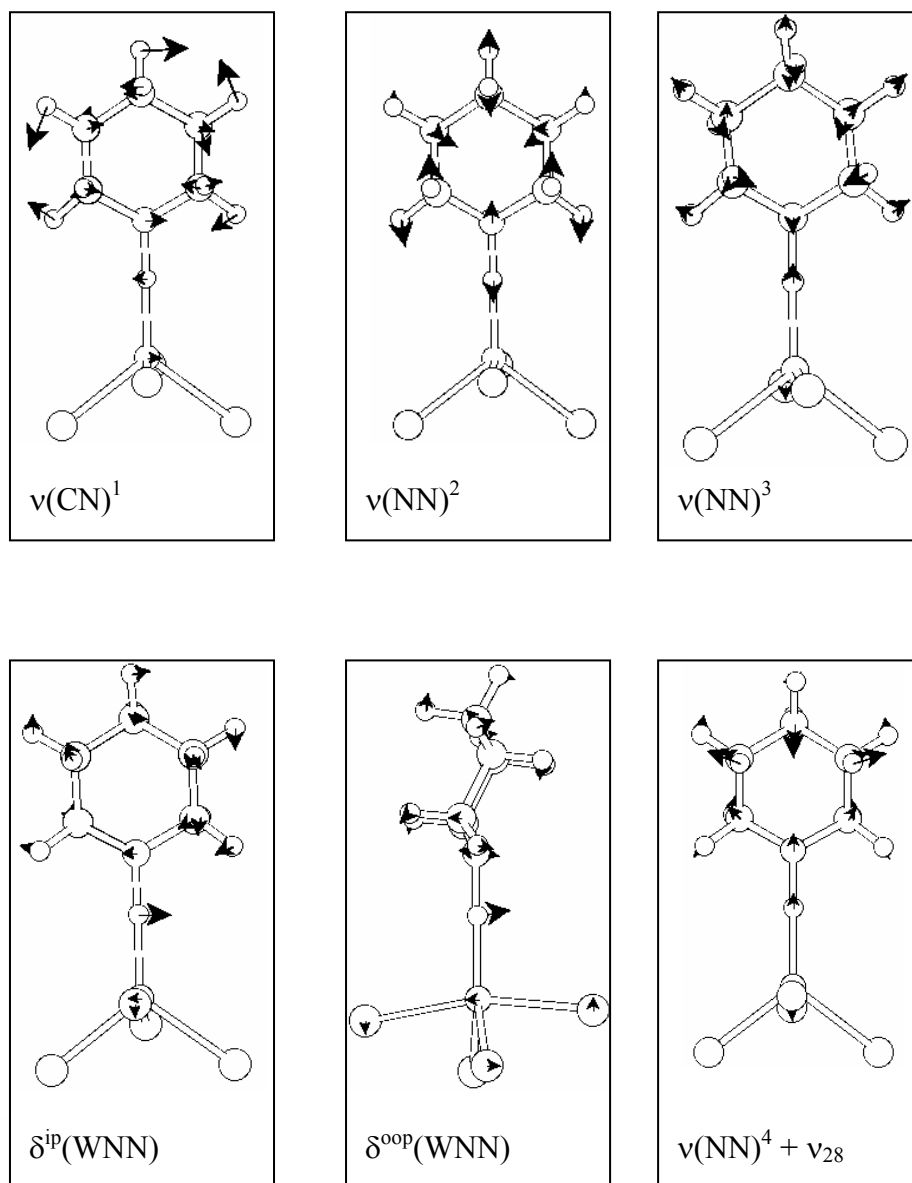


Abbildung 49 Schwingungsbilder der zentralen Einheit von  $\mathbf{B}'$

**Tabelle 32** Verteilung der potentiellen Energie (PED) für **B'**

	#	PED
$v_{18}$	Ia	4% CN, 5% CC, 36% NCH, 48% HCC
$v_{19}$	Ib	13% CC, 8% NCH, 61% HCC,
$v(\text{NN})^1$	II	7% CN, 4% CC, 3% CNC, 44% NCH, 14% HCC, <b>21% NN</b> , 2% WN
$v(\text{CN})^1$	III	15% CN, 9% CC, 8% NCH, 56% HCC, 4% NNC,
$v(\text{NN})^2$	IV	3% CN, 4% CC, 2% CNC, 45% HCC, 3% CCC, <b>31% NN</b> , 7% WN
$v(\text{NN})^3$	V	5% NCH, 3% HCC, <b>9% NN</b> , 3% WN,
$v(\text{CN})^2$	VIa	5% CN, 78% CC, 2% NCH, 13% HCC,
$v(\text{CN})^3$	VIb	44% CN, 10% CC, 3% NCH, 31% HCC, 6% NNC,
$v_{35} + v(\text{WN})$	VIIa	40% CN, 29% CC, 10% HCC, 3% CCC, 12% WN
$v_{36}$	VIIb	8% CC, 70% HCC, 13% $\tau^{\text{CC}}$ ,
$v_{37} + v(\text{WN})$	VIIIa	5% CN, 30% CC, 3% HCC, 2% $\tau^{\text{CC}}$ , 3% WN
$v_{38}$	VIIIb	14% CN, 6% CC, 6% NCH, 57% NCH, 8% $\tau^{\text{CC}}$ ,
$v_{39} + v(\text{WN})$	IX	6% CN, 2% CC, 3% CNC, 8% NCC, 3% NCH, 29% NCH, 11% NNC, 5% lb2, 5% NN, 15% WN
$\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$	Xa	13% CN, 5% CC, 41% NNC, 18% lb <sup>ip</sup> ,
$\delta^{\text{oop}}(\text{WNN})$	Xb	4% HCC, 63% lb <sup>oop</sup> , 5% WN
$v_{40} + v(\text{WN})$	XI	32% HCC, 39% CCC, 9% $\tau^{\text{CC}}$ , 2% NN, 10% WN

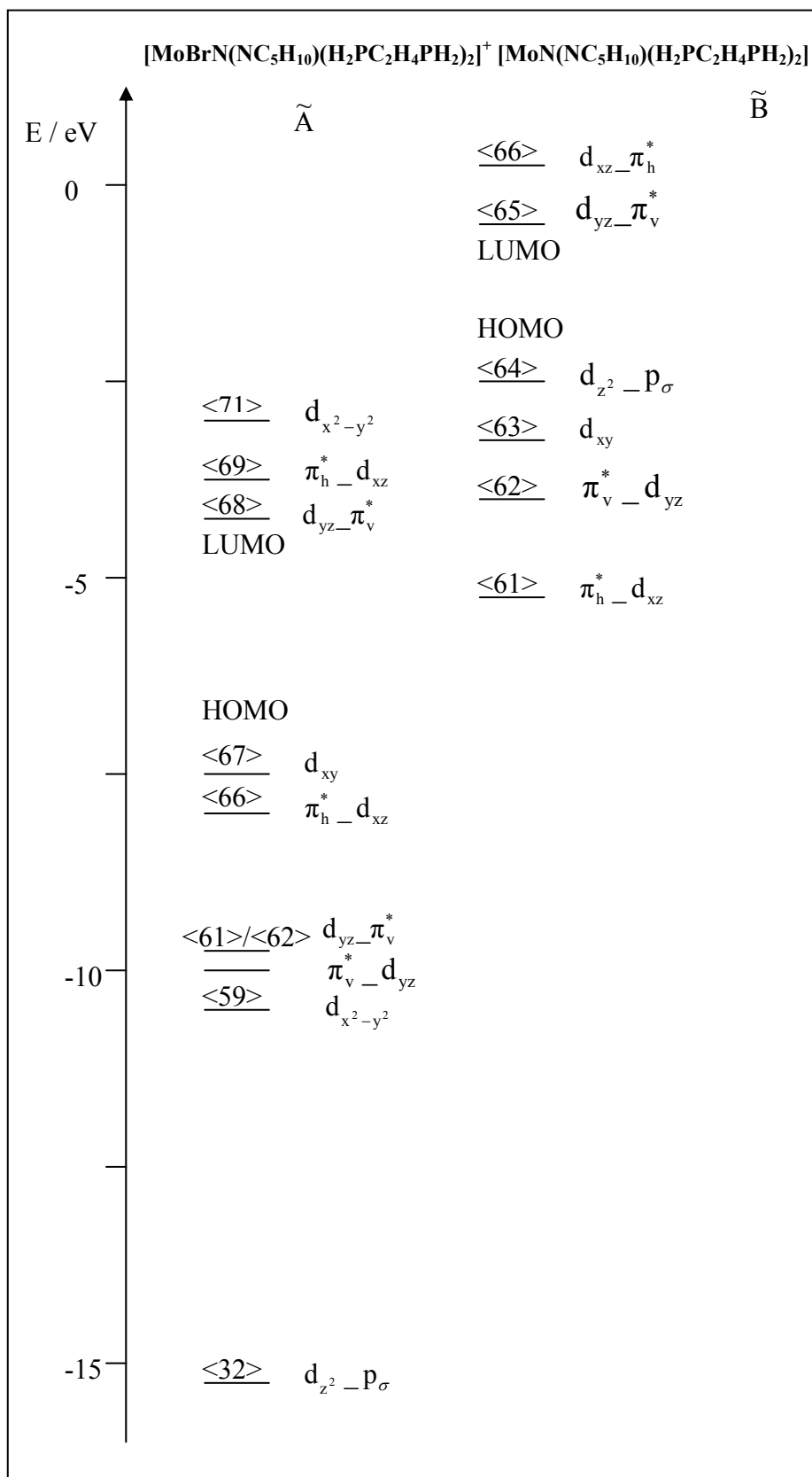
## 4.6 Elektronische Struktur von $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ und $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$

### 4.6.1 Elektronische Struktur von $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$

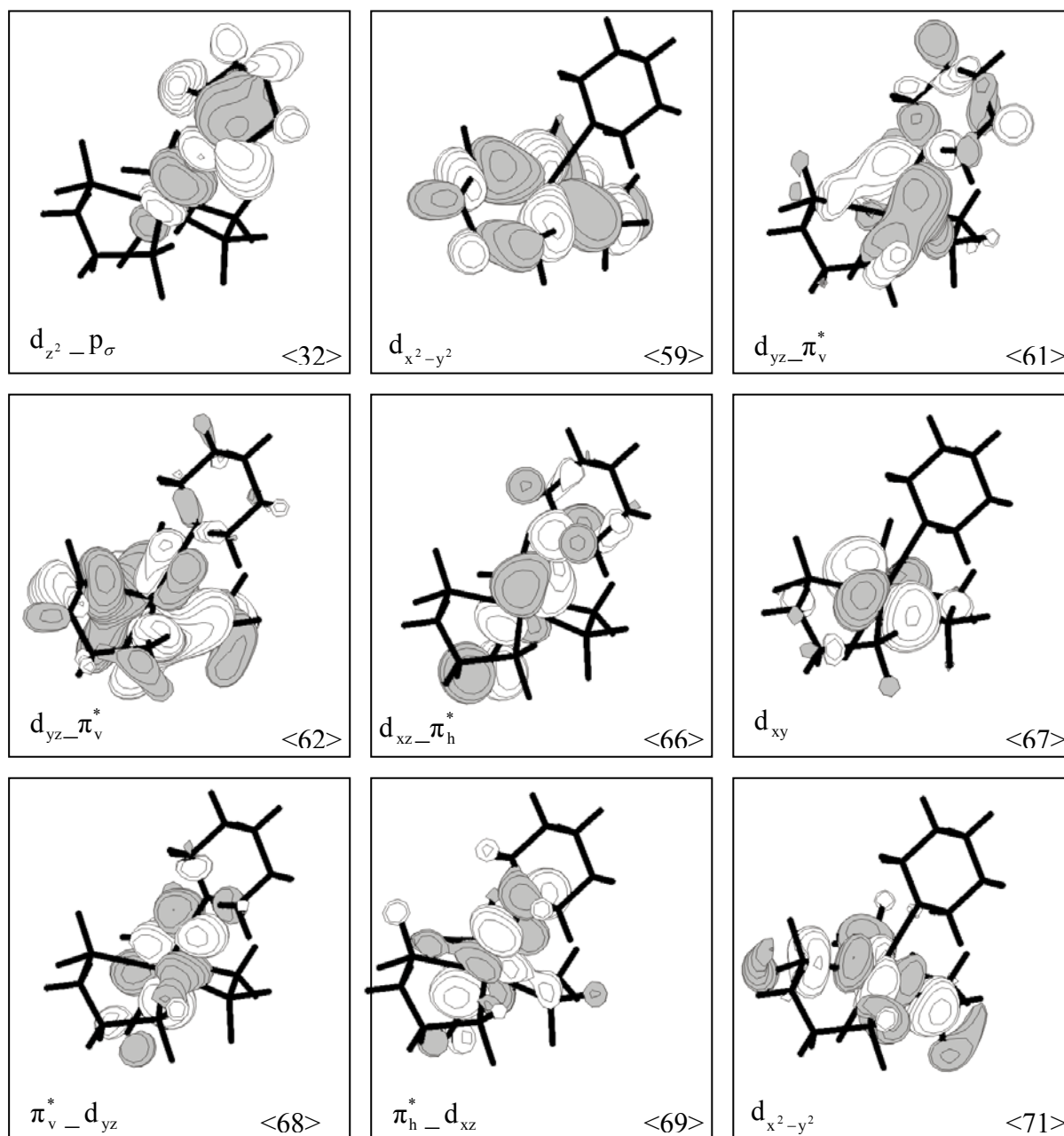
Die elektronische Struktur des Alkylhydrazido-Komplexes **A** wurde wie oben beschrieben an den strukturell reduzierten Modellsystemen untersucht. Die daraus resultierenden Molekülorbitalschemata sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Ladungsbeiträge zu den Molekülorbitalen sind in Tabelle 33 wiedergegeben.

Abbildung 51 zeigt Konturdarstellungen der wichtigsten Molekülorbitale. Das höchst besetzte Molekülorbital (HOMO) ist das nicht-bindende  $d_{xy}$  mit 75% Metall-Charakter. Unterhalb des HOMO befinden sich die bindenden Kombinationen von  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  mit den p-Donororbitalen ( $p_x$  und  $p_y$ ) des N-N-Liganden. Daraus resultieren, unter Berücksichtigung der molekularen Ebene, die vertikalen ( $\pi_v$ ) und horizontalen ( $\pi_h$ )  $\pi$ -Bindungen. Diese werden als  $\pi_v^*_{-d_{yz}}$  /  $d_{yz-}\pi_v^*$  und  $\pi_h^*_{-d_{xz}}$  bezeichnet. Das bei höherer Energie liegende  $\pi_h^*_{-d_{xz}}$  <66> hat 32% Metallcharakter und mit 40% Beteiligung einen größeren  $\pi$ -Charakter, 12% Ladungsbeitrag stammen vom Rest des Piperidinfragments. Das zweite  $\pi^*$ -Orbital liegt bei 2 eV tieferer Energie und ist in zwei Orbitale <61> und <62> mit unterschiedlichem  $\pi$ - und Metall-Anteil aufgespalten. Orbital <62> ist  $d_{yz-}\pi_v^*$  und hat mit 18% Mo-Anteil eher Metall-Charakter, 9%,  $\pi$ -Anteil und eine hohe Beteiligung (41%) der P-Atome. Das zweite dieser Orbitale <61> ist  $\pi_v^*_{-d_{yz}}$ , welches einen höheren  $\pi$ -Anteil (38%) und nur 14 % Metall-Charakter hat. Die P-Atome tragen zu diesem Orbital 14% der Ladung bei, eine Beteiligung von 25% hat der Piperidinrest.

Unterhalb dieser bindenden Kombinationen der Metall d-Orbitale mit den antibindenden  $\pi$ -Orbitalen liegt  $d_{x^2-y^2}$ , das die Bindung zwischen dem Metall und den äquatorialen Phosphin-Liganden bestimmt. In dieser Bindung stammen 39% Ladungsbeitrag von den P-Atomen, 25% werden vom Metall bereitgestellt. Weitere 35% der Ladung verteilen sich auf die äquatorialen Alkyl-Brücken zwischen den P-Atomen.



**Abbildung 50** MO-Diagramm von [MoBrN(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(H<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  $\tilde{A}$  und [MoN(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(H<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]  $\tilde{B}$



**Abbildung 51** Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale von  $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+ \tilde{\text{A}}$

Die Metall-Stickstoff-Bindung wird durch  $d_{z^2} - p_{\sigma}$  bestimmt. Das bei tiefer Energie (-17 eV) liegende Orbital <32> hat hauptsächlich  $\sigma$ -Bindungscharakter mit 13% Mo, 40%  $N^{\alpha}$  und 18%  $N^{\beta}$  Ladungsbeitrag und bestimmt damit die axiale Bindung in Richtung der N-Liganden. Mit 28% ist auch das Piperidin-Fragment zu einem großen Teil an dieser Kombination beteiligt, das Br-Atom hat nur einen sehr geringen (1%) Ladungsbeitrag.

Der HOMO-LUMO Abstand beträgt 3.74 eV. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ist Orbital <68> ( $d_{yz} - \pi_v^*$ ), das mit 48% Mo-Anteil hauptsächlich Metall-Charakter hat, die 21%  $\pi$ -Beteiligung stammen von  $N^{\alpha}$ . Einen größeren  $\pi$ -Anteil (40%) und nur 29% Metall-Beteiligung hat <69> und wird als  $\pi_h^* - d_{xz}$  bezeichnet. Die P-Atome haben 13% Ladungsbeitrag zu diesem Molekülorbital.

