

Spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen
zur Bindung von Distickstoff an fünffach koordinierte
Eisen-Phosphin-Komplexe mit Relevanz zur Stickstoff-
Fixierung

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

vorgelegt von
OLIVER FRANKE
geboren in Oldenburg/Oldb.

Kiel
2004

Referent/in:	Prof. Dr. F. Tucek
Korreferent/in:	Prof. Dr. W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	14.07.2004
Zum Druck genehmigt:	Kiel, den 14.07.2004
	gez. W. Depmeier
	Der Dekan

KURZDARSTELLUNG

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der elektronischen Struktur der fünffach koordinierten Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) und dem Einfluss des Halogen-Coliganden auf die Bindung von N_2 . Die oben genannten Verbindungen besitzen eine XP_4 Koordination, die zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide liegt. Optische Spektroskopie in Verbindung mit AOM-Rechnungen zeigen, dass ein ${}^3\text{B}_1$ Grundzustand mit der Konfiguration $(xz)^1(z^2)^1$ vorliegt. Die analogen Stickstoffkomplexe $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) sind diamagnetisch, die Bindung und Dissoziation von N_2 ist in diesen Systemen somit spinverboten. DFT-Rechnungen an den Chloro-Komplexen zeigen, dass durch das „intersystem crossing“ die berechnete Enthalpie für die Dissoziation von N_2 um 10 kcal/mol gesenkt wird. Die Freie Reaktionsenthalpie wird für diesen Prozess zu 4 kcal/mol berechnet, was die thermische Instabilität der Stickstoffkomplexe im Hinblick auf den Verlust des N_2 -Liganden erklärt. Am Chloro- N_2 -Komplex wurde eine ${}^{15}\text{N}$ -Isotopensubstitution durchgeführt, die Schwingungsdaten wurden ausgewertet mit Hilfe einer quantenchemisch unterstützten Normalkoordinatenanalyse. Diese zeigt, dass der N_2 -Ligand nicht aktiviert ist, was im Einklang steht mit der Beobachtung, dass N_2 in $\text{Fe}(\text{II})$ -Systemen nicht protonierbar ist.

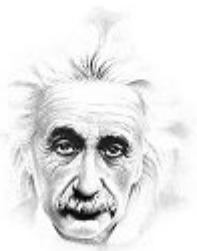
Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Charakterisierung der fünffach koordinierten Eisen(II)-Hydrido-Komplexe $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{FeH}(\text{tet-I})]^+$ sowie deren Stickstoffanaloge. Die Kristallstrukturen dieser Komplexe sind nicht bekannt. Optimierte Geometrien und elektronische Strukturen wurden auf Basis von quantenchemischen Rechnungen erhalten. Für $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ liegen Hinweise auf intramolekulare agostische Wechselwirkungen vor. Optische Spektroskopie in Verbindung mit AOM-Rechnungen zeigen, dass $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ eine trigonal-bipyramidale Struktur mit einer $(xz)^1(x^2-y^2)^1$ Triplett-Konfiguration besitzen muss. Durch Analyse von NMR-, UV-Vis- und Schwingungsspektren wurde festgestellt, dass $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ in Lösung und im Festkörper in einer *trans*-Geometrie vorliegt. Die Struktur ist wahrscheinlich durch das Abklappen zweier P-Atome in Richtung des N_2 -Liganden nach C_{2v} -Symmetrie verzerrt.

ABSTRACT

This thesis presents investigations on the electronic structures of five-coordinate complexes $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) and $[\text{FeH}(\text{P}_4)]^+$ ($\text{P}_4 = \text{depe}, \text{dppe}$ and *tet-I*) as well as influences of coligands on the bonding of N_2 . The first mentioned compounds have an XP_4 coordination that is intermediate between square-pyramidal and trigonal-bipyramidal. Optical absorption spectroscopy coupled with AOM calculations reveals that both complexes have $^3\text{B}_1$ ground states deriving from a $(xz)^1(z^2)^1$ configuration. In contrast, the analogous dinitrogen complexes $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) are low-spin. N_2 bonding and release in these systems are thus spin-forbidden. It is shown by DFT calculations of the chloro complex that the crossing from the singlet state to the triplet state along the Fe-N coordinate lowers the enthalpy calculated for N_2 release by 10 kcal/mol. The free reaction enthalpy for this process is calculated to be 4 kcal/mol which explains the thermal instability of N_2 complex with respect to the loss of N_2 . The vibrational properties of this compound are investigated by infrared spectroscopy. Vibrational data were evaluated with a normal coordinate analysis. In agreement with high values found for $\nu(\text{NN})$ and the corresponding force constant $f(\text{NN})$, the N_2 ligand is non-activated which corresponds to the observation that N_2 is not protonable in Fe(II) systems.

The five-coordinate iron-hydrido complexes $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ and $[\text{FeH}(\textit{rac-tet-I})]^+$ are investigated by spectroscopy and quantum-chemical calculations. The crystal structures of all the compounds are unknown. Optimized structures were obtained on the basis of DFT calculations. The optimized geometry and electronic structure of $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ show evidences for agostic interactions between the central iron atom and a hydrogen atom of one of the phenyl groups. Optical spectroscopy coupled with AOM calculations that have been applied on model systems with different possible geometries for $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ reveals that this complex must have a trigonal-bipyramidal structure with a triplet ground state deriving from a $(xz)^1(x^2-y^2)^1$ configuration. It is shown by NMR, UV-Vis and IR spectroscopy, that the corresponding dinitrogen complex $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ has a *trans*-coordinated structure in solutions and in the solid state.

Für meine Familie



Zwei Dinge sind unendlich, das Universum und die menschliche Dummheit, aber bei dem Universum bin ich mir noch nicht ganz sicher.

ALBERT EINSTEIN (14.03.1879 – 18.04.1955)
deutscher Physiker und Nobelpreisträger

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Aufgabenstellung	5
2.1 Stickstoff-Fixierung in der Technik: Das Haber Bosch-Verfahren	5
2.2 Die biologische Stickstoff-Fixierung	6
2.3 Die Nitrogenase	10
2.3.1 Struktur und Funktion	10
2.3.2 Mechanismus der N ₂ -Reduktion	16
2.3.3 Die Bindung von N ₂ am FeMo-Cofaktor	18
2.3.4 Alternative Nitrogenasen	25
2.4 Eisen-Stickstoff-Komplexe	29
2.4.1 Eisen(0)-N ₂ -Komplexe	30
2.4.2 Eisen(II)-N ₂ -Komplexe mit Diphosphin-Liganden	32
2.4.3 Eisen(II)-N ₂ -Komplexe mit dem Tetraphos-I-Liganden	33
2.5 Aufgabenstellung	36
3 Ergebnisse und Diskussion	37
3.1 Eisen(II)-Halogen-depe-Komplexe	37
3.1.1 Synthesen	38
3.1.1.1 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chloroeisen(II)- tetraphenylborat, [FeCl(depe) ₂]BPh ₄ (1a)	38
3.1.1.2 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]bromoeisen(II)- tetraphenylborat, [FeBr(depe) ₂]BPh ₄ (1b)	39
3.1.1.3 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]dichloroeisen(II), <i>trans</i> -[FeCl ₂ (depe) ₂] (3a)	40
3.1.1.4 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]dichloroeisen(II), <i>trans</i> -[FeBr ₂ (depe) ₂] (3b)	41
3.1.1.5 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chlorohydroeisen(II), [FeHCldepe] ₂] (4)	42
3.1.1.6 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chlorodistickstoff- eisen(II)-tetraphenylborat, [FeCl(N ₂)(depe) ₂]BPh ₄ (2a)	43
3.1.2 Schwingungseigenschaften von <i>trans</i> -[FeCl(N ₂)(depe) ₂]BPh ₄ (2a)	45
3.1.2.1 Schwingungsspektren von <i>trans</i> -[FeCl(N ₂)(depe) ₂]BPh ₄ (2a)	45
3.1.2.2 QCA-NCA von <i>trans</i> -[FeCl(N ₂)(depe) ₂]BPh ₄ (2a)	48
3.1.3 Fünffach koordinierte Komplexe [FeX(depe) ₂]BPh ₄ , X=Cl, Br	51
3.1.3.1 Strukturen	51
3.1.3.2 Mößbauer-Spektroskopie und Magnetische Suszeptibilität	53
3.1.3.3 Optische Spektroskopie und AOM-Parametrisierung	55
3.1.4 Diskussion	66

3.2 Eisen(II)-Hydrido-Komplexe mit Phosphin-Liganden	75
3.2.1 Synthesen	76
3.2.1.1 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]hydrido-eisen(II)- tetraphenylborat, [FeH(depe) ₂]BPh ₄ (5)	76
3.2.1.2 Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydrido-eisen(II)- tetraphenylborat, [FeH(dppe) ₂]BPh ₄ (9)	77
3.2.1.3 (1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan)- hydrido-eisen(II)-chlorid, [FeH(tet-I)]Cl (7a , 7b)	78
3.2.1.4 Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridodistickstoff- eisen(II), [FeH(N ₂)(dppe) ₂] (10)	79
3.2.1.5 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridocarbonyl- eisen(II), <i>trans</i> -[FeH(CO)dppe) ₂]Y, Y=OTf (13a), BPh ₄ (13b)	80
3.2.1.6 <i>trans</i> -Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridochloro- eisen(II), <i>trans</i> -[FeHCl(dppe) ₂] (11)	82
3.2.1.7 Lippe * 4 THF, Li(Ph)P(CH ₂) ₂ P(Ph)Li * 4 THF	83
3.2.1.8 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan, Ph ₂ P(CH ₂) ₂ Cl	84
3.2.1.9 1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan, Tetraphos-I (tet-I)	85
3.2.1.10 <i>cis</i> -1,2-[Bis(diphenylphosphino)ethan]dihydrido-eisen(II), <i>cis</i> -[Fe(H) ₂ (dppe) ₂] (12)	86
3.2.1.11 <i>trans</i> -(1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan) dihydrido-eisen(II), <i>trans</i> -[Fe(H) ₂ (<i>meso</i> -tet-I)] (15)	87
3.2.1.12 <i>trans</i> - und <i>cis</i> - α -(1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetra- phosphadecan)dihydrido-eisen(II), <i>trans</i> -[Fe(NCS) ₂ (tet-I)] (14a) und <i>cis</i> - α -[Fe(NCS) ₂ (tet-I)] (14b)	88
3.2.2 Quantenchemische Untersuchungen	89
3.2.2.1 Optimierte Struktur von FeH(depe) ₂] ⁺ (5')	89
3.2.2.2 Optimierte Struktur von FeH(<i>meso</i> -tet-I) ⁺ (7a')	92
3.2.2.3 Optimierte Struktur von FeH(<i>rac</i> -tet-I) ⁺ (7b')	98
3.2.2.4 Optimierte Strukturen von FeH(H ₂ PCH ₂ CH ₂ PH ₂)(H ₂ PCH ₂ CH ₂ P(R)H)] ⁺ , R=H (9'), Ph (9'')	102
3.2.2.5 Optimierte Strukturen von <i>trans</i> -, <i>cis</i> - α - und <i>cis</i> - β - [Fe(NCS) ₂ (P ₄ ^H)] (14a' , 14b' , 14c')	106
3.2.2.6 Elektronische Struktur von FeH(depe) ₂] ⁺ (5')	111
3.2.2.7 Elektronische Struktur von FeH(<i>meso</i> -tet-I) ⁺ (7a')	114
3.2.2.8 Elektronische Struktur von FeH(<i>rac</i> -tet-I) ⁺ (7b')	116
3.2.2.9 Elektronische Strukturen von FeH(H ₂ PCH ₂ CH ₂ PH ₂)(H ₂ PCH ₂ CH ₂ P(R)H)] ⁺ , R=H (9'), Ph (9'')	119
3.2.3 NMR-Spektroskopie	126
3.2.3.1 NMR-Spektrum und Simulation von tetraphos-I	126
3.2.3.2 NMR-Spektren von [Fe(NCS) ₂ (tet-I)] (14a , 14b)	129
3.2.3.3 NMR-Spektren von <i>trans</i> -[Fe(H) ₂ (<i>meso</i> -tet-I)] (15)	132
3.2.3.4 NMR-Spektren von <i>cis</i> -[Fe(H) ₂ (dppe) ₂] (12)	136
3.2.3.5 NMR-Spektren von <i>trans</i> -[FeH(CO)(dppe) ₂]BPh ₄ (13b)	138
3.2.3.6 NMR-Spektren von [FeH(N ₂)(dppe) ₂]BPh ₄ (10a)	140
3.2.3.7 NMR-Spektren von [FeH(dppe) ₂]BPh ₄ (9)	142

INHALTSVERZEICHNIS

3.2.4 UV-Vis-Spektroskopie	145
3.2.4.1 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$	145
3.2.4.2 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$	149
3.2.4.3 Optische Spektren und AOM-Parametrisierung von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	150
3.2.4.4 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	166
3.2.4.5 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$	170
3.2.4.6 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})\text{Cl}]$	172
3.2.5 Schwingungsspektroskopie	174
3.2.5.1 Schwingungsspektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Y}$, $\text{Y}=\text{OTf}$, BPh_4	174
3.2.5.2 Schwingungsspektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	177
3.2.5.4 Schwingungsspektren von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tet-I})]$	181
3.2.6 Diskussion	183
4 Zusammenfassung	191
5 Geräte und Methoden	197
5.1 Allgemeines zu den Synthesen	197
5.2 Allgemeines zur Spektroskopie	198
5.3 Allgemeines zu den quantenchemischen Rechnungen	200
5.3.1 Angular Overlap Modell (AOM)	200
5.3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Gaussian 98/03	201
5.3.3 Normalkoordinatenanalyse (NKA)	202
6 Literaturverzeichnis	203
7 Abkürzungen und Verzeichnisse	213

1 EINLEITUNG

Das Wachstum aller Organismen ist abhängig von der Verfügbarkeit von mineralischen Nährstoffen. Eine besondere Bedeutung spielt dabei der Stickstoff, der in großen Mengen als ein wichtiger Baustein vieler Biomoleküle wie Proteine, Vitamine oder Nukleinsäuren benötigt wird. In Form von N_2 ist der Stickstoff mit ca. 78 Vol.% ein wesentlicher Bestandteil der Luft, die mehr als 99% des insgesamt auf der Erde vorkommenden Stickstoffs enthält [HOWI95]. Die meisten Organismen können den Luftstickstoff allerdings nicht nutzen, da er aufgrund seiner Dreifachbindung sehr reaktionsträge ist und die Bindungsspaltung sehr viel Energie erfordert (Bindungsenergie $N \equiv N = 942 \text{ KJ/mol}$ [HOWI95]). Um den Stickstoff für Pflanzen nutzbar zu machen, muss er diesen in Form von Ammoniak (NH_3) bzw. Ammonium (NH_4^+) zur Verfügung gestellt werden. Die Umwandlung von N_2 zu NH_3 wird als Stickstoff-Fixierung bezeichnet und stellt einen grundlegenden Prozess in der belebten Natur dar. Zur Stickstoff-Fixierung befähigt sind einige Arten von Mikroorganismen, so genannte *Diazotrophe*, die entweder frei existieren oder in Symbiose mit einigen Pflanzenarten leben. Das bekannteste Beispiel ist die Symbiose von *Rhizobien* mit *Leguminosen* (Hülsenfrüchte wie Erbsen, Bohnen, Sojabohnen o. a.). Die biologische Stickstoff-Fixierung durch Mikroorganismen ist von großer Bedeutung für die natürliche Düngung und Nutzbarmachung von Böden in der Land- und Forstwirtschaft. Synthetisch hergestellter Dünger ist teuer, da der Großteil des dazu benötigten Ammoniaks durch das energieaufwendige *Haber-Bosch-Verfahren* dargestellt wird. Bei diesem mittlerweile 90 Jahre alten Verfahren werden Stickstoff und Wasserstoff bei hohen Drücken und Temperaturen zur Reaktion gebracht. Da Ammoniak auch eine wichtige Grundchemikalie in der chemischen Industrie darstellt, ist der Energie- und Kostenaufwand für die Produktion der benötigten Mengen sehr hoch.

Die Umsetzung von Stickstoff in die für Pflanzen verwertbare Form von Ammoniak wird in der Natur durch ein einzigartiges Enzymsystem bewerkstelligt, der so genannten *Nitrogenase*, die im Gegensatz zu den drastischen Methoden des technischen Prozesses

in der Lage ist, den Stickstoff unter physiologischen Bedingungen zu fixieren. Kaum ein anderes an einem Stoffwechsel beteiligtes Enzym hat in den letzten Jahrzehnten so viele Forscher aus verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen derart fasziniert und inspiriert. So beschäftigen sich heutzutage weltweit Arbeitsgruppen aus den Bereichen der Biologie, Biophysik, Bioanorganischen Chemie und Genetik mit der Erforschung der Nitrogenase und des Reduktionszyklus' der Substratumsetzung. Im Laufe der Jahre wurden viele Modelle und Theorien entwickelt, Anfang der 90er Jahre gelang schließlich REES und seinen Mitarbeitern (s. Kapitel 2.1) die strukturelle Charakterisierung der in den Proteinen enthaltenen Cluster, was erneut zu einem verstärkten Interesse an der Nitrogenase-Forschung geführt hat [REENAT92].

Die Nitrogenase gehört von ihrem Aufbau her zu den Metalloproteinen. Mit diesem Begriff bezeichnet man Proteine, die in ihren Cofaktoren Metallzentren enthalten, welche aufgrund der Komplexität der Proteinumgebung bestimmte funktionelle Eigenschaften besitzen. Die Natur macht sich das in einer Vielfalt von spezifischen Lebensprozessen wie z. B. der Atmung zunutze, wo Eisen als aktives Zentrum im Hämoglobin die Funktion der Sauerstoff-Bindung erfüllt. Als Grenzgebiet zwischen Biologie und Chemie hat sich im Laufe der Jahre die Wissenschaft der Bioanorganischen Chemie entwickelt, die die Eigenschaften von Metallzentren anhand von Modellsystemen untersucht und damit zum Verständnis von Enzymaktivitäten einen wichtigen Beitrag leistet.

In der Nitrogenase wird die Stickstoff-Fixierung durch das Zusammenspiel verschiedener Eisen-, Schwefel- und Molybdän-haltiger Cluster ermöglicht, die die Funktion von Substratbindung, -umsetzung und Elektronentransfer erfüllen. Das Verständnis für diesen Prozess auf molekularer Ebene und die Entwicklung eines chemischen Systems, das möglichst in einem katalytischen Zyklus Stickstoff unter ähnlich milden Bedingungen reduzieren kann, ist eines der zentralen Forschungsgebiete der Bioanorganischen Chemie. Schwerpunkte liegen hier in Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Metall-Stickstoff-Komplexen, wegen ihres Vorkommens in der Nitrogenase vor allem mit Eisen und Molybdän als Metallzentren.

Das N₂-Molekül kann durch Bindung an ein oder mehrere Metallzentren Elektronen vom Metall in seine antibindenden π^* -Orbitale rückkoordinieren. Je nach Stärke dieser

Rückbindung ist der N_2 -Ligand unterschiedlich stark für eine Protonierung und gegebenenfalls für eine N-N-Bindungsspaltung aktiviert. Man unterscheidet fünf verschiedene Typen von Metall- N_2 -Modellkomplexen [TUCANG98]:

(i) Systeme, die Stickstoff binden, aber nur sehr schwach aktivieren. Hierzu gehören Eisen(II)-Phosphin-Komplexe mit end-on koordiniertem Stickstoff, bei denen die N-N Dreifachbindung weitgehend intakt ist und die Rückbindung vom Metall sehr schwach ist.

(ii) mäßig stark aktivierte Systeme, die eine starke Metall-Stickstoff-Bindung besitzen und bei denen die N-N-Bindung merklich aufgeweitet ist. Hierzu gehören Molybdän- und Wolfram-Phosphin-Komplexe mit end-on koordiniertem Stickstoff, die am terminalen N-Atom signifikante negative Ladungen tragen.

(iii) stark aktivierte Systeme, bei denen die Rückbindung vom Metall bereits so stark ist, dass die N-N-Bindung als Doppelbindung vorliegt. Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise Titan-Komplexe mit end-on koordiniertem Stickstoff.

(iv) sehr stark aktivierte Systeme, bei denen die Rückbindung vom Metall so groß ist, dass die Metall-Stickstoff-Bindung als Einfachbindung vorliegt. Hierzu gehören z. B. Zirkonium-Verbindungen mit side-on koordiniertem Stickstoff.

(v) extrem stark aktivierte Systeme, die die N-N-Bindung spalten und Nitrido-Komplexe bilden. Beispiele hierfür sind Molybdän(III)-Amido-Komplexe.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Untersuchung des ersten Schritts der Stickstoff-Fixierung, die Bindung von N_2 an ein Übergangsmetallzentrum. Aufgrund ihrer geringen Affinität zu Stickstoff sind besonders Eisen(II)-Komplexe gut geeignet, um den Einfluss von Coliganden wie Halogenen, Phosphinen oder Hydrid auf die Bindung von N_2 zu untersuchen. Wichtige Faktoren sind dabei vor allem die Struktur des elektronischen Grundzustands, die Geometrie des N_2 -bindenden Fragments sowie der Spinzustand des Eisen(II)-Ions.

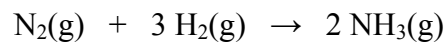
Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften von fünffach koordinierten Eisen(II)-depe-Komplexen (depe = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan) mit Halogen-Coliganden und deren oktaedrischen Stickstoffanaloga. Untersucht wurden vor allem die Einflüsse der elektronischen Struktur auf die Bindung von N_2 .

Der zweite Teil beschäftigt sich in analoger Weise mit der Charakterisierung des elektronischen Grundzustands von fünffach koordinierten Eisen(II)-Hydrido-Komplexen, wobei als Phosphin-Coliganden depe, dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan) und P₄ (1,1,4,7,10,10-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan, tetraphos-I, tet-I) verwendet wurden. Diese drei Systeme besitzen alle den gleichen HP₄-Donorsatz von Atomen, unterscheiden sich aber deutlich in ihren Eigenschaften. Die Untersuchung dieser unterschiedlichen Eigenschaften mit Hilfe von Spektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen ist eines der zentralen Themen dieser Arbeit.

2 GRUNDLAGEN UND AUFGABENSTELLUNG

2.1 Stickstoff-Fixierung in der Technik: Das Haber-Bosch-Verfahren

Das Haber-Bosch-Verfahren ist die großtechnische Methode der direkten Synthese von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff nach folgender Gleichung:



Die Grundlagen für diesen wirtschaftlich praktikabelsten Weg der Ammoniak-Darstellung wurden von dem deutschen Chemiker FRITZ HABER entwickelt, der dafür 1918 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Die Methode wurde für eine großtechnische Darstellung von CARL BOSCH in die Industrie übertragen. Er erhielt zusammen mit FRIEDRICH BERGIUS 1931 den Nobelpreis für seine Studien über Hochdruck-Prozesse.

Das Haber-Bosch-Verfahren war der erste industrielle Prozess, bei dem für chemische Reaktionen hohe Drücke benutzt wurden. Bei der Synthese von Ammoniak aus den Elementen handelt es sich um eine exotherme Reaktion unter Volumenabnahme. Folglich verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen. Bei geringeren Temperaturen ist die Reaktion jedoch aufgrund der starken N-N-Dreifachbindung kinetisch gehemmt ($E_A = 230$ KJ/mol [HOWI95]). Für eine kommerzielle Produktion wird bei Drücken von 200-400 atm und Temperaturen von 400° bis 650° C gearbeitet. Die Verwendung eines Katalysators ermöglicht dabei akzeptable Ausbeuten von ca. 35% Ammoniak, das sofort nach seiner Entstehung aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, um ständig eine Favorisierung der Produktseite im Gleichgewicht sicherzustellen.

Als Katalysator wird α -Eisen verwendet, das beim Reaktionsstart aus Fe_3O_4 gebildet wird. Zur Aktivitätserhöhung und Erhalt der Lebensdauer im Reaktor werden noch Aluminium-, Calcium-, Magnesium- oder Kaliumoxide zugesetzt. Das Aluminiumoxid

verhindert das Zusammensinken der kleinen Eisenpartikel, Kaliumoxid dient als elektronischer Promoter.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniak-Synthese ist die exotherme dissoziative Adsorption von molekularem Stickstoff auf der {111}-Fläche des Eisenkristallgitters unter Bildung eines Oberflächennitrids. Nachfolgende Reaktion mit adsorbierten Wasserstoffatomen, die durch Dissoziation von H₂-Molekülen auf der Oberfläche gebildet wurden und darauf sehr beweglich sind, führt über die Bildung eines Oberflächen-Imid und -Amid zu einem Ammoniakat, das unter NH₃-Abgabe zerfällt.