**Tabelle 33** Ladungsbeiträge für  $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+ \tilde{\text{A}}$

Orbital	Nummer	Energie (eV)	Ladungsanteil							
			% $N^{\alpha}$	% $N^{\beta}$	% Mo	% P	% H <sup>P</sup>	% Br	% $\text{C}_5\text{H}_{10}$	% $\text{C}_4\text{H}_8$
$d_{x^2-y^2}$	<71>	-3,30	1	1	34	53	4	1	1	7
$\pi_h^* - d_{xz}$	<69>	-4,17	27	13	29	13	6	3	7	2
$d_{yz} - \pi_v^*$	<68>	-4,78	21	0	48	9	5	3	13	2
$d_{xy}$	<67>	-8,52	0	0	75	3	4	0	0	18
$\pi_h^* - d_{xz}$	<66>	-8,74	5	35	32	0	1	13	12	0
$d_{yz} - \pi_v^*$	<62>	-11,05	8	2	18	41	6	10	7	10
$\pi_v^* - d_{yz}$	<61>	-11,14	32	6	15	18	3	0	26	2
$d_{x^2-y^2}$	<59>	-11,65	0	0	25	39	1	0	0	35
$d_{z^2} - p_{\sigma}$	<32>	-17,03	39	18	13	0	0	1	28	0



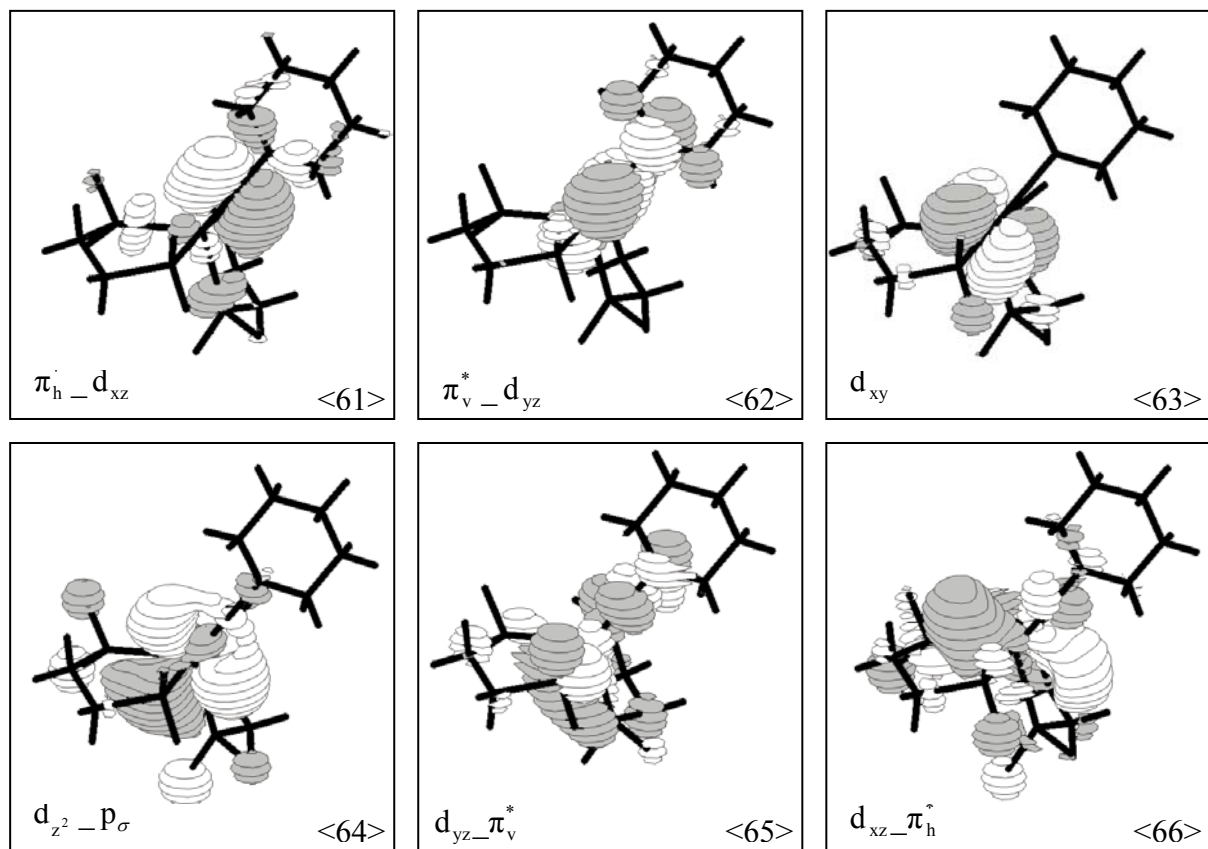
#### 4.6.1 Elektronische Struktur von $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$

Die Konturdarstellungen der wichtigsten Molekülorbitale sind in Abbildung 52 wiedergegeben, Tabelle 34 zeigt die Ladungsbeiträge. Das MO-Schema des 2e- reduzierten Intermediats (Abbildung 50) ist zu wesentlich höherer Energie verschoben, die zwei zusätzlichen Elektronen befinden sich im Molekülorbital <64> (HOMO). Dieses, als  $d_{z^2} - p_\sigma$  bezeichnete MO, liegt bei -2,92 eV und ist mit 45% Metallcharakter eine Linearkombination des Metall- $d_{z^2}$  mit dem Liganden-Orbital der N-N  $\sigma$ -Bindung, die 13% Ladungsbeitrag liefert. Aufgrund des fehlenden *trans*-Liganden hat das HOMO einen großen Orbitallappen an der offenen Seite der trigonalen Bipyramide.

Das nicht-bindende  $d_{xy}$ -Orbital, welches in der oktaedrisch koordinierten Precursor-Verbindung das HOMO ist, liegt unterhalb von  $d_{z^2} - p_\sigma$  und hat 59% Ladungsbeitrag vom Metallzentrum. Weitere 40% der Ladung stammen sowohl von den P-Atomen und den daran gebundenen Protonen als auch von den Alkyl-Brücken zwischen den Phosphin-Gruppen.

Bei tiefer liegender Energie befinden sich die bindenden Kombinationen der Metall-  $d_{yz}$  bzw.  $d_{xz}$ -Orbitale mit den antibindenden  $\pi$ -Orbitalen des N-N-Liganden. Unter Berücksichtigung der molekularen Ebene liegen diese Bindungen innerhalb dieser Ebene (vertikal) oder senkrecht dazu (horizontal). Das führt zu den Molekülorbitalen mit den Bezeichnungen  $\pi_v^* - d_{yz}$  <62> und  $\pi_h^* - d_{xz}$  <61>. Orbital <61> hat 54%  $\pi$ -Charakter und nur 9% Metall-Anteil, wobei ein sehr großer Teil der Ladung (52%) von  $\text{N}^\alpha$  beigesteuert wird. Dagegen hat <62> 43%  $\pi$ -Anteil und 33% Metall-Beteiligung, der größte Ladungsbeitrag stammt hier von  $\text{N}^\beta$ .

Die entsprechenden nicht-bindenden Kombinationen der antibindenden  $\pi$ -Orbitale mit den Molybdän-d-Orbitalen <65> und <66> haben einen höheren Metall-Charakter und nur sehr wenig  $\pi$ -Anteil. Das LUMO ist  $d_{yz} - \pi_v^*$  mit 27% Metall-Charakter und 12%  $\pi$ -Beteiligung. Einen noch geringeren p-Anteil (6%) hat  $d_{xz} - \pi_h^*$  mit 23% Metall-Charakter. Sowohl <65> als auch <66> haben beide eine starke Beimischung der P-Atome (je 24%) und der Alkyl-Brücken der zweizähligen Phosphine von jeweils 23%.



**Abbildung 52** Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale von  $[\text{MoN}(\text{NC}_3\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2] \tilde{\mathbf{B}}$

**Tabelle 34** Ladungsbeiträge für  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$   $\tilde{\mathbf{B}}$ 

Orbital	Nummer	Energie (eV)	Ladungsanteil						
			% N <sup>α</sup>	% N <sup>β</sup>	% Mo	% P	% H <sup>P</sup>	% C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
$d_{xz} - \pi_h^*$	<66>	0,39	5	1	23	24	21	3	23
$d_{yz} - \pi_v^*$	<65>	-0,49	8	4	27	24	9	5	23
$d_{z^2} - p_\sigma$	<64>	-2,92	8	5	45	9	23	1	8
$d_{xy}$	<63>	-3,64	1	0	59	8	12	0	20
$\pi_v^* - d_{yz}$	<62>	-4,47	9	34	33	3	4	12	4
$\pi_h^* - d_{xz}$	<61>	-5,83	52	2	9	12	1	20	2

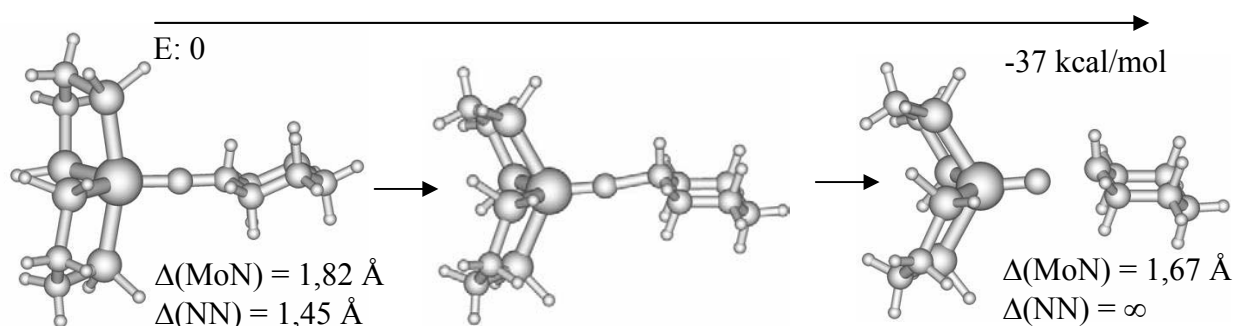
**Tabelle 35** NPA-Ladungsbeiträge

	Mo	Na	Nb	Br	P
$\tilde{\mathbf{A}}$	-0,28	-0,15	-0,23	-0,45	1,84
$\tilde{\mathbf{B}}$	-0,52	-0,36	-0,26	-	1,72

## 4.7 Die Spaltung der N-N-Bindung: theoretische und mechanistische Untersuchungen

Experimentelle Befunde zeigen [84], dass Intermediat **B** mit Säuren unter Protonierung und anschließender N-N-Bindungsspaltung reagiert, wobei ein Molekül Piperidin freigesetzt wird. Diese Reaktion wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie untersucht, die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt und führen zu einer Darstellung von vier alternativen Reaktionspfaden. Durch Addition eines Protons an das terminale N-Atom von **B** wird zunächst der Modellkomplex für die Alkylhydrazidium-Spezies  $\underline{\text{HB}}^+$  erzeugt. Die Möglichkeit der Protonierung an  $\text{N}^\alpha$  oder am Metallzentrum wird anschließend ebenfalls berücksichtigt.

Eine globale Strukturoptimierung von  $\underline{\text{HB}}^+$  führt nach wenigen Schritten zur Spaltung der N-N-Bindung. Es resultieren jeweils voll optimierte Strukturen einer Nitrido-Spezies und von Piperidin. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Symmetrie- und Orbital-erlaubte heterolytische Spaltung der Stickstoff-Bindung. Abbildung 53 zeigt einen Ausschnitt von drei Schritten der Optimierungsprozedur, beginnend mit einem Mo-N-Abstand von 1,82 Å, der N-N-Abstand ist in dieser Struktur bereits auf 1,45 Å aufgeweitet. Im Verlauf der weiteren Geometrieoptimierung verkürzt sich der Metall-Stickstoff-Abstand, der N-N-Abstand wird größer und die Mo-N-N-Einheit wird etwas stärker abgewinkelt.



**Abbildung 53** Strukturoptimierung von Intermediat  $\underline{\text{HB}}^+$  und N-N-Bindungsspaltung

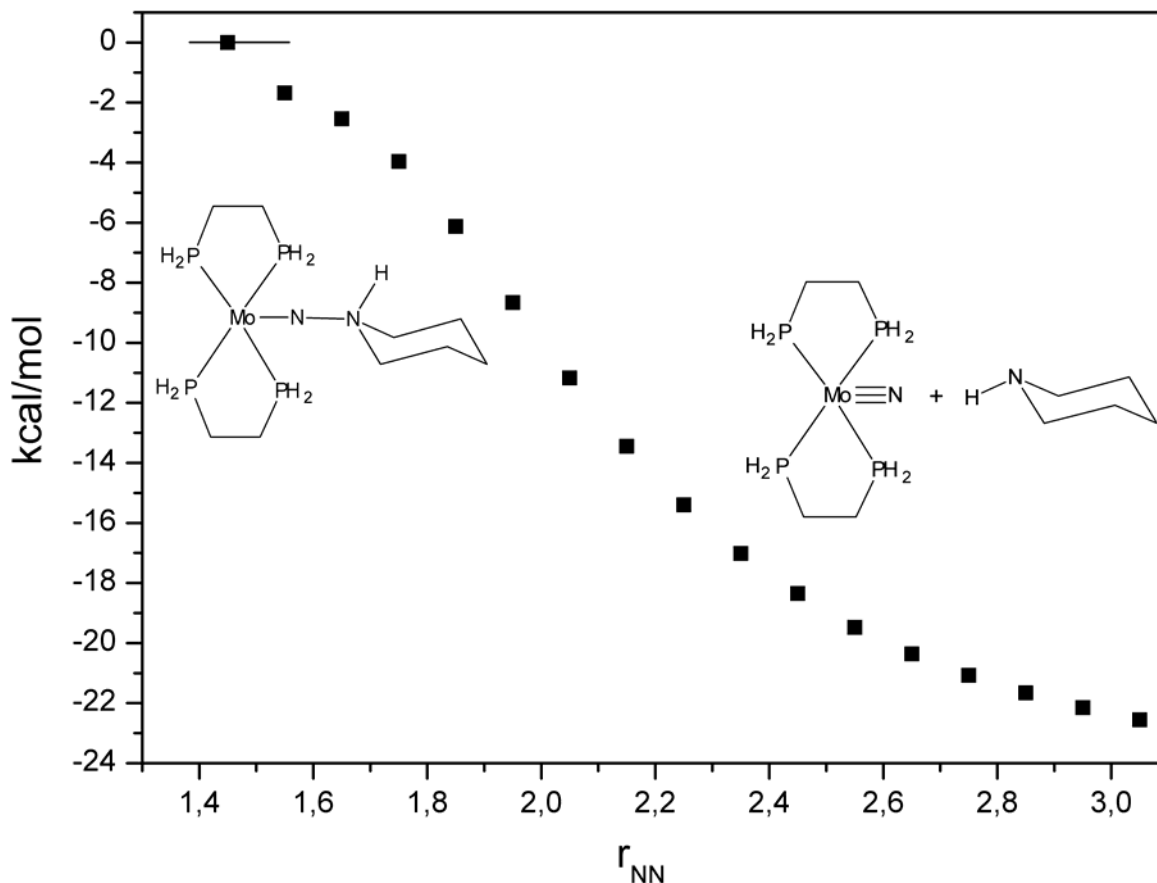
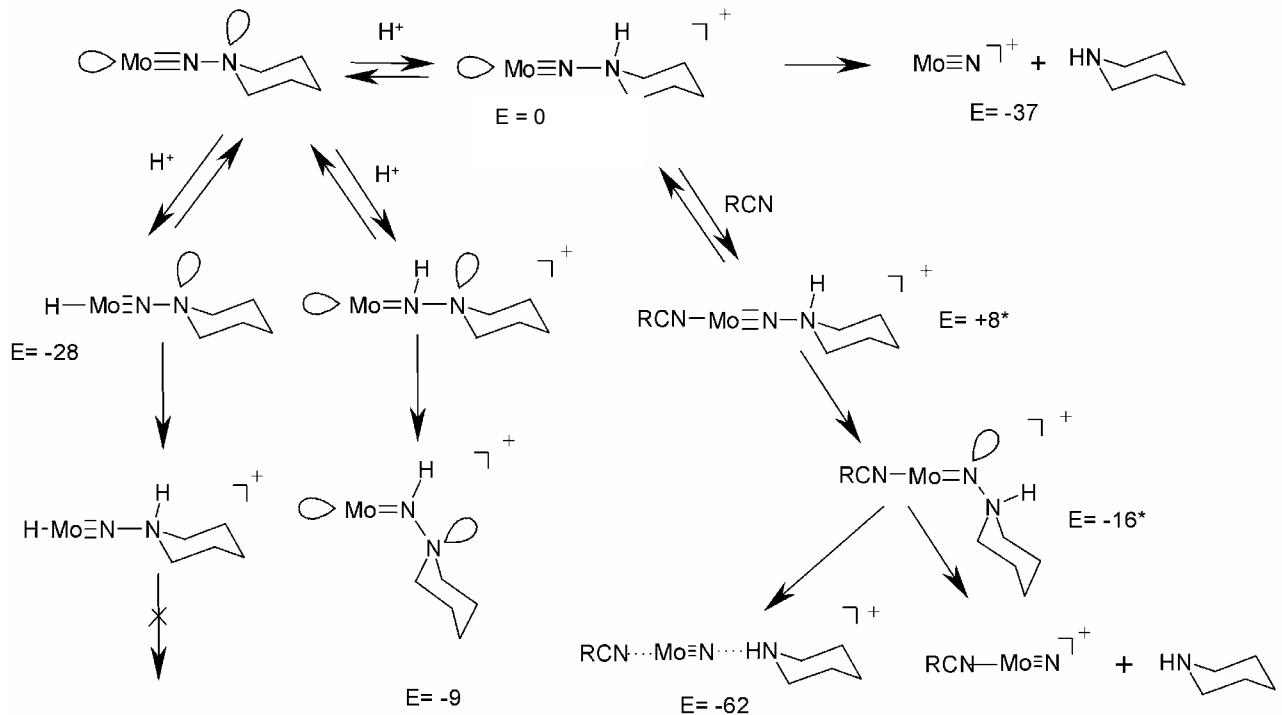


Abbildung 54 PES entlang der N-N-Bindung von  $\underline{\text{HB}}^+$

Schließlich kommt es zu einem Bindungsbruch, das Piperidin-Molekül wird abgespalten. In der resultierenden optimierten Nitrido-Struktur beträgt die Molybdän-Stickstoff-Bindungslänge 1,67 Å. Die gesamte Reaktion ist mit -37 kcal/mol exotherm. Dieser direkte Reaktionsweg verläuft ohne Aktivierungsbarriere und deutet somit auf eine spontane N-N-Spaltung nach der Protonierung hin. Abbildung 54 zeigt einen Ausschnitt aus der PES (Hyperfläche der potentiellen Energie) entlang der N-N-Reaktionskoordinate.