2.2 Die biologische Stickstoff-Fixierung

Stickstoff ist für alle Organismen ein wichtiger chemischer Baustein in Proteinen und Nucleinsäuren. Obwohl die Atmosphäre der Erde zu etwa 78% aus Stickstoff in Form von N₂-Gas besteht, kann dieser Luftstickstoff von Pflanzen nicht direkt genutzt werden, sondern muss in verwertbarer Form als Nitrat (NO₃⁻) oder Ammoniak (NH₃) zur Verfügung gestellt werden. Die Pflanzen selbst sind nicht in der Lage, das sehr stabile N₂-Molekül in andere Verbindungen umzuwandeln und den Zellen auf diese Weise zugänglich zu machen. Es existieren aber Lebewesen wie Bakterien (Prokaryonten) und Cyanobakterien (Blualgen), die mit Hilfe des Enzymsystems Nitrogenase genau dies können. Einige von diesen Arten gehen mit Nutzpflanzen Symbiosen ein. Das bekannteste Beispiel ist die wirtsspezifische Symbiose zwischen Rhizobien („Knöllchenbakterien“) und Leguminosen (Hülsenfruchtpflanzen). So lebt *Rhizobium japonicum* in Symbiose mit der Sojabohne, *Rhizobium trifolii* mit dem Klee und *Rhizobium meliloti* mit der Luzerne (Abbildung 2-1). Die in den Wurzelzellen der Leguminosen angesiedelten Knöllchenbakterien werden von der Pflanze mit Nährstoffen versorgt und liefern dafür den Pflanzenzellen den fixierten Stickstoff. Da mit Leguminosen bepflanzte Böden besonders fruchtbar sind, kommt neben der industriellen Produktion von Düngemitteln der biologischen Stickstoff-Fixierung für die



Abb. 2-1. Luzerne (*Melilotus indicus*), ein Mitglied der Schmetterlingsblütengewächse (*Fabaceae*). Zwischen den Wurzeln dieser Leguminose sind die stickstoff-fixierenden Knöllchen der Bakterienarten *Rhizobium* oder *Bradyrhizobium* zu erkennen (roter Pfeil). (Quelle: www.waynesword.palomar.edu)

Umwandlung von N_2 in pflanzenverfügbare Stickstoffverbindungen eine erhebliche Bedeutung zu. So werden pro Jahr etwa 100-200 Millionen Tonnen Stickstoff durch biologische Prozesse fixiert [MAR88] [HAR75]. Demgegenüber standen 1989 80 Millionen Tonnen industriell fixierter Stickstoff [HAR93], die nur unter erheblichem Energie- und Kostenaufwand produziert werden konnten. Die biologische Stickstoff-Fixierung kann deswegen für die gesamte belebte Natur als einer der bedeutsamsten enzymkatalysierten Prozesse angesehen werden.

Rhizobien können im Boden auch frei lebend existieren, sie vermögen dann aber keinen oder nur sehr wenig Stickstoff zu fixieren. Gleiches gilt für Cyanobakterien wie z. B. die mit dem Wasserfarn *Azolla* in Symbiose lebende Blaualge *Anabaena azollae* oder *Nostoc muscorum* (ebenfalls eine Blaualge), die mit der Tropenpflanze *Gunnera macrophylla* kooperiert (Abbildung 2-2).

Neben den symbiotischen Arten gibt es auch eine Reihe von frei lebenden Bodenbakterien, die ebenfalls zur Stickstoff-Fixierung in der Lage sind. Dazu gehören z. B. solche aus den Gattungen *Azotobacter* (aerob lebend), *Closterium* (strikt anaerob), *Klebsiella* (fakultativ aerob) und *Rhodospirillum* (anaerob, mit Photosynthese).

Frei lebende Rhizobien haben eine andere Gestalt als die in den Wurzelknöllchen gefundenen Bakterien (Abbildung 2-3). Ihre Struktur ist regelmäßig und hat das Aussehen von geraden Stäbchen, während dagegen die stickstoff-fixierende Art einen unregelmäßigen Zellenbau besitzt, der häufig ein keulen- oder Y-artiges Aussehen hat.

Der einleitende Infektionsprozess zwischen der Wirtspflanze und frei lebenden Rhizobien ist der Ausstoß von Chemikalien (Phenole wie z. B. Luteolin) aus den Wurzelzellen in den Boden, die u.a. das Wachstum der Bakterienpopulation in der Umgebung der Wurzeln (Rhizosphäre) begünstigen. Reaktionen zwischen Verbindungen der bakteriellen Zellwände und der Wurzeloberfläche sind verantwortlich dafür, dass die Bakterien ihre spezifische Wirtspflanze erkennen und sich an der Oberfläche festsetzen. Durch Ausstoß von bestimmten Sekreten (Flavonoide) aus den Wurzelhaaren werden die *nod*-Gene der Bakterien aktiviert, die darauf hin mit der Induzierung der Knöllchenbildung beginnen (Nodulation). Exkretion von *nod*-Faktoren seitens der Bakterien stimuliert die Wurzelhärchen zur Krümmung, es bilden sich so genannte Infektionsschläuche aus, durch die die Rhizobien immer tiefer in die Wurzeln eindringen. In dem sich immer mehr ausdehnenden Netzwerk von Schläuchen

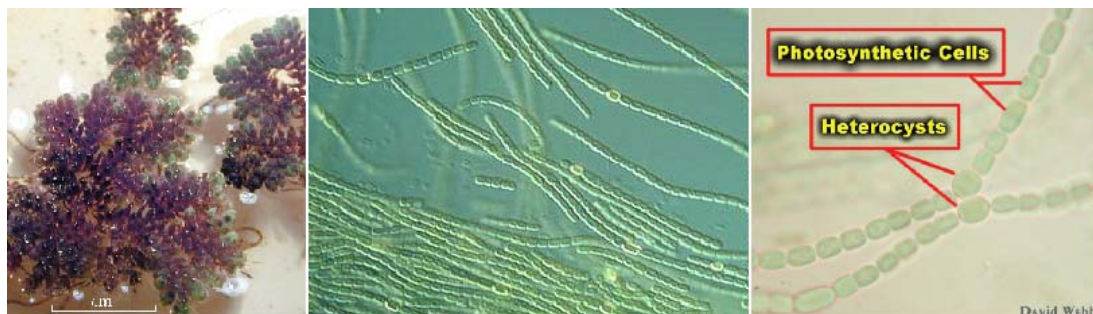


Abb. 2-2. links: Wasserfarn *Azolla* (Quelle: www.aecos.com/CPIE/plant3.html). **mitte und rechts:** *Anabaena azolla* mit N₂-fixierenden Heterocysten. (Quelle: www.botany.hawaii.edu/faculty)

vermehren sich die Bakterien und bilden schließlich nach ca. einer Woche für das Auge sichtbare Wurzelknöllchen, deren Besiedlung zu einer Umwandlung der Bakterien in *Bakteroide* führt.

Über die Erkennungsreaktion bei stickstoff-fixierenden Blaualgen wie der *Anabaena-Azolla*-Symbiose ist wenig bekannt, sie unterscheiden sich aber von den Leguminosen-Rhizobien-Wechselwirkungen. Das Bakterium dringt über die Spitze von wachsenden Sprossen in das Gewebe des Farns ein. Die Stickstoff-Fixierung erfolgt in differenzierten Zellen (Heterocysten, Abbildung 2-2), die im Wechsel mit photosyntheseaktiven Zellen entlang eines Algenfilaments auftreten. Größenordnungsmäßig ist etwa jede zehnte Zelle ein Heterocyst. *Azolla* ist in den Reisfeldern Ostasiens verbreitet, wo ein beachtlicher Teil des von ihm gebundenen Stickstoffs den Reispflanzen zugute kommt.

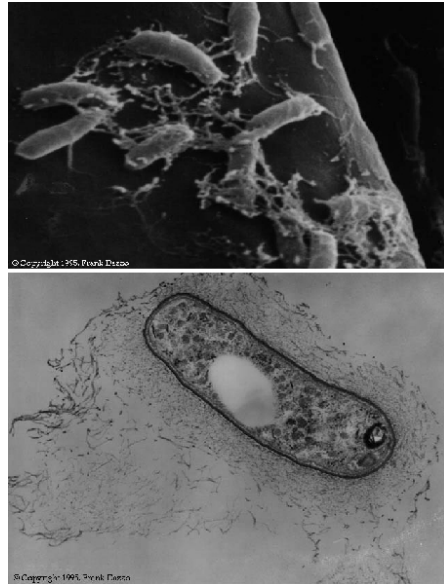


Abb. 2-3. oben: Eindringende Rhizobien auf einem Wurzelhaar. Die fädenartigen Ranken, die sich von den Bakterien über die Oberfläche erstrecken, sind Cellulose-Mikrofasern. **unten:** Frei lebendes Rhizobium. Die umgebende Hofschicht (Kapsel) besteht aus Polysacchariden und schützt das Bakterium vor Austrocknung. (Quelle: www.commttechlab.msu.edu/sites/dlc-me/zoo)

Die Umwandlung von Stickstoff zu Ammoniak wird in stickstoff-fixierenden Organismen durch das Enzym *Nitrogenase* katalysiert, das in Leguminosen nur in den *Bakteroiden* auftritt. Die Nitrogenase ist imstande, diese Reaktion im Gegensatz zu dem technischen Prozess unter Normalbedingungen (Umgebungsdruck und -temperatur) durchzuführen.

Der Nitrogenase-Komplex ist sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und wird bei Kontakt mit O_2 -Molekülen nach kurzer Zeit inaktiv. Für anaerob, frei lebende Bakterien wie *Clostridium* stellt dies kein Problem dar. Unter aeroben Bedingungen frei lebende Bakterien allerdings müssen den Nitrogenase-Komplex vor irreversiblen Schäden durch

Sauerstoffeinwirkung schützen. Dazu bedienen sie sich einer Vielzahl von verschiedenen Mechanismen wie einem hohen Grad von Metabolismus (wie z. B. der *Azotobacter*) oder physikalischen Barrieren in Form von sauerstoffundurchlässigen Zellwänden („*Heterocysten*“).

In Symbiose lebende Bakterien wie *Rhizobium* kontrollieren den Sauerstoffgehalt in den Knöllchen über das Enzym Leghämoglobin (Abbildung 2-4). Dieses rote, eisenhaltige Protein besitzt eine ähnliche Funktion wie das Hämoglobin: es bindet Sauerstoff und kann daher sauerstoffarme Regionen im Wurzelbereich der Pflanzen schaffen, in denen sich dann die Nitrogenaseaktivität der Bakterien entfalten kann. Für den Metabolismus der Bakteroiden kann so genügend Sauerstoff zur Verfügung gestellt und gleichzeitig eine Anhäufung von freien O₂-Molekülen verhindert werden. Leghämoglobin kann nur durch das Zusammenwirken von Pflanze und Bakterium gebildet werden, da die Proteinkomponente des Leghämoglobins durch das pflanzliche Genom codiert wird, die Bildung des Porphyrinrings allerdings im Bakteroid erfolgt. An dessen Synthese sind folglich bakterielle Gene beteiligt, und deren Aktivität muss mit der von pflanzlichen Globin-Genen synchronisiert sein. Dies mag ein Grund für die hohe spezifische Selektivität des Zusammenlebens beider Organismen sein.

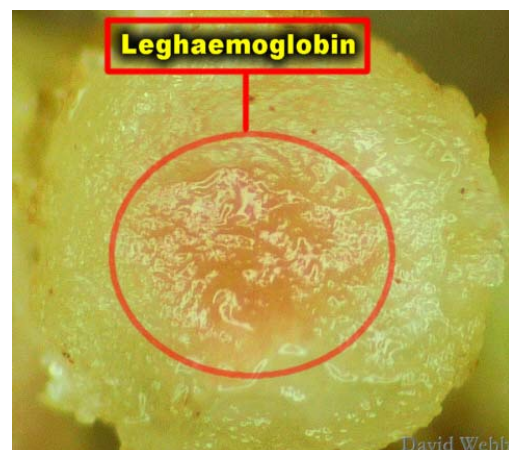
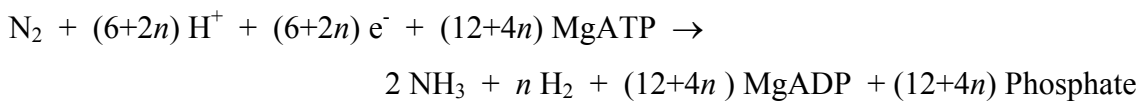


Abb. 2-4. Querschnitt durch ein Wurzelknöllchen (Leguminose/Rhizobium). Die rote Färbung wird durch sauerstoffbindendes Leghämoglobin (Leg = Leguminose) verursacht.
(Quelle: www.botany.hawaii.edu/faculty)

2.3 Nitrogenase

2.3.1 Struktur und Funktion

Nitrogenasen repräsentieren eine Gruppe von komplexen Metalloenzymen, die im globalen, biologischen Stickstoffkreislauf die Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak nach folgender Gleichung katalysieren ($n \geq 1$):



Das am besten untersuchte Mitglied dieser Gruppe ist die klassische, Molybdän-abhängige Nitrogenase, für die bislang Kristallstrukturdaten von *Azotobacter vinelandii* [REEREV96] [REEBIO97] [REESCI02] [REENAT92] [REESCI92] [REESCI93] [REENAT97] [REEBIO01] [HALBIO01] [REEBIO02], *Clostridium pasteurianum* [REEBIO93] [XUONAS93] und *Klebsiella pneumoniae* [SMIJMB99] vorliegen. Sie besteht aus zwei voneinander getrennt isolierbaren Proteinen, welche als Dinitrogenase (MoFe-Protein) und Dinitrogenase-Reduktase (Fe-Protein) bezeichnet werden (Abbildung 2-5).

Das Fe-Protein besitzt eine homodimere Struktur mit einem Molekulargewicht von ca. 60 000 g/mol. Beide Untereinheiten werden durch einen an Cysteinreste gebundenen Fe_4S_4 -Cluster symmetrisch miteinander verbrückt (Abbildung 2-6). Weiterhin besitzt das Protein eine Bindungsstelle für zwei ATP-Moleküle, die sich ebenfalls zwischen den beiden Untereinheiten befinden, und fungiert im Nitrogenase-System als spezifischer, ATP-aktivierter Elektronendonator für die Dinitrogenase-Komponente.

Das isolierte MoFe-Protein besitzt eine $(\alpha\beta)_2$ -tetramere Struktur mit einem Molekulargewicht von ca. 240 000 g/mol und enthält in jedem $\alpha\beta$ -Dimer zwei einzigartige Eisen-Schwefel-Cluster, die als P-Cluster und Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) bezeichnet werden.

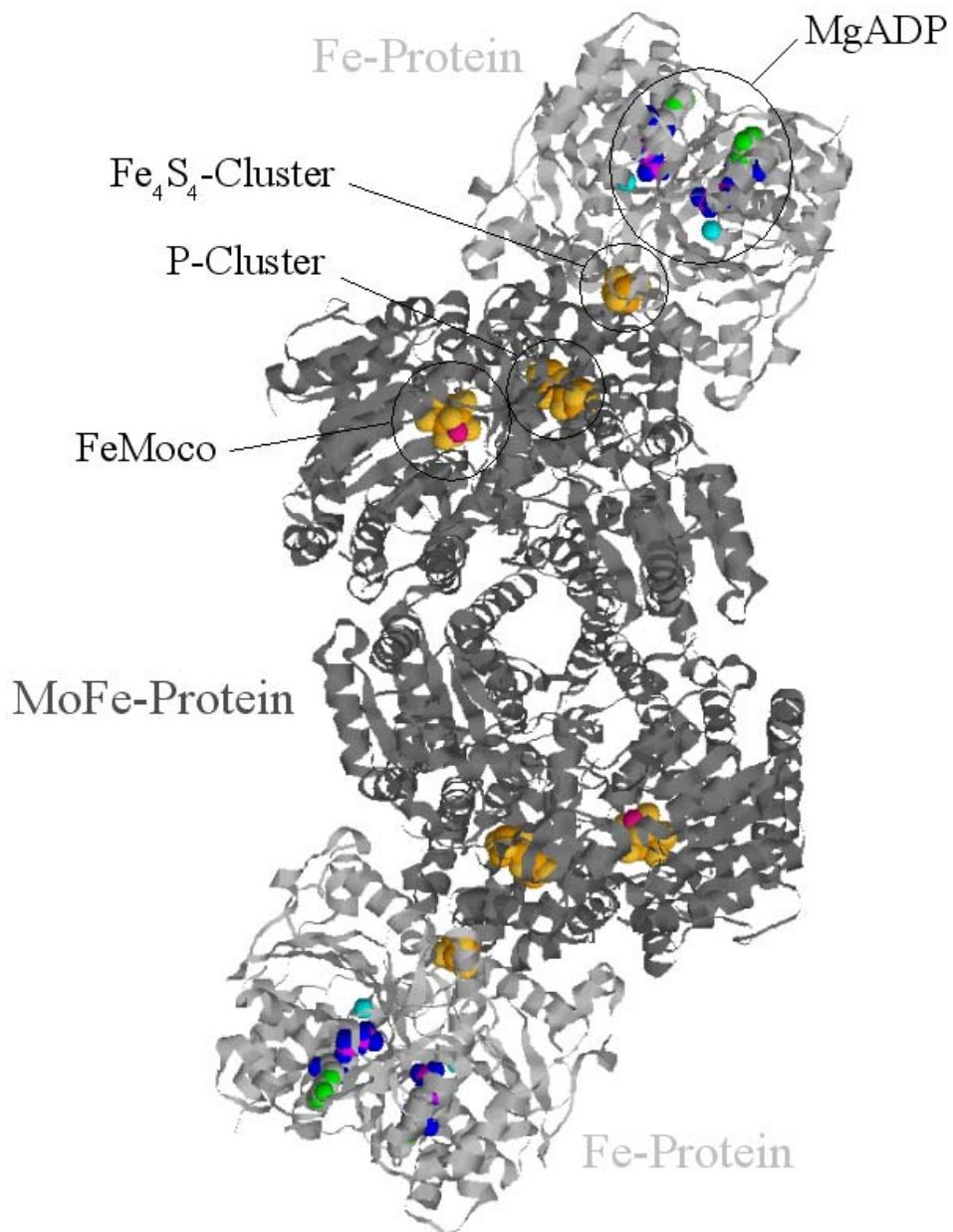


Abb. 2-5. Das Enzymsystem Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* (Komplex mit MgADP). In Bänderform grau dargestellt ist das Proteingerüst. Das MoFe-Protein im Zentrum (dunkelgrau) enthält den FeMoco und den P-Cluster, im Fe-Protein an den Enden (hellgrau) sind der Fe_4S_4 -Cluster sowie zwei Moleküle MgADP zu erkennen. Atomfarben: Mo rot, Fe orange-braun, O blau, N grün, S gelb, Mg cyan, P magenta. PDB-Koordinaten 1N2C.

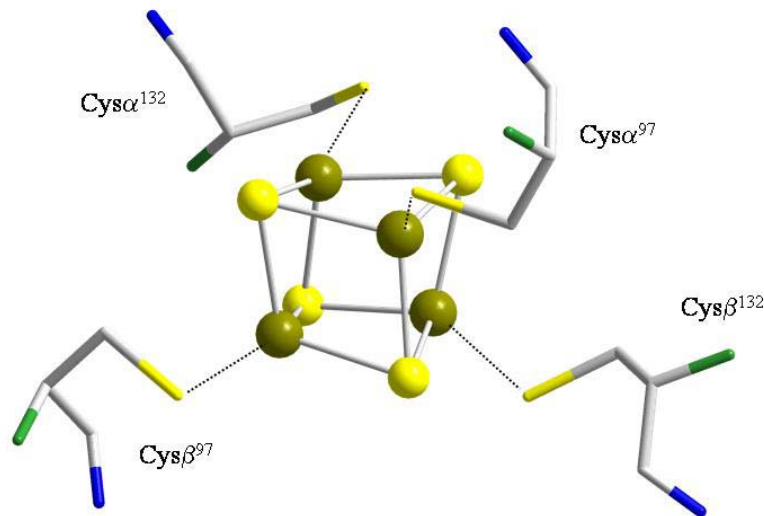


Abb. 2-6. Fe_4S_4 -Cluster des Fe-Proteins von *Azotobacter vinelandii*. Der Cluster ist über die Fe-Atome durch Cystein-Liganden an die beiden Proteinketten des Dimers gebunden. Atomfarben: Fe braun, S gelb, O blau, N grün, C grau. PDB-Koordinaten 1NIP.

Der P-Cluster, ein Fe_8S_7 -Cluster (Abbildung 2-7), verbrückt jeweils eine α - und β -Untereinheit miteinander und befindet sich nahe der Oberfläche, die bei Komplexbildung mit dem Fe-Protein interagiert. Er kommt gewöhnlich in drei Oxidationszuständen vor, die als P^{2+} (oder P^{OX}), P^{1+} und P^{N} (voll reduziert) bezeichnet werden. In der reduzierten Form P^{N} besteht der Cluster formal betrachtet aus zwei Fe_4S_3 -Cubanfragmenten, die durch ein hexavalent verbrückendes μ_6 -Schwefelatom und zwei μ_2 -Cysteinreste miteinander verbunden sind. Die verbleibenden freien Koordinationsstellen werden durch Cystein-Liganden der Proteinstränge besetzt.

Durch Behandlung des P-Clusters mit oxidativen Reagenzien (Redoxpotential $\text{P}^{\text{OX}}/\text{P}^{\text{N}}$ ca. $-0,3$ V [SMIAIC99] [SEEBIO98]) vollzieht sich an diesem eine Umlagerung zu einer asymmetrischen Struktur: zwei der Fe-Atome entfernen sich vom zentralen Schwefelatom und es bildet sich ein geschlossenes Fe_4S_4 - und ein offenes Fe_4S_3 -Fragment. Zwei der Bindungen zum zentralen Schwefelatom werden durch Atome von Ser β^{188} (O) bzw. Cys α^{88} (S) des Proteingerüsts ersetzt [REEBIO97].

Im Verlaufe der N_2 -Reduktion wird vom Fe_4S_4 -Cluster des Fe-Proteins zunächst das Elektron auf den P-Cluster übertragen, bevor es zum FeMoco weitergeleitet wird

[SEEBIO96] [REENAT97]. Die redoxabhängigen Konformationsänderungen des P-Clusters lassen vermuten, dass dieser als eine Art „Zwischenspeicher“ für Elektronen angesehen werden kann. Zudem scheint er auch am Transfer von Protonen zum FeMoco beteiligt zu sein [SEEBIO98]. Mit jedem Elektronentransfer ist die Hydrolyse zweier Moleküle MgATP zu MgADP verbunden. Für die Reduktion des Distickstoffs zu zwei Molekülen Ammoniak werden insgesamt sechs Elektronen benötigt (siehe obige Gleichung), zwei weitere Elektronen werden für die Reduktion von Protonen zu H₂ verbraucht.

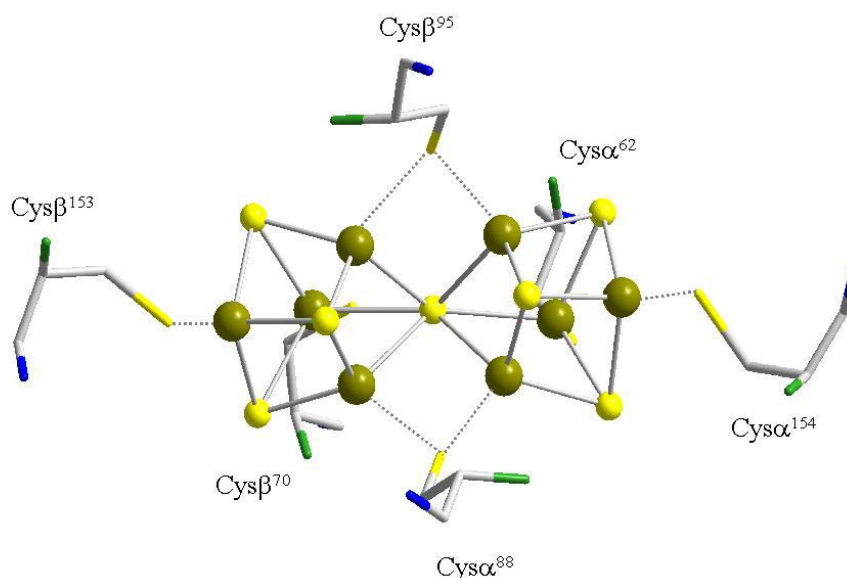


Abb. 2-7. Reduzierte Form des P-Cluster der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* mit Cystein-Liganden. Atomfarben: Fe Braun, S gelb, O blau, N grün, C grau. PDB-Koordinaten 1NIP.

Die Kristallstruktur des FeMoco's wurde 1992 erstmalig von REES und Mitarbeitern bei einer relativ geringen Auflösung von 2,8 Å publiziert [REESCI92]. Dabei gab es noch Unsicherheiten bezüglich der genauen Struktur der darin enthaltenen Metallcluster. Nachfolgende Verbesserungen auf 2,0 Å [PETBIO97] und 1,6 Å [SMIJBC99] schienen schließlich eine exakte Struktur des FeMoco wiederzugeben (Abbildung 2-8). Ähnlich wie der P-Cluster besitzt dieser Cluster eine ungewöhnliche Geometrie, die bisher noch

in keinem anderen bekannten biologischen System aufgefunden wurde. Er setzt sich aus je einer Fe_4S_3 - und Fe_3MoS_3 -Untereinheit zusammen, die über drei μ_2 -Sulfidbrücken miteinander verbunden sind, und ist über ein Cysteinrest am terminalen Fe-Atom sowie über einen Hystidin-Liganden am Mo-Atom an das MoFe-Protein gebunden. Ebenfalls am Molybdän koordiniert ist ein Homocitrat-Molekül (über eine Hydroxylgruppe und das O-Atom einer Carboxylgruppe).