Neben dem direkten, aktivierungslosen Weg der Protonierung am  $\text{N}^\beta$ -Atom sind auch andere Reaktionsmöglichkeiten denkbar. Neben der Protonenübertragung auf  $\text{N}^\alpha$  oder an das Metall müssen auch Lösungsmiteinflüsse berücksichtigt werden, experimentelle Ergebnisse deuten



**Abbildung 55** Alternative Reaktionspfade für die N-N-Spaltung, (\*partiell optimierte Strukturen, Energien in kcal/mol)

darauf hin, dass koordinierende Solvensmoleküle wie z.B. Acetonitril an der Reaktion beteiligt sind und einen Einfluss auf die Bindungsspaltung haben. Auf der Grundlage der Modellkomplexe wurden für die alternativen Reaktionspfade verschiedene Intermediate generiert. Der weitere Reaktionsverlauf wurde dann mit Hilfe von Geometrieoptimierungen modelliert. Die möglichen Reaktionsverläufe sind in Abbildung 55 dargestellt.

Die Protonierung von  $\tilde{\mathbf{B}}$  direkt am Metallzentrum führt in einer exothermen Reaktion von  $-28$  kcal/mol zu einem stabilen Komplex  $[\text{MoHN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ . Der Mo-N-Abstand in dieser Struktur beträgt  $1,82 \text{ \AA}$ , die N-N-Bindung wird auf  $1,32 \text{ \AA}$  verkürzt. Wird ein weiteres Proton auf  $\text{N}^\beta$  übertragen, bleibt die für Intermediat  $\underline{\mathbf{HB}}^+$  beobachtete N-N-Spaltung aus, es resultiert eine Alkylhydrazidium-Spezies  $[\text{MoHN}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$  mit stabiler N-N-Bindung.

Die Protonierung von  $\tilde{\mathbf{B}}$  am  $N^\alpha$ -Atom führt zunächst zu dem Modellkomplex  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ , durch Geometrieoptimierung erhält man mit einem Energieunterschied von -9 kcal/mol im Vergleich zu  $\tilde{\mathbf{B}}$  einen stabilen Komplex, in dem die Mo-N-N-Einheit stark abgewinkelt ist. Der Mo-N-N-Winkel beträgt  $126^\circ$ , sowohl die N-N- als auch die Mo-N-Bindung sind mit 1,90 Å und 1,46 Å stark aufgeweitet. Ein Bruch der N-N-Bindung findet in diesem Komplex nicht statt.

Die Reaktion von  $\text{H}\tilde{\mathbf{B}}^+$  mit Acetonitril führt mit einer Aktivierungsbarriere von 8 kcal/mol über den Komplex  $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})\text{N}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$  zu einer gewinkelten Alkylhydrazidiumstruktur mit einem Energiegewinn von -16 kcal/mol (berechnet für ein partiell optimiertes Molekül). Der Mo-N-N-Winkel beträgt  $150^\circ$  in diesem Intermediat. Die Metall-N-Bindung wird zunächst auf 1,86 Å aufgeweitet, der N-N-Bindungsabstand beträgt 1,47 Å. Im weiteren Verlauf der Optimierungsprozedur wird die N-N-Bindung dann bis zum Bindungsbruch weiter verlängert, der Metall-Stickstoff-Abstand verkürzt sich dabei auf 1,69 Å. Ein Molekül Piperidin wird abgespalten, anschließend verliert der Komplex auch das gebundene Acetonitril. Der Energiegewinn dieser gesamten Reaktion beträgt -62 kcal/mol. Das freigewordene Piperidin lagert sich an dem entstandenen Nitrido-Komplex in der Art an, dass eine H-Brücke zwischen dem Nitrid und dem Piperidin-Wasserstoff besteht.

## 4.8 Diskussion

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben zu einer spektroskopischen und theoretischen Charakterisierung der Alkylhydrazidium Komplexe **A** und **B** geführt und den Mechanismus für den N-N-Bindungsbruch beschrieben. Das ermöglicht einen Vergleich mit dem zuvor beschriebenen *end-on* terminalen Reaktionsweg und führt zu verschiedenen Reaktionspfaden für die Bindungsspaltung.

Durch Photoreaktion des Bis(distickstoff)-Komplexes  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  mit einem 1,5-Dibrompentan erhält man den Alkylhydrazido Komplex  $[WBrN(NC_5H_{10})(dppe)_2]Br$  (**A**). Durch reduktive Eliminierung des *trans*-Liganden (elektrochemisch oder mit Butyllithium) wird in einer Zweielektronenreduktion das Intermediat  $[WNN(C_5H_{10})(dppe)_2]$  (**B**) erzeugt. Durch Protonierung wird die N-N-Bindung gespalten und ein Äquivalent Piperidin freigesetzt. Das reduzierte Intermediat **B** wurde zunächst mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindung **B** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei ist das Wolfram-Atom von den Phosphor-Atomen und einem Stickstoff-Atom in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie koordiniert. P1 und P4 liegen in axialer Position, das W-Atom liegt 0,040 (2) Å oberhalb der trigonalen Ebene, die von P2, P3 und N1 aufgespannt wird.

Auf der Grundlage der Kristallstruktur wurde eine Geometrieoptimierung (B3LYP/LAnL2DZ) vorgenommen und die Struktur der Modellverbindung  $[MoN(NC_5H_{10})(H_2PC_2H_4PH_2)_2]$  **B̃** erhalten. Vergleicht man die N-N-Bindungslänge der optimierten Struktur mit der Kristallstruktur (s. Tabelle 36), wird deutlich, dass der N-N-Abstand in der Kristallstruktur mit 1,39 Å etwas länger als in der durch Geometrieoptimierung erhaltenen Modellverbindung (1,34 Å) ist. In der optimierten Struktur der nicht reduzierten Precursor-Verbindung **Ã** ist der N-N-Abstand mit 1,31 Å deutlich kürzer, was eher einer Hydrazido(2-) Verbindung entspricht. In  $3_{dppe}^W$  findet man einen N-N-Abstand von 1,33 Å, der mit dem von **A** vergleichbar aber deutlich kürzer als der von **B** ist. Dieser ist vergleichbar mit dem einer Hydrazidium-Verbindung (1,39 Å in  $4_{PMe_3}^W$ ).



**Tabelle 36** Vergleich der N-N- und M-N-Bindungslängen in Å

	$3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$	$\tilde{3}$	$\tilde{\mathbf{A}}$	$\mathbf{B}$	$\tilde{\mathbf{B}}$	$\tilde{4}$	$4_{\text{PMe}_3}^{\text{W}}$
$\Delta(\text{NN})$	1,33	1,33	1,31	1,39	1,34	1,44	1,39
$\Delta(\text{MN})$	1,76	1,79	1,78	1,78	1,82	1,79	1,79

Der kristallographisch bestimmte W-N-Abstand ist mit 1,781 Å in **B** deutlich länger als in der Hydrazido-Verbindung  $3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  (1,76Å), mit der Geometrieoptimierung erhält man einen noch etwas längeren W-N-Abstand von 1,82 Å. Eine entsprechend lange W-N-Bindung (1,79 Å) wird ebenfalls in dem Hydrazidium- Komplex  $4_{\text{PMe}_3}^{\text{W}}$  [77] gefunden. Damit vergleichbar ist der optimierte W-N-Abstand für  $\tilde{\mathbf{A}}$  (1,78 Å). Die Winkel der W1-N1-N2 Einheiten sind nahezu linear und betragen 178° für  $\tilde{\mathbf{A}}$  und **B** und 179° für  $\tilde{\mathbf{B}}$ . Die N1-N2(C)-C Gruppe in **B** ist nicht planar, was für einen  $\text{sp}^3$ -Charakter des terminalen N-Atoms spricht. Für das reduzierte Intermediat **B** und die Modellverbindung  $\tilde{\mathbf{B}}$  variieren die W-P-Bindungslängen zwischen 2,3961 (2) und 2,4682 (2) Å, was im üblichen Bereich für diese Art von Verbindungen ist, für  $\tilde{\mathbf{A}}$  werden in der Geometrieoptimierung sehr lange W-P-Abstände (2,56 Å) ermittelt.

Die weitere Charakterisierung der Verbindungen  $\tilde{\mathbf{A}}$  und **B** erfolgte mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse. Zunächst wurden die Schwingungseigenschaften des freien Piperidins mit Hilfe der DFT ermittelt, was zur Überprüfung der Vorgehensweise diente und als Grundlage für die Analyse der Schwingungsstruktur der Modellkomplexe  $\mathbf{A}'$  und  $\mathbf{B}'$  hilfreich war. Der Vergleich mit einer Normalkoordinatenanalyse von Cyclohexan [115] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen Ergebnisse. Die symmetrischen und antisymmetrischen Streck-schwingungen der C-H-Gruppen liegen im Cyclohexan wie im Piperidin im Bereich 3000 – 2900  $\text{cm}^{-1}$ . Im Bereich 1500  $\text{cm}^{-1}$  befinden sich im Piperidin die fünf „scissoring“-Moden der H-C-H-Biegeschwingung. Im Cyclohexan findet man diese Schwingungen bei etwas tieferer Energie im Bereich 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Darunter, im Bereich 1300 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  liegen sowohl im Cyclohexan als auch im Piperidin zunächst die fünf „wagging“-Moden, darunter befinden sich die fünf „twisting“-Moden.

**Tabelle 37** Vergleich der N-N-, M-N- und M-N-N-Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ 

	$3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$	$3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$	<u>A</u>	<u>B</u>	$4_{\text{depe}}^{\text{W}}$	$4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$
$\nu(\text{NN})$	1387	1398	1420/1411/1236	1343 <sup>a)</sup> /1208/1121	1341 <sup>a)</sup>	1386 <sup>a)</sup> /1347 <sup>c)</sup>
$\nu(\text{MN})$	581	607/544/539	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>	570	593 <sup>a)</sup> /434 <sup>c)</sup>
$\delta^{\text{ip}}(\text{MNN})$	510	515	585	554	436	445 <sup>a)</sup> /434 <sup>b)</sup>
$\delta^{\text{oop}}(\text{MNN})$	439	440	525	526		

<sup>a)</sup>B3LYP, n. b.; <sup>b)</sup>NCA-Wert, n.b.; <sup>c)</sup>Wert für die  $^{15}\text{N}$ -Verbindung; <sup>d)</sup>über mehrere Moden verteilt

Die  $\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$  Schwingungen sind im Piperidin teilweise durch Mischung mit anderen Schwingungen über einen weiten Bereich verteilt ( $1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ), was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Cyclohexan ist. Die Biegeschwingung  $\delta(\text{HCN})$  ist über mehrere Moden ( $\delta(\text{HCH})_{\text{sc,wag,tw}}$ ) verteilt. Die C-C-C- und C-N-C-Biegeschwingungen sind im Piperidin teilweise mit Torsionen und den „rocking“-Moden von  $\delta(\text{HCH})$  gemischt, im Cyclohexan findet man eine vergleichbare Situation.

Die schwingungsspektroskopische Analyse der Alkylhydrazido Verbindungen A und B, insbesondere die Zuordnung der N-N-Streckschwingung, ist durch die starke Mischung mit den verschiedenen  $\delta(\text{HCH})$  Moden des Piperidin-Ringes erschwert. Ein Vergleich mit nicht alkylierten Hydrazido- und Hydrazidium-Systemen und eine Einordnung des Aktivierungszustandes der N-N-Bindung ist jedoch möglich. Tabelle 37 enthält einen Vergleich der N-N-, M-N- und M-N-N-Schwingungsfrequenzen, die entsprechenden Kraftkonstanten sind in Tabelle 38 wiedergegeben. Die N-N-Streckschwingungen in den Hydrazido-Verbindungen  $3_{\text{dpe}}^{\text{W}}$  und  $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  haben Frequenzen von  $1387$  und  $1398 \text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum von A beobachtet man N-N-Streckschwingungen bei  $1420$ ,  $1411$  und  $1236 \text{ cm}^{-1}$ , wobei NN den größten Anteil bei  $1420$  und  $1236 \text{ cm}^{-1}$  hat, was einem mittleren Wert entspricht, der etwas unterhalb der Hydrazido-Verbindungen liegt. Für das reduzierte Intermediat B ist  $\nu(\text{NN})$  zu deutlich tieferer Energie verschoben. Die experimentellen Werte für diese Schwingung liegen bei  $1208$  und  $1121 \text{ cm}^{-1}$ , was einer wesentlich stärkeren Aktivierung in diesen Systemen entspricht.

**Tabelle 38** Vergleich der N-N-, M-N- und M-N-N-Kraftkonstanten in <sup>a)</sup>mdyn/Å und <sup>b)</sup>mdyn/Å

	$3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$	$3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$	<b><u>A</u></b>	<b><u>B</u></b>	$4_{\text{depe}}^{\text{W}}$	$4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$
f(NN) <sup>a)</sup>	7,20	7,16	6,50	6,00	6,03	6,03
f(MN) <sup>a)</sup>	6,31	5,52	5,43	4,90	7,31	8,01
f(MNN) <sup>b)</sup>	0,69/0,39	0,67/0,38	0,62/0,34	0,58/0,28	0,65	0,63

Der Vergleich der in der NCA ermittelten Kraftkonstanten führt ebenfalls zu diesem Ergebnis, mit einer N-N-Kraftkonstante von 6,50 mdyn/Å liegt diese zwischen den Werten für Hydrazido und Hydrazidium-Verbindungen. Die N-N-Kraftkonstante von **B** (6,00 mdyn/Å) entspricht der eines Hydrazidium-Systems (6,03 mdyn/Å für  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ). Die Schwingungen der Metall-N-Bindung sind sowohl für **A** als auch für **B** aufgrund der Kombination mit anderen Schwingungen über mehrere Moden verteilt. Die Kraftkonstanten für  $\nu(\text{WN})$  wurden daher in der Normalkoordinatenanalyse nur leicht verändert. Für **A** erhält man so eine  $f(\text{WN})$  von 5,43 mdyn/Å, für **B** ist  $f(\text{WN})$  4,90 mdyn/Å. Beide Werte sind deutlich kleiner als in den Hydrazido- und Hydrazidium-Systemen. Die Biegeschwingungen der linearen M-N-N-Einheit findet man in den Hydrazido-Komplexen bei ca. 510 cm<sup>-1</sup> ( $3_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  und  $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) innerhalb der molekularen Ebene und bei ca. 440 cm<sup>-1</sup> senkrecht dazu. In den Hydrazidium-Komplexen beobachtet man  $\delta(\text{MNN})$  bei ca. 440 cm<sup>-1</sup>. In den alkylierten Verbindungen **A** und **B** liegen die Schwingungsfrequenzen bei deutlich höherer Energie. Die experimentellen Werte sind 585 ( $\delta^{\text{ip}}$ ) und 525 ( $\delta^{\text{oop}}$ ) cm<sup>-1</sup> für **A** und 554 ( $\delta^{\text{ip}}$ ) und 526 ( $\delta^{\text{oop}}$ ) cm<sup>-1</sup> für **B**.

Die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse haben gezeigt, dass die N-N-Bindung im reduzierten Intermediat **B** bereits hoch aktiviert ist, was einen Bindungsbruch ermöglicht. Die Untersuchungen der elektronischen Struktur haben ergeben, dass die N-N-Spaltung im Gegensatz zu den Hydrazidium-Systemen  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  in der fünffach koordinierten Geometrie möglich ist. Nach der reduktiven Eliminierung des *trans*-Liganden bei der Reaktion von **A** zu **B** befinden sich die zwei zusätzlichen Elektronen nun in einem

Molekülorbital, das einer Linearkombination des Metall  $d_{z^2}$ -Orbitals mit dem N-N-Ligandenorbital mit  $\sigma^*$ -Charakter entspricht. Die für den N-N-Bindungsbruch erforderliche Elektronendichte kann in diesem Fall in die N-N-Bindung transferiert werden. Diese Reaktion entspricht einer orbital-erlaubten heterolytischen Spaltung der N-N-Bindung, wobei das M-Zentrum von +II zu +IV oxidiert wird.

Die Geometrieoptimierung und die Untersuchungen der PES der Alkylhydrazidium-Verbindung  $\underline{\text{HB}}^{\sim+}$  sprechen für eine spontane aktivierungslose N-N-Spaltung. Alternative Reaktionspfade wurden mit Hilfe der DFT ebenfalls untersucht. Dabei wurden sowohl mögliche Protonierungsreaktionen am Metallzentrum als auch am  $\text{N}^\alpha$ -Stickstoff berücksichtigt. Beide Wege führen nicht zu einer Bindungsspaltung, aus der Protonierung an  $\text{N}^\alpha$  resultiert eine Abwinklung der M-N-N-Einheit.