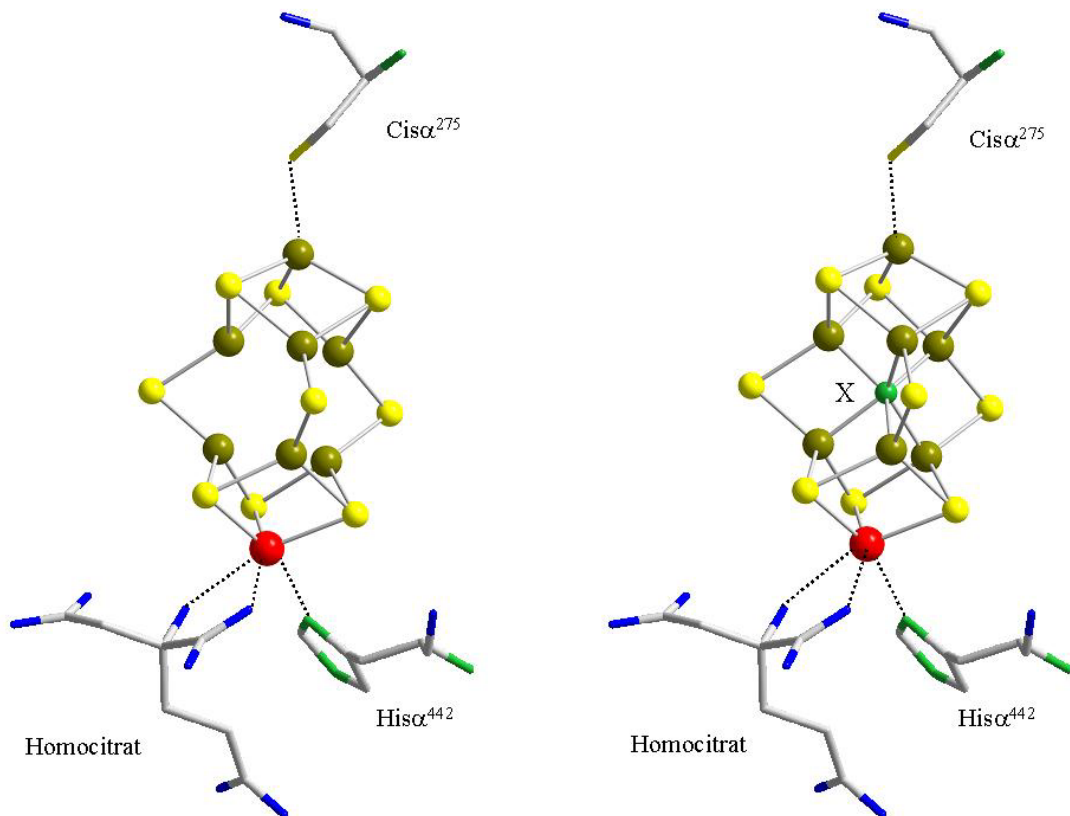


Abb. 2-8. FeMo-Cofaktor mit Protein-Liganden $\text{Cys}\alpha^{275}$, $\text{His}\alpha^{442}$ sowie Homocitrat. **links:** vor der Entdeckung des zentralen Atoms X (PDB Koordinaten 1L5H). **rechts:** bei dem mit X markierten Atom im Zentrum des Clusters handelt es sich vermutlich um Stickstoff (PDB-Koordinaten 1M1N). Atomfarben: Fe braun, Mo rot, S gelb, O blau, N grün, C grau.

Basierend auf den Kristallstrukturen mit moderater Auflösung wurde lange Zeit angenommen, dass die sechs Fe-Atome im Zentrum des Clusters dreifach koordiniert sind, da die einzigen sichtbaren Liganden die verbrückenden Schwefelatome in einer nahezu trigonalen Anordnung waren. Vor zwei Jahren gelang es wiederum REES und seinen Mitarbeitern, eine Struktur des MoFe-Proteins mit einer verbesserten Auflösung von 1,16 Å zu erhalten [REESCI02]. Dabei stellte sich heraus, dass sich zwischen den sechs Fe-Atomen noch ein leichtes Atom X befindet, das in früheren Untersuchungen anscheinend durch systematische Fehler in der Fourier-Analyse der kristallographischen Daten maskiert wurde. Durch dieses zusätzliche Atom besitzen die sechs Fe-Atome eine vierfach koordinierte trigonal-pyramidale Geometrie. Aufgrund der Elektronendichte kann es sich bei X um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handeln, wobei für die Enzymaktivität der Nitrogenase Stickstoff am plausibelsten erscheint. Der Fe-X-Abstand beträgt 2,0 Å, ein vernünftiger Wert für eine Fe-N, Fe-C oder Fe-O Bindungslänge. Theoretische Berechnungen reproduzieren die Fe-X Bindungslänge am genauesten mit X=N [DANCOM03]. Die Anwesenheit eines struktur stabilisierenden Atoms X kann eine mögliche Erklärung dafür sein, dass der FeMoco aus dem Protein chemisch extrahiert werden kann, ohne dabei in großem Maße seine Geometrie oder elektronische Struktur zu ändern. Vermutungen von REES und Mitarbeitern, bei X könnte es sich um ein Nitrid handeln, das aus dem N₂-Reduktionszyklus stammt, bestätigten sich nicht: spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass zugegebenes ¹⁵N₂ während des Zyklus nicht in den Cluster eingebaut wird [HOFJAC03].

2.3.2 Mechanismus der N₂-Reduktion

Abbildung 2-9 zeigt eine schematische Darstellung des Nitrogenase-Zyklus'. Man nimmt an, dass es sich um eine stufenweise Addition von Elektronen handelt, wobei die zusätzliche Ladung jeweils durch Protonierung ausgeglichen wird. Die Protonen stammen entweder von Wassermolekülen oder von positiv geladenen Histidin- und Arginin-Resten in der unmittelbaren Umgebung des FeMoco. Die Elektronen werden vom Pyruvat zunächst auf das Ferredoxin/Flavodoxin übertragen und von dort an das Fe-Protein (Dinitrogenase-Reduktase) weitergeleitet. Die nun folgende Aufnahme von zwei Molekülen MgATP bewirkt eine Änderung der Konformation des Fe-Proteins, was die Bindung an das MoFe-Protein (Dinitrogenase) sowie den darauf folgenden Transfer des Elektrons ermöglicht. Anschließend spaltet das Fe-Protein bei gleichzeitiger Hydrolyse des MgATP zu MgADP vom MoFe-Protein ab und kann erneut reduziert werden. Das Fe-Protein kann immer nur ein Elektron aufnehmen. Da für die Reduktion des Distickstoffs insgesamt acht Elektronen benötigt werden (s. Kap. 2.2), muss der Zyklus aus Reduktion/Oxidation folglich achtmal durchlaufen werden. Nach der Aufnahme von acht Elektronen durch das MoFe-Protein werden aus einem Molekül N₂ und acht Protonen zwei Moleküle NH₃ und ein Molekül H₂ gebildet. Die Bildung von Ammoniak ist in der Nitrogenase stets mit der Produktion von Wasserstoff gekoppelt, welche sich unter physiologisch nicht optimalen Bedingungen drastisch erhöhen kann.

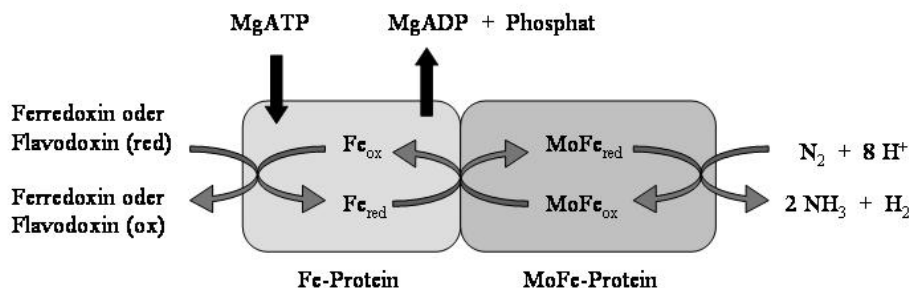


Abb. 2-9. Nitrogenase-Zyklus (schematisch), Elektronenfluss von links nach rechts. Der Zyklus muss achtmal durchlaufen werden, bevor N₂ reduziert werden kann (ox = oxidierte Form, red = reduzierte Form).

Neben N_2 und Protonen vermag die Nitrogenase noch eine Reihe weiterer Substrate wie z. B. Ethin, Azid, Cyanid oder Hydrazin zu reduzieren [REEARB94]. Ist kein Substrat vorhanden, wird nur Wasserstoff gebildet. Kohlenmonoxid wirkt als Inhibitor für alle Substrate außer den Protonen. Die Substratfunktion des Ethins wird im Labor standardmäßig zur Bestimmung der Nitrogenase-Aktivität genutzt.

Eine detaillierte Beschreibung der Kinetik für die Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein wurde von THORNELEY und LOWE vorgeschlagen [LOW85] und ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Das M steht für eine $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins, der tiefgestellte Index für die Anzahl der übertragenen Elektronen.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, findet eine Bindung von N_2 erst nach der Aufnahme von drei Elektronen und Protonen unter Abspaltung eines Moleküls Wasserstoff statt. Die Austauschreaktion von H_2 gegen N_2 stellt eine mögliche Bindungsstelle für Stickstoff dar und würde erklären, warum die Bildung von Ammoniak immer mit der Produktion von Wasserstoff gekoppelt ist und H_2 ein Inhibitor der N_2 -Reduktion ist [LOWREV96]. Nach der Übertragung von vier Elektronen kann im Zyklus unter bestimmten Bedingungen ($pH = 0$ oder 14) Hydrazin

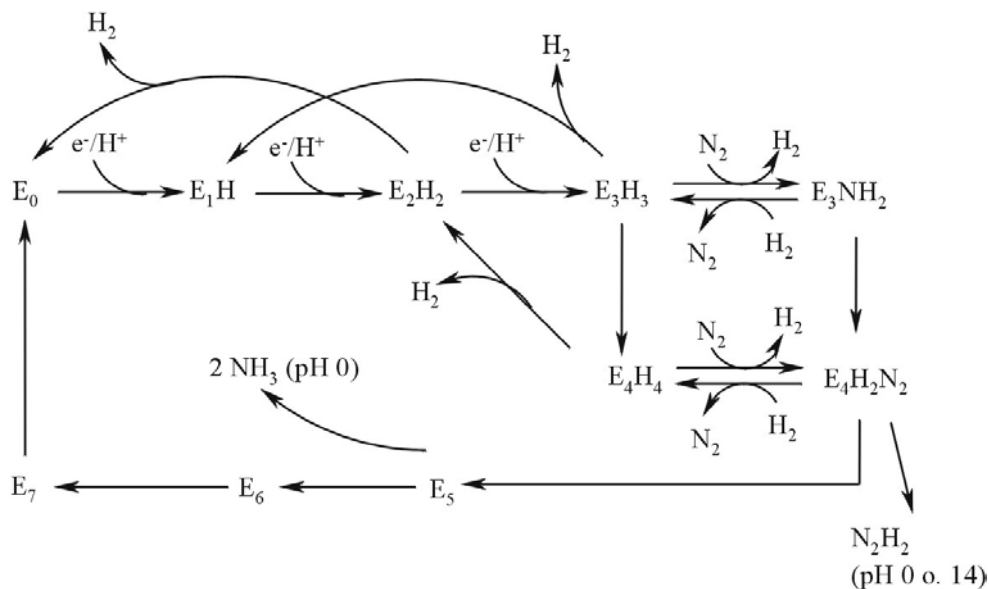


Abb. 2-10. Mechanismus der N_2 -Reduktion am FeMo-Cofaktor nach Thorneley und Lowe [LOW85]. E steht für eine $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins, der tiefgestellte Index für die Anzahl der übertragenen Elektronen.

aus dem Enzym freigesetzt werden. Unter Argon-Atmosphäre zugesetztes Hydrazin wird allerdings nicht reduziert und ist somit kein Intermediat. Weitere Zugabe von Elektronen und Protonen führt wahrscheinlich über Nitrido-, Imido- (NH^{2-}) und Amido- (NH_2^-) Stufen schließlich zur Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak.

Weitere mechanistische Untersuchungen [HAR79] zeigen folgende experimentelle Befunde auf:

- (i) es gibt kein $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopeneffekt, was möglicherweise nicht relevant ist, da die Dissoziation des Fe-Proteins geschwindigkeitsbestimmend ist
- (ii) die Reduktion von $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ -Gemischen führt nicht zur Bildung von $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$, somit ist die Spaltung der N-N-Bindung nicht reversibel
- (III) Ammoniak ist weder ein Inhibitor noch wird markiertes NH_3 in Reaktionsprodukte eingebaut
- (iv) die Nitrogenase reduziert weder Diazen (N_2H_2) noch Hydrazin (N_2H_4), teilweise reduzierte N/H-Spezies scheinen somit am Enzym gebunden zu sein

Untersuchungen zur Bindung und Umsetzung von Stickstoff am FeMoco gestalten sich schwierig, da Substrate an der kristallographisch charakterisierten Form des Clusters nicht binden [LOWBIO94]. Bisher gelang auch noch keine eindeutige spektroskopische Charakterisierung von Intermediaten, bei denen Substrate oder Inhibitoren an teilweise reduzierten Formen des FeMoco gebunden sind.

In den vergangenen Jahren wurden viele theoretische Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der elektronischen Struktur des FeMo-Cofaktors und dem Mechanismus der Substratbindung und -aktivierung beschäftigten [HINJAC03] [LOVJAC03] [HOFANG93] [ZERQUC98] [DANCOM98] [CRAJPC98] [MORIOC01] [RODJAC02] [DURBIO02] [PICPOL01]. In einer neueren Publikation von COUCOUVANIS und Mitarbeitern [COUJAC04] wird dabei auch das Stickstoffatom im Zentrum des Clusters berücksichtigt. Auf Basis von DFT-Rechnungen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem es durch Redoxprozesse und Protonierungsschritte zum Aufbrechen einer Fe-S-Fe-Brücke kommt und das zentrale Stickstoffatom (als Nitrid gebunden) als Ammoniak dissoziiert. Durch redoxabhängige Verzerrungen innerhalb des Clusters wird die

Einlagerung eines N₂-Moleküls erleichtert, dass die freigewordene zentrale Position besetzt. Weiterer Elektronen- und Protonentransfer spaltet die N-N-Bindung und schließt den Zyklus nach Dissoziation eines weiteren Moleküls Ammoniak. Wie bereits angemerkt, wurde allerdings mit Hilfe von ¹⁵N₂-Versuchen gezeigt, dass im Zyklus kein N₂ in den Cluster eingebaut wird [HOFJAC03].

2.3.3 Modelle für die Bindung von N₂ am FeMoco

Es gilt inzwischen als gesichert, dass der FeMoco die Substrat-bindende und reduzierende Stelle der Nitrogenase darstellt [SMI99], wobei aber weiterhin unklar ist, wo und auf welche Weise genau eine Substratbindung erfolgt. Es existieren viele Möglichkeiten für die Koordination von N₂ am FeMoco, die chemisch sinnvollsten sind in Abbildung 2-11 zusammengestellt.

Eine Bindung von Stickstoff an Molybdän, wie in Abbildung 2-11a dargestellt, wird durch die Vielzahl von charakterisierten Molybdän-N₂-Komplexen unterstützt. Bereits 1975 gelang CHATT *et al.* in beeindruckender Weise die Produktion von Ammoniak in 90%iger Ausbeute mit oktaedrisch koordinierten Molybdän- und Wolfram-N₂-Komplexen durch Verwendung von Schwefelsäure [CHANAT75]. Seitdem wurden viele Untersuchungen zur Aktivierung und Reduktion von end-on koordiniertem N₂ an Übergangsmetalle der Gruppen 5-7 durchgeführt. Pickett *et al.* produzierte Ammoniak durch elektrochemische Reduktion eines Wolfram-N₂-Komplexes [PICJCS86].

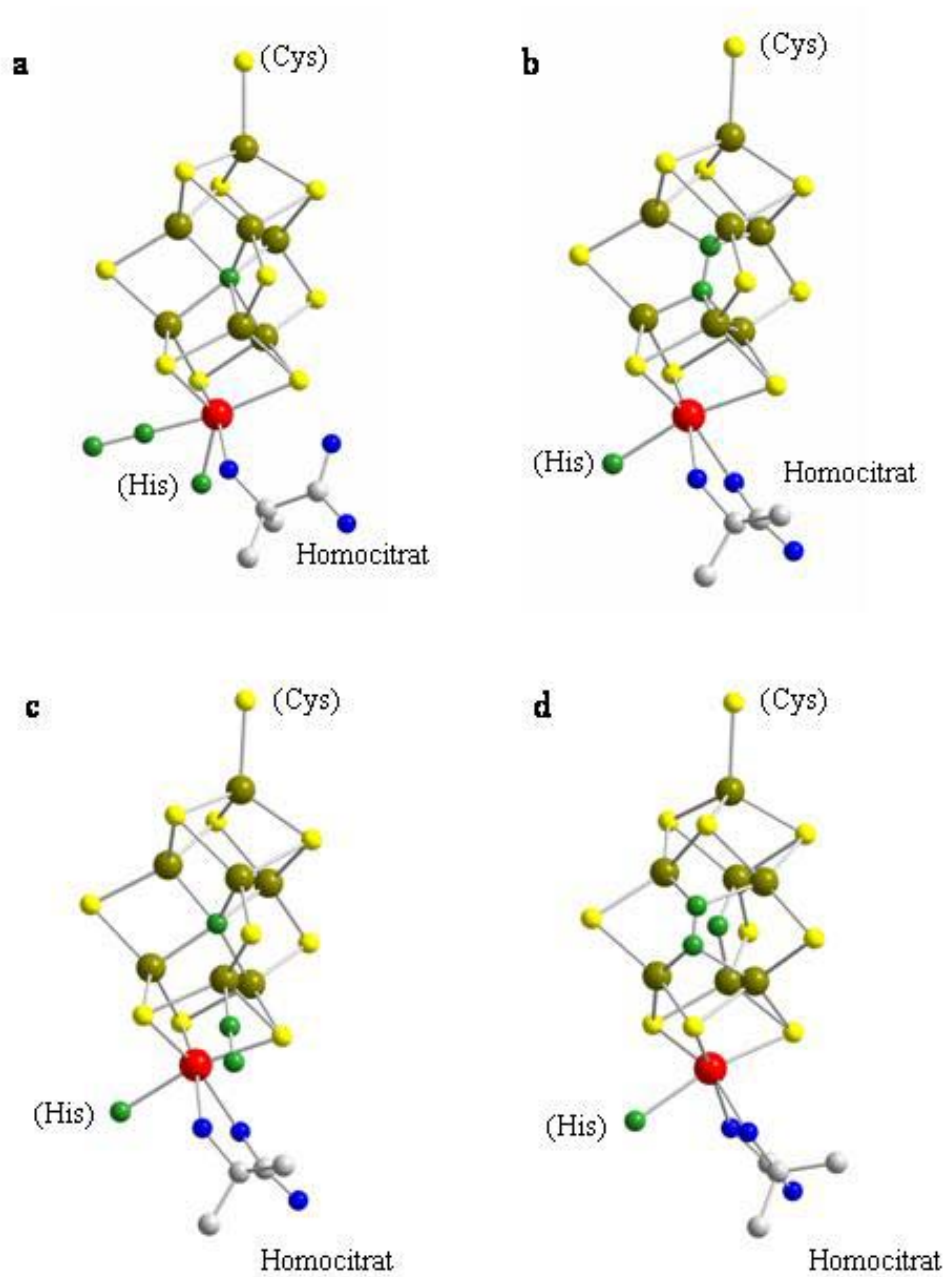


Abb. 2-11. Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten von N_2 am FeMoco. **(a)** end-on Bindung am Mo, **(b)** im Zentrum des Clusters zwischen den sechs Fe-Atomen, **(c)** end-on an einem Fe, **(d)** side-on verbrückend auf der Fe_4 -Fläche. Atomfarben: Fe braun, S gelb, Mo rot, O blau, N grün, C grau.

Aufgrund der oktaedrischen und koordinativ abgesättigten Geometrie des Molybdän-Atoms im FeMoco wird angenommen, dass einer der Liganden (Homocitrat oder Histidin) vor der Bindung von N_2 beispielsweise durch Protonierung abgespalten wird [HENJCS98]. Eine Dissoziation ist allerdings nicht zwingend notwendig, da auch Molybdän-Komplexe mit einer höheren Koordinationszahl als sechs bekannt sind. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Bildung von fünffach koordiniertem Molybdän durch Protonierung der Carboxylgruppe des Homocitrats möglich ist und diese als Protonendonator für gebundenes N_2 fungieren kann [COUBIC96]. Dies wäre eine mögliche Erklärung dafür, dass Nitrogenasen ohne Homocitrat bedeutend weniger aktivierend für eine N_2 -Reduktion wirken [SHABIO89]. COUCOUVANIS und Mitarbeiter fanden durch Studien an Mo/Fe-Cubanen heraus, dass solche Cluster Hydrazin und Diazen am Molybdän zu Ammoniak bzw. Aminen reduzieren. Sie schlugen deshalb einen Mechanismus vor, bei dem eine N_2 -Bindung zunächst am Eisen stattfindet (z. B. an der Fe_4 -Fläche, siehe Abbildung 2-11d) und dann ein teilweise reduziertes Fragment an das Molybdän weitergereicht wird, wo anschließend die vollständige Reduktion erfolgt [COUJAC93] [COUIOC94] [COUIOC96] [COUJAC97].

Abbildung 2-11b zeigt die Koordination eines N_2 -Moleküls im Zentrum des FeMoco zwischen sechs Eisen-Atomen. Nach der Entdeckung des inneren Atoms X, bei dem es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Stickstoff handelt, wurde diese Geometrie als Precursor für ein aus dem N_2 stammenden Nitrid-Liganden diskutiert, was aber experimentell nicht bestätigt werden konnte [HOFJAC03]. Bislang sind keine Eisen- N_2 -Modellsysteme mit einer derartigen Geometrie bekannt, eine N-N-Spaltung wurde aber durchaus bei einem Modellkomplex mit sechs Goldatomen beobachtet, die an ein N_2^{4-} -Ion gebunden sind [SHASCI97].

Die Möglichkeit eines end-on gebundenen N_2 -Moleküls an einem der sechs zentralen Eisenatome des FeMoco ist in Abbildung 2-11c dargestellt. Multipler Elektronentransfer zur oxidierten Form des FeMoco könnte zum Bindungsbruch einer Fe-X Bindung führen, was das resultierende dreifach koordinierte Eisenatom für eine N_2 -Bindung aktiviert. Bislang sind weder Eisen-Schwefel-Cluster mit gebundenem N_2 noch drei- oder vierfach koordinierte Eisen- N_2 -Komplexe bekannt. Es existieren aber eine

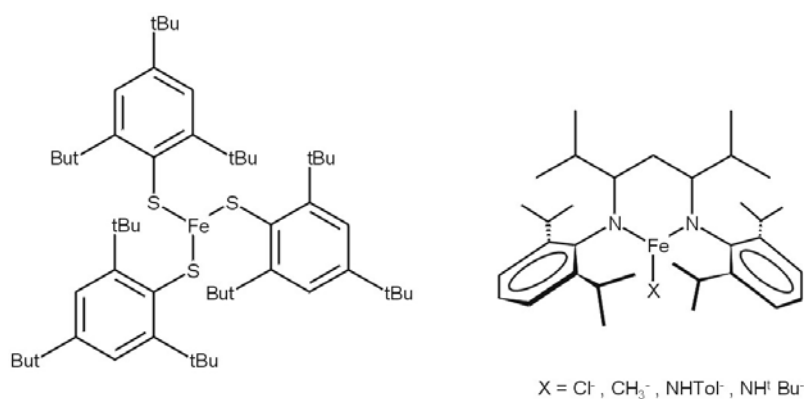


Abb. 2-12. links: der trigonale Komplex $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3)_3]$ mit einer FeS_3 -Koordination [POWIOC95], **rechts:** trigonal planarer Eisen(II)-Komplex mit einem sperrigen β -Diketiminat-Liganden. An ihm können Trends in den Mößbauer-Spektren dreifach koordinierter Eisen-Komplexe untersucht werden [MÜNJAC02].

Vielzahl von oktaedrischen und trigonal-bipyramidalen Eisen- N_2 -Komplexen, sowohl mit end-on als auch mit verbrückend gebundenem Distickstoff. Eine ausführliche Beschreibung folgt in Kapitel 2.3. Die Möglichkeit einer ungewöhnlichen trigonalen Anordnung von Eisen während des N_2 -Reduktionszyklus' hat zu einem verstärkten Interesse an koordinativ ungesättigten Eisen-Komplexen geführt. Es sind nicht viele dreifach koordinierte Eisen-Komplexe bekannt. Ein Beispiel für eine dem FeMoco ähnliche FeS_3 -Geometrie zeigt die Verbindung $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3)_3]$ (Abbildung 2-12, links), die allerdings kein N_2 bindet [POWIOC95]. Systematische Mößbauer-Studien wurden an trigonal planaren Eisen(II)-Komplexen mit dem sperrigen β -Diketiminat-Liganden durchgeführt, bei dem die elektronischen Eigenschaften eines Substituenten variiert und die experimentellen Daten mit denen des FeMoco verglichen wurden (Abbildung 2-12, rechts) [MÜNJAC02].

Abbildung 2-11d zeigt eine verbrückende side-on Bindung von N_2 auf der Fe_4 -Fläche des FeMoco's, bei der vier Eisen-Atome gleichzeitig mit dem Stickstoff interagieren. Bislang sind keine Eisen- N_2 -Komplexe mit einer solchen Geometrie bekannt, es gibt lediglich Beispiele für lineare end-on verbrückende Koordinationen (siehe Kapitel 2.3), die beim FeMoco schwer vorstellbar sind. Möglich ist jedoch eine side-on/end-on verbrückende Geometrie, für die Modellsysteme mit anderen Übergangsmetallen existieren. Ein bekanntes Beispiel ist der von FRYZUK und Mitarbeitern synthetisierte

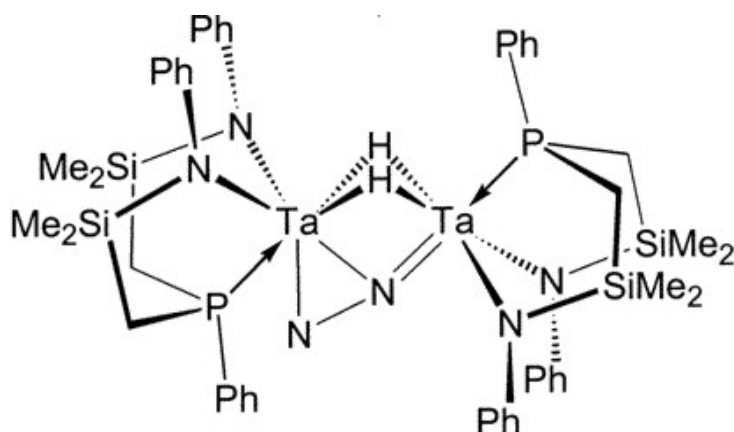


Abb. 2-13. Beispiel für die Bindung eines N_2 -Moleküls in einer side-on/end-on Geometrie im Komplex $[(NPN)Ta]_2(N_2)$ [FRYJAC98] [FRYJAC01] [FRYANC02].

und gut charakterisierte Komplex $[(NPN)Ta]_2(N_2)$, bei dem die asymmetrische Anordnung des N_2 -Moleküls eine Aktivierung und Reaktion mit verschiedenen Substraten ermöglicht (Abbildung 2-13) [FRYJAC98] [FRYJAC01] [FRYANC02]. SELLMANN *et al.* isolierten eine Reihe von Diazen-Komplexen, bei denen der N_2H_2 -Ligand verbrückend zwischen zwei Eisen-Atomen gebunden ist. Interessant ist hierbei, dass das am Stickstoff gebundene H-Atom Wasserstoffbrückenbindungen mit Thiolat-Liganden ausbildet und somit den Komplex stabilisiert [SELACR97]. Sie schlugen daraufhin eine Bindungsgeometrie am FeMoco vor, bei der eine μ_2 -Sulfidbrücke aufbricht und das N_2 -Molekül sowie seine Reduktionsprodukte zwischen zwei benachbarten Eisen-Atomen koordinieren (Abbildung 2-14). Die beiden Eisen-Zentren werden durch $Gln\alpha^{191}$ und $His\alpha^{195}$ sowie von Wassermolekülen aus der näheren Umgebung abgesättigt.

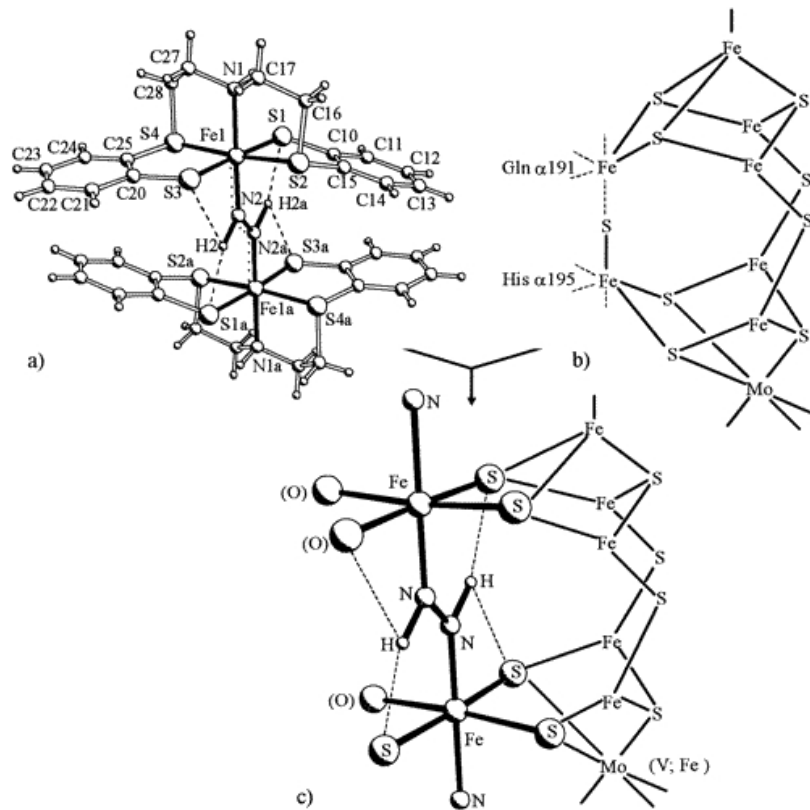


Abb. 2-14. (a) Struktur des Eisen-Diazen-Komplexes $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Fe}(\text{P}^n\text{Pr}_3)(\text{S}_4')\}_2]$, (b) Schematische Darstellung des FeMoco (ohne inneres Atom X), (c) Modellkomplex für eine verbrückende Koordination von N_2 und seinen Reduktionsprodukten zwischen zwei Eisen-Zentren des FeMoco nach dem Bruch einer S-Fe-S-Bindung. Das Modellsystem wird wie in der Kristallstruktur des Komplexes dargestellt durch Wasserstoffbrückenbindungen (N-H...S) stabilisiert. Bild: [SELACR97].

2.3.4 Alternative Nitrogenasen

In den letzten Jahren sind bei verschiedenen Bakterien Molybdän-freie, so genannte alternative Nitrogenasen entdeckt worden. Sie enthalten im Cofaktor statt Molybdän entweder Vanadium (VFe-Nitrogenasen) oder nur Eisen (Fe-Nitrogenasen) und werden von Bakterien nur synthetisiert, wenn nicht genügend Molybdän zur Verfügung steht, da die Aktivität dieser alternativen Nitrogenasen deutlich geringer ist. Dies zeigt, dass Molybdän für die N₂-Fixierung nicht unbedingt benötigt wird, das Enzymsystem mit Molybdän aber besser funktioniert. Die Existenz von Molybdän-unabhängigen Nitrogenasen scheint kein evolutionäres Relikt zu sein, sondern dient wohl als Absicherung dafür, dass die Stickstoff-Fixierung auch unter Molybdänmangel gewährleistet ist. Molybdän-verarmte Zonen können dadurch entstehen, dass Zellen Molybdän aus ihrer unmittelbaren Umgebung aufnehmen. Weiterhin ist bei niedrigen Temperaturen der Molybdän-Transport in die Zelle stark eingeschränkt. Je niedriger die Temperatur, desto mehr steigt die Syntheserate der alternativen Nitrogenasen und damit deren Bedeutung bei der N₂-Fixierung [UNIBIE03].

Die VFe-Nitrogenase wurde 1986 isoliert [MAUBIO86] [POSNAT86]. Bislang konnte noch keine Kristallstruktur für irgendeine Komponente des VFe-Proteins erhalten werden, es liegen aber spektroskopische Studien für *Azotobacter vinelandii* [MAUBIO86] und *Azotobacter chroococcum* [EADBIJ87] vor. Im Gegensatz zum MoFe-Protein besitzt das VFe-Protein eine ($\alpha\beta\delta$)₂ hexamere Struktur mit einem Molekulargewicht von ca. 250 000 g/mol. In neueren Arbeiten wurde gezeigt, dass das Verhältnis von α zur β Untereinheit variabel ist [HALBIO96], was auf schwächere Wechselwirkungen der Proteine untereinander im Vergleich zum MoFe-Protein schließen lässt. Mithilfe von EXAFS- und Mößbauer-Messungen konnte gezeigt werden, dass die VFe-Nitrogenase einen dem FeMoco strukturell ähnlichen FeV-Cofaktor (VFe₇S₉-Cluster) enthält, in welchem das Molybdän durch Vanadium substituiert ist [CRAJAC93] [SMINAT97] [SMIBIJ89].

Im Vergleich zu der konventionellen Nitrogenase zeigt die VFe-Nitrogenase deutliche Unterschiede in ihrer Reaktivität: die Substrataffinität gegenüber Stickstoff ist wesentlich geringer und es wird vergleichsweise viel Wasserstoff produziert. VFe-

Nitrogenasen funktionieren demnach nicht so effektiv wie MoFe-Nitrogenasen (pro reduziertes Molekül N_2 werden drei Moleküle H_2 produziert). Der Mechanismus scheint aber ähnlich zu sein, da unter gleichen Bedingungen wie beim MoFe-Protein (siehe oben) Hydrazin gebildet wird [EADBIJ91].

Bei gleichzeitigem Mangel von Molybdän und Vanadium kommt es zur Bildung einer reinen Fe-Nitrogenase, die außer Eisen keine weiteren Heteroatome enthält [PAUGEN91]. Das FeFe-Protein der Fe-Nitrogenase wurde erstmalig 1988 aus *Azotobacter vinelandii* rein erhalten [BISBAC88] und anschließend aus *Rhodobacter capsulatus* [KLIEJB91] [MULNWS94] und *Rhodospirillum rubrum* [LUDBAC96] [ROBBAC91] isoliert und charakterisiert. Mößbauer- und EXAFS-Messungen zeigen, dass in der Fe-Nitrogenase ein dem FeMoco strukturell und elektronisch ähnlicher FeFe-Cofaktor vorliegt, bei dem das Molybdän durch ein Eisen-Atom ersetzt ist. In ihrer Reaktivität ist die Fe-Nitrogenase vergleichbar mit der FeV-Nitrogenase, sie produziert ebenfalls sehr viel Wasserstoff und ist deutlich weniger effektiv als die MoFe-Nitrogenase.

Es gibt Berichte über weitere Nitrogenasen, die neben Eisen die Heterometalle Wolfram [HALJBC87], Mangan [DAIABS01] [ZHAABS01] und Chrom [WANABS02] [HUAABS02] enthalten. Bislang liegen allerdings noch keine detaillierten Studien bezüglich dieser Enzymsysteme vor.

Ein ungewöhnliches Nitrogenase-System wurde bei dem frei lebenden Bakterium *Streptomyces thermoautotrophicus* entdeckt [MEYJBC97]. Die N_2 -Fixierung ist gekoppelt mit der Oxidation von Kohlenmonoxid durch eine Molybdän-abhängige Dehydrogenase, die Elektronen auf den dabei entstehenden Sauerstoff überträgt und dadurch Superoxid-Anionen (O_2^-) bildet (Abbildung 2-15). Eine Mangan-haltige Superoxid-Oxidoreduktase oxidiert die Superoxid-Anionen zurück zu Sauerstoff und überträgt die Elektronen zu einer Magnesium-abhängigen Dinitrogenase, wo anschließend die Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak erfolgt. Die Bildung von Superoxid-Anionen macht die N_2 -Fixierung in *S. thermoautotrophicus* Sauerstoff-abhängig, während dagegen die bisher bekannten Nitrogenase-Enzyme äußerst

NITROGENASE

empfindlich gegenüber Sauerstoff sind. Weiterhin ist die Bildung von Ammoniak bzw. Ammonium sehr effektiv, im Vergleich zu anderen Nitrogenase-Systemen werden bei *S. thermoautotrophicus* im günstigsten Fall nur vier Moleküle MgATP für die Umsetzung eines N_2 -Moleküls verbraucht.

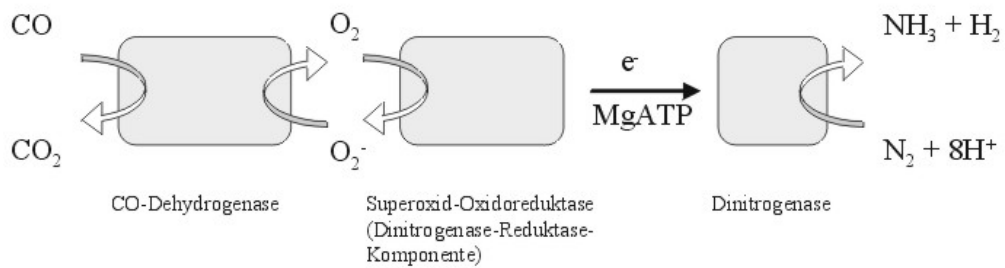


Abb. 2-15. Schematische Darstellung der Nitrogenase-Reaktion bei *S. thermoautotrophicus*. Einzigartig bei diesem Bakterium ist die Sauerstoff-Abhängigkeit der N_2 -Umsetzung.

2.4 Eisen-Stickstoff-Komplexe

Das Element Eisen spielt eine wichtige Rolle in der biologischen und technischen Stickstoff-Fixierung (siehe Kapitel 2.1 und 2.2). Beim Haber-Bosch-Verfahren ist Eisen der Hauptbestandteil des Katalysators, in der Nitrogenase ist es neben Heterometallen wie Molybdän oder Vanadium Teil des aktiven Zentrums. Seine Relevanz wurde besonders deutlich durch die Entdeckung einer reinen Fe-Nitrogenase (siehe Kapitel 2.3.4), die zwar weniger effizient als die klassische Molybdän-abhängige Nitrogenase arbeitet, aber dennoch beweist, dass Eisen hier eine zentrale Schlüsselposition sowohl bei der Bindung als auch der Reduktion von Stickstoff übernimmt. Trotz dieser Tatsache sind bislang nur relativ wenig charakterisierte Eisen-Stickstoff-Komplexe bekannt. Bei ihnen handelt es sich um „low-spin“-Systeme mit Eisen in den Oxidationsstufen 0 und +II, die den N₂-Liganden entweder end-on terminal oder end-on/end-on verbrückend binden. Aus den N-N-Bindungsabständen und den Schwingungsfrequenzen $\nu(\text{N-N})$ lässt sich schließen, dass die N-N-Bindung weniger durch Rückbindung geschwächt ist als in vergleichbaren Molybdän/Wolfram-Systemen oder anderen niedervalenten Übergangsmetall-N₂-Komplexen. Demzufolge sind keine Beispiele einer schrittweisen Protonierung des N₂-Liganden bekannt. Die typische Reaktion von Eisen-Stickstoff-Komplexen bei einer Protonierung ist die Dissoziation des N₂-Liganden, wobei einige wenige oktaedrische N₂- bzw. Hydrido-N₂-Komplexe bekannt sind, die bei Protonierung Hydrazin und/oder Ammoniak bilden. Dazu gehört z. B. der wenig charakterisierte zweikernige Komplex $[\{\text{FeEt}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\}_2\text{-Mg}(\text{THF})_4]$, der in geringen Mengen Ammoniak und Hydrazin bildet (0,11 mol/Fe) [KASORG83]. Eine Isolierung und Charakterisierung von protonierten bzw. aktivierten Intermediaten gelang bisher noch nicht.

2.4.1 Eisen(0)-N₂-Komplexe

Zu den wenigen bekannten Eisen-N₂-Komplexen, die für eine Protonierung stark genug aktiviert sind, zählen Eisen(0)-Phosphin-Komplexe mit end-on gebundenen N₂-Liganden. GEORGE *et al.* synthetisierten durch Deprotonierung des Komplexes *cis*-[FeH(N₂)(NP₃)]BPh₄ mit *n*-BuLi den Eisen(0)-Komplex [Fe(N₂)(NP₃)], der durch Protonierung mit HBr Hydrazin in einer Ausbeute von 22% sowie kleinere Mengen von Ammoniak liefert (Abbildung 2-16) [GEOIOC95]. Die für die Reduktion von N₂ zu Hydrazin benötigten vier Elektronen stammen wahrscheinlich vom Eisenzentrum. Bemerkenswert ist, dass bei den meisten Komplexen, die bei Protonierung von koordiniertem Stickstoff Hydrazin bilden, der N₂-Ligand verbrückend gebunden ist [BERJAC76] [SCHJAC92] [STEJCS90] [FRYJAC90] [LEIJCS91], wogegen er bei [Fe(N₂)(NP₃)] end-on koordiniert ist.

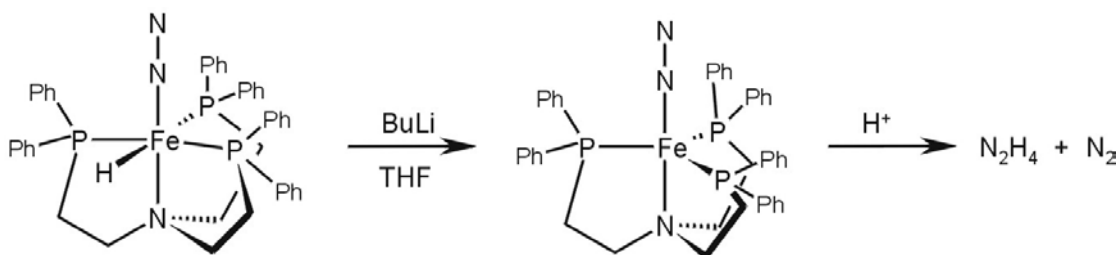


Abb. 2-16. Darstellung des Eisen(0)-Komplexes [Fe(N₂)(NP₃)] aus *cis*-[FeH(N₂)(NP₃)]BPh₄ mit *n*-BuLi. Protonierung mit HBr führt zur Bildung von Hydrazin und kleineren Mengen Ammoniak [GEOIOC95].

Ein weiterer Eisen(0)-Komplex, der bei Behandlung mit Säuren Ammoniak (18% Ausbeute) bildet, ist die Verbindung [Fe(N₂)(dmpe)₂], die durch Behandlung von *trans*-[FeH(N₂)(dmpe)₂]BPh₄ mit Kalium-*tert*-butoxid hergestellt werden kann (Abbildung 2-17) [HILJCS93]. Dieser Komplex ist nur in Lösung stabil und kann als Feststoff nicht isoliert werden. Die Lösung zeigt im IR eine Bande bei 1975 cm⁻¹, die der ν(N-N) Streckschwingung zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu besitzt der Ausgangskomplex *trans*-[FeH(N₂)(dmpe)₂]BPh₄ eine N-N-Streckschwingung von ν(N-N) = 2106 cm⁻¹. ³¹P-NMR-Messungen zeigen ein typisches A₂B₂-Spinsystem, was auf eine trigonal-bipyramidale Struktur mit einem in äquatorialer Position gebundenen N₂-

Liganden hindeutet. Diese Art von Geometrie wurde bei dem als Feststoff isolierbaren analogen Eisen(0)-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]$ durch Röntgenstrukturanalyse gefunden [KOMJCS97]. Durch Protolyse mit HCl entsteht bei diesem System allerdings ausschließlich $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ und N_2 , die Protonierung findet also unter Dissoziation des N_2 -Liganden am zentralen Eisen-Atom statt, obwohl DFT-Rechnungen ein aktiviertes N_2 vorhersagen [WIEDIS99] und die Schwingungsfrequenz $\nu(\text{N-N}) = 1955 \text{ cm}^{-1}$ vergleichbar mit derjenigen von $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]$ ist.

Der Eisen(0)-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$ konnte bislang ebenfalls nur in Lösung charakterisiert werden [TURJCS76] und ist als Feststoff sehr instabil. Seine N-N-Schwingungsfrequenz liegt bei 2068 cm^{-1} und ist somit deutlich höher als die genannten depe/dmpe-Analoga.

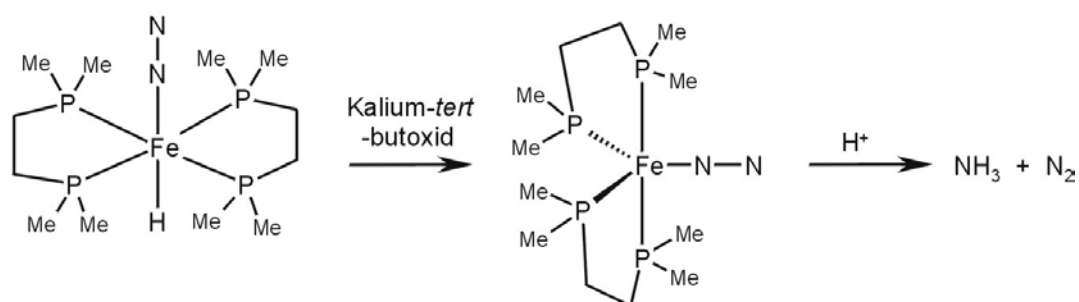


Abb. 2-17. Darstellung des Eisen(0)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]$ durch Behandlung von *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]\text{BPh}_4$ mit Kalium-*tert*-butoxid. Protonierung führt zur Bildung von Ammoniak [HILJCS93].

2.4.2 Eisen(II)-N₂-Komplexe mit Diphosphin-Liganden

Stabile Eisen(II)-Stickstoff-Komplexe mit Diphosphin-Liganden wie *depe* (1,2-Bis(diethylphosphino)ethan) und *dppe* (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) werden vor allem mit Hydridionen als Coliganden gebildet. So ist der Komplex [FeH(*dppe*)₂]BPh₄ (**9**) in der Lage, aus der Luft Stickstoff zu fixieren, was mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie bestätigt werden konnte [WIEDIS99]. Diese Umsetzung verläuft jedoch relativ langsam. Sehr schnell reagiert der blaue, fünffach koordinierte Komplex dagegen in Lösung, dabei bildet sich der gelbe, oktaedrische Komplex [FeH(N₂)(*dppe*)₂]BPh₄ (**10a**). Die Mößbauer-Parameter des festkörperreagierten (fkr) Produktes stimmen nicht mit denjenigen des lösungsreagierten (lkr) Produktes überein. Neben dem Spektrum von **9** enthält das Spektrum des fkr Produktes ein Dublett, das hinsichtlich seiner Parameter zwischen denen des fünffach koordinierten und des lsr Produktes liegt. Nach magnetischen Messungen sind sowohl [FeH(*dppe*)₂]BPh₄ als auch dessen Stickstoffanalogon [FeH(N₂)(*dppe*)₂]BPh₄ paramagnetisch mit einem magnetischen Moment von $\mu = 2,9$ B. M. (**9**) bzw. $\mu = 2,0$ B. M. (**10a**). Beide Verbindungen konnten bislang strukturell noch nicht charakterisiert werden. Eisen-N₂-*dppe*-Komplexe mit Halogen-Coliganden statt Hydrid sind nicht bekannt, da sie anscheinend in Lösung und als Feststoff zu instabil sind.

In der Eisen-*depe*-Chemie sind sowohl Stickstoffkomplexe mit Hydrid- als auch mit Halogen-Coliganden bekannt. Die Komplexe *trans*-[FeX(N₂)(*depe*)₂]BPh₄ (X = Cl, Br) (**2a**, **2b**) und [FeX(*depe*)₂]BPh₄ (X = Cl, Br) (**1a**, **1b**) wurden im Arbeitskreis TUCZEK charakterisiert [WIEDIS99] [FRAIOC01] [FRAZAA02]. Die fünffach koordinierten Fragmente können unter Argon aus einer methanolischen Lösung von *trans*-[FeX₂(*depe*)₂] durch Zugabe von NaBPh₄ isoliert werden und zeigen paramagnetisches Verhalten. Magnetische Messungen deuten auf einen Triplett-Grundzustand (S=1) hin. Dagegen sind die oktaedrischen Stickstoffanaloge diamagnetisch, die Reaktion von **1a** und **1b** mit N₂ zu **2a** und **2b** ist somit spinverboten.

Die Hydrido-Komplexe [FeH(*depe*)₂]BPh₄ (**5**) und [FeH(N₂)(*depe*)₂]BPh₄ (**6**) sind beide diamagnetisch. Strukturell charakterisiert ist bislang nur **6** [BUYACR93], der im Vergleich zu seinen photochemisch labilen Halogen-Analoga **2a** und **2b** eine erhöhte

Stabilität aufweist. In Übereinstimmung mit den hohen Werten für $\nu(\text{N-N})$ und der entsprechenden Kraftkonstanten $f(\text{N-N})$ ist der N_2 -Ligand in **2a**, **2b** und **6** nicht aktiviert. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass Stickstoff in Eisen(II)- N_2 -Komplexen nicht protonierbar ist. Eine ausführliche Diskussion über Eisen(II)-Hydrido- und -Halogeno-Komplexe folgt in Kapitel 3 dieser Arbeit.