Der in der Literatur beschriebene Reaktionspfad unter Beteiligung eines Lösungsmittelmoleküls (Acetonitril) verläuft zunächst über eine Aktivierungsbarriere von 8 kcal/mol und einer anschließenden Abwinkelung der M-N-N-Einheit. Aus dieser Geometrie erfolgte dann der Bindungsbruch. Eine experimentelle Überprüfung dieser Ergebnisse erfolgte mit Hilfe eines sterisch anspruchsvollen Lösungsmittels (2,6-Dimethyl-Tetrahydrofuran) und einer sperrigen Säure (2,6-Lutidin· $\text{HBPh}_4$ ). Die erfolgreiche N-N-Spaltung wurde durch das Auftreten von Piperidin im Reaktionsgemisch mit Hilfe der Gaschromatographie nachgewiesen. Da eine Koordination des sperrigen Lösungsmittelmoleküls oder der konjugierten Base an  $\underline{\text{HB}}^+$  nicht möglich war, deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass eine Bildung eines Adduktes mit den Lösungsmittelmolekülen nicht zwingend notwendig für eine Spaltung der N-N-Bindung ist. Aufgrund der theoretischen und experimentellen Befunde scheint der Reaktionspfad der N-N-Spaltung daher über die lineare Alkylhydrazidiumstruktur zu verlaufen.

## 5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben zu einer Charakterisierung des *end-on* terminalen Reduktionsweges von komplexgebundenem Distickstoff und der Spaltung der N-N-Bindung geführt. Die oktaedrischen Hydrazidium-Komplexe  $[\text{W}(\text{NNH}_3)(\text{depe})_2](\text{BF}_4)_2$  und  $[\text{MoF}(\text{NNH}_3)(\text{depe})_2](\text{BF}_4)_2$  spielen dabei eine kritische Rolle, da sie im Reaktionsweg von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  die höchste Protonierungs- und Reduktionsstufe repräsentieren, bevor die N-N-Bindung gebrochen wird. Die Synthese der  $\text{NNH}_3$ -Verbindungen erfolgt durch Protonierung der entsprechenden Bis(distickstoff)-Komplexe  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  mit  $\text{HBF}_4$ . Die verwendete Säure führt dabei einen Fluoro-Liganden in *trans*-Position zu der  $\text{NNH}_3$ -Gruppe ein, was mit einem Verlust des *trans*-ständigen  $\text{N}_2$ -Liganden verbunden ist. Die Reduktion bis zum Hydrazidium-Komplex gelingt nur mit Phosphin-Koliganden, die Alkylreste tragen. Im Vergleich dazu lassen sich die Komplexe mit bidentaten Phosphinen, die aromatische Reste tragen (z.B. dppe), nur bis zu den jeweiligen  $\text{NNH}_2$ -Systemen protonieren. Das Bindungsschema der  $\text{NNH}_3$ -Verbindungen ist analog zu Nitrido-, Imido- und Oxo-Komplexen und wurde wie folgt bestimmt:

- Elektronische Struktur: bei dreifacher Protonierung des  $\text{N}^\beta$  Atoms von koordinierendem Stickstoff wird das zweifach entartete Set der Stickstoff  $\pi$  und  $\pi^*$  Orbitale aufgespalten. Das führt zu den zweifach entarteten N-H-bindenden Orbitalen und dem einsamen Elektronenpaar am  $\text{N}^\alpha$ . Besetzung dieser Orbitale erfordert vier weitere Elektronen, die vom  $\text{W}(0)$  bzw.  $\text{Mo}(0)$   $d^6$ -Zentrum des  $\text{N}_2$ -Komplexes in die  $\text{NNH}_3$ -Einheit transferiert werden müssen, wobei das Metallzentrum in eine Oxidationsstufe von +IV ( $d^2$ -Konfiguration) überführt wird. Der  $\text{NNH}_3$ -Ligand erhält eine formal negative Ladung ( $\text{NNH}_3^-$ ) und die N-N-Dreifachbindung wird zu einer einfachen  $\sigma$ -Bindung zwischen  $\text{N}^\alpha$  und  $\text{N}^\beta$  reduziert. Die  $\sigma$ -Wechselwirkung des Hydrazidium-Liganden zusammen mit den  $\pi$ -Wechselwirkungen des Elektronenpaares des  $\text{N}^\alpha$  mit den  $d_{xz}/d_{yz}$  Orbitalen des Mo/W führen zu einer Dreifachbindung zwischen dem  $\text{NNH}_3$ -Liganden und dem Metall(IV)-Zentrum. Durch Ligand $\rightarrow$ Metall  $\sigma$ - und  $\pi$ -Ladungsübertragung werden ca. 1,5 negative Ladungseinheiten vom Liganden an das Metallzentrum zurückgegeben

- Schwingungsspektroskopie: die N-N-Kraftkonstanten von  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  sind zu 6.03 mdyn/Å und die Metall-N-Kraftkonstanten sind zu 8.01(Mo-N) und 7,31 mdyn/Å (W-N) bestimmt worden. Die Metall-N-Kraftkonstanten sind sehr ähnlich zu denen von analogen Mo(IV) Nitrido- und Oxo-Verbindungen. Die N-N-Kraftkonstante ist höher als für eine N-N-Einfachbindung zu erwarten ist. Vergleicht man die N-N-Bindungslänge von Hydrazin (1,46 Å) mit der sehr kurzen Bindungslänge im  $\text{NNH}_3$  und wendet Badgers Regel [113] darauf an, erhält man eine Erhöhung der N-N-Kraftkonstante von Hydrazin (4,3 mdyn/Å) auf 5,6 mdyn/Å, was nahe an dem Wert von 6,03 mdyn/Å ist, der für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  bestimmt wurde. Außerdem zeigt die N-N-Kraftkonstante eine weitere Erniedrigung im Vergleich zu den NNH- (8,27 mdyn/Å) und  $\text{NNH}_2$ -Systemen (7,20 mdyn/Å). Umgekehrt wird die Metall-N-Kraftkonstante in den  $\text{NNH}_3$ -Komplexen (8,01 und 7,31 mdyn/Å) im Vergleich zu den Werten 4,5 mdyn/Å (NNH) und 6,31 mdyn/Å ( $\text{NNH}_2$ ) weiter erhöht. Diese Entwicklung der N-N-Kraftkonstante bei sukzessiver Protonierung zeigt eine schrittweise Herabsetzung der N-N-Bindungsstärke, die zum Bindungsbruch führen kann. Die Entwicklung der M-N-Kraftkonstante gibt die Zunahme der Metall-Ligand Kovalenz wieder, was zu einer stufenweisen Stärkung der Metall-Stickstoff-Bindung führt.
- Optische Absorptionsspektroskopie: der (Metall-Ligand)  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang wird mit TDDFT auf  $38356 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden bei 251 nm ( $39841 \text{ cm}^{-1}$   $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und 237 nm ( $42194 \text{ cm}^{-1}$   $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ). Die zwei d-Elektronen am Metallzentrum befinden sich im nicht-bindenden (n)  $d_{xy}$  Orbital; für den optischen  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang wird mit TDDFT eine Anregungsenergie von  $17830 \text{ cm}^{-1}$  berechnet, was gut mit einer Absorptionsbande bei 536 nm ( $18657 \text{ cm}^{-1}$ ,  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) übereinstimmt. Die in den optischen Absorptionsspektren bei höherer Energie liegenden Ligandenfeld-Banden werden den Übergängen  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (446 nm =  $23256 \text{ cm}^{-1}$  für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) und  $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$  (352 nm =  $32358 \text{ cm}^{-1}$  für  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) zugeordnet. Diese energetische Abfolge der LF-Übergänge wird in analogen Mo(IV) Oxo-Komplexen mit Phosphin-Liganden ebenfalls beobachtet.

Die Protonierung der Komplexe  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  mit HCl dagegen führt zu den  $\text{NNH}_2$ -Verbindungen. Diese Hydrazido-Systeme wurden mit den gleichen Methoden wie die Hydrazidium-Komplexe untersucht. Die elektronische Struktur dieser Verbindungen wurde bereits analysiert, hier stand die spektroskopische Charakterisierung im Vordergrund.

- Schwingungsspektroskopie: für den Komplex  $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$  ist die N-N-Kraftkonstante ( $7,16 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ) vergleichbar mit der von  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  ( $7,19 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ). Die Metall-N-Kraftkonstante ( $5,52 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ) dagegen ist niedriger als in dem W- $\text{NNH}_2$ -dppe-Komplex ( $6,31 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ). Diese Diskrepanz beruht auf der dimeren Struktur von  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  (im Gegensatz dazu ist  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  ein Monomer), was zu einer Aufspaltung der Mo-N-Streckschwingung in eine symmetrische und eine antisymmetrische Kombination führt. Die Mo-N-Kraftkonstante von  $5,52 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  repräsentiert einen mittleren Wert dieser aufgespaltenen Schwingung und ist daher nicht direkt mit der Kraftkonstante des monomeren Komplexes  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  vergleichbar. In der vorgeschlagenen dimeren Struktur von  $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$  sind zwei Komplexmoleküle über zwei  $\text{Cl}^-$  Anionen verbrückt. Das ist analog zu der Struktur von  $[\text{WCl}(\text{NNH}_3)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}_2$  mit dem Unterschied, dass in diesem Komplex jede Hydrazido-Gruppe ein weiteres Proton trägt, das eine H-Brücke zu einem der terminalen  $\text{Cl}^-$  Anionen ausbildet. Wasserstoffbrückenbindungen existieren auch in  $\text{NNH}_x$ -Komplexen mit  $\text{BF}_4^-$  Gegenionen, diese sind offensichtlich viel schwächer als in den entsprechenden Verbindungen mit  $\text{Cl}^-$  Gegenionen.
- Optische Absorptionsspektroskopie: in den optischen Absorptionsspektren zeigen sich deutliche Unterschiede zu den Spektren der  $\text{NNH}_3$ -Systeme in den Ligandenfeld- und in den  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen. In der LF-Region der  $\text{NNH}_2$ -Komplexe beobachtet man Banden bei 398 und 530 nm ( $25126/18868 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ), sowie bei 408 und 498 nm ( $24510/20450 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ), die den  $d_{yx} \rightarrow \pi^*_v$  und  $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$  Übergängen zugeordnet werden. Im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{NNH}_3$ -Systemen sind die  $\pi - \pi^*$  Übergängen in  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  und  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$  zu tieferer Energie verschoben und sind in zwei

Banden bei 320 und 296 nm ( $31250/33784\text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) bzw. 318/286 nm ( $31447/34965\text{ cm}^{-1}$ ;  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ) aufgespalten. Das zeigt den im Vergleich zu den  $\text{NNH}_3$ -Systemen geringeren Grad an Metall-Ligand Kovalenz und die Aufspaltung der  $\pi^*$ -Orbitale in eine Orbital innerhalb ( $\pi^*_v$ ) der  $\text{NH}_2$ -Ebene und ein Orbital senkrecht ( $\pi^*_h$ ) dazu.

Die Protonierung von komplexgebundenem  $\text{N}_2$  erfordert eine Aktivierung dieses Liganden, die mit einer Ladungsübertragung vom Metall in die  $\pi^*$ -Orbitale des Stickstoffs korrespondiert. Die N-N-Bindung wird hierbei elongiert und die Frequenz der N-N-Streckschwingung im Vergleich zu freiem Stickstoff ( $2330\text{ cm}^{-1}$ ) erniedrigt. Man kann dies als Maß für die Aktivierung heranziehen und kann so den Zustand der  $\text{N}_2\text{H}_x$ -Liganden bei sukzessiver Protonierung verfolgen. Die Trends, die aus den N-N-Kraftkonstanten erhalten werden, spiegeln das Verhalten der N-N-Frequenzen wieder. In  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  hat der Stickstoff ungefähr die gleiche Aktivierung, die schwächer als die Aktivierung in  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  und stärker als in  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  ist. Daher ist Wolfram ein stärker aktivierendes Metall als Molybdän und depe ist ein stärker aktivierender Kolligand als dppe. Auf der Stufe der  $\text{N}_2$ -Komplexe kann die schwächere Aktivierung vom dppe-Liganden durch ein stärker aktivierendes Metall ausgeglichen werden, was den vergleichbaren Aktivierungsgrad von  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  erklärt. Die stärkere Aktivierung durch depe wird durch eine stärkere  $\sigma$ -Donor und/oder eine schwächere  $\pi$ -Akzeptor Wirkung des Liganden bedingt. Das ist offensichtlich der Grund dafür, dass sowohl  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  als auch  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  bei der Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  zu den Hydrazidium-Komplexen reagieren, wogegen dies mit den entsprechenden dppe-Systemen nicht möglich ist.

Die experimentell ermittelte Entwicklung der Kraftkonstanten bei schrittweiser Protonierung zeigt den Rückgang in der N-N-Bindungsordnung von einer Dreifachbindung bis zur N-N-Einfachbindung. Die Charakterisierung der darauf folgenden Bindungsspaltung anhand der elektronischen Struktur und mit Hilfe von DFT Rechnungen zur heterolytischen N-N-Spaltung von  $[\text{MoF}(\text{NNH}_3)(\text{PH}_3)_4]^{2+}$  stand daraufhin im Vordergrund der weiteren Untersuchungen. Die freie Standardenthalpie der gesamten Reaktion beträgt 18 kcal/mol, damit repräsentiert die Spaltung der N-N-Bindung die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion,



die zu 30 kcal/mol abgeschätzt werden kann. Die tatsächliche Aktivierungsenergie ist jedoch aus elektronischen Gründen wesentlich höher anzusehen. Die bei weiterer Reduktion der  $\text{NNH}_3$ -Stufen erfolgende N-N-Spaltung wird durch Transfer von Elektronendichte von dem nicht-bindenden  $d_{xy}$  Metallorbital in das  $p_{\sigma^*}$  Orbital des  $\text{NNH}_3$ -Liganden induziert. Aufgrund der Orthogonalität der Orbitale ist der Transfer von Elektronendichte durch Überlappung von  $d_{xy}$  nach  $d_{z^2}$  verboten, was die Aktivierungsbarriere für die N-N-Spaltung weiter erhöht. Damit bilden die Hydrazidium-Systeme die letzte Stufe im Reduktionsweg und verhindern einen kontrollierten N-N-Bindungsbruch.

Die N-N-Bindungsspaltung wurde an dem fünffach koordinierten Intermediat  $[\text{WNN}(\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  (**B**) untersucht. Durch Photoreaktion des Bis(distickstoff)-Komplexes  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  mit einem 1,5-Dibrompentan erhält man den Alkylhydrazido-Komplex  $[\text{WBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$  (**A**). Durch reduktive Eliminierung des *trans*-Liganden (elektrochemisch oder mit Butyllithium) wird in einer Zweielektronenreduktion das Intermediat (**B**) erzeugt. Durch Protonierung wird die N-N-Bindung gespalten und ein Äquivalent Piperidin freigesetzt. Das reduzierte Intermediat **B** wurde zunächst mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindung **B** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Geometrie. Dabei liegt das W-Atom 0,040 (2) Å oberhalb der trigonalen Ebene, die von P2, P3 und N1 aufgespannt wird. Auf der Grundlage der Kristallstruktur wurde eine Geometrieoptimierung (B3LYP/LANL2DZ) vorgenommen und die Struktur der Modellverbindung  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$   $\tilde{\text{B}}$  erhalten. Die N-N-Bindungslänge der optimierten Struktur der Modellverbindung ist mit 1,34 Å zu kurz, in der Kristallstruktur beträgt der N-N-Abstand 1,39 Å und entspricht eher einem Hydrazidium-System. In der optimierten Struktur der nicht reduzierten Precursor-Verbindung  $\tilde{\text{A}}$  ist der N-N-Abstand mit 1,31 Å deutlich kürzer, was einer Hydrazido(2-) Verbindung entspricht. Der kristallographisch bestimmte W-N-Abstand ist mit 1,781 Å in **B** deutlich länger als in der Hydrazido-Verbindung  $\mathbf{3}_{\text{dppe}}^{\text{W}}$  (1,76 Å), mit der Geometrieoptimierung erhält man einen noch etwas längeren W-N-Abstand von 1,82 Å. Eine entsprechend lange W-N Bindung (1,79 Å) wird ebenfalls in dem Hydrazidium-Komplex  $\mathbf{4}_{\text{PMe}_3}^{\text{W}}$  gefunden. Damit vergleichbar ist der optimierte W-N-Abstand für  $\tilde{\text{A}}$  (1,78 Å). Die Winkel der W1-N1-N2-Einheiten sind nahezu

linear und betragen  $178^\circ$  für  $\tilde{\mathbf{A}}$  und  $\mathbf{B}$  und  $179^\circ$  für  $\tilde{\mathbf{B}}$ . Die N1-N2(C)-C-Gruppe in  $\mathbf{B}$  ist nicht planar, was für einen  $sp^3$ -Charakter des terminalen N-Atoms spricht.

Die weitere Charakterisierung der Verbindungen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  erfolgte mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse. Zunächst wurden die Schwingungseigenschaften des freien Piperidins mit Hilfe der DFT ermittelt, was zur Überprüfung der Vorgehensweise diente und als Grundlage für die Analyse der Schwingungsstruktur der Modellkomplexe  $\mathbf{A}'$  und  $\mathbf{B}'$  hilfreich war. Der Vergleich mit einer Normalkoordinatenanalyse von Cyclohexan [Schi69] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen Ergebnisse. Die symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen der C-H-Gruppen, die fünf „scissoing“-Moden, die fünf „wagging“-Moden, die fünf „twisting“-Moden der H-C-H-Biegeschwingung und die fünf  $\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$  Schwingungen, die über einen weiten Bereich verteilt sind, werden entsprechend dem Cyclohexan beobachtet und zugeordnet. Die Biegeschwingung  $\delta(\text{HCN})$  ist über mehrere Moden ( $\delta(\text{HCH})_{\text{sc,wag,tw}}$ ) verteilt. Die C-C-C und C-N-C-Biegeschwingungen sind im Piperidin teilweise mit Torsionen und den „rocking“-Moden von  $\delta(\text{HCH})$  gemischt, im Cyclohexan findet man eine vergleichbare Situation.