2.4.3 Eisen(II)- N_2 -Komplexe mit dem Tetraphos-I-Liganden

Der tetradentate Phosphin-Ligand tetraphos-I (kurz: tet-I oder P_4) mit dem systematischen Namen 1,1,4,7,10,10-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan wurde erstmalig von KING und KAPOOR hergestellt [KINJAC69] [KALCCR03]. Eine verbesserte Synthesemethode wurde von MORRIS *et al.* publiziert [MORCJC94]. Aufgrund der chiralen inneren Phosphoratome existiert tet-I in zwei isomeren Formen, die als *meso*-tet-I und *rac*-tet-I bezeichnet werden (Abbildung 2-18) [BOSIOC69] [BOSJAC73]. Die *meso*-Form besitzt eine *R,S* oder *S,R* Konfiguration, die wie bei dem bekannten Beispiel der *meso*-Weinsäure identisch sind. Die *rac*-Form hat an den beiden zentralen Phosphoratomen eine *R,R* oder *S,S* Konfiguration und tritt als Enantiomergemisch auf. Aufgrund der verschiedenen Formen des tetraphos-I Liganden existieren auch verschiedene isomere Komplexverbindungen. Abbildung 2-19 zeigt dies am Beispiel des oktaedrischen Modellkomplexes $[\text{Fe}(\text{X})(\text{Y})(\text{tet-I})]$. In der *trans*-Form befinden sich die vier P-Atome alle in einer Ebene und X und Y stehen *trans* zueinander. Bei der *cis*-

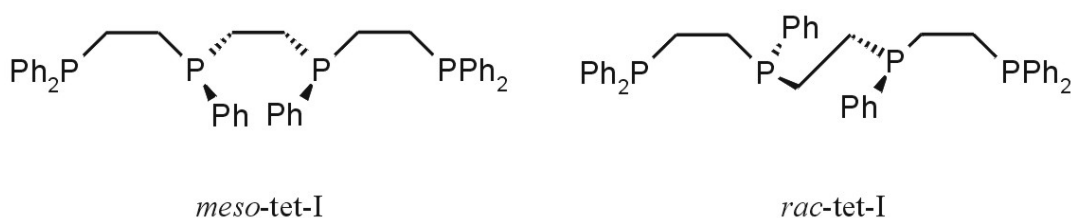


Abb. 2-18. Isomere Formen des tetraphos-I Liganden.

β -Form klappt ein P-Atom aus der P_4 -Ebene heraus und steht axial in *trans*-Position zum Liganden X. In der *cis- α* -Form schließlich klappt ein weiteres P-Atom aus der Ebene heraus, die Liganden X und Y stehen in equatorialer Position *cis* zueinander. Aus sterischen Gründen kann das *meso*-Isomer nur die Formen *trans* und *cis- β* bilden, während dagegen das *rac*-Isomer alle drei Formen einnehmen kann.

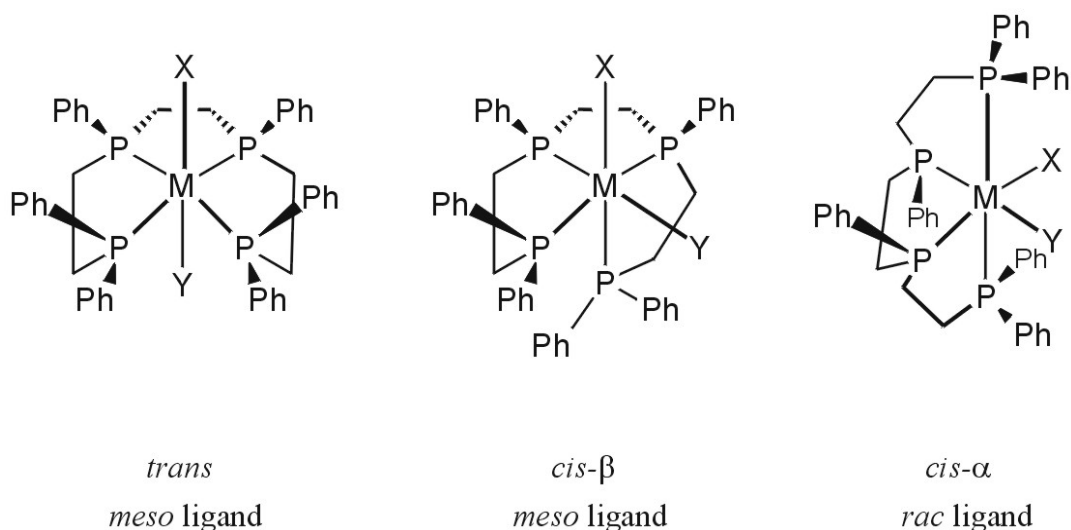


Abb. 2-19. Strukturisomere oktaedrischer Komplexe mit dem *meso*- und *rac*-tet-I Liganden. Aus sterischen Gründen kann die *cis- α* Form nur von dem *rac*-tet-I Liganden gebildet werden.

Durch Entfernen des Liganden Y gelangt man zu möglichen Geometrien der fünffach koordinierten Fragmente $[\text{FeX}(\text{tet-I})]$. Bislang ist jedoch nur der Komplex $[\text{FeCl}(\text{meso-tet-I})]\text{Cl}$ kristallographisch charakterisiert worden, der die Struktur einer verzerrten trigonalen Bipyramide besitzt [GHIOOC74]. Analog zur Eisen-dppe-Chemie sind keine Eisen- N_2 -Tetraphos-Komplexe mit Halogen-Coliganden bekannt. Die einzige strukturell charakterisierte und stabile Verbindung ist $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{meso-tet-I})]\text{Br}$, die mit einem Molekül Ethanol kristallisiert und diamagnetisch ist [STOJOC81]. Sie lässt sich durch Reduktion von $[\text{FeBr}(\text{meso-tet-I})]\text{Br}$ mit Natriumborhydrid unter N_2 -Atmosphäre darstellen. Wird die Reduktion unter Argon durchgeführt, bildet sich der fünffach koordinierte Komplex $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]\text{Br}$ [STOJOC81], der ebenfalls diamagnetisch ist und mit N_2 wieder zum oktaedrischen Stickstoffanalogon reagiert (siehe Reaktionsschema in Abbildung 2-20). Die Struktur dieses fünffach koordinierten

Fragments ist nicht bekannt, sowohl mit dem *meso*- als auch mit dem *rac*-Isomer des tetraphos-I Liganden. Nach DFT-Rechnungen besteht für $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ die Möglichkeit einer *cis*- β -Geometrie, wobei anstelle des Liganden Y agostische Wechselwirkungen mit der C-H-Bindung eines Phenylrings treten und den ungesättigten Komplex somit stabilisieren können (vgl. dazu Kapitel 3.2.2 dieser Arbeit).

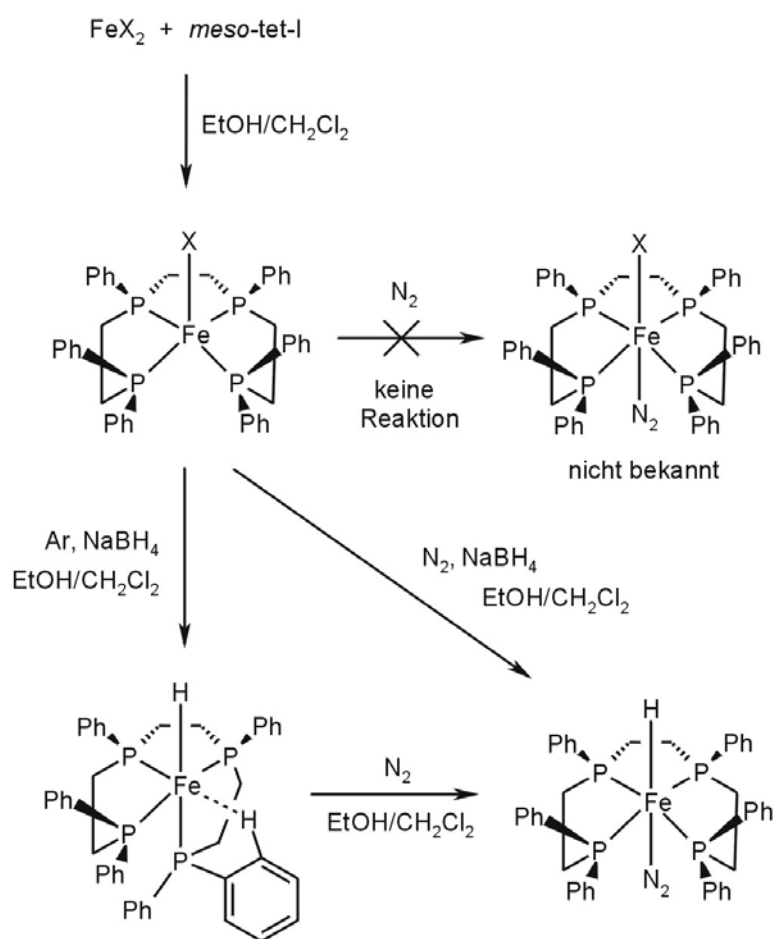


Abb. 2-20. Überblick über die Eisen(II)-*meso*-tet-I-Chemie mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$. Die für den Komplex $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ dargestellte Struktur basiert auf DFT-Rechnungen (siehe Kapitel 3.2.2 dieser Arbeit).

2.5 Aufgabenstellung

Für die fünffach koordinierten Komplexe $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ und $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]^+$ sollten mithilfe von optischer Spektroskopie in Verbindung mit AOM-Rechnungen die elektronische Grundzustandskonfiguration ermittelt werden. Dies lieferte Erkenntnisse über den elektronischen Einfluss von Coliganden auf die Bindung von N_2 . Der korrespondierende Stickstoff-Komplex $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ sollte synthetisiert und eine ^{15}N -Isotopensubstitution durchgeführt werden, wodurch isotopensensitive Schwingungen im IR-Spektrum zugeordnet werden konnten. Auf Basis von experimentellen Daten und DFT-Ergebnissen sollte eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden, die Erkenntnisse über den Grad der Aktivierung des N_2 -Liganden lieferte.

Um die Unterschiede in der Reaktivität der kristallographisch bislang nicht charakterisierten Eisen-Hydrido-Komplexe $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ und $[\text{FeH}(\textit{rac-tet-I})]^+$ zu untersuchen, sollten auf Basis von DFT-Rechnungen optimierte Geometrien bestimmt und deren elektronische Strukturen aufgeklärt werden. Für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ sollten optische Spektren aufgenommen und eine AOM-Parametrisierung von verschiedenen Geometrien dieses fünffach koordinierten Fragments durchgeführt werden. Dieses Verfahren lieferte zusätzlich zu den Ergebnissen der DFT-Rechnungen Hinweise auf mögliche Geometrien des Kations im Festkörper und in Lösung.

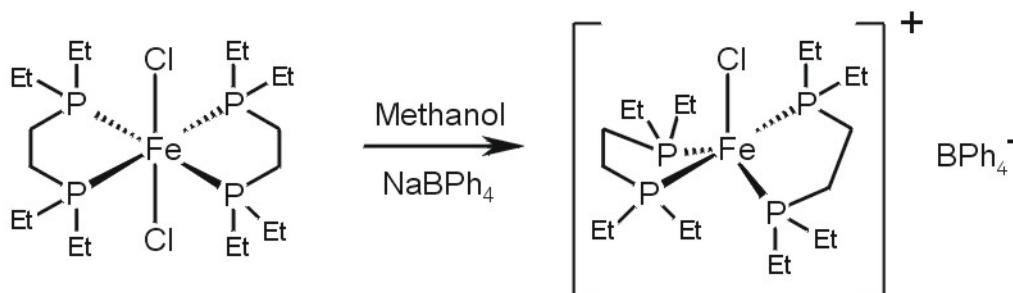
Schließlich sollte mithilfe der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Struktur des Stickstoff-Komplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ aufgeklärt werden, für den bislang ebenfalls keine kristallographischen Daten vorliegen.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Eisen(II)-Halogen-Komplexe

Das folgende Kapitel befasst sich mit Eisen(II)-Halogen-Komplexen mit depe-Liganden. Nach einer ausführlichen Beschreibung aller Synthesen wird zunächst der Stickstoff-Komplex *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄ behandelt, der mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse untersucht wurde. Im darauf folgenden Abschnitt werden die stickstofffreien, fünffach koordinierten Komplexe [FeX(depe)₂]BPh₄ (X= Cl, Br) besprochen, deren elektronischer Grundzustand mit Hilfe von Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen bestimmt wurde. Die Ergebnisse werden anschließend ausführlich diskutiert.

3.1.1 Synthesen

3.1.1.1 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chloroeisen(II)-tetraphenylborat,
[FeCl(depe)₂]BPh₄ (**1a**) [WIEDIS99]

0,40 g (0,74 mmol) [FeCl₂(depe)₂] (**3a**) wurden in 50 mL Methanol über Nacht unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0,37 g (1,1 mmol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 10 mL Methanol, fiel das Produkt langsam in Form von gelborangefarbenen Kristallen aus, die unter Argon abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

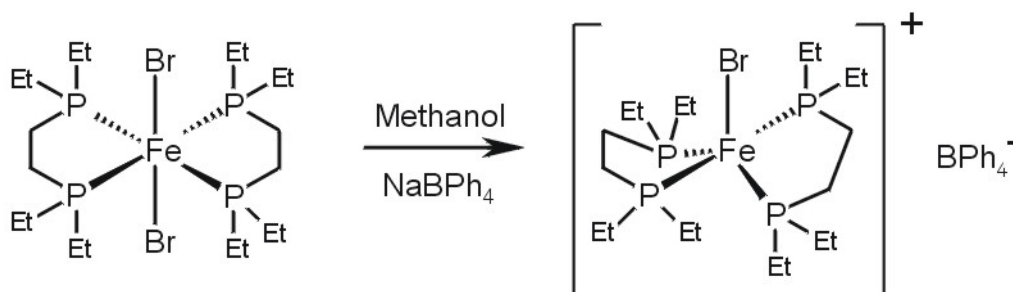
Ausbeute : 0,51 g (84 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 64,2 %, H 8,3 %, Cl 4,3 %
	gefunden	C 63,3 %, H 8,4 %, Cl 4,4 %

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{BClFeP}_4) = 823,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{FeP}_4) = 539,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.2 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]bromoeisen(II)-tetraphenylborat,
[FeBr(depe)₂]BPh₄ [WIEDIS99]**



0,20 g (0,32 mmol) [FeBr₂(depe)₂] (**3b**) wurden in 50 mL Methanol über Nacht unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0,37 g (1,1 mmol) Natriumtetraphenylborat, gelöst in 10 mL Methanol, fiel das Produkt langsam in Form von orangefarbenen Kristallen aus, die unter Argon abfiltriert und i.Vak. getrocknet wurden.

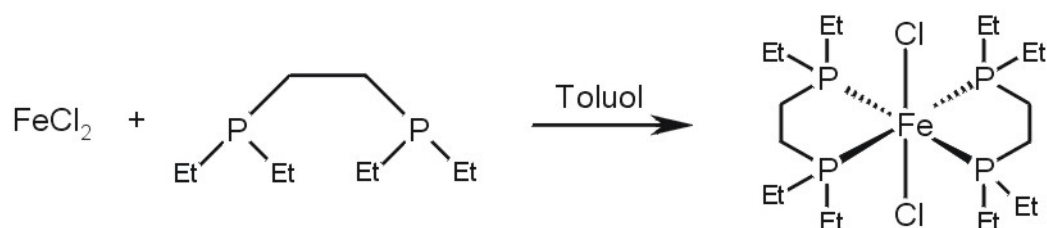
Ausbeute : 0,11 g (55 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 60,9 %, H 7,9 %, Br 9,2 %
	gefunden	C 61,2 %, H 8,0 %, Br 9,0 %

$$M_{\text{w}}(\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{BBrFeP}_4) = 867,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{w}}(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{FeP}_4) = 628,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.3 *trans*-Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]dichloro-eisen(II), [FeCl₂(depe)₂]
(3a) [WIEDIS99] [MAYIOC74] [EVAJCS92]**



Zu 0,42 g (3,31 mmol) Eisen(II)chlorid in 30 mL Toluol wurde eine Lösung aus 1,5 mL (6,6 mmol, $\rho = 0,884 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) depe und 10 mL Toluol gegeben. Das grünfarbene Reaktionsgemisch wurde unter Argon 1 h unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Nach Entfernen der Hälfte des Lösungsmittels i.Vak. fiel das Produkt bei -40°C in Form von grünen Quadern aus. Die Kristalle wurden abfiltriert und i.Vak. getrocknet.

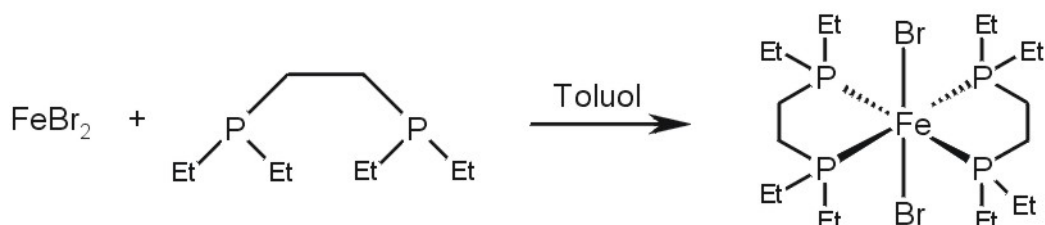
Ausbeute : 1,35 g (84 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 44,5 %, H 9,0 %, Cl 13,1 %
	gefunden	C 44,8 %, H 9,1 %, Cl 13,1 %

$$M_{\text{w}}(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{FeP}_4) = 539,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{w}}(\text{Cl}_2\text{Fe}) = 126,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.4 *trans*-Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]dichloroisen(II),
trans-[FeBr₂(depe)₂] (**3b**) [WIEDIS99] [MAYIOC74] [EVAJCS92]**



Zu 0,30 g (1,39 mmol) Eisen(II)bromid in 25 mL Toluol wurde eine Lösung aus 0,65 mL (2,78 mmol, $\rho = 0,884 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) depe und 5 mL Toluol gegeben. Das gelbgrünfarbene Reaktionsgemisch wurde unter Argon 1 h unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Nach Entfernen der Hälfte des Lösungsmittels i.Vak. fiel das Produkt bei -40°C in Form von gelbgrünen Quadern aus. Die Kristalle wurden abfiltriert und i.Vak. getrocknet.

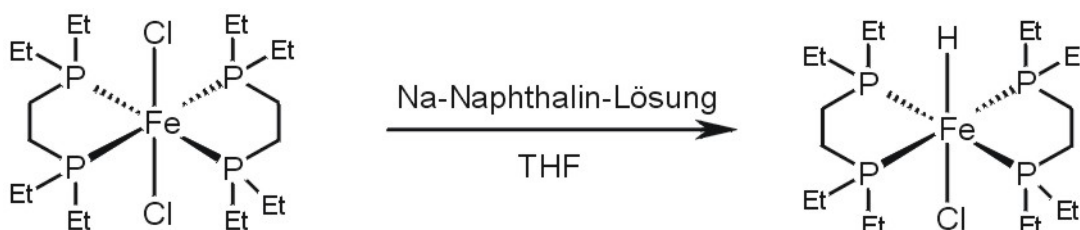
Ausbeute : 0,74 g (85 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 38,2 %, H 7,7 %, Br 25,4 %
	gefunden	C 38,3 %, H 7,6 %, Br 25,2 %

$$M_{\text{w}}(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{FeP}_4) = 628,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{w}}(\text{Br}_2\text{Fe}) = 215,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**3.1.1.5 *trans*-Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chlorohydridoisen(II),
[FeHCldepe)₂] (4) [WIEDIS99] [WIEACR98]**



Eine Lösung aus 0,50 g (0,93 mmol) [FeCl₂(depe)₂] (**3a**) in 10 mL THF wurde mit einem Aceton/Trockeneisgemisch auf eine Temperatur -40 bis -50° C gekühlt. Anschließend wurde langsam eine Lösung aus 0,043 g (1,85 mmol) Natrium und 0,24 g (1,85 mmol) Naphthalin in 40 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei es eine rotbraune Farbe annahm. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. verblieb ein rotbraunes Pulver, das in 40 mL Hexan aufgenommen wurde. Nach dem Filtrieren der tiefrotorangefarbenen Lösung fiel das Produkt bei einer Temperatur von -40° C in Form roter Kristalle aus.

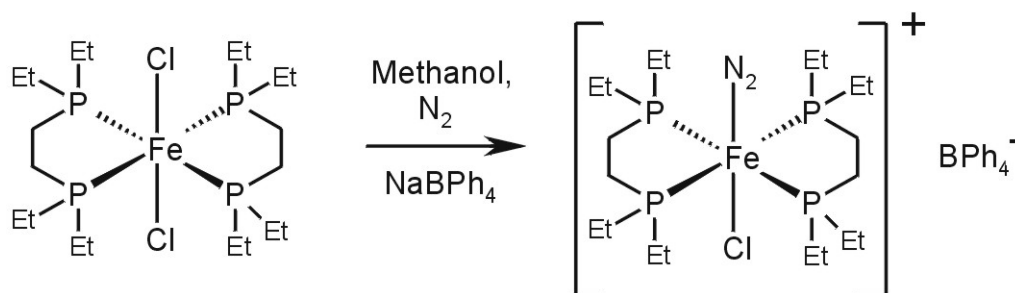
Ausbeute : 0,10 g (21 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 38,2 %, H 7,7 %, Br 25,4 %
	gefunden	C 38,3 %, H 7,6 %, Br 25,2 %

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{ClFeP}_4) = 504,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{FeP}_4) = 539,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.1.1.6 *trans*-Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]chlorodistickstoffeisen(II)-tetraphenylborat, [FeCl(N₂)depe]₂BPh₄ (2a) [WIEDIS99]


0,40 g (0,74 mmol) [FeCl₂(depe)₂] (**3a**) wurden in 50 mL Methanol über Nacht unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte dabei von grün nach rot-orange. Nach Zugabe einer Lösung von 0,37 g (1,1 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Methanol fiel das Produkt langsam in Form rot-orangen Kristallen aus, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausbeute : 0,52 g (83 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 62,1 %, H 8,1 %, Cl 4,2 %, N 3,3 %
	gefunden	C 63,3 %, H 8,4 %, Cl 4,4 %, N 2,0 %

Der ¹⁵N₂-substituierte Komplex wurde nach folgendem Verfahren dargestellt:

Zu 0,20 g (0,37 mmol) [FeCl₂(depe)₂] (**3a**) wurden unter Argon 25 mL Methanol gegeben. Die grünfarbene Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff festgefroren. Anschließend wurde die gesamte Reaktionsapparatur evakuiert und mit ¹⁵N₂-Gas

geflutet. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie eine rot-orange Farbe annahm. Nach Zugabe einer Lösung von 185 mg (0,55 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 mL Methanol fiel das Produkt langsam in Form rot-oranger Kristallen aus, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausbeute : 0,23 g (73 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 62,1 %, H 8,1 %, Cl 4,2 %, N 3,3 %
	gefunden	C 62,7 %, H 8,3 %, Cl 4,3 %, N 2,1 %

$$M_w(\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{BClN}_2\text{FeP}_4) = 851,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_w(\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{FeP}_4) = 539,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.1.2 Schwingungseigenschaften von *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄

3.1.2.1 Schwingungsspektren von *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄ (**2a**)

Die Tieftemperatur-MIR- und FIR-Spektren von **2a** und seinem ¹⁵N-Isotopomeren sind in Abbildung 3-1 dargestellt. Die $\nu(\text{NN})$ -Streckschwingung ist im ¹⁴N-Spektrum bei 2086 cm⁻¹ zu finden und schiebt im ¹⁵N-Spektrum nach 2014 cm⁻¹. Die $\delta(\text{FeNN})$ -Biegeschwingung ist sowohl im ¹⁴N- als auch im ¹⁵N-Spektrum aufgespalten, sie kann der Bande bei 518/512 cm⁻¹ zugeordnet werden und schiebt bei ¹⁵N-Substitution auf 510/504 cm⁻¹. Bei der Bande bei 503 cm⁻¹ im ¹⁴N-Spektrum handelt es sich um die $\nu(\text{FeN})$ -Streckschwingung, sie schiebt im ¹⁵N-Spektrum auf 494 cm⁻¹. Die geringere Intensität der $\delta(\text{FeNN})$ - und $\nu(\text{FeN})$ -Moden im ¹⁵N-Spektrum kommt durch Verlust des ¹⁵N₂-Liganden bei der Präparation der KBr-Pille zustande: um Kontamination mit ¹⁴N zu vermeiden, musste der KBr-Pressling unter Argon hergestellt werden. Im Falle des ¹⁴N-Komplexes kann die Dissoziation durch Arbeiten unter Stickstoff-Atmosphäre weitgehend vermieden werden. Der Verlust des ¹⁵N₂-Liganden führt zum Erscheinen einer intensiven Bande bei 463 cm⁻¹ (Bande I), die einer FePC-Schwingung des fünffach koordinierten Fragments [FeCl(depe)₂]⁺ zugewiesen werden kann, da diese Bande ebenfalls in den Spektren von [FeCl(depe)₂]BPh₄ (466 cm⁻¹) und [FeCl₂(depe)₂] (473 cm⁻¹) zu finden ist (Abbildung 3-2). Die $\nu(\text{FeCl})$ -Streckschwingung sollte im Bereich von 600 bis 200 cm⁻¹ erscheinen, aufgrund der Vielzahl von Banden konnte jedoch keine Zuordnung getroffen werden. Die Banden bei 454 cm⁻¹, 420 cm⁻¹ und 380 cm⁻¹ sind typisch für den depe-Liganden, $\nu(\text{FeP})$ -Streckschwingungen sind bei 312 cm⁻¹, 293 cm⁻¹ und 260 cm⁻¹ zu finden. Aufgrund der photochemischen Labilität von **2a** konnten keine RAMAN-Spektren erhalten werden, da der Komplex unter Einfluss des Laserlichtes schnell unter Dissoziation des N₂-Liganden zerfällt.

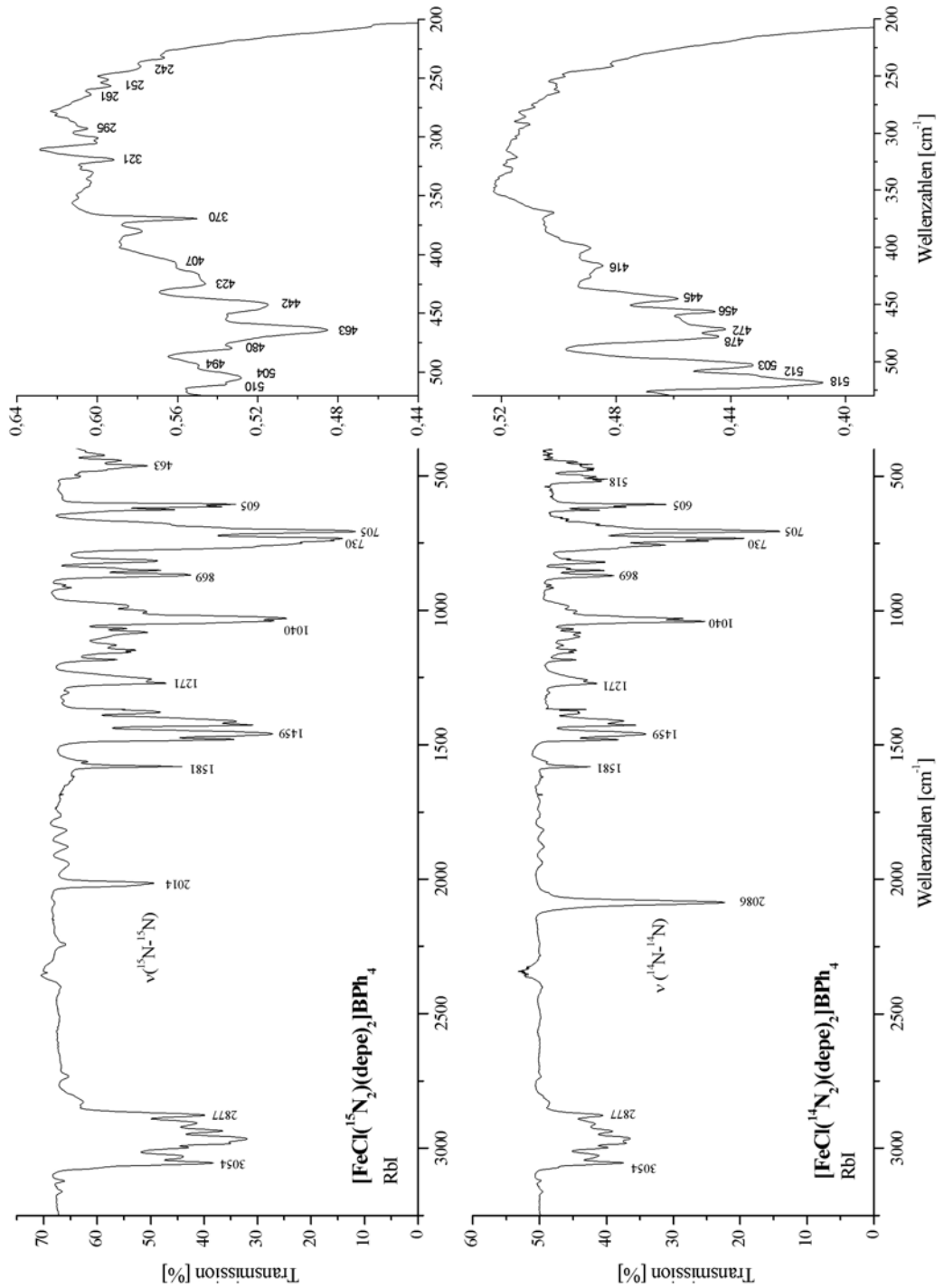


Abb. 3-1. MIR- und FIR-Spektren von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2a**) und dessen ^{15}N -Isotopomeren

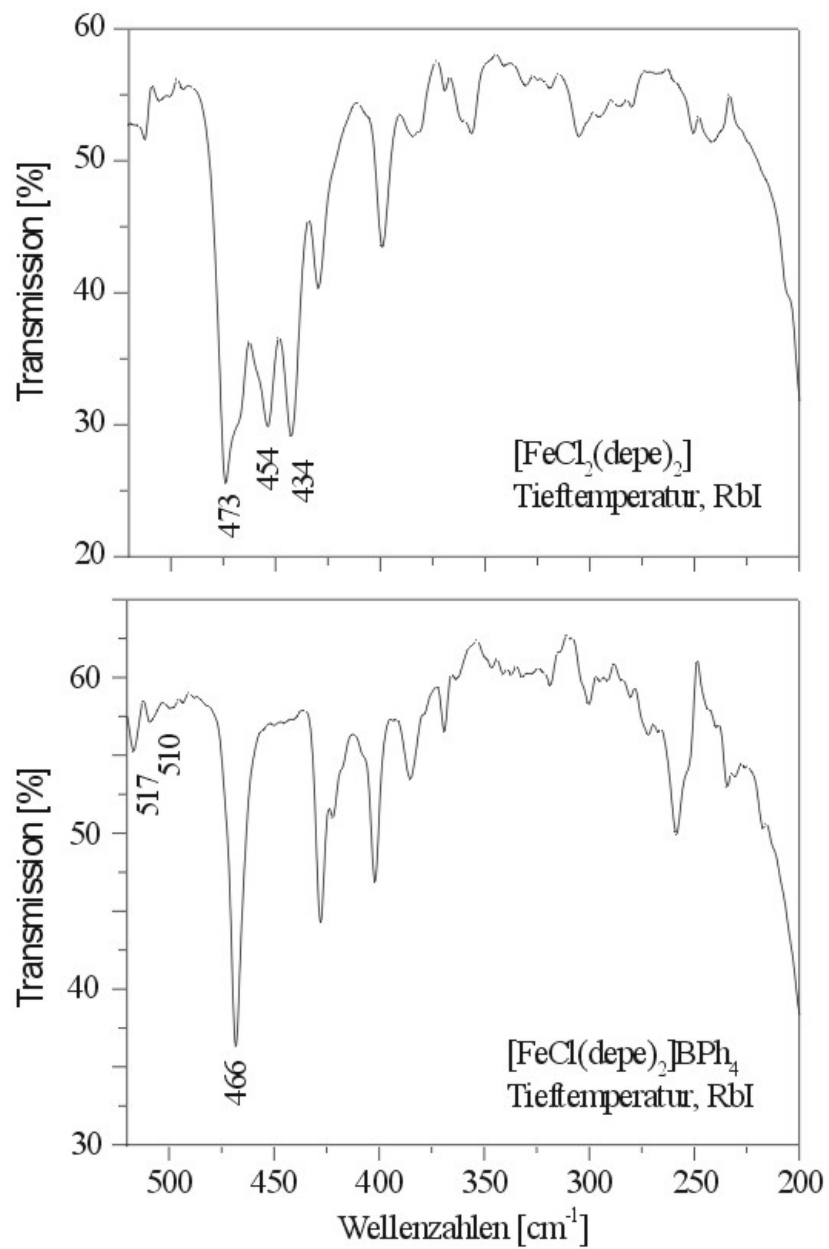


Abb. 3-2. FIR-Spektren von $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (**3a**) und $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**)

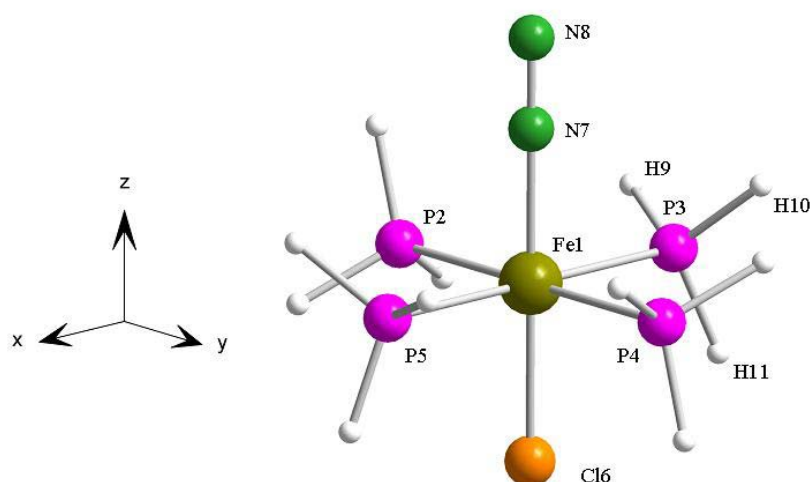
3.1.2.2 QCA-NCA von *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄ (**2a**)

Abb. 3-3. Struktur des für die QCA-NCA von *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄ (**2a**) verwendeten Modellkomplexes **2a''**.

Für die Normalkoordinatenanalyse von **2a** wurde die Struktur des Modellsystems **2a''** benutzt, das aus der Vereinfachung der Kristallstruktur von **2a** [TUCANG98] hervorgeht (Abbildung 3-3). Der depe-Ligand wurde durch vier PH₃-Gruppen ersetzt, die Fe-P-Abstände wurden gemittelt. Alle Bindungswinkel am Eisenatom wurden auf 90° gesetzt, die FeNN-Einheit bildet eine lineare Achse. Die nach der Optimierung erhaltenen Bindungsabstände sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt, die Eingabekoordinaten von **2a''** sind in Tabelle 3-2 wiedergegeben. Die QCA-NCA wurde gemäß dem in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Basierend auf den experimentell beobachteten Schwingungsmoden und ¹⁵N-Isotopenshifts wurden die $\nu(\text{NN})$ -, $\nu(\text{FeN})$ - und $\delta(\text{FeNN})$ -Schwingungen den experimentellen Daten angepasst. In Tabelle 3-3 sind die experimentell ermittelten Schwingungen sowie die mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP) und der QCA-NCA erhaltenen Daten zusammengestellt.

Die Übereinstimmung zwischen den DFT-Ergebnissen und dem Experiment sind befriedigend. So sind die berechneten Werte für $\nu(\text{NN})$ ca. 100 cm⁻¹ zu hoch, während

Tabelle 3-1. Vergleich experimenteller und optimierter Bindungslängen (Å) von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2a**)

	Bindungslängen ²⁾			
	Fe-P ¹⁾	Fe-N	Fe-Cl	N-N
X-Ray	2,29	1,79	2,31	1,07
Optimierung	2,39	1,87	2,34	1,14

¹⁾ gemittelte Werte. ²⁾ P-H Bindungslängen sind auf den Wert 1,420 Å festgesetzt.

dagegen $\nu(\text{FeN})$ und $\delta(\text{FeNN})$ ungefähr 90 cm^{-1} zu niedrig sind. Dies zeigt, dass die Rechnungen die Fe-N Wechselwirkungen nicht ausreichend berücksichtigen. Deutlich bessere Übereinstimmungen zwischen Experiment und Rechnung wurden für Mo/W- N_2 -Komplexe gefunden [TUCIOC99] [HABDIS03] [TUCICA02].

Ein Vergleich der QCA-NCA-Ergebnisse mit den experimentellen Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die ^{14}N und ^{15}N $\nu(\text{NN})$ -Streckschwingungen werden innerhalb von 1 cm^{-1} reproduziert, die resultierende Kraftkonstante für diese Schwingung beträgt $f(\text{NN}) = 17,63 \text{ mdyn/Å}$. Für $\nu(\text{FeN})$ werden die Schwingungsenergie und der Isotopenshift bei den experimentell beobachteten Frequenzen berechnet. Die Kraftkonstante für $\nu(\text{FeN})$ beträgt $2,58 \text{ mdyn/Å}$. Die Verschiebung der $\delta(\text{FeNN})$ -Biegeschwingung im ^{15}N -Spektrum um 15 cm^{-1} wird bei der QCA-NCA mit 9 cm^{-1} etwas zu klein berechnet. Die experimentell beobachtbare Aufspaltung von $\delta(\text{FeNN})$ wird weder in den DFT-Rechnungen noch in der QCA-NCA wiedergegeben. In Tabelle 3-4 sind die Werte der Kraftkonstanten zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit der experimentell beobachtbaren N-N Bindungslänge von $1,073 \text{ Å}$ in **2a**, die sehr dicht an dem Wert des freien N_2 -Moleküls liegt ($1,097 \text{ Å}$ [STOCJP54]), ist die $\nu(\text{NN})$ -Schwingung mit 2086 cm^{-1} nur wenig gegenüber dem freien N_2 -Molekül (2330 cm^{-1}) verringert. Dies zeigt, dass der N_2 -Ligand in **2a** nur schwach aktiviert ist, was typisch für Eisen(II)-Stickstoff-Komplexe ist.

Tabelle 3-2. Eingabekoordinaten¹⁾ des Modellsystems $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{PH}_3)_4]$ (**2a''**) für die QCA-NCA von **2a**

Nr.	Atom	x	y	z
1	Fe1	0,00	0,00	0,00
2	Cl6	0,00	0,00	-2,31
3	N7	0,00	0,00	1,79
4	N8	0,00	0,00	2,86
5	P3	0,00	2,29	0,00
6	H9	-1,27	2,87	0,00
7	H10	0,64	2,87	1,10
8	H11	0,64	2,87	-1,10

¹⁾ fehlende Koordinaten der restlichen PH_3 -Gruppen werden durch Reflexion erzeugt

Tabelle 3-3. Vergleich experimenteller und berechneter Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2a**)

Schwingung	experimentell		QCA-NCA		B3LYP	
	¹⁴ N	¹⁵ N	¹⁴ N	¹⁵ N	¹⁴ N _{ber.}	¹⁵ N _{ber.}
$\nu(\text{NN})$	2086	2014	2086	2015	2189	2115
$\nu(\text{FeN})$	503	494	503	494	414	409
$\delta(\text{FeNN})$	518/512	510/504	518	503	431	421
$\nu(\text{FeCl})$	-	-	-	-	295	291

Tabelle 3.4. Kraftkonstanten ($\text{mdyn}/\text{\AA}$) wichtiger Schwingungen von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2a**)

Schwingung	Kraftkonstante
$\nu(\text{NN})$	17,63
$\nu(\text{FeN})$	2,58
$\delta(\text{FeNN})$	0,55
$\nu(\text{FeCl})$	1,57

3.1.3 Fünffach koordinierte Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br)

3.1.3.1 Strukturen

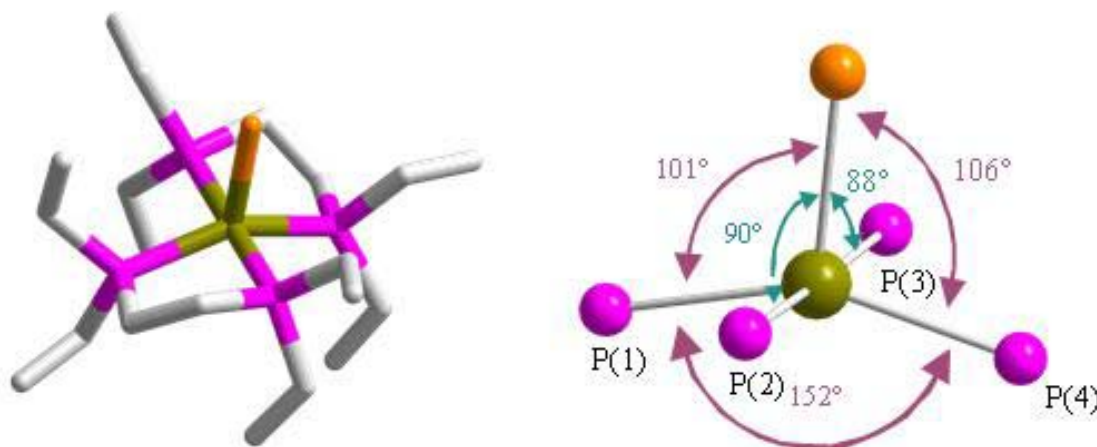


Abb. 3-4. links: Kristallstruktur des Kations $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ (**1a**) [WIEDIS99], H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. **rechts:** Ansicht der ersten Koordinationssphäre. Die Struktur des Kations $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]^+$ (**1b**) ist nahezu identisch [FRADIP00]. Atomfarben: Fe braun, Cl orange, P magenta, C grau.

Abbildung 3-4 zeigt die Kristallstruktur des Kations $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ (**1a**) [WIEDIS99] [FRAINCO2] mit Ansicht der ersten Koordinationssphäre. Die Struktur des Kations $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]^+$ (**1b**) [FRADIP00] [FRAINCO2] ist nahezu identisch, eine Zusammenstellung wichtiger Bindungsparameter beider Systeme ist in Tabelle 3-5 zu finden.

Die Koordinationsgeometrien um die Metallzentren lassen sich am besten als quadratisch pyramidal mit Verzerrung in Richtung trigonal-bipyramidal beschreiben. Ein Blick auf die erste Koordinationssphäre zeigt die große Ähnlichkeit beider Ionen: der Chlor- bzw. Brom-Ligand liegt in senkrechter Position ($\pm 2^\circ$ Abweichung) zu den Phosphoratomen P(2) und P(3), die eine fast lineare P-Fe-P Achse bilden. Die beiden anderen Phosphoratome P(1) und P(4) sind vom Halogen-Liganden weggeklappt und bilden einen annähernd gleichen Winkel ($101^\circ / 106^\circ$ für **1a**, $101^\circ / 102^\circ$ für **1b**) zu der durch die Atome Fe, X, P(2) und P(3) aufgespannten Ebene. In einer trigonalen

Bipyramide wären die Winkel X-Fe-P(1), X-Fe-P(4) und P(1)-Fe-P(4) annähernd 120°. Die resultierende „offene“ Seite in dieser Koordinationssphäre stellt eine mögliche Bindungsstelle für einen weiteren Liganden wie z.B. Stickstoff dar. Die Fe-X und Fe-P Bindungsabstände liegen im charakteristischen Bereich für Eisen(II) low-spin-Systeme, der P-Fe-P „Bißwinkel“ des depe-Liganden liegt bei einem typischen Wert von ca. 84° [BANJCS69] [BUYACR93] [AZHOC83] [HILJOC90].

Ein Vergleich von **1a** und **1b** mit ihren entsprechenden Stickstoffanaloga $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ (**2a**) und $[\text{FeBr}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ (**2b**) [WIEANG98] zeigt folgende strukturelle Unterschiede: die Fe-P Bindungslängen liegen bei **2a** und **2b** im Bereich von 2,28 und 2,30 Å, während dagegen die „axialen“ Fe-P Bindungen etwas kürzer (**1a**: Fe-P(2) 2,279 Å, Fe-P(3) 2,274 Å, **1b**: Fe-P(2) 2,2800 Å, Fe-P(3) 2,2831 Å), die equatorialen jedoch deutlich verlängert sind (**1a**: Fe-P(1) 2,334 Å, Fe-P(4) 2,320 Å), **1b**: Fe-P(2) 2,3091 Å, Fe-P(4) 2,3184 Å). Weiterhin ist der Fe-Cl bzw. Fe-Br Abstand bei den fünffach koordinierten Ionen um 0,052 Å größer.

Tabelle 3-5. Bindungslängen (Å) und –winkel von $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$

	$[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1a)	$[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1b)
Fe-P(1)	2.3340 (8)	2.3091 (7)
Fe-P(2)	2.2791 (9)	2.2800 (7)
Fe-P(3)	2.2740 (9)	2.2831 (7)
Fe-P(4)	2.3198 (9)	2.3184 (7)
Fe-X	2.3633 (9)	2.4892 (5)
P(1)-Fe-P(2)	84.35 (3)	83.76 (3)
P(1)-Fe-P(3)	95.40 (3)	96.59 (3)
P(1)-Fe-P(4)	152.52 (4)	157.06 (3)
P(2)-Fe-P(3)	178.51 (4)	178.77 (3)
P(2)-Fe-P(4)	95.80 (3)	95.52 (3)
P(3)-Fe-P(4)	84.45 (3)	83.70 (3)
P(1)-Fe-X	106.37 (3)	101.62 (2)
P(2)-Fe-X	88.44 (3)	91.68 (2)
P(3)-Fe-X	90.22 (3)	89.41 (2)
P(4)-Fe-X	101.11 (3)	101.32 (2)

3.1.3.2 Mößbauer-Spektroskopie und Magnetische Suszeptibilität

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass der oktaedrische Stickstoffkomplex $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2a**) bei Raumtemperatur Stickstoff verliert und dieser Prozess zu einem gewissen Grad reversibel ist [WIEANG98]. Ein zweites im Mößbauer-Spektrum auftretendes Dublett mit einer großen Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.64$ mm/s (100 K) wurde dem stickstofffreien Komplex ($\delta_{\text{IS}} = 0.43(2)$ mm/s) zugeschrieben. Tatsächlich sind die Mößbauer-Parameter von dem unabhängig synthetisierten Komplex $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) nahezu identisch ($\delta_{\text{IS}} = 0.440(5)$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.735(9)$ mm/s bei 100 K) mit den im Mößbauer-Spektrum von **2a** gefundenen Werten für die stickstofffreie Spezies. In gleicher Weise wurde im Mößbauer-Spektrum von $[\text{FeBr}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**2b**) ein zweites Dublett mit Parametern ($\delta_{\text{IS}} = 0.39(1)$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.70$ mm/s bei 150 K) ähnlich denen des fünffach koordinierten stickstofffreien Komplexes $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1b**) ($\delta_{\text{IS}} = 0.433(3)$ mm/s, $\Delta E_Q = 2.710(5)$ mm/s bei 150 K) gefunden.

Abbildung 3-5 zeigt für $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) eine Darstellung der inversen molaren Suzeptibilität χ_m^{-1} und des effektiven magn. Moments μ_{eff} in Bohrschen Magnetonen in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Wert von $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \mu_B$ bei Raumtemperatur liegt nur leicht über dem theoretischen „Spin Only“ Wert eines Triplett-Systems ($2.9 \mu_B$), was darauf hindeutet, dass die Verbindung **1a** einen Grundzustand mit dem Spin $S=1$ besitzt. Für Eisen(II) mit d^6 -Konfiguration repräsentiert dieser Spin den so genannten „intermediate spin“ ($S=0$: „low spin“, $S=2$: „high spin“). Unterhalb von 50 K nimmt der Wert für das magnetische Moment sehr schnell auf $\mu_{\text{eff}} = 1.4 \mu_B$ (7 K) ab. Die inverse molare Suzeptibilität χ_m^{-1} folgt dem Curie-Weiss-Gesetz und wird unterhalb von 20 K temperaturunabhängig. Das gleiche Verhalten wird für den entsprechenden Bromokomplex $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1b**) gefunden. Die Abweichung vom Curie-Weiss-Gesetz hat ihren Ursprung in einer Nullfeldaufspaltung des Triplett-Grundzustandes ($S=1$, $M_S = +/-1$), wobei der Term mit $M_S=0$ die niedrigste Energie besitzt. Auf Grundlage der erhaltenen Mößbauer-Daten konnte eine antiferromagnetische Ordnung bei niedrigen Temperaturen ausgeschlossen werden.

Die magnetischen Daten von **1a** und **1b** wurden angepasst mit dem Spin-Hamilton-Operator [KAHVCH93] [BOYIOC79]

$$H = SDS + \beta HgS$$

(S = Spin Operator, β = Bohrsches Magneton, g = g-Tensor H = Magnetfeld, D = Nullfeldaufspaltungs-Tensor)

Dies ergibt einen Nullfeldaufspaltungsparameter D von $+35,6 \text{ cm}^{-1}$ für **1a** und $+30,7 \text{ cm}^{-1}$ für **1b**. Für den g-Tensor ergeben sich Werte von $g_{\parallel} = 2.516$ (2.223) und $g_{\perp} = 2.093$ (2.114) für **1a** (**1b**).