Die schwingungsspektroskopische Analyse der Alkylhydrazido Verbindungen  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$ , insbesondere die Zuordnung der N-N-Streckschwingung, ist durch die starke Mischung mit den verschiedenen  $\delta(\text{HCH})$ -Moden des Piperidin-Ringes erschwert. Ein Vergleich mit nicht alkylierten Hydrazido- und Hydrazidium-Systemen und eine Einordnung des Aktivierungszustandes der N-N-Bindung ist jedoch möglich. Die N-N-Streckschwingungen in den Hydrazido-Verbindungen  $\mathbf{3}_{\text{dpe}}^{\text{W}}$  und  $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$  haben Frequenzen von  $1387$  und  $1398 \text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum von  $\mathbf{A}$  beobachtet man N-N-Streckschwingungen bei  $1420$ ,  $1411$  und  $1236 \text{ cm}^{-1}$ , wobei NN den größten Anteil bei  $1420$  und  $1236 \text{ cm}^{-1}$  hat, was einem mittleren Wert entspricht, der etwas unterhalb der Hydrazido-Verbindungen liegt. Für das reduzierte Intermediat ist  $\nu(\text{NN})$  zu deutlich tieferer Energie verschoben. Die experimentellen Werte für diese Schwingung liegen bei  $1208$  und  $1121 \text{ cm}^{-1}$ , was einer wesentlich stärkeren Aktivierung in diesen Systemen entspricht. Der Vergleich der in der NCA ermittelten Kraftkonstanten führt ebenfalls zu diesem Ergebnis, mit einer N-N-Kraftkonstante von  $6,50 \text{ mdyn/\AA}$  liegt diese zwischen den Werten für Hydrazido- und Hydrazidium-Verbindungen. Die N-N-

Kraftkonstante von **B** (6,00 mdyn/Å) entspricht der eines Hydrazidium-Systems (6,03 mdyn/Å für  $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$  und  $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ).

Die Schwingungen der Metall-N-Bindung sind sowohl für **A** als auch für **B** aufgrund der Kombination mit anderen Schwingungen über mehrere Moden verteilt. Die Kraftkonstanten für  $\nu(\text{WN})$  wurden daher in der Normalkoordinatenanalyse nur leicht verändert. Für **A** erhält man so eine  $f(\text{WN})$  von 5,43 mdyn/Å, für **B** ist  $f(\text{WN})$  4,90 mdyn/Å. Beide Werte sind deutlich kleiner als in den Hydrazido- und Hydrazidium-Systemen. Die Biegeschwingungen der linearen M-N-N-Einheit findet man in den Hydrazido-Komplexen bei ca.  $510 \text{ cm}^{-1}$  ( $3_{\text{dppc}}^{\text{W}}$  und  $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ) innerhalb der molekularen Ebene und bei ca.  $440 \text{ cm}^{-1}$  senkrecht dazu. In den Hydrazidium-Komplexen beobachtet man  $\delta(\text{MNN})$  bei ca.  $440 \text{ cm}^{-1}$ . In den alkylierten Verbindungen **A** und **B** liegen die Schwingungsfrequenzen bei deutlich höherer Energie. Die experimentellen Werte sind  $585 (\delta^{\text{ip}})$  und  $525 (\delta^{\text{oop}}) \text{ cm}^{-1}$  für **A** und  $554 (\delta^{\text{ip}})$  und  $526 (\delta^{\text{oop}}) \text{ cm}^{-1}$  für **B**.

Die spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die oktaedrisch koordinierten Mo- und W-Komplexe zur Charakterisierung der im Reduktionsweg von *end-on* terminal gebundenem Distickstoff auftretenden Intermediate geeignet aber gegen eine N-N-Bindungsspaltung inert sind. Der Mechanismus dieser Spaltung wurde an einem fünffach koordinierten Alkylhydrazidium-Komplex beschrieben und hat gezeigt, dass sich eine N-N-Bindungsspaltung in diesem System realisieren lässt.



## 6 Geräte und Methoden

### 6.1 Synthese und Probenvorbereitung

Die Lagerung und Probenvorbereitung der Ausgangssubstanzen und der synthetisierten Verbindungen erfolgte unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun). Die Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Stickstoff 5.0) unter Anwendung der herkömmlichen Schlenktechnik durchgeführt, die verwendeten Lösungsmittel im Reinheitsgrad p.a. wurden mit folgenden Methoden getrocknet und unter Argon destilliert:

- Diethylether und Tetrahydrofuran über einer Natrium-Kalium-Legierung
- Toluol über Natrium
- Methanol über Magnesiummethanolat

Alle übrigen Chemikalien wurden in der handelsüblichen Qualität eingesetzt. Die  $^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitutionen wurden unter Verwendung von 98%-ig angereichertem Stickstoff der Fa. Deutero durchgeführt.

### 6.2 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespültem Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  bei  $10\text{ K}$  in einem bei  $10\text{ t/cm}^2$  gepressten Kaliumbromid-Pressling aufgenommen. Für die Tieftemperaturspektroskopie wurde der Heliumkühler Model 22 der Firma Cryogenics verwendet.

### 6.3 FIR-Spektroskopie

Die FIR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 66 FTIR Spektrometer mit Cryogenics Helium-Kryostat bei 10 K in Rubidiumjodid-Presslingen (Pressdruck: 10 t/cm<sup>2</sup>) und einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Dies erfolgte in einem Messbereich von 200 bis 550 cm<sup>-1</sup>.

### 6.4 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 cm<sup>-1</sup>. Die Auflösung betrug 2 cm<sup>-1</sup>. Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas Lübeck verwendet. Für die Sicherstellung der Inertgasbedingungen während der Messung wurde die Substanz unter Schutzgasatmosphäre in die Vertiefung einer Probenhalterung gepresst, die mit einer Glasplatte verschlossen wurde.

### 6.5 UV/Vis Spektroskopie

Optische Absorptionsspektren im Festkörper als Pressling zwischen zwei Saphir-Fenstern oder KBr-Pressling) wurden mit einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian Darmstadt im Messbereich 200- 3300 nm aufgenommen. Die Messtemperatur betrug 8 K, die Auflösung 0,5 nm.

### 6.6 Kristallstrukturanalyse

Die Daten zur Kristallstrukturanalyse wurden auf dem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 die Strukturverfeinerung wurde mit SHELXL-97 gegen F2 vorgenommen. Alle nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Die C-Atome des

Stickstoffliganden sind in zwei unterschiedlichen Konformationen fehlgeordnet und wurden mit einem Split-Modell verfeinert.

## 6.7 Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalyse wurde mit dem QCPE Computerprogramm Nr. 576 von PETERSON und McINTOSCH durchgeführt. Es beinhaltet die Lösung der Säkulargleichung  $GFL = \Lambda L$  mit der Diagonalisierungs-Prozedur von MIYAZAWA. Die Rechnungen basieren auf dem allgemeinen Valenzkraftfeld GVFF (general valence force field), die Kraftkonstanten werden mit der nichtlinearen Optimierungsroutine des Simplex-Algorithmus von NELDER und MEAD [117] verfeinert. Die Normalkoordinatenanalyse basiert auf der QCA-NCA Prozedur (quantum chemistry based normal coordinate analysis), d.h. das Kraftfeld wird zunächst mit Hilfe von DFT Methoden berechnet.

Für die Mo/W-  $N_2$ -,  $NNH_2$ - und  $NNH_3$ -Komplexe  $[MF_x(N_2H_y)(depe)_2]^{z+}$  ( $x = 0, 1$ ;  $y = 0, 1, 2, 3$ ;  $z = 0, 1, 2$ ) werden die Schwingungsfrequenzen und die f-Matrix auf der Grundlage der optimierten Struktur der entsprechenden Modellverbindungen  $[MF_x(N_2H_y)(PH_3)_4]^{z+}$  berechnet. Während der weiteren Prozedur werden die  $PH_3$ -Gruppen weiter zu P-Atomen vereinfacht, um künstliche Wechselwirkungen dieser Gruppen mit dem Rest des Moleküls zu beseitigen. Dies führt zu den in der QCA-NCA [73] verwendeten Modellsystemen  $[MF_x(N_2H_y)(P_4)]^{z+}$ . Die entsprechende f-Matrix kann in zwei Teile gegliedert werden: die Kraftkonstanten der F-M-N-N- $H_y$ -Einheit und die Kraftkonstanten des  $MP_4$ -Gerüsts. Die Werte für die Kraftkonstanten dieses Gerüsts und die nicht-diagonal Elemente wurden aus der DFT-Rechnung übernommen und fixiert. Sehr kleine Matrixelemente wurden dabei vernachlässigt. Die Kraftkonstanten der F-M-N-N- $H_y$ -Einheit wurden so verfeinert, dass die berechneten mit den experimentellen Frequenzen gut übereinstimmten.

Für die alkylierten Komplexe  $[WBrN(NC_5H_{10})(dppe)_2]^+$  und  $[WN(NC_5H_{10})(dppe)_2]$  wurde diese Verfahren etwas verändert. In den dppe-Liganden wurden die Phenylringe durch H-Atome ersetzt. Für die Modellkomplexe mit den  $H_2PCH_2CH_2PH_2$ -Liganden wurde das Kraftfeld zunächst mit Hilfe von DFT berechnet. Die H-Atome am Phosphor des Modellsystems wurden für die weitere Prozedur entfernt, die Modellkomplexe wurden dann

mit dieser leichten Vereinfachung in die darauf folgende Normalkoordinatenanalyse übernommen. Für die NCA-Prozedur wurde nun die vollständige f-Matrix verwendet. Die Kraftkonstanten für die Metall-N-, N-N- und die C-N-Schwingungen und entsprechend wichtige nicht-diagonal Elemente wurden angepasst, alle anderen Matrixelemente wurden aus der DFT-Rechnung übernommen und fixiert.

## 6.8 DFT Rechnungen

### 6.8.1 Grundlagen

Im Folgenden wird ein N-Elektronen System in der Born-Oppenheimer Näherung (Separation der Kernbewegungen) betrachtet. Dieses System wird durch den Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (6.1)$$

Dabei sind:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (6.2)$$

der Operator der kinetischen Energie,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (6.3)$$

das externe Potential und

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.4)$$

die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung für dieses System ist:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (6.5)$$

wobei E die totale elektronische Energie ist. Die Wellenfunktion beschreibt einen stationären Zustand, z. B. den Grundzustand ( $\psi = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ ). Die Koordinate  $\vec{x}_i$  des Elektrons i enthält die Orts- und Spin-Koordinaten und das externe Potential, das auf das Elektron einwirkt.



## Die Hohenberg-Kohn Theoreme

### Theorem 1

Das externe Potential  $\hat{V}_{ext}$  ist, bis auf eine triviale Konstante, eindeutig durch die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  bestimmt.

Für ein N-Elektronen System sind alle Eigenschaften des Grundzustandes durch N und  $\hat{V}_{ext}$  bestimmt, daher kann nach diesem Theorem die Elektronendichte verwendet werden.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N \quad (6.6)$$

mit

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (6.7)$$

Der Beweis des Theorems gelingt unter der Annahme, dass es zwei Potentiale  $\hat{V}$  und  $\hat{V}'$  gibt, die mit der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  kompatibel sind. Unter Verwendung des Variationsprinzips für Wellenfunktionen gelangt man zu einem Widerspruch der diese Annahme widerlegt. (lit94Nic).

Die totale Energie  $E_v[\rho_0]$  (in Abhängigkeit vom externen Potential  $V_{ext}$ ) ist:

$$E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr + J[\rho_0] + E_{NC}[\rho_0] \quad (6.8)$$

mit der kinetischen Energie  $T[\rho_0]$ .  $J[\rho_0]$  ist die klassische Coulomb-Energie:

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1) \rho_0(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (6.9)$$

Der nicht klassische Term  $E_{NC}[\rho_0]$  bezieht sich auf Austauschintegral und Coulomb-Korrelation zwischen Elektronen. Da nur  $V_{ext}$  vom System direkt abhängt, gilt für  $E_0$

$$E_0 = \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr + F_{HK}[\rho_0] \quad (6.10)$$

mit dem universellen Funktional der Elektronendichte:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{NC}[\rho]. \quad (6.11)$$

Theorem 2

Für eine Versuchsdichte  $\tilde{\rho}(r)$ , die folgende Eigenschaften hat ( $N$  = Anzahl der Elektronen):

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0 \text{ und } \int \tilde{\rho}(r) dr = N \quad (6.12)$$

gilt immer:  $E_0 \leq E_v(\tilde{\rho})$ . (6.13)

Wird für  $E_v(\rho)$  eine Differenzierbarkeit vorausgesetzt, fordert das Variationsprinzip, dass die Grundzustands-Dichte dem „stationary principle“ genügen muss:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (6.14)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu$  definiert als:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (6.15)$$

In einem N-Elektronen-System werden mit  $\rho(r)$  alle Eigenschaften definiert. Es existiert jedoch nur ein Existenzbeweis für die Funktionale  $T(\rho)$  und  $E_{NC}(\rho)$  und ein Variationsprinzip für den Fall, dass die Funktionale bekannt sind.  $F_{HK}$  ist unabhängig vom externen Potential definiert und ist daher ein universelles Funktional von  $\rho(\vec{r})$ . Für den Fall, dass  $F_{HK}[\rho]$  explizit bekannt ist, könnte die Dichtefunktionaltheorie auf jedes System angewendet werden und eine exakte Lösung für den Grundzustand liefern.

Was jedoch fehlt, ist eine konkrete Form der Funktionale. Die Genauigkeit vieler approximativer Funktionale ist aber gerade für Anwendungen in der Chemie nicht ausreichend. Daher wird mit Methode von KOHN und SHAM ein anderer Weg eingeschlagen.

## Der Kohn-Sham Formalismus

In einem System von N nicht wechselwirkenden Elektronen:

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s \quad (6.16)$$

mit dem lokalen Potential  $\hat{V}_s$  folgt aus den beiden Hohenberg-Kohn Theoremen:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(r)\rho(r)dr \text{ und } \delta E_s[\rho_s] = 0. \quad (6.17)$$

Damit kann die Grundzustandsdichte bestimmt werden. Die Lösung der Schrödingergleichung ist eine Ein-Determinanten-Wellenfunktion.

Die dazugehörige Ein-Teilchen-Dichte-Matrix ist:

$$\rho_1^s(r, r') = \sum_{i=1}^N \Phi_i(r)\Phi_i^*(r'), \quad (6.18)$$

die Dichte: 
$$\rho_s(r) = \sum |\Phi_i(r)|^2 \quad (6.19)$$

und die kinetische Energie:

$$T_s[\rho] = \int \Phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(r) dr. \quad (6.20)$$

Für ein wechselwirkendes System mit N Elektronen und dem externen Potential  $V_{ext}$  ist das dazugehörige Energiefunktional:

$$E_{V_0}[\rho] = T[\rho] + \int V_0(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{NC}[\rho] \quad (6.21)$$

mit  $T_s[\rho]$  und dem Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{NC}[\rho]$  erhält man für  $E_{V_0}[\rho]$ :

$$E_{V_0}[\rho] = T_s[\rho] + \int V_0(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6.22)$$

und das zugehörige Potential durch Ableitung des Funktionals:

$$V_{xc}[\rho](r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (6.23)$$

### 6.8.2 Experimentelles

Für den  $\text{NNH}_3$ -Liganden und die Molybdän  $\text{NNH}_2$ - und  $\text{NNH}_3$ -Modellsysteme  $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$  und  $[\text{MoF}(\text{NNH}_3)(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ , sowie für die Modellkomplexe  $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  und  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  wurden DFT-Rechnungen (spin-restricted) durchgeführt. Alle Rechnungen wurden mit BECKES drei Parameter Hybridfunktional mit dem Korrelationsfunktional von LEE, YANG und PARR (B3LYP) [118] und dem Basissatz LanL2DZ durchgeführt. Dieser Basissatz enthält die DUNNING/HUZINAGA Basisfunktionen (D95) [119] für die Metalle der ersten Übergansreihe und effektive Kernpotentiale (Los Alamos) plus DZ-Funktionen [120, 121] für alle anderen Atome. Für die natürliche Populationsanalyse (NPA) wurden die Ladungen mit dem NBO-Formalismus (natural bond orbital formalism) [122-125] analysiert. Die Übergansenergien wurden mit Hilfe der zeitabhängigen DFT (TDDFT) bestimmt. Als voll optimiert gelten Strukturen, wenn die Konvergenz für die relative Änderung der Elektronendichte zwischen zwei aufeinander folgenden Iterationsschritten für die beiden Geometrien kleiner als  $1 \cdot 10^{-8}$  war.