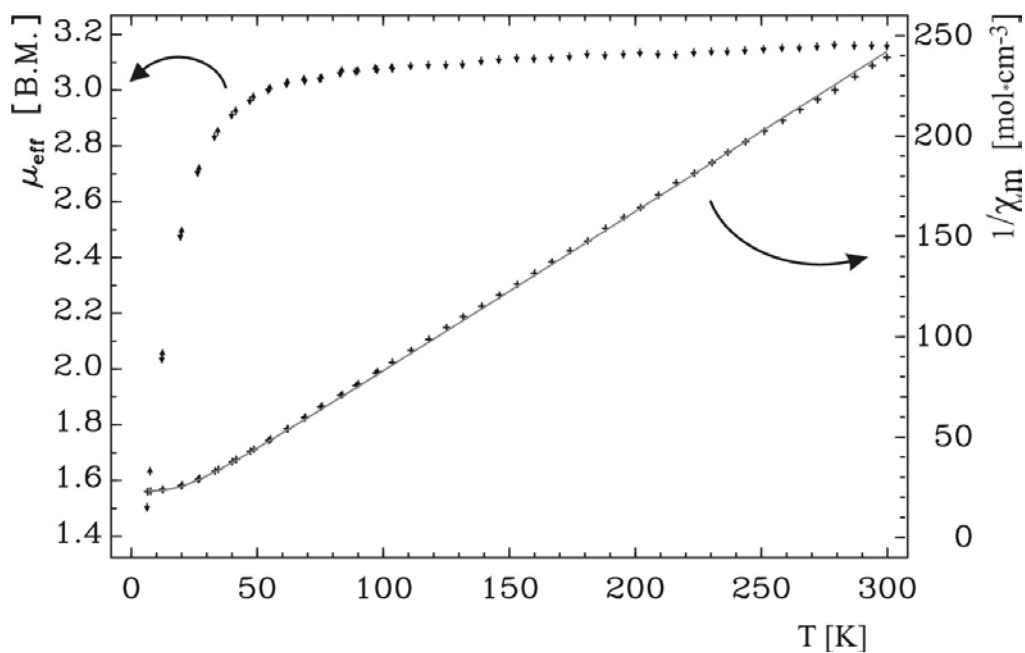


Abb. 3-5. Effektives magnetisches Moment μ_{eff} in μ_B und inverse molare Suszeptibilität $1/\chi_m$ (diamagnetische Beiträge subtrahiert, Daten nach obiger Gleichung angepasst, s. Text) für $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) in Abhängigkeit von der Temperatur [WIEDIS99].

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass auf Grundlage der Röntgenstrukturanalyse sowie Mößbauer- und magnetischen Daten den Komplexen $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) und $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1b**) eine fünffach koordinierte Struktur und ein Triplett-Grundzustand mit einer großen Nullfeldaufspaltung zugeordnet werden kann. Der folgende Abschnitt beschreibt die detaillierte Charakterisierung des Grundzustandes der Verbindungen **1a** und **1b** unter Verwendung von optischer Spektroskopie in Verbindung mit Angular Overlap Modell (AOM) Rechnungen.

3.1.3.3 Optische Spektroskopie und AOM-Parametrisierung

Im AOM Formalismus werden lokale Beiträge zum Ligandenfeldpotential betrachtet, welches für die Wechselwirkung von Metall *d*-Orbitalen mit Ligandenorbitalen verantwortlich ist. Diese Wechselwirkungen können vom σ - oder π -Typ sein und werden durch geeignete Bindungsparameter beschrieben, die über die Standardorientierung im Oktaeder definiert werden. Ersetzt man in **1a** und **1b** den depe-Liganden durch PH_3 Einheiten, so erhält man das in Abbildung 3-6a dargestellte Modellsystem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{PH}_3)_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**1a, 1b**), dessen Geometrie sich durch C_{2v} -Symmetrie beschreiben lässt (vgl. hierzu auch die Strukturen in Abbildung 3-4).

Die optischen Spektren von **1a** und **1b** enthalten nicht genügend Informationen, um die e_σ und e_π Ligandenfeldparameter für X und P zu erhalten [LARJCE74] [SCHTCC98]. Da auch in der Literatur keine Parameter für Eisen(II)-depe-Komplexe bekannt sind, wurde ein Parametersatz verwendet, der durch simultane Anpassung an die optischen Spektren von **1a** und **1b** sowie deren korrespondierenden oktaedrischen Komplexen *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (**3a**), *trans*- $[\text{FeBr}_2(\text{depe})_2]$ (**3b**) und *trans*- $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**) erhalten wurde. Weiterhin wurde bei der Bestimmung der Parameter der experimentell beobachtete Spin des Grundzustands berücksichtigt (S=0 für die sechsfach und S=1 für die fünffach koordinierten Systeme).

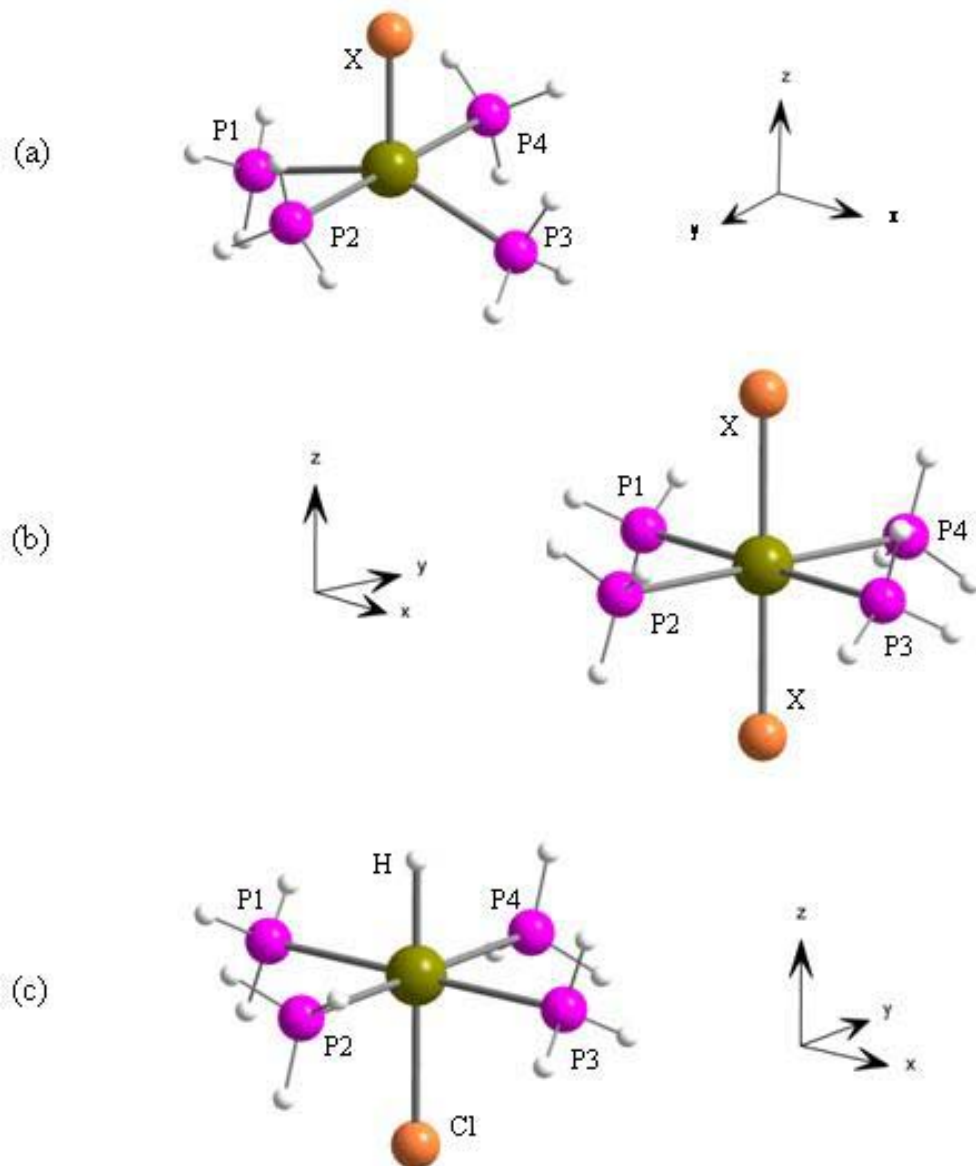


Abb. 3-6. AOM Modellsysteme. **(a)** Modellsystem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{PH}_3)_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**1a**, **1b**) für die Komplexe **1a** und **1b**. **(b)** Modellsystem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{PH}_3)_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (**IIIa**, **IIIb**) für die Komplexe **3a** und **3b**. **(c)** Modellsystem $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{PH}_3)_4]$ (**IV**) für den Komplex **4**.

Ersetzt man in den Komplexen **3a**, **3b** und **4** die depe-Liganden ebenfalls durch PH₃ Gruppen, erhält man das Modellsystem [Fe^{II}X₂(PH₃)₄] mit D_{4h}- (**IIIa** und **IIIb**, X=Cl, Br) bzw. das Modellsystem [Fe^{II}HCl(PH₃)₄] mit C_{4v}-Symmetrie (**IV**) (Abbildung 3-6b und 3-6c). In Tabelle 3-6 sind die Koordinaten der Liganden (Eulerwinkel) für die genannten Modellsysteme zusammengestellt.

Die optischen Spektren von *trans*-[FeCl₂(depe)₂] (**3a**) und *trans*-[FeBr₂(depe)₂] (**3b**) sind in Abbildung 3-7 dargestellt und zeigen in ihrer Struktur große Ähnlichkeit. Die Absorptionsbanden bei 14100 cm⁻¹ (709 nm, ε = 70 M⁻¹ cm⁻¹) (**3a**) und 13320 cm⁻¹ (751 nm, ε = 60 M⁻¹ cm⁻¹) (**3b**) können den Übergängen vom ¹A_{1g} Grundzustand zum ¹E_g^a Term (Orbitalübergang xz,yz → z²) zugewiesen werden, der sich aus der Aufspaltung des ¹T_{1g} Terms in D_{4h}-Symmetrie ergibt. Die Übergänge mit geringer Intensität bei 563 nm bzw. 609 nm werden wahrscheinlich durch Oxidation der Komplexe über die Bildung einer fünffach koordinierten Spezies verursacht, da diese Banden auch in den Spektren von [FeCl(depe)₂]⁺ (**1a**) und [FeBr(depe)₂]⁺ (**1b**) auftauchen. In Übereinstimmung mit dem Ligandenfeld-Spektrum des d⁶ low spin Systems [W(N₂)₂(depe)₂] [LEHINC99], das ebenfalls D_{4h}-Symmetrie besitzt, fehlt der Übergang ¹A_{1g} → ¹A_{2g} (Orbitalübergang xy → x²-y², aus der Aufspaltung des ¹T_{1g} Terms in D_{4h}-Symmetrie). Die Verschiebung des ¹E_g^a Übergangs um ca. 40 nm zu niedrigeren Energien im Spektrum von **3b** im Vergleich zu **3a** wird durch die kleinere σ- und größere π-Donorfähigkeit von Brom im Vergleich zu Chlor verursacht (siehe hierzu auch die Parameter in Tabelle 3-7).

Die Absorptionsbanden bei 24630 cm⁻¹ (406 nm, ε = 200 M⁻¹ cm⁻¹) (**3a**) und 24330 cm⁻¹ (411 nm, ε = 220 M⁻¹ cm⁻¹) (**3b**) können in analoger Weise dem Übergang ¹A_{1g} → ¹E_g^b, der ¹E_g Komponente des ¹T_{2g} Terms, zugewiesen werden (Orbitalübergang xz,yz → x²-y²). Der Übergang vom Grundzustand ¹A_{1g} zur ¹B_{2g} Komponente des ¹T_{2g} Terms (Orbitalübergang xy → z²) ist nach gruppentheoretischen Überlegungen spinverboten und in Übereinstimmung hierzu in den Spektren auch nicht zu finden.

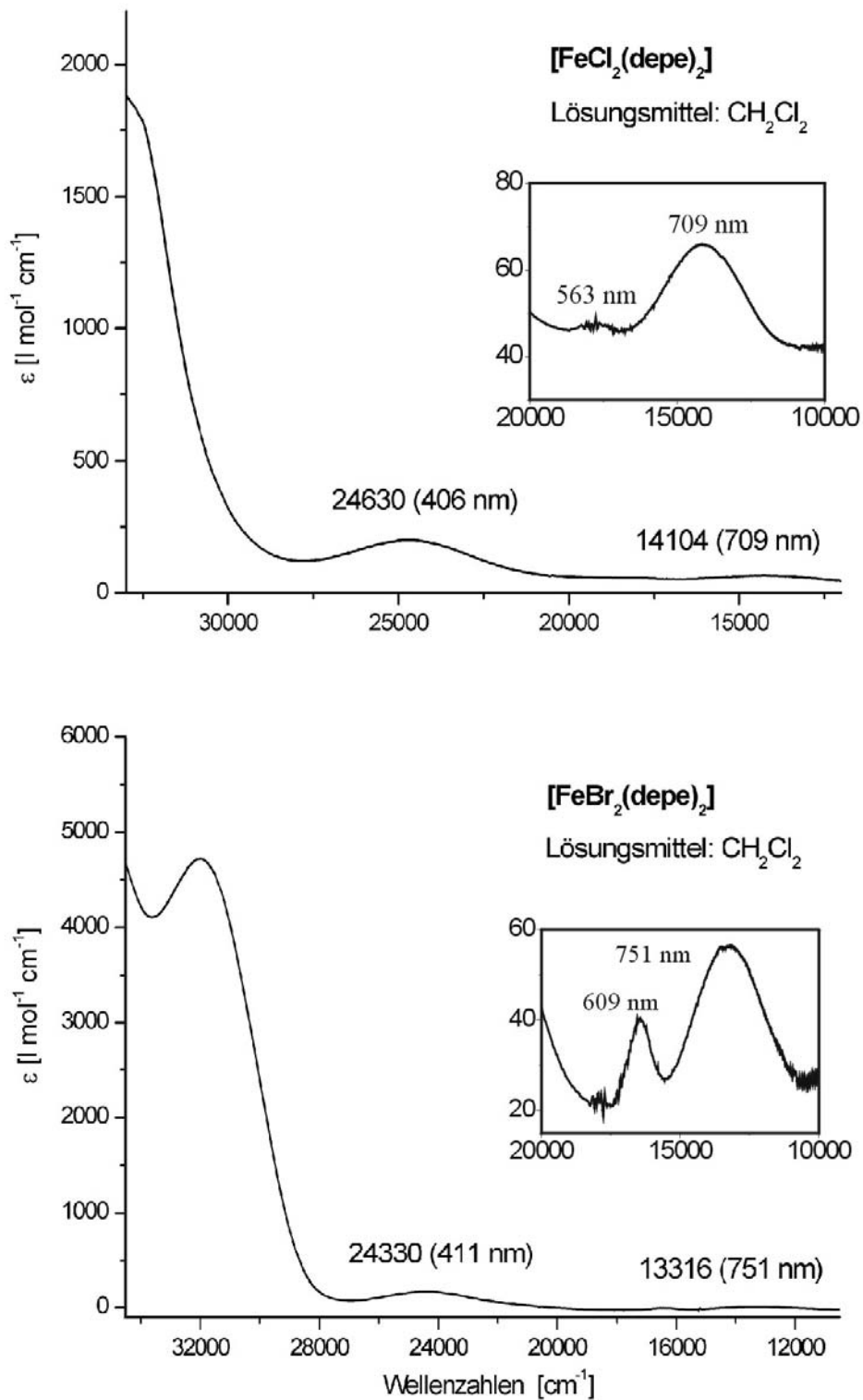


Abb. 3-7. UV-Vis-Lösungsspektren von [FeCl₂(depe)₂] (**3a**) und [FeBr₂(depe)₂] (**3b**).

Tabelle 3-6. Zusammenstellung der Koordinaten (Eulerwinkel) für die AOM-Modellsysteme der Komplexe $[\text{FeX}_2(\text{depe})_2]$ (X=Cl, Br) (**1a**, **1b**), $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**) und $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ (X=Cl, Br) (**3a**, **3b**)

Modellsystem	Winkel	P1	P2	P3	P4	X1	X2
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_4]$ (IIIa)	Θ	90	90	90	90	0	180
	Φ	0	90	180	270	0	0
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{PH}_3)_4]$ (IIIb)	Θ	90	90	90	90	0	180
	Φ	0	90	180	270	0	0
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{PH}_3)_4]$ (IV)	Θ	90	90	90	90	0	180
	Φ	0	90	180	270	0	0
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PH}_3)_4]$ (Ia)	Θ	104	90	104	90	0	-
	Φ	0	90	180	270	0	-
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}(\text{PH}_3)_4]$ (Ib)	Θ	101	90	101	90	0	-
	Φ	0	90	180	270	0	-

Das Spektrum von $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**) (Abbildung 3-8) zeigt eine intensive Bande bei 21500 cm^{-1} (466 nm, $\epsilon = 950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^a$ zugeordnet werden kann (siehe aber weiter unten). Die Lage des Übergangs im Spektrum ist signifikant zu höheren Energien im Vergleich zu **3a** und **3b** verschoben, da der Hydrid-Ligand über eine deutlich größere σ -Donorstärke und über keinerlei π -Donorfähigkeit verfügt. Dies bewirkt eine energetische Anhebung des d_z^2 - und Absenkung des d_{xz} -Orbitals, was zu einer höheren Übergangsenergie für den Orbitalübergang $xz,yz \rightarrow z^2$ führt. Die vergleichsweise hohe Intensität dieser Bande kann mit dem Verlust des Inversionszentrums in C_{4v} -Symmetrie und demzufolge stärkerer Orbitalmischung von d_z^2 und p_z zusammenhängen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich nicht um einen Ligandenfeldübergang, sondern um eine Charge-Transfer-Bande handelt, die durch Elektronentransfer des Hydrid-Liganden zum Eisen zustande kommt. Solche intensiven Banden werden auch in weiteren Eisen(II)-Hydrido-Systemen gefunden (vgl. Kapitel 3.2 dieser Arbeit). Der eigentliche Ligandenfeldübergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^a$ ist demnach wohl von geringerer Intensität und wird durch die intensive Bande überdeckt. Eine exakte

Zuordnung kann somit nicht getroffen werden und der Wert von 21500 cm^{-1} für ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$ ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Der Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^b$ (1T_2) (Orbitalübergang $xz,yz \rightarrow x^2-y^2$) liegt bei einer berechneten Übergangsenergie von 27000 cm^{-1} und kann der im Spektrum auftretenden Schulter bei ca. 27000 cm^{-1} (370 nm) zugewiesen werden. Die Intensität dieser Bande ist geringer als die des ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$ (1T_1) Übergangs im Vergleich zu den relativen Intensitäten in den Spektren der Bishalogeno-Systeme **3a** und **3b**. In Tabelle 3-8 sind die beobachteten und nach dem AOM berechneten Übergangsenergien der Komplexe *trans*-[FeCl₂(depe)₂] (**3a**), *trans*-[FeBr₂(depe)₂] (**3b**) und *trans*-[FeHCl(depe)₂] (**4**) zusammengestellt.

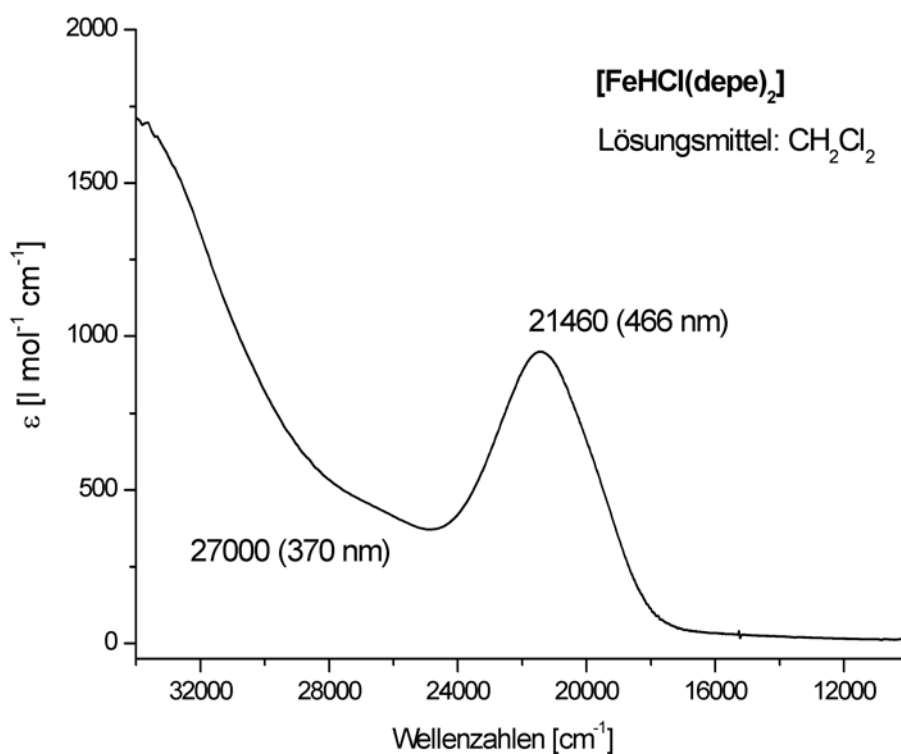


Abb. 3-8. UV-Vis-Lösungsspektrum von [FeHCl(depe)₂] (4).

Tabelle 3-7. Experimentell bestimmte AOM Parameter für die Eisen(II)-depe-Komplexe **1a**, **1b**, **3a**, **3b** und **4** (B=650, C=4B, alle Parameter in cm^{-1})

	Cl	Br	P	H
e_{σ}	4000	3300	7200	12000
e_{π}	1400	1800	300	0

Tabelle 3-8. Experimentell beobachtete und nach dem AOM berechnete Übergangsenergien (cm^{-1}) der Komplexe $[\text{FeX}_2(\text{depe})_2]$ (X=Cl, Br) (**3a**, **3b**) und $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**)

Komplex	Methode	${}^1E_g^a$	${}^1A_{2g}$	${}^1E_g^b$	${}^1B_{2g}$
		xz,yz $\rightarrow z^2$	xy $\rightarrow x^2-y^2$	xz,yz $\rightarrow x^2-y^2$	xy $\rightarrow z^2$
$[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (3a)	experimentell ¹⁾	14100	-	24630	-
	ϵ^2	70	-	200	-
	AOM ³⁾	11.3	18.8	23.4	20.5
$[\text{FeBr}_2(\text{depe})_2]$ (3b)	experimentell ¹⁾	13320	-	24330	-
	ϵ^2	60	-	220	-
	AOM ³⁾	9.3	18.8	22.2	18.8
$[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (4)	experimentell ¹⁾	21500	-	26000	-
	ϵ^2	950	-	-	-
	AOM ³⁾	19.1	18.7	27.0	28.6

¹⁾ gemessen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. ²⁾ molarer Extinktionskoeffizient in $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$

³⁾ berechnet mit den Parametern aus Tab. 3-7

Die optischen Lösungsspektren von $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ (**1a**) und $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]^+$ (**1b**) sind in Abbildung 3-9 dargestellt. Die Banden bei 17790 cm^{-1} (562 nm) (**1a**) und 16470 cm^{-1} (607 nm) (**1b**) werden durch Reaktion der Komplexe mit Sauerstoff verursacht, da die Intensität dieser Banden bei Messung an Luft zunimmt (gestrichelte Kurven in Abbildung 3-9).

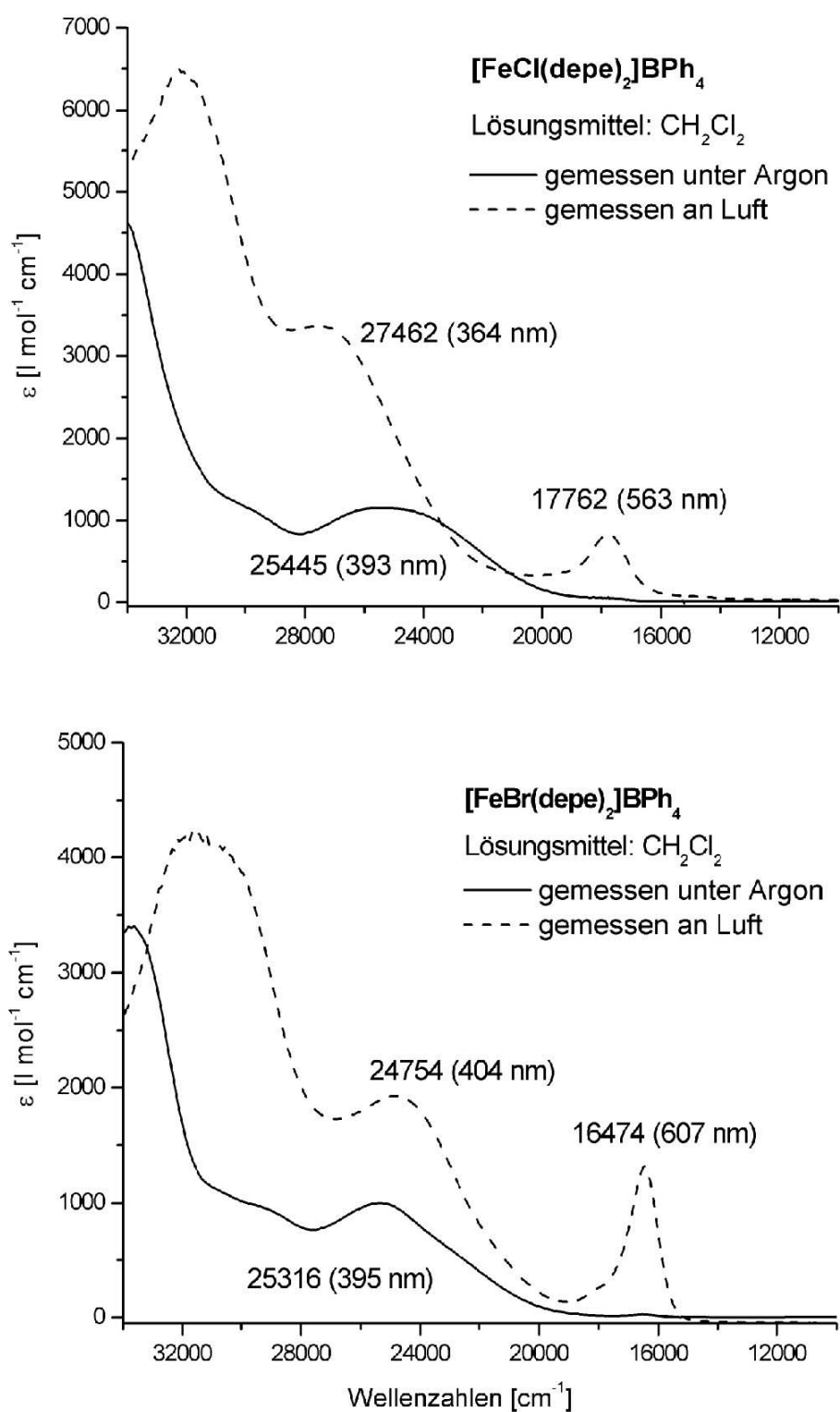


Abb. 3-9. UV-Vis-Lösungsspektren von $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) und $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1b**)

Abbildung 3-10 zeigt das d -Orbital Energiediagramm von **1a** und **1b**, das sich bei Berechnung mit den erhaltenen AOM-Parametern (Tabelle 3-7) ergibt. Durch die Entfernung eines Halogenid-Liganden von **3a** und **3b** bzw. des Hydrid-Liganden von **4** wird das d_z^2 -Orbital energetisch gesenkt und kann nun mit einem Elektron besetzt werden, was zu einem Triplet-Grundzustand ($S=1$) führt. Zusätzlich wird das d_{xz} -Orbital durch die π -Donoreigenschaften des verbleibenden Halogenid-Liganden und das Abklappen von zwei Phosphin-Liganden in die d_{xz} -Ebene das energetisch höchste t_{2g} -Orbital. Das Anheben eines Elektrons aus diesem Orbital in das d_z^2 -Orbital führt zu einem 3B_1 Zustand mit der resultierenden Elektronenkonfiguration $(xy)^2(yz)^2(xz)^1(z^2)^1$. Da dieser Zustand den energetisch am tiefsten liegenden Triplet-Zustand im d -Orbital Energieschema aus Abbildung 3-10 darstellt, ist er zugleich auch der Grundzustand der Komplexe **1a** und **1b**.