Für alle Rechnungen wurden die im GAUSSIAN98 [126] implementierten Prozeduren verwendet. Die Darstellung der Wellenfunktionen erfolgte mit dem Programm MOLDEN die Abbildungen von Molekülstrukturen wurden mit MOLDEN [127] oder GAUSSVIEW erzeugt. Die f-Matrix in internen Koordinaten wurde mit dem Programm REDONG [128] aus der GAUSSIAN Ausgabedatei extrahiert.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M.D. Fryzuk, S.A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 379.
- [2] A.F.Hollemann, E.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, **1995**.
- [3] D.Nelson, M.Cox, *Lehninger Biochemie*, 3. Auflage, **2001**.
- [4] W.H.Schlesinger, *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, **1991**.
- [5] 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.
- [6] D.V.Yandulov, R.R.Schrock *Science* **2003**, 301, 76.
- [7] D.V.Yandulov, R.R.Schrock *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6252.
- [8] D.V.Yandulov, R.R.Schrock, A.L. Rheingold, C.Ceccarelli, W.M.Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 796.
- [9] R.N.F.Thorneley, D.J.Lowe, *Molybdenum Enzymes*, T.G.Spiro, **1985**.
- [10] F.Tuczek, N.Lehnert *Angew. Chem.* **1998**, 110, 19.
- [11] C.J.Pickett, J.Talarmin *Nature* **1985**, 317, 652.
- [12] R.A. Henderson, G.J. Leigh, C.J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425.
- [13] S.A. Topham, *In Catalysis: Science and Technology; J.R.Anderson*, **1985**.
- [14] B.K.Burgess, D.J.Lowe *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- [15] D.R.Dean, M.R.Jacobsen, *In Biological Nitrogen Fixation; G.Stacey, R.H.Bur*, **1992**.
- [16] M.M.Georgiadis, H.Komiya, P.Chakrabarti, D.Woo, J.J.Kornuc, D.C.Rees *Science* **1992**, 257, 1653.
- [17] J.Kim, D.Woo, D.C.Rees *Biochemistry* **1993**, 32, 7104.
- [18] J.Kim, D.C.Rees *Science* **1992**, 257, 1677.
- [19] J.T.Bolin, N.Campobasso, S.W.Muchmore, T.V.Morgan, L.E.Mortenson, *In Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, **1993**.
- [20] J.Kim, D.C.Rees *Nature* **1992**, 360, 553.
- [21] R.P.Hausinger, J.B.Howard *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 13486.
- [22] J.B. Howard, D.C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965.
- [23] G.D.Watt, K.R.N.Reddy *J. Inorg. Biochem.* **1994**, 53, 281.
- [24] K.K.Surerus, M.P.Hendrich, P.D.Christie, D.Rottgardt, W.H.Orme-Johnson, E.Munck *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8579.
- [25] R.C.Tittsworth, B.J.Hales *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9763.

- [26] G.J.Leigh, C.J.Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1797.
- [27] R.A.Henderson, G.J.Leigh, C.J.Pickett *Adv. Inorg. Chem. and Rad. Chem.* **1983**, 27, 197.
- [28] B.E.Smith, M.J.O'Donnell, G.Lang, K.Spartalien *Biochem. J.* **1980**, 191, 449.
- [29] J.E.Morningstar, M.K.Johnson, E.E.Case, B.J.Hales *Biochemistry* **1987**, 26, 1795.
- [30] O.Einsle, F.A.Tezcan, S.L.A. Andrade, B.Schmid, M.Yoshida, J.B.Howard, D.C. *Science* **2002**, 297, 1696.
- [31] H.B.Deng, R.Hoffmann *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1062.
- [32] G.J.Leigh *Science* **1995**, 268, 827.
- [33] G.J.Leigh *Eur. J. Biochem.* **1995**, 229, 14.
- [34] G.J.Leigh *New J. Chem.* **1994**, 18, 157.
- [35] G.J.Leigh, M.Jimenez-Tenorio *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5862.
- [36] D.Sellmann, J.Sutter *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 587.
- [37] D.Coucouvani *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594.
- [38] C.J.Pickett *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601.
- [39] G.J.Leigh *Science* **1998**, 279, 506.
- [40] J.Chatt, J.R.Dilworth, R.L.Richards *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589.
- [41] R.A.Henderson, G.J.Leigh, C.J.Pickett *Adv. Inorg. Chem. and Rad. Chem.* **1983**, 27, 197.
- [42] G.J.Leigh *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 177.
- [43] A.E.Shilov *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1409.
- [44] T.A.George, J.R.D.DeBord, *In Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, E.I.Stiefe, D.Coucouvani, W.E.Newtonl, **1993**.
- [45] M.Hidai, Y.Mizobe *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115.
- [46] J. Schimpl, H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15772.
- [47] J.B.Howard, D.C.Rees *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 234.
- [48] J.H. Guth, R.H. Burris, *Biochem* **1983**, 22, 5111.
- [49] M.Ribbe, D.Gadkari, O.Meyer *J. Biol. Chem.* **1997**, 272 (42), 26627.
- [50] B.E.Smith, R.R.Eady *Eur. J. Biochem.* **1992**, 205, 1.
- [51] I. Dance, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 581.
- [52] C.E. Laplaza, C.C. Cummins, *Science* **1995**, 268, 861.
- [53] C.E. Laplaza, M.J.A. Johnson, J.C. Peters, A.L. Odom, E. Kim, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8623.
- [54] C.E. Laplaza, A.R. Johnson, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 709.

- [55] A. Caselli, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3652.
- [56] G.K.B. Clentsmith, V.M.E. Bates, P.B. Hitchcock, F.G.N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444.
- [57] (a) G.J. Leigh, *Accts. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177.  
(b) R.A. Henderson, G.J. Leigh, C. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197-292
- [58] J.Chatt, G.A.Heath. R.L.Richards *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1010.
- [59] J.Chatt, G.A.Heath. R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074.
- [60] G.A.Heath, R.Mason, K.M.Thomas *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 260.
- [61] J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1520.
- [62] J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1852.
- [63] J.Chatt, R.A.Head, G.J.Leigh, C.J.Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1638.
- [64] T.Takahashi, Y.Mizobe, M.Sato, M.Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7461.
- [65] J.Chatt, M.E.Fakley, P.B.Hitchcock, R.L.Richards, N.T.Luong-Thi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 345.
- [66] T.A.George, R.C.Tisdale *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5157.
- [67] M.Abu Bakar, D.L.Hughes, W.Hussain, G.J.Leigh, C.J.Mcdonald, H.Mohd.-Ali *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2545.
- [68] 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.
- [69] A.Galindo, A.Hills, D.L.Hughes, R.L.Richards, M.Hughes, J.Mason *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283.
- [70] T.A.George, L.Ma, S.N.Shailh, R.C.Tisdale, J.Zubieta *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4789.
- [71] T.A.George, B.B.Kaul, Q.Chen, J.Zubieta *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1706.
- [72] M.Jimenez-Tenorio, M.C.Puerta, P.Valerga, D.L.Hughes *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2431.
- [73] N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem* **1999**, *38*, 1659.
- [74] N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671.
- [75] R.A. Michelin, M. Mozzon, R.Bertani *Coord. Chem. Rev* **1996**, *147*, 299.
- [76] V.Y.Kukushkin, A.J.L.Pombeiro *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771.
- [77] (a) A. Galindo, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 283.

- (b) A. Galindo, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1987**, 1815.
- [78] J.E. Barclay, A Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, C.J. Macdonald, M. Abu Bakar, H. Mohd.-Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503
- [79] R.A. Henderson, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2259.
- [80] J.Chatt, A.J.Pearman, R.L.Richards, *Nature* **1975**, 253, 39.
- [81] (a) S.N. Anderson, M.E. Fakley, R.L. Richards, J. Chatt, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1973.
- (b) J.A. Baumann, G.E. Bossard, T.A. George, D.B. Howell, L.M. Koczon, R.K. Lester, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3568.
- [82] Hussain, W.; Leigh, G.J.; Pickett, C.J. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1982**, 74.
- [83] R.A. Henderson, G.J. Leigh, C.J Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425.
- [84] C.J. Pickett, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1033.
- [85] C.E. Laplaza, A.R. Johnson, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 709.
- [86] C.E. Laplaza, C.C. Cummims, *Science*, **1995**, 268, 861.
- [87] (a) H.W. Lam, C.M. Che, K.Y. Wong, *J.Chem.Soc Dalton Trans.* 1992, 1411.
- (b) J.D. Buhr, H. Taube, *Inorg. Chem* 1979, 18, 2208.
- [88] W. Hussain, G.J. Leigh, H. Mohd. Ali, C.J. Pickett, D: A. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1703.
- [89] J.E. Barclay, A Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, C.J. Macdonald, M. Abu Bakar, H. Mohd.-Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503
- [90] T. Uchida, Y. Uchida, M. Hidai, T. Kodama *Acta Crystallogr., B31*, **1975**, 1197.
- [91] Hidai, M.; Kodama, T.; Sato, M.; Harakawa, M.; Uchida, Y. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2694.
- [92] G.A. Heath, R. Mason, K.M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 96, **1974**, 259.
- [93] 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.
- [94] K.H. Horn, N. Lehnert, F. Tuczec, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1076.
- [95] O. Franke, B.E. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczec, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2395-2402
- [96] (a) U. Posset, W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.* **1992**, 3, 47.
- (b) U. Posset, W. Kiefer, *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 427.



- [97] M. Jimenez-Tenorio, M.C. Puerta, P. Valerga, D.L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1994**, 2431.
- [98] T.A. George, B.B. Kaul, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1706.
- [99] T.A. George, L. Ma, S.N. Shailh, R.C. Tisdale, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4789.
- [100] M. Abu Bakar, D.L. Hughes, W. Hussain, G.J. Leigh, C.J. Macdonald, H. Mohd.-Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2545.
- [101] T.A. George, R.C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5157.
- [102] J. Chatt, M.E. Fakley, P.B. Hitchcock, R.L. Richards, N. Luong-Thi; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 345.
- [103] T. Takahasi, Y. Mizobe, M. Sato, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7461.
- [104] J. Chatt, A.J. Pearman, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1766.
- [105] J. Chatt, A.J. Pearman, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2139.
- [106] G.A. Heath, R. Mason, K.M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 260.
- [107] J. Chatt, G.A. Heath, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074.
- [108] J. Chatt, G.A. Heath, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1010.
- [109] Chatt, J.; Pearman, A.J.; Richards, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 1852.
- [110] Cowman, C.D.; Trogler, W.C.; Mann, K.R.; Poon, C.K.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 8, 1747.
- [111] Bendix, J.; Bøgevig, A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5992-6001
- [112] Sutton, L.E. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; Chemical Society Special Publication No.11, Chemical Society: London, 1958
- [113] Herschbach, D.R.; Laurie, V.W. *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 2, 458.
- [114] Catalano, E.; Sanborn, R.H.; Frazer, J.W. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2265.
- [115] H. Takahashi, T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectr.* **1964**, 13, 43.
- [116] Miyazawa, T. J., *Chem Phys.* **1958**, 29, 246.
- [117] Nelder, J. A.; Mead, R. *Comput. J.* **1965**, 7, 308.
- [118] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [119] Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum: New York, 1976.
- [120] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270 and 299.
- [121] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- [122] Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.

- [123] Rives, A. B.; Weinhold F. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 201.
- [124] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [125] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [126 Gaussian 98, Revision A.7,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,  
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,  
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,  
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,  
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,  
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,  
J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,  
B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,  
R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,  
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe,  
P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,  
C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,  
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [127] Schaftenaar, G. *Molden* version 3.2; CAOS/CAMM Center, University of Nifmegen:  
The Netherlands.
- [128] Allouche, A.; Pourcin, J. *Spectrochim. Acta* **1993**, *49A*, 571.

## 8 Anhang

### A-1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Überführung des fixierten Stickstoffs in organische Bindung .....	12
Abbildung 2 Das MoFe-Protein Tetramer von <i>A. vinelandii</i> .....	14
Abbildung 3 Bändermodell des Fe-Protein Dimers von <i>A. vinelandii</i> .....	15
Abbildung 4 Reduzierte (links) und oxidierte (rechts) Form des P-Clusters .....	16
Abbildung 5 Der Eisen-Molybdän Cofaktor .....	17
Abbildung 6 Der Fe-P-Zyklus: Einelektronenübertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein mit anschließender Hydrolyse der ATPs .....	20
Abbildung 7 Mo-Fe-Zyklus der Nitrogenasereaktion nach THORNEYLEY und LOWE .....	21
Abbildung 8 Asymmetrischer Reaktionspfad von <i>end-on</i> terminal gebundenem Stickstoff .....	23
Abbildung 9 Mechanismus für die N-N-Spaltung in Alkylhydrazido-Systemen .....	27
Abbildung 10 Katalytisch wirksamer Mo-Komplex mit [HIPTN <sub>3</sub> N]-Liganden .....	29
Abbildung 11 Vorgeschlagene Intermediate im Reduktionszyklus durch stufenweise Reduktion und Protonierung .....	30
Abbildung 12 Strukturen von $\tilde{\mathbf{3}}$ und $\tilde{\mathbf{4}}$ aus der Geometrieoptimierung .....	35
Abbildung 13 IR-Spektren von [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [Mo( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] .....	40
Abbildung 14 Raman-Spektren von [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [Mo( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] .....	41
Abbildung 15 IR-Spektren von [W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [W( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] .....	43
Abbildung 16 Raman-Spektren von [W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [W( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] .....	44
Abbildung 17 Struktur und Definition der internen Koordinaten für Modell <b>1'</b> .....	45
Abbildung 18 MIR-Spektren von [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl, [MoCl( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl und .....	49
Abbildung 19 MIR-Spektren von [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl, [MoCl( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl und .....	50
Abbildung 20 Dimere Struktur mit Wasserstoffbrücken für $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ .....	51
Abbildung 21 Aufspaltung der N-H-Streckschwingungen in symmetrische und antisymmetrische Kombinationen .....	52
Abbildung 22 Struktur und Definition der internen Koordinaten für <b>3'</b> .....	55
Abbildung 23 IR-Spektren von [MoF(NNH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [MoF( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	60
Abbildung 24 Vergleich der relevanten Isotopenshifts von $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ und $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .....	61
Abbildung 25 IR-Spektren von [WF(NNH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [WF( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	62
Abbildung 26 Struktur der F-Matrix um die zentrale F-M-N-N-Einheit .....	65
Abbildung 27 Struktur und Definition der internen Koordinaten für <b>4'</b> .....	65
Abbildung 28 Grenzorbitale der freien N <sub>2</sub> - und NNH <sub>3</sub> -Liganden .....	71
Abbildung 29 MO-Schema für das Modellsystem $\tilde{\mathbf{4}}$ .....	72
Abbildung 30 Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale von $\tilde{\mathbf{4}}$ .....	73

Abbildung 31 UV-Vis-Spektrum von $4_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ ; (A): KBr Pressling, Raumtemp. (B) reiner Komplex, Saphir Fenster, 10K (C) konz. KBr Pressling, 10 K .....	76
Abbildung 32 UV-Vis-Spektrum von $4_{\text{depe}}^{\text{W}}$ ; (A): KBr Pressling, Raumtemp. (B) reiner Komplex, Saphir Fenster, 10K (C) konz. KBr Pressling, 10 K .....	77
Abbildung 33 UV-Vis-Spektrum von $3_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ , konz. KBr Pressling, 10K.....	79
Abbildung 34 UV-Vis-Spektrum von $3_{\text{depe}}^{\text{W}}$ , konz. KBr Pressling.....	80
Abbildung 35 Orthogonalität der Orbitale $d_{xy}$ und $d_{z^2}$ .....	86
Abbildung 36 Entwicklung der Kraftkonstante im Reduktionsweg von $\text{N}_2$ .....	88
Abbildung 37 Synthese der Alkylhydrazido-Verbindung <b>A</b> und N-N-Spaltung im Intermediat <b>B</b> .....	91
Abbildung 38 Kristallstruktur von <b>B</b> , $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ ; Sicht entlang der N2-N1-W1 Achse (links) und auf die W1-N1-N2 Achse (rechts).....	92
Abbildung 39 Strukturen der Modellkomplexe $\tilde{\mathbf{A}}$ und $\tilde{\mathbf{B}}$ .....	94
Abbildung 40 IR-Übersichtsspektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ .....	99
Abbildung 41 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ mit relevanten Isotopenverschiebungen .....	101
Abbildung 42 Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{A}}$ mit relevanten Isotopenverschiebungen .....	102
Abbildung 43 Zentrales Fragment und Definition der internen Koordinaten für $\mathbf{A}'$ .....	105
Abbildung 44 Schwingungsbilder der wichtigsten Schwingungen für die zentralen Einheit von $\mathbf{A}'$ .....	107
Abbildung 45 IR-Übersichtsspektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ .....	112
Abbildung 46 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ mit relevanten Isotopenverschiebungen	114
Abbildung 47 Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von $^{14}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ und $^{15}\text{N-}\underline{\mathbf{B}}$ mit relevanten Isotopenverschiebungen .....	115
Abbildung 48 Zentrales Fragment und Definition der internen Koordinaten für $\mathbf{B}'$ .....	118
Abbildung 49 Schwingungsbilder der zentralen Einheit von $\mathbf{B}'$ .....	121
Abbildung 50 MO-Diagramm von $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ $\tilde{\mathbf{A}}$ und $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ $\tilde{\mathbf{B}}$ .....	124
Abbildung 51 Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale von $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ $\tilde{\mathbf{A}}$ .....	125
Abbildung 52 Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale von $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ $\tilde{\mathbf{B}}$ .....	128
Abbildung 53 Strukturoptimierung von Intermediat $\underline{\mathbf{HB}}^+$ und N-N-Bindungsspaltung.....	130
Abbildung 54 PES entlang der N-N-Bindung von $\underline{\mathbf{HB}}^+$ .....	131
Abbildung 55 Alternative Reaktionspfade für die N-N-Spaltung.....	132

## A-2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Koordinaten der optimierten Struktur von $\tilde{\mathbf{3}}$ .....	36
Tabelle 2 Koordinaten der optimierten Struktur von $\tilde{\mathbf{4}}$ .....	36
Tabelle 3 Mo/W-N <sub>2</sub> , -NNH, -NNH <sub>2</sub> und -NNH <sub>3</sub> Komplexe und entsprechende Modelle.....	37
Tabelle 4 Vergleich der experimentellen und berechneten Frequenzen für [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [Mo <sup>15</sup> (N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ].....	42
Tabelle 5 Vergleich der experimentellen und berechneten Frequenzen für [W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [W( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] .....	42
Tabelle 6 Definition der Symmetriekoordinaten der zentralen N-N-M-N-N Einheit von $\mathbf{1}'$ in D <sub>2h</sub> Symmetrie...	46
Tabelle 7 Symbolische F-Matrix der N-N-M-N-N Einheit von $\mathbf{1}'$ in D <sub>2h</sub> Symmetrie .....	46
Tabelle 8 Kraftkonstanten für [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ] und [W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe) <sub>2</sub> ].....	47
Tabelle 9 Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen für [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl, [MoCl( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl und [MoCl(NND <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl.....	48
Tabelle 10 DFT-Frequenzen für das dimere Modellsystem ( $\tilde{\mathbf{3}}$ ) <sub>2</sub> in cm <sup>-1</sup> .....	54
Tabelle 11 Definition der Symmetriekoordinaten für die zentrale Cl-M-N-NH <sub>2</sub> .....	56
Tabelle 12 Symbolische F-Matrix der Cl-M-N-NH <sub>2</sub> Einheit in C <sub>2v</sub> Symmetrie .....	57
Tabelle 13 Kraftkonstanten für [MoCl(NNH <sub>2</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]Cl.....	58
Tabelle 14 Experimentelle und berechnete Frequenzen für $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ .....	61
Tabelle 15 Experimentelle und berechnete Frequenzen für $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .....	63
Tabelle 16 Definition der Symmetriekoordinaten für die zentrale F-M-N-NH <sub>3</sub> -Einheit .....	66
Tabelle 17 Symbolische F-Matrix der F-M-N-NH <sub>3</sub> Einheit in C <sub>s</sub> Symmetrie .....	67
Tabelle 18 Kraftkonstanten für $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ und $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .....	68
Tabelle 19 Ladungsbeiträge .....	74
Tabelle 20 NPA Ladungsverteilung.....	74
Tabelle 21 Zuordnung der optischen Übergänge für $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ und $\mathbf{4}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .....	78
Tabelle 22 Zuordnung der optischen Übergänge von $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{Mo}}$ und $\mathbf{3}_{\text{depe}}^{\text{W}}$ .....	81
Tabelle 23 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für $\underline{\mathbf{B}}$ .....	93
Tabelle 24 Strukturparameter von $\tilde{\underline{\mathbf{A}}}$ , $\tilde{\underline{\mathbf{B}}}$ und Vergleich mit der Kristallstruktur von $\underline{\mathbf{B}}$ .....	95
Tabelle 25 Berechnete Schwingungsfrequenzen und Zuordnungen für Piperidin .....	96
Tabelle 26 Experimentelle und beobachtete Frequenzen und Zuordnungen von <sup>14</sup> N- $\underline{\mathbf{A}}$ und <sup>15</sup> N- $\underline{\mathbf{A}}$ .....	100
Tabelle 27 Ausschnitt aus der f-Matrix von $\mathbf{A}'$ .....	108
Tabelle 28 Ermittelte Kraftkonstanten für $\mathbf{A}'$ .....	108
Tabelle 29 Verteilung der potentiellen Energie (PED) für $\mathbf{A}'$ .....	110
Tabelle 30 Experimentelle und berechnete Frequenzen für $\underline{\mathbf{B}}$ .....	113
Tabelle 31 Ermittelte Kraftkonstanten für $\mathbf{B}'$ .....	119
Tabelle 32 Verteilung der potentiellen Energie (PED) für $\mathbf{B}'$ .....	122

Tabelle 33 Ladungsbeiträge für $[\text{MoBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]^+$ <b><math>\tilde{\mathbf{A}}</math></b> .....	126
Tabelle 34 Ladungsbeiträge für $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ <b><math>\tilde{\mathbf{B}}</math></b> .....	129
Tabelle 35 NPA-Ladungsbeiträge .....	129
Tabelle 36 Vergleich der N-N- und M-N-Bindungslängen in Å .....	135
Tabelle 37 Vergleich der N-N-, M-N- und M-N-N-Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ .....	136
Tabelle 38 Vergleich der N-N-, M-N- und M-N-N-Kraftkonstanten .....	137

### A-3 Kristallographischer Anhang

Kristallstrukturbestimmung von:  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  :

#### Tab. A1 Protokoll

##### Crystal data:

<b>Compound:</b>	$\text{W}\{\text{NN}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\}(\text{dppe})_2$ :
Formula:	$\text{W}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$
Crystal habit:	block
Crystal size:	0.06 mm · 0.04 mm · 0.04 mm
Molecular weight:	1078.79 g/mol
Space group:	triclinic P-1; IT-Nr.: 2
Calculated density:	1.457 g · cm <sup>3</sup>
F(000):	1096
Lattice parameters	Least-squares refinement of 7998 in the range of $23^\circ \leq 2\theta \leq 41^\circ$ $a = 12.645$ (1) Å $\alpha = 84.98$ (1) ° $b = 12.936$ (1) Å $\beta = 76.41$ (1) ° $c = 16.781$ (2) Å $\gamma = 67.18$ (1) ° $V = 2459.2$ (4) Å <sup>3</sup> $Z = 2$

##### Data collection

Device:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Radiation:	Mo-K $\alpha$ ; 71.073 pm; Graphit monochromator
Temperature:	150K
Scan range:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 19$
Scan range in Phi:	0-183 (305 images a 0.6°)
Scan time / Image	20 min.
Phi-scan-mode:	Oscillating
Detector distance:	75 mm
Indexing:	115 reflections
Mosaic spread:	0.016
Integration:	Dynamic profiles
Orientation control:	min.:80 / max.: 300

##### Structure solution and refinement:

Reflections:	16045 measured reflections
	0 systematic absent reflections
	8020 independent reflections
	0 suppressed reflections
	8020 independent reflections used for refinement
	6467 independent reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$

Average I/ $\sigma$ (I)	14.61	
R <sub>int</sub> :	$\Sigma  F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}  / [\Sigma F_o^2] = 0.0652$	
Absorption correction:	None; $\mu = 2.52 \text{ mm}^{-1}$	
Structure solution:	Direct methods (SHELXS-97)	
Structure refinement:	Full-Matrix Least-Squares against $F^2$ (SHELXL-97)	
Parameters:	In the asymmetric unit: 621 parameter full matrix refined	
Reflections / parameter:	12.9	
Hydrogen atoms:	The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry ( $d_{\text{C-H}}$ (aromatic) = 0.95 Å; $d_{\text{C-H}}$ (methylene) = 0.99 Å) and refined with fixed isotropic displacement [ $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch/Cmethylen})$ ] using the riding model.	
Atomic scattering factor:	For neutral atoms	
LP-correction:	yes	
Extinction correction:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0027$ (4)	
Weight:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0533 \cdot P)^2]$ ; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	$\leq 0.001$ in the last cycle	
Residual electron density:	Max.: 0.94 / Min.: -1.31 e/Å <sup>3</sup>	
R1 for 6467 $F_o > 4\sigma(F_o)$ :	$R1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	= 0.0423
R1 for all 8020 refl.:		= 0.0599
wR2 for 6467 $F_o > 4\sigma(F_o)$ :	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0922
wR2 for all 8020 refl.:		= 0.0989
Goodness of fit (all refl.):	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.006
Restrained GoF (all r.):		= 0.999
Restraints		118

### Bemerkungen:

Datensammlung und -reduktion: STOE IPDS Programmpaket; Graphic: SHELXTL PC XP;

Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Alle fünf C-Atome des Piperidin-Liganden sind in zwei Positionen fehlgeordnet und wurden anisotrop verfeinert; Split-Modell (S.O.F.: 0.52 : 0.48). Die Fehlordnung stammt von zwei verschiedenen Konformationen des Ringes.



Tab. A2 Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalent isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{eq}$
W(1)	6187 (1)	2652 (1)	2445 (1)	20 (1)
P(1)	7034 (1)	3510 (1)	3225 (1)	22 (1)
P(2)	4546 (1)	4324 (1)	2964 (1)	21 (1)
C(1)	5893 (6)	4337 (6)	4077 (3)	26 (1)
C(2)	4859 (6)	5110 (6)	3701 (3)	25 (1)
C(11)	8283 (6)	2713 (6)	3707 (4)	31 (2)
C(12)	9226 (7)	1856 (7)	3258 (5)	42 (2)
C(13)	10172 (9)	1224 (9)	3607 (7)	66 (3)
C(14)	10202 (9)	1423 (8)	4385 (6)	57 (2)
C(15)	9275 (8)	2264 (9)	4826 (5)	52 (2)
C(16)	8305 (7)	2934 (7)	4501 (4)	40 (2)
C(21)	7516 (6)	4638 (6)	2722 (4)	25 (1)
C(22)	7090 (7)	5168 (7)	2046 (4)	40 (2)
C(23)	7286 (8)	6123 (7)	1730 (4)	45 (2)
C(24)	7927 (9)	6526 (8)	2068 (5)	54 (2)
C(25)	8384 (9)	5993 (9)	2732 (5)	56 (3)
C(26)	8177 (7)	5062 (7)	3060 (5)	39 (2)
C(31)	3076 (6)	4373 (6)	3508 (4)	28 (1)
C(32)	2905 (7)	4103 (6)	4338 (4)	37 (2)
C(33)	1860 (9)	3992 (9)	4755 (5)	59 (3)
C(34)	1016 (9)	4102 (10)	4341 (6)	70 (3)
C(35)	1172 (8)	4379 (9)	3517 (6)	61 (3)
C(36)	2185 (7)	4534 (7)	3102 (4)	40 (2)
C(41)	4072 (6)	5491 (6)	2237 (4)	27 (1)
C(42)	3274 (7)	6553 (6)	2501 (5)	38 (2)
C(43)	3009 (9)	7434 (7)	1961 (5)	52 (2)
C(44)	3537 (10)	7253 (8)	1135 (6)	61 (3)
C(45)	4318 (9)	6203 (8)	854 (5)	52 (2)
C(46)	4594 (7)	5337 (7)	1404 (4)	35 (2)
P(3)	6306 (2)	1239 (1)	3503 (1)	26 (1)
P(4)	4820 (2)	1834 (2)	2204 (1)	24 (1)
C(3)	5268 (7)	512 (6)	3531 (4)	35 (2)
C(4)	4231 (6)	1255 (6)	3158 (4)	31 (2)
C(51)	6092 (7)	1453 (6)	4616 (4)	33 (2)
C(52)	7019 (8)	1236 (6)	5010 (4)	39 (2)
C(53)	6777 (9)	1458 (7)	5845 (4)	44 (2)
C(54)	5652 (9)	1915 (7)	6295 (4)	46 (2)
C(55)	4715 (8)	2147 (7)	5912 (4)	43 (2)
C(56)	4943 (7)	1921 (6)	5087 (4)	36 (2)
C(61)	7668 (7)	-19 (6)	3346 (4)	30 (2)
C(62)	8533 (8)	-156 (7)	2626 (4)	40 (2)
C(63)	9543 (8)	-1093 (7)	2469 (5)	46 (2)
C(64)	9734 (8)	-1961 (7)	3027 (5)	42 (2)
C(65)	8898 (8)	-1870 (6)	3739 (5)	41 (2)
C(66)	7881 (7)	-926 (6)	3902 (4)	33 (2)
C(71)	3528 (6)	2568 (6)	1753 (4)	29 (2)
C(72)	2439 (7)	2437 (8)	2052 (5)	43 (2)
C(73)	1518 (8)	3027 (8)	1657 (6)	52 (2)
C(74)	1642 (8)	3670 (7)	997 (6)	51 (2)
C(75)	2708 (8)	3803 (7)	705 (5)	47 (2)
C(76)	3639 (7)	3231 (6)	1088 (4)	33 (2)
C(81)	5501 (6)	635 (6)	1486 (4)	31 (2)
C(82)	5094 (8)	-229 (7)	1544 (5)	45 (2)

Tab. A2 Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalenti isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{eq}$
C(83)	5552 (10)	-1044 (8)	950 (6)	60 (3)
C(84)	6398 (9)	-1014 (7)	273 (6)	54 (2)
C(85)	6819 (8)	-152 (8)	203 (5)	51 (2)
C(86)	6383 (7)	651 (7)	814 (4)	41 (2)
N(1)	8015 (5)	2355 (5)	745 (3)	31 (1)
C(91)	9087 (10)	1360 (12)	719 (7)	36 (3)
C(92)	9865 (14)	1158 (16)	-123 (8)	53 (4)
C(93)	10160 (14)	2149 (16)	-437 (11)	50 (4)
C(94)	8990 (20)	3139 (19)	-459 (9)	48 (5)
C(95)	8213 (14)	3342 (13)	377 (8)	39 (4)
C(91')	9216 (13)	2020 (20)	911 (11)	54 (6)
C(92')	10100 (20)	1780 (30)	110 (14)	78 (8)
C(93')	9810 (20)	2800 (20)	-474 (13)	56 (6)
C(94')	8570 (20)	3190 (30)	-529 (11)	55 (8)
C(95')	7750 (5)	3402 (4)	293 (3)	46 (7)
N(2)	7195 (5)	2498 (4)	1482 (3)	25 (1)

Tab. A3 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	23 (1)	24 (1)	20 (1)	2 (1)	-7 (1)	-13 (1)
P(1)	22 (1)	26 (1)	24 (1)	2 (1)	-10 (1)	-14 (1)
P(2)	23 (1)	26 (1)	18 (1)	1 (1)	-6 (1)	-13 (1)
C(1)	32 (4)	32 (4)	21 (3)	-2 (2)	-7 (2)	-19 (3)
C(2)	25 (4)	29 (4)	22 (3)	0 (2)	-6 (2)	-13 (3)
C(11)	33 (4)	33 (4)	34 (3)	6 (3)	-16 (3)	-16 (4)
C(12)	35 (5)	36 (4)	53 (4)	-7 (3)	-22 (4)	-3 (4)
C(13)	49 (7)	52 (6)	92 (7)	-5 (5)	-39 (5)	0 (5)
C(14)	47 (6)	56 (6)	71 (6)	7 (5)	-42 (5)	-9 (6)
C(15)	51 (6)	67 (6)	56 (5)	14 (4)	-36 (4)	-29 (6)
C(16)	42 (5)	47 (5)	40 (4)	0 (3)	-17 (3)	-21 (4)
C(21)	25 (4)	30 (4)	26 (3)	0 (3)	-5 (2)	-17 (3)
C(22)	43 (5)	55 (5)	35 (4)	5 (3)	-13 (3)	-30 (5)
C(23)	67 (6)	49 (5)	41 (4)	11 (3)	-16 (4)	-43 (5)
C(24)	69 (7)	54 (6)	51 (5)	0 (4)	1 (4)	-44 (6)
C(25)	65 (6)	71 (7)	64 (5)	3 (5)	-16 (4)	-56 (6)
C(26)	42 (5)	44 (5)	48 (4)	2 (3)	-18 (3)	-29 (4)
C(31)	29 (4)	31 (4)	28 (3)	-3 (3)	-2 (3)	-15 (3)
C(32)	48 (5)	38 (4)	29 (3)	-2 (3)	2 (3)	-27 (4)
C(33)	68 (7)	73 (7)	51 (5)	-10 (4)	11 (4)	-56 (6)
C(34)	52 (6)	93 (9)	74 (6)	-36 (6)	27 (5)	-52 (7)
C(35)	28 (5)	91 (8)	71 (6)	-38 (5)	2 (4)	-32 (6)
C(36)	30 (4)	53 (5)	42 (4)	-17 (3)	-5 (3)	-17 (4)
C(41)	29 (4)	28 (4)	30 (3)	3 (3)	-13 (3)	-15 (3)
C(42)	45 (5)	27 (4)	42 (4)	3 (3)	-20 (3)	-7 (4)
C(43)	68 (7)	29 (4)	59 (5)	3 (4)	-34 (5)	-9 (5)
C(44)	86 (8)	46 (6)	56 (5)	32 (4)	-35 (5)	-24 (6)
C(45)	67 (7)	47 (5)	38 (4)	18 (4)	-15 (4)	-21 (5)
C(46)	39 (5)	39 (4)	27 (3)	1 (3)	-10 (3)	-16 (4)
P(3)	37 (1)	26 (1)	22 (1)	7 (1)	-11 (1)	-19 (1)
P(4)	28 (1)	28 (1)	25 (1)	2 (1)	-9 (1)	-18 (1)
C(3)	49 (5)	37 (4)	32 (3)	10 (3)	-16 (3)	-29 (4)

Tab. A3 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(4)	37 (4)	36 (4)	29 (3)	2 (3)	-7 (3)	-24 (4)
C(51)	45 (5)	27 (4)	38 (4)	3 (3)	-15 (3)	-22 (4)
C(52)	58 (5)	31 (4)	40 (4)	4 (3)	-22 (3)	-24 (4)
C(53)	80 (7)	38 (4)	25 (3)	10 (3)	-26 (4)	-27 (5)
C(54)	89 (7)	35 (4)	19 (3)	3 (3)	-11 (4)	-31 (5)
C(55)	68 (6)	33 (4)	27 (3)	2 (3)	1 (3)	-24 (4)
C(56)	44 (5)	33 (4)	30 (3)	5 (3)	-6 (3)	-17 (4)
C(61)	40 (4)	28 (4)	31 (3)	-1 (3)	-14 (3)	-19 (4)
C(62)	55 (6)	34 (4)	27 (3)	0 (3)	-7 (3)	-14 (4)
C(63)	44 (6)	42 (5)	38 (4)	-2 (3)	-9 (3)	0 (5)
C(64)	53 (6)	26 (4)	50 (4)	-6 (3)	-25 (4)	-9 (4)
C(65)	50 (5)	24 (4)	59 (5)	6 (3)	-31 (4)	-17 (4)
C(66)	44 (5)	26 (4)	38 (4)	6 (3)	-17 (3)	-19 (4)
C(71)	37 (4)	22 (3)	34 (3)	-5 (3)	-10 (3)	-13 (3)
C(72)	35 (5)	55 (5)	52 (4)	0 (4)	-17 (3)	-25 (5)
C(73)	31 (5)	55 (6)	75 (6)	-14 (5)	-15 (4)	-18 (5)
C(74)	47 (6)	41 (5)	70 (5)	0 (4)	-36 (4)	-11 (5)
C(75)	56 (6)	38 (5)	54 (5)	9 (4)	-34 (4)	-17 (5)
C(76)	36 (4)	31 (4)	41 (4)	4 (3)	-18 (3)	-16 (4)
C(81)	31 (4)	30 (4)	36 (3)	7 (3)	-20 (3)	-12 (4)
C(82)	60 (6)	45 (5)	47 (4)	4 (4)	-19 (4)	-35 (5)
C(83)	79 (8)	52 (6)	70 (6)	0 (5)	-27 (5)	-40 (6)
C(84)	64 (7)	35 (5)	69 (6)	-13 (4)	-33 (5)	-11 (5)
C(85)	57 (6)	52 (5)	50 (4)	-15 (4)	-10 (4)	-24 (5)
C(86)	45 (5)	44 (5)	43 (4)	-16 (3)	-8 (3)	-24 (4)
N(1)	29 (4)	32 (3)	24 (3)	-4 (2)	6 (2)	-12 (3)
C(91)	27 (7)	41 (8)	31 (6)	2 (5)	1 (5)	-10 (7)
C(92)	40 (9)	70 (11)	35 (7)	-8 (7)	13 (6)	-15 (8)
C(93)	41 (9)	66 (11)	42 (8)	0 (9)	9 (7)	-28 (9)
C(94)	42 (12)	59 (10)	37 (8)	1 (7)	15 (8)	-28 (11)
C(95)	46 (11)	45 (8)	27 (6)	-2 (6)	14 (6)	-31 (8)
C(91')	25 (10)	64 (15)	58 (11)	27 (11)	-7 (8)	-7 (11)
C(92')	43 (12)	84 (15)	60 (12)	7 (12)	28 (10)	2 (12)
C(93')	48 (14)	71 (15)	36 (9)	16 (11)	22 (10)	-31 (13)
C(94')	52 (16)	72 (13)	30 (10)	-3 (9)	10 (10)	-21 (13)
C(95')	29 (13)	52 (12)	44 (11)	10 (9)	8 (9)	-13 (11)
N(2)	27 (3)	27 (3)	27 (3)	-3 (2)	-8 (2)	-13 (3)

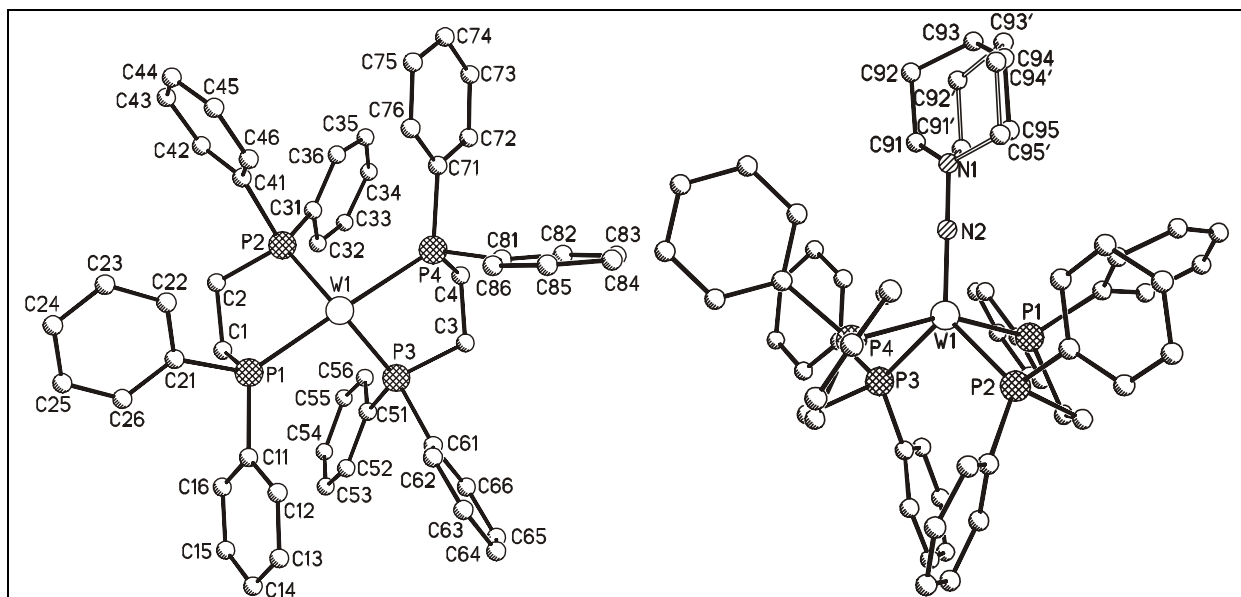
Der Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:  $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. A4H-Atom Koordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(1A)	5641	3839	4492	31
H(1B)	6195	4787	4343	31
H(2A)	5051	5737	3413	30
H(2B)	4150	5430	4144	30
H(12)	9227	1702	2714	50
H(13)	10815	636	3296	79
H(14)	10858	984	4613	68
H(15)	9285	2400	5371	63
H(16)	7674	3528	4814	48
H(22)	6662	4878	1797	48
H(23)	6971	6496	1275	55
H(24)	8061	7177	1848	65
H(25)	8841	6271	2962	68
H(26)	8485	4702	3520	47
H(32)	3507	3992	4623	44
H(33)	1739	3839	5327	70
H(34)	321	3990	4617	84
H(35)	577	4464	3233	73
H(36)	2270	4750	2542	49
H(42)	2902	6674	3065	46
H(43)	2470	8160	2154	62
H(44)	3358	7858	760	74
H(45)	4664	6078	286	62
H(46)	5151	4618	1211	41
H(3A)	5691	-202	3220	42
H(3B)	4973	335	4105	42
H(4A)	3681	1868	3542	37
H(4B)	3800	807	3046	37
H(52)	7810	938	4708	47
H(53)	7413	1286	6109	53
H(54)	5507	2075	6861	55
H(55)	3928	2457	6217	52
H(56)	4302	2089	4830	43
H(62)	8414	426	2231	48
H(63)	10115	-1148	1975	55
H(64)	10435	-2614	2920	51
H(65)	9025	-2466	4124	49
H(66)	7312	-884	4395	39
H(72)	2338	1966	2506	52
H(73)	776	2970	1864	62
H(74)	1008	4032	730	61
H(75)	2799	4278	251	56
H(76)	4372	3306	878	40
H(82)	4494	-256	1999	54
H(83)	5279	-1641	1007	72
H(84)	6693	-1572	-141	65
H(85)	7401	-118	-262	61
H(86)	6691	1222	775	49
H(91A)	8878	699	891	43
H(91B)	9520	1454	1110	43
H(92A)	10601	502	-109	64
H(92B)	9465	981	-502	64
H(93A)	10672	1993	-994	60
H(93B)	10578	2328	-72	60
H(94A)	9146	3821	-656	57
H(94B)	8594	2966	-844	57
H(95A)	8570	3614	737	47

Tab. A4H-Atom Koordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
H(95B)	7445	3942	346	47
H(91C)	9389	1340	1260	65
H(91D)	9255	2628	1205	65
H(92C)	10104	1122	-155	93
H(92D)	10892	1592	212	93
H(93C)	9959	3413	-265	67
H(93D)	10326	2583	-1026	67
H(94C)	8461	2627	-825	66
H(94D)	8371	3897	-850	66
H(95C)	7847	3972	596	55
H(95D)	6927	3687	229	55

Abb. A1 Kristallstruktur von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$

Tab. 5 Geometrieparameter

## Bindungslängen [Å]

W(1) - N(2)	1.781	(5)	W(1) - P(2)	2.3961	(2)
W(1) - P(3)	2.4195	(2)	W(1) - P(1)	2.4346	(2)
W(1) - P(4)	2.4682	(2)			
P(1) - C(1)	1.836	(7)	P(1) - C(11)	1.845	(7)
P(1) - C(21)	1.856	(6)	P(2) - C(31)	1.847	(7)
P(2) - C(41)	1.857	(6)	P(2) - C(2)	1.866	(6)
C(1) - C(2)	1.539	(9)	C(11) - C(12)	1.385	(2)
C(11) - C(16)	1.395	(9)	C(12) - C(13)	1.389	(2)
C(13) - C(14)	1.364	(2)	C(14) - C(15)	1.360	(2)
C(15) - C(16)	1.400	(2)	C(21) - C(22)	1.382	(9)
C(21) - C(26)	1.398	(8)	C(22) - C(23)	1.389	(10)
C(23) - C(24)	1.358	(11)	C(24) - C(25)	1.382	(13)
C(25) - C(26)	1.372	(11)	C(31) - C(36)	1.390	(10)
C(31) - C(32)	1.392	(9)	C(32) - C(33)	1.398	(11)
C(33) - C(34)	1.362	(14)	C(34) - C(35)	1.386	(14)
C(35) - C(36)	1.387	(11)	C(41) - C(42)	1.386	(11)
C(41) - C(46)	1.394	(9)	C(42) - C(43)	1.378	(11)
C(43) - C(44)	1.387	(13)	C(44) - C(45)	1.377	(14)
C(45) - C(46)	1.377	(11)			
P(3) - C(61)	1.837	(8)	P(3) - C(51)	1.854	(7)
P(3) - C(3)	1.878	(6)	P(4) - C(4)	1.828	(6)
P(4) - C(71)	1.842	(7)	P(4) - C(81)	1.844	(8)
C(3) - C(4)	1.528	(10)	C(51) - C(56)	1.401	(11)
C(51) - C(52)	1.402	(10)	C(52) - C(53)	1.394	(10)
C(53) - C(54)	1.365	(13)	C(54) - C(55)	1.398	(12)
C(55) - C(56)	1.379	(10)	C(61) - C(62)	1.397	(10)
C(61) - C(66)	1.414	(9)	C(62) - C(63)	1.366	(12)
C(63) - C(64)	1.381	(11)	C(64) - C(65)	1.376	(12)
C(65) - C(66)	1.376	(11)	C(71) - C(76)	1.362	(9)
C(71) - C(72)	1.421	(10)	C(72) - C(73)	1.401	(12)
C(73) - C(74)	1.342	(12)	C(74) - C(75)	1.393	(13)
C(75) - C(76)	1.394	(10)	C(81) - C(82)	1.389	(9)
C(81) - C(86)	1.393	(10)	C(82) - C(83)	1.372	(13)
C(83) - C(84)	1.374	(14)	C(84) - C(85)	1.395	(12)
C(85) - C(86)	1.383	(11)			
N(1) - N(2)	1.388	(7)	N(1) - C(95')	1.452	(7)
N(1) - C(95)	1.45	(2)	N(1) - C(91)	1.46	(2)
N(1) - C(91')	1.50	(2)	C(91) - C(92)	1.50	(2)
C(92) - C(93)	1.49	(2)	C(93) - C(94)	1.54	(2)
C(94) - C(95)	1.49	(2)	C(91') - C(92')	1.50	(2)
C(92') - C(93')	1.55	(3)	C(93') - C(94')	1.47	(2)
C(94') - C(95')	1.49	(2)			

## Winkel [°]

N(2) - W(1) - P(2)	126.3	(2)	N(2) - W(1) - P(3)	125.9	(2)
P(2) - W(1) - P(3)	107.7	(1)	N(2) - W(1) - P(1)	99.3	(2)
P(2) - W(1) - P(1)	77.8	(1)	P(3) - W(1) - P(1)	87.9	(1)
N(2) - W(1) - P(4)	103.6	(2)	P(2) - W(1) - P(4)	89.7	(1)
P(3) - W(1) - P(4)	77.6	(1)	P(1) - W(1) - P(4)	157.1	(1)
N(1) - N(2) - W(1)	177.9	(5)			
C(1) - P(1) - C(11)	103.5	(3)	C(1) - P(1) - C(21)	98.3	(3)
C(11) - P(1) - C(21)	100.0	(3)	C(31) - P(2) - C(41)	98.2	(3)
C(31) - P(2) - C(2)	100.6	(3)	C(41) - P(2) - C(2)	97.5	(3)
C(2) - C(1) - P(1)	106.3	(4)	C(1) - C(2) - P(2)	111.0	(4)
C(12) - C(11) - C(16)	119.4	(7)	C(12) - C(11) - P(1)	117.9	(5)
C(16) - C(11) - P(1)	122.7	(6)	C(11) - C(12) - C(13)	119.5	(8)
C(14) - C(13) - C(12)	121.9	(10)	C(15) - C(14) - C(13)	118.6	(8)
C(14) - C(15) - C(16)	121.9	(8)	C(11) - C(16) - C(15)	118.8	(8)
C(22) - C(21) - C(26)	118.5	(6)	C(22) - C(21) - P(1)	118.8	(4)
C(26) - C(21) - P(1)	122.2	(5)	C(21) - C(22) - C(23)	120.4	(6)
C(24) - C(23) - C(22)	120.2	(7)	C(23) - C(24) - C(25)	120.4	(7)
C(26) - C(25) - C(24)	119.9	(7)	C(25) - C(26) - C(21)	120.6	(7)
C(36) - C(31) - C(32)	118.8	(6)	C(36) - C(31) - P(2)	122.4	(5)
C(32) - C(31) - P(2)	118.4	(5)	C(31) - C(32) - C(33)	120.8	(7)
C(34) - C(33) - C(32)	119.8	(8)	C(33) - C(34) - C(35)	119.8	(7)
C(34) - C(35) - C(36)	120.9	(8)	C(35) - C(36) - C(31)	119.7	(7)
C(42) - C(41) - C(46)	117.9	(6)	C(42) - C(41) - P(2)	122.1	(5)
C(46) - C(41) - P(2)	119.8	(6)	C(43) - C(42) - C(41)	121.4	(7)
C(42) - C(43) - C(44)	119.4	(9)	C(45) - C(44) - C(43)	120.5	(7)
C(44) - C(45) - C(46)	119.5	(8)	C(45) - C(46) - C(41)	121.4	(8)
C(61) - P(3) - C(51)	99.3	(3)	C(61) - P(3) - C(3)	97.1	(3)
C(51) - P(3) - C(3)	99.8	(3)	C(4) - P(4) - C(71)	103.8	(3)
C(4) - P(4) - C(81)	104.0	(3)	C(71) - P(4) - C(81)	96.0	(3)
C(4) - C(3) - P(3)	110.6	(4)	C(3) - C(4) - P(4)	107.7	(5)
C(56) - C(51) - C(52)	117.6	(6)	C(56) - C(51) - P(3)	118.7	(5)
C(52) - C(51) - P(3)	123.6	(6)	C(53) - C(52) - C(51)	119.9	(8)
C(54) - C(53) - C(52)	121.8	(7)	C(53) - C(54) - C(55)	119.2	(6)
C(56) - C(55) - C(54)	119.5	(8)	C(55) - C(56) - C(51)	122.0	(7)
C(62) - C(61) - C(66)	116.0	(7)	C(62) - C(61) - P(3)	120.4	(5)
C(66) - C(61) - P(3)	123.4	(6)	C(63) - C(62) - C(61)	122.7	(7)
C(62) - C(63) - C(64)	120.0	(8)	C(65) - C(64) - C(63)	119.3	(8)
C(66) - C(65) - C(64)	120.9	(7)	C(65) - C(66) - C(61)	121.1	(7)
C(76) - C(71) - C(72)	118.9	(7)	C(76) - C(71) - P(4)	118.4	(5)
C(72) - C(71) - P(4)	122.7	(5)	C(73) - C(72) - C(71)	117.9	(7)
C(74) - C(73) - C(72)	122.6	(8)	C(73) - C(74) - C(75)	119.5	(7)
C(74) - C(75) - C(76)	119.2	(7)	C(71) - C(76) - C(75)	121.9	(7)
C(82) - C(81) - C(86)	118.5	(7)	C(82) - C(81) - P(4)	122.6	(6)
C(86) - C(81) - P(4)	118.6	(5)	C(83) - C(82) - C(81)	120.4	(8)
C(82) - C(83) - C(84)	121.2	(8)	C(83) - C(84) - C(85)	119.2	(8)
C(86) - C(85) - C(84)	119.6	(8)	C(85) - C(86) - C(81)	120.9	(7)
N(2) - N(1) - C(95')	109.9	(5)	N(2) - N(1) - C(95)	117.5	(7)
C(95') - N(1) - C(95)	24.2	(7)	N(2) - N(1) - C(91)	113.8	(6)
C(95') - N(1) - C(91)	132.9	(6)	C(95) - N(1) - C(91)	114.1	(9)
N(2) - N(1) - C(91')	109.6	(8)	C(95') - N(1) - C(91')	108.4	(9)
C(95) - N(1) - C(91')	84.4	(12)	C(91) - N(1) - C(91')	40.2	(10)
N(1) - C(91) - C(92)	111.6	(10)	C(93) - C(92) - C(91)	112.0	(13)
C(92) - C(93) - C(94)	107.1	(12)	C(95) - C(94) - C(93)	109.8	(14)
N(1) - C(95) - C(94)	113.7	(13)	N(1) - C(91') - C(92')	108.8	(16)
C(91') - C(92') - C(93')	111.4	(17)	C(94') - C(93') - C(92')	109.8	(17)
C(93') - C(94') - C(95')	112.5	(17)	N(1) - C(95') - C(94')	108.6	(14)