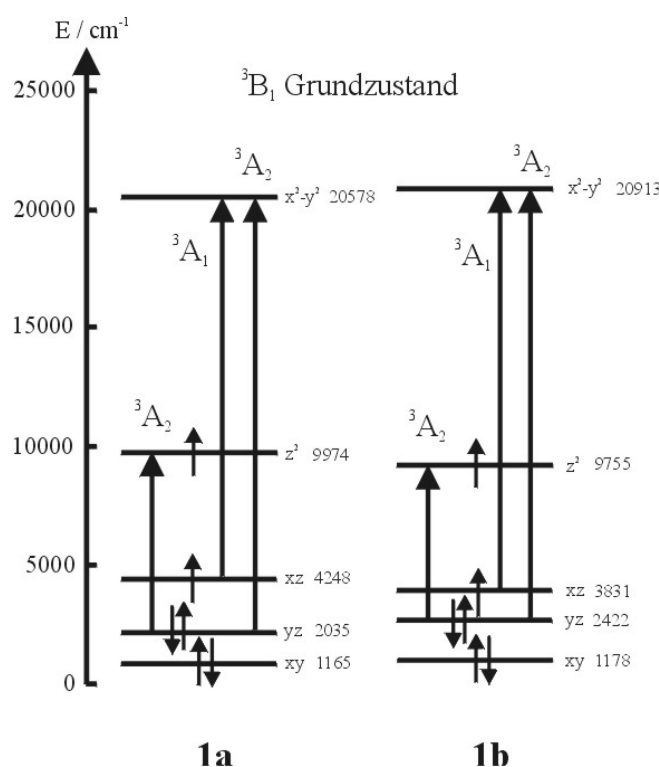


Abb. 3-10. d -Orbital-Energiediagramm für die Komplexe $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ (**1a**) und $[\text{FeBr}(\text{depe})_2]^+$ (**1b**).

Mit Hilfe der erhaltenen AOM Parameter wurde der energetisch am tiefsten liegende Ligandenfeldübergang ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2$ (Orbitalübergang $xz \rightarrow z^2$) bei einer Energie von 8000 cm^{-1} (**1a**) bzw. 7300 cm^{-1} (**1b**) vorausgesagt. Tatsächlich konnten diese Banden in den Festkörperspektren („Saphirquetschen“) bei 7500 cm^{-1} (1333 nm) (**1a**) bzw. 7120 cm^{-1} (1404 nm) (**1b**) gefunden werden (Abbildung 3-11). Die Festkörperspektren der sechsfach koordinierten Analoga $[\text{FeX}_2(\text{depe})_2]$ (X = Cl, Br) (**3a**, **3b**) zeigen in diesem Bereich keine Banden (Kurve B).

Eine Zusammenstellung aller spin- und durch das elektrische Dipolmoment erlaubten Übergänge ist in Tabelle 3-9 zu finden. Der Orbitalübergang $yz \rightarrow x^2-y^2$ verursacht durch Spin-Kopplung eine Aufspaltung des 3A_2 -Terms in drei energetisch gleiche Zustände. Die Banden dieser Übergänge werden in den Spektren durch intensivere Charge-Transfer Übergänge bei 393 nm (**1a**, $\epsilon = 1150\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 395 nm (**1b**, $\epsilon = 1000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) überdeckt (Abbildung 3-9). Sie entsprechen elektronischen Übergängen vom Halogen und Phosphor in freie oder halbbesetzte Orbitale des Eisen(II)-Ions.

Tabelle 3-9. Experimentell beobachtete und nach dem AOM berechnete Übergangsenergien (kK) der Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (**1a**, **1b**)

Komplex	Methode	3A_2	3A_1	3A_2
		$yz \rightarrow z^2$	$xz \rightarrow x^2-y^2$	$yz \rightarrow x^2-y^2$
$[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1a)	experimentell ¹⁾	7.5 ³⁾	-	-
	AOM ²⁾	8.0	18.2	17.5, 18.3, 22.4 ⁴⁾
$[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1b)	experimentell ¹⁾	7.1 ³⁾	-	-
	AOM ²⁾	7.3	18.5	17.3, 18.1, 22.2 ⁴⁾

¹⁾ gemessen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. ²⁾ berechnet mit den Parametern aus Tab. 3-7. ³⁾ Festkörperspektren (Saphirquetsche) ⁴⁾ dieser Orbitalübergang generiert durch Spin-Ban-Kopplung drei energetisch aufgespaltene 3A_2 Zustände.

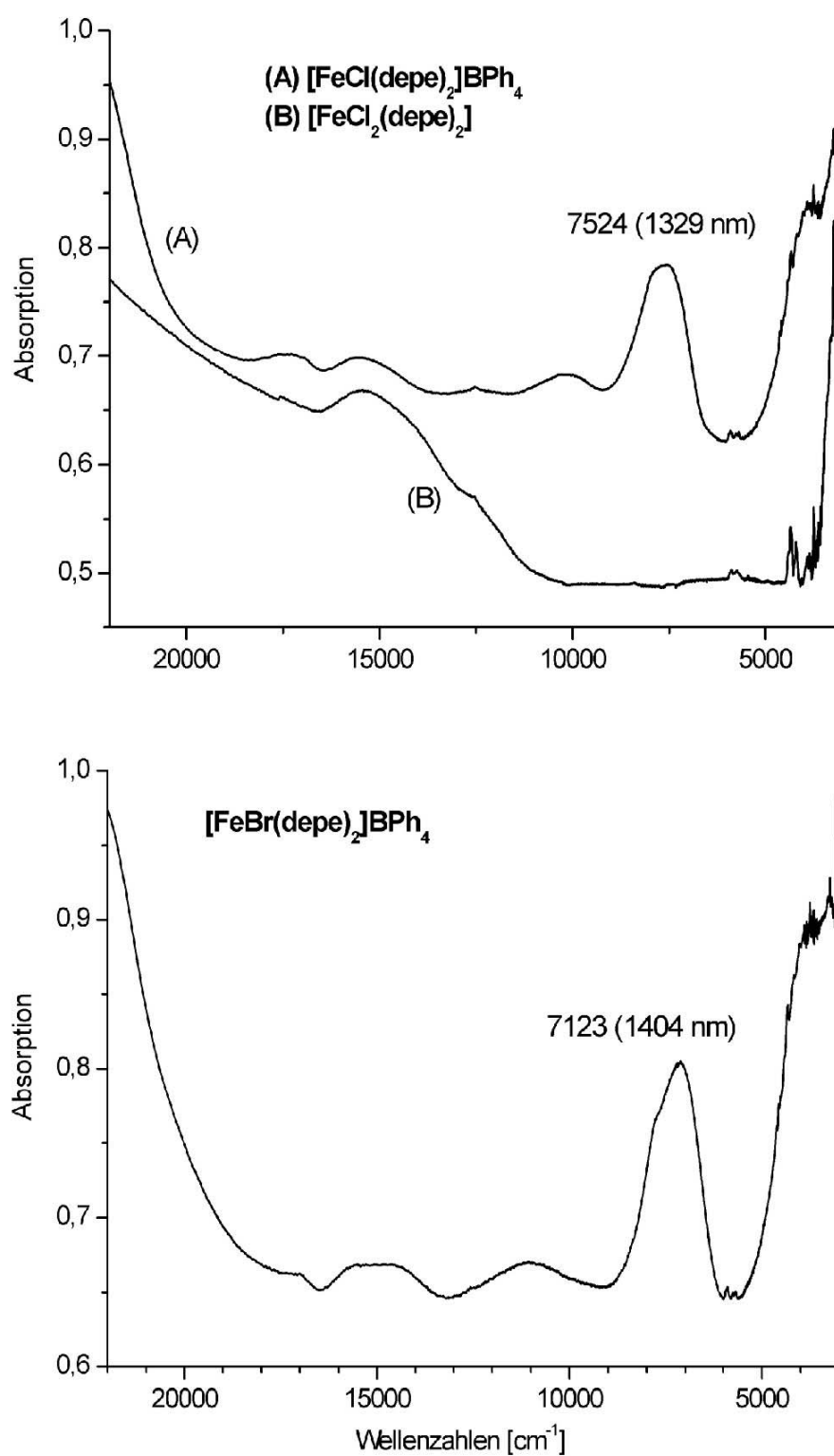


Abb. 3-11. Festkörperspektren von $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**, **1b**) und $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (**3a**, Kurve B im oberen Spektrum).

3.1.4 Diskussion

Die Schwingungsspektroskopie stellt ein wichtiges Hilfsmittel bei der Charakterisierung von Stickstoffkomplexen dar. Bei der Koordination von Stickstoff an ein Übergangsmetall wird durch Rückbindung Elektronendichte in die antibindenden π^* -Orbitale des N_2 -Liganden transferiert. Dies verringert die N-N-Schwingungsfrequenz und überträgt gleichzeitig negative Ladung, die den Stickstoff für eine Protonierung aktiviert. Die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung und die Aktivierung des N_2 -Liganden korrelieren demnach mit der Verringerung der N-N-Schwingungsfrequenz.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurden die Schwingungseigenschaften des Komplexes *trans*-[FeCl(N₂)(depe)₂]BPh₄ (**2a**) mit Hilfe von Spektroskopie und der Normalkoordinatenanalyse untersucht. In Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten N-N Bindungslänge von 1,073 Å, die sehr dicht an dem Wert des freien N_2 -Moleküls liegt (1,097 Å [STOCJP54]), ist die $\nu(\text{NN})$ -Schwingung mit 2086 cm^{-1} nur wenig gegenüber dem freien N_2 -Molekül (2330 cm^{-1}) verringert. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass der N_2 -Ligand in **2a** nur sehr schwach aktiviert ist und nicht protonierbar ist.

Die Ergebnisse für **2a** sind vergleichbar mit dem ebenfalls im Arbeitskreis TUCZEK charakterisierten analogen Hydrido-Komplex *trans*-[FeH(N₂)(depe)₂]BPh₄ (**6**) [WIEDIS99] [FRAZAC02]. Obwohl der N-N-Bindungsabstand von **6** (1,825 Å) etwas größer als der von **2a** (1,784 Å) ist und die N-N- und Fe-NN-Schwingungsfrequenzen in **6** um 20 bis 30 cm^{-1} geringer als in **2a** sind, ergeben sich mit der QCA-NCA nahezu die gleichen Kraftkonstanten. Die Fe-N- und Fe-NN-Frequenzen von **2a** und **6** sind ähnlich denjenigen in den Ruthenium(II)- N_2 -Systemen [Ru(NH₃)₅(N₂)]Br₂ (462 und 500 cm^{-1}) [POWSPA74] und [RuCl(N₂)(das)₂]Cl (455 und 489 cm^{-1} ; das = *o*-phenylenbis-(dimethylarsine)) [FELIOC72]. Wie in diesen Komplexen wird auch bei **2a** und **6** die Fe-N-Streckschwingung bei kleinerer Frequenz als die Fe-NN-Biegeschwingung gefunden (**2a**: 503 und 518 cm^{-1} , **6**: 479 und 487 cm^{-1}). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der QCA-NCA, die für **2a** und **6** einen größeren Isotopenshift für die Biegeschwingung (15 cm^{-1}) als für die Streckschwingung (10 cm^{-1}) voraussagt, ist die experimentell bestimmte Isotopenverschiebung des Fe-N-Stretches leicht größer (ca. 2

cm⁻¹) gegenüber der $\delta(\text{FeNN})$ -Frequenz. Dies hängt mit den verwendeten Modellsystemen zusammen, bei denen die bidentaten Phosphin-Liganden durch monodentate PH₃-Gruppen ersetzt wurden und somit Wechselwirkungen zwischen den Schwingungen des X-Fe-N₂-Kerns und den Liganden nicht zugelassen werden (vgl. die leichte Isotopenverschiebung der Bande I bei **2a**, die einer FePC-Schwingung des Fe(depe)₂-Rings zugeordnet wurde).

Der Vergleich zwischen den experimentellen und den durch DFT-Rechnungen bestimmten Frequenzen zeigt große Unterschiede auf. Die Werte für $\nu(\text{FeN})$ und $\delta(\text{FeNN})$ sind ungefähr 90 cm⁻¹ zu niedrig berechnet, während dagegen $\nu(\text{NN})$ um ca. 100 cm⁻¹ höher als experimentell beobachtet ist. Dies zeigt, dass der theoretisch berechnete Grundzustand im Eisen-N₂-Komplex **2a** (und auch **6**) weniger gut als in Mo/W-N₂-Verbindungen ist, von denen bereits einige im Arbeitskreis TUCZEK charakterisiert wurden und bessere Übereinstimmungen von gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen aufweisen [TUCIOC99] [HABDIS03] [TUCICA02]. Mit Hilfe der QCA-NCA konnten die großen Unterschiede in den Frequenzen verbessert werden, indem das theoretische Kraftfeld an die experimentell bestimmten Frequenzen und Isotopenshifts angepasst wurde. Die Schwingungseigenschaften von **2a** lassen sich dadurch gut beschreiben, es ergeben sich für die N-N-Streck- und der Fe-N-Biegeschwingung Werte für die Kraftkonstanten von 17,63 bzw. 2,58 mdyn/Å. Im Hinblick auf die geringe Affinität von Eisen(II) gegenüber Stickstoff erscheinen die Kraftkonstanten recht groß, bei Betrachtung der Größe der Fe-N-Bindungslänge sind diese Werte jedoch zu erwarten: Eisen(II)-low-spin-Komplexe mit koordiniertem N₂ und einer durchschnittlichen Fe-N-Bindungslänge von 2,0 Å haben Kraftkonstanten von ca. 1,95 mdyn/Å [HOEDIS00]. Bei kürzeren Bindungsabständen, wie sie beim Hexacyanoferrat [Fe(CN)₆]⁴⁻ vorliegen (1,9 Å [SAPACR96], vergrößert sich der Wert auf 2,4 mdyn/Å [SHISPA62]. Im Falle des Komplexes **2a** ist der Fe-N-Bindungsabstand mit ca. 1,8 Å noch einmal verkürzt, was wiederum eine weitere Erhöhung der Kraftkonstante auf ca. 2,6 mdyn/Å zur Folge hat.

Optische Lösungsspektren von **2a** zeigen die gleiche Struktur und Bandenlage wie das stickstoff-freie, fünffach koordinierte Analogon $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$, (**1a**) was zeigt, dass **2a** nicht nur thermisch und photochemisch, sondern auch in Lösung sehr instabil ist und der N_2 -Ligand relativ leicht dissoziieren kann. In Lösung ist dieser Effekt sehr stark ausgeprägt, da das resultierende Fragment **1a** mit Lösungsmittelmolekülen stabilisiert werden kann. In analoger Weise wie bei der Darstellung der Stickstoffkomplexe **2a** und **2b** können deshalb unter Argon-Atmosphäre aus einer methanolischen Lösung die stickstoff-freien fünffach koordinierten Systeme $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ isoliert werden. Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie und magnetischen Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe paramagnetisch sind und einen Triplett-Grundzustand mit einer Nullfeldaufspaltung von 35.6 cm^{-1} (**1a**) bzw. 30.7 cm^{-1} (**1b**) besitzen. Optische Spektroskopie in Verbindung mit Angular Overlap Modell Rechnungen haben diesen Grundzustand eindeutig als ${}^3\text{B}_1$ charakterisiert (C_{2v} -Symmetrie), hervorgegangen aus der Konfiguration $(xy)^2(yz)^2(xz)^1(z^2)^1$. Im Gegensatz dazu haben die sechsfach koordinierten diamagnetischen Stickstoffanaloga $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**2a**, **2b**) einen Singulett-Grundzustand ${}^1\text{A}_{1g}$ mit der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^6$ [WIEANG98].

Für die Anhebung eines Elektrons aus dem d_{xz} - in das d_{z^2} -Orbital wurden folgende Faktoren gefunden:

- (i) die energetische Absenkung des d_{z^2} -Orbitals durch Entfernung eines axialen Liganden (N_2 aus den Stickstoffkomplexen).
- (ii) das energetische Anheben des d_{xz} -Orbitals durch das Abklappen zweier Phosphin-Liganden und die damit verbundene stärkere σ -Donierung in der xz -Ebene.
- (iii) ein weiterer Energieanstieg des d_{xz} -Orbitals durch die in der xz -Ebene stärker gewordenen π -Donoreffekte des Halogenid-Liganden.

Die Kombination aus all diesen Effekten führt zu einer energetisch kleineren Trennung zwischen d_{xz} und d_{z^2} (nach dem AOM zu 5700 cm^{-1} berechnet, vgl. Abbildung 3-7) und begünstigt so den Triplett- gegenüber einem Singulett-Grundzustand.

Die durch das AOM berechnete Nullfeldaufspaltung reagiert sehr empfindlich auf kleine Änderungen des Wertes für den P-Fe-P Winkel Θ (Abb. 3-3a). Bei einem Wert von $\Theta = 104^\circ$ (Mittelwert aus den experimentell bestimmten Winkeln 101° und 106°

des Komplexes **1a**) und einer Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\zeta = 360 \text{ cm}^{-1}$ [SUG70] [GRI71] wurde für den 3B_1 -Grundzustand von **1a** ein Wert von $D = 200 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Erhöht man Θ auf 106° , so sinkt D auf einen Wert von 100 cm^{-1} . Gleiches gilt für den Bromo-Komplex **1b**. Mit einem Wert von $\Theta = 101^\circ$ wird hier die Nullfeldaufspaltung zu $D = 150 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Die Unterschiede zu den experimentell bestimmten Werten (35.6 cm^{-1} (**1a**), 30.7 cm^{-1} (**1b**)) kann mit dem kovalenten Mischen von d -Orbitalen mit Ligandenorbitalen erklärt werden, was im AOM-Formalismus nicht berücksichtigt wird.

Nach der Bestimmung der elektronischen und geometrischen Strukturen der Komplexe **1a** und **1b** sowie ihren Stickstoffanaloga **2a** und **2b** wurde der energetische Prozess der N_2 -Bindung auf der Basis von DFT-Rechnungen untersucht [WIEDIS99]. Die Geometrie des Modellkomplexes $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)]^+$ (**2a'**) wurde durch die Optimierung der Kristallstruktur von **2a** [WIEANG98] erhalten. Dabei wurden als Vereinfachung die Ethylgruppen der depe-Liganden durch H-Atome ersetzt, die Ethylen-Brücken jedoch beibehalten, um eine realistische Geometrie zu erhalten. Das Modellsystem $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)]^+$ (**1a'**) für den fünffach koordinierten Komplex **1a** wurde durch Entfernung des N_2 -Liganden von **2a'** und anschließender Optimierung der resultierenden Struktur erhalten. Die Fe-N, Fe-P und Fe-Cl Bindungslängen sind im oktaedrischen Modellsystem **2a'** etwas größer als die aus den Kristallstrukturen erhaltenen Werte. Der „Bisswinkel“ des bidentaten depe-Liganden konnte jedoch mit $84,76^\circ$ gegenüber dem experimentellen Winkel von $84,63^\circ$ gut reproduziert werden. Für das fünffach koordinierte Fragment **1a'** wurde ebenfalls eine gute Reproduktion des Abklappens zweier Phosphine erreicht (ber.: $158,27^\circ$ bei **1a'**, exp.: 152° bei **1a**). Weiterhin werden durch die Rechnung die unterschiedlichen Bindungslängen von Eisen und Phosphor gut wiedergegeben: die equatorialen P-Liganden haben einen größeren Fe-P Abstand als die axialen (ber. $2,472$ und $2,367 \text{ \AA}$, exp. $2,32 - 2,33$ und $2,27 - 2,28 \text{ \AA}$).

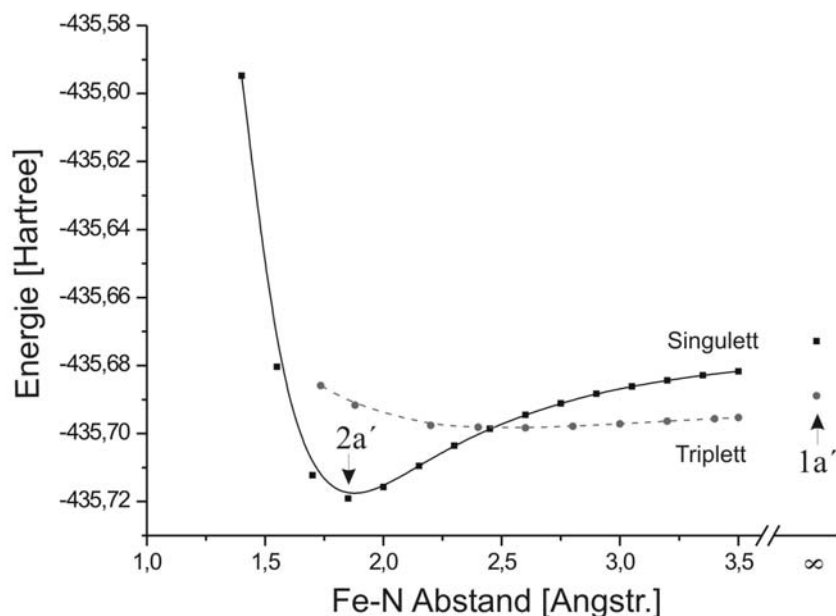


Abb. 3-12. Relaxierte Potentialenergiehyperfläche (rPES) entlang der Fe-N Koordinate für die Reaktion $2\mathbf{a}' \rightarrow \mathbf{1a}' + \text{N}_2$.

Nach der Bestimmung der optimierten Strukturen des sechsfach koordinierten Stickstoff-Komplexes und des fünffach koordinierten Fragments wurde eine relaxierte Potentialenergiehyperfläche (rPES) entlang der Fe-N Koordinate generiert. Für jeden Punkt auf der Hyperfläche wurden dabei die Strukturparameter einzeln in Abhängigkeit des Fe-N Abstandes (fortlaufend von 1,0 bis 3,5 Å) optimiert. Die Ergebnisse für den Singulett- und den energetisch niedrigsten Triplet-Zustand von $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+ + \text{N}_2$ sind in Abbildung 3-12 dargestellt. Die Energien für das vollständig dissoziierte System bei einem Abstand $r(\text{Fe-N}) = \infty$ sind ebenfalls angegeben. Die Energie des Triplet-Zustandes bei diesem Wert ist der Grundzustandsenergie von $\mathbf{1a}'$ plus der Energie des freien N_2 -Moleküls zuzuordnen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektroskopie und den AOM-Rechnungen ist der Triplet-Zustand beim voll dissoziierten System der Grundzustand, während der Singulett $^1\text{A}_1$ -Term einen angeregten Zustand darstellt. Beim Fe-N Gleichgewichtsabstand wird dagegen der $^1\text{A}_1$ -Term Grundzustand und der Triplet-Term angeregter Zustand. Folglich kommt es bei

einem bestimmten Abstand von $r_C = 2,45 \text{ \AA}$ zu einem Überschneiden von Triplett- und Singulett-Zustand, dem so genannten „spin crossover“. Der Übergang zwischen diesen beiden wird durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Infolgedessen stoßen sich die beiden Hyperflächen in der Art und Weise ab, dass eine Überschneidung vermieden wird (in der Abbildung nicht dargestellt), wobei die resultierende niederenergetische Hyperfläche ($E = E(\text{Singulett})$ für $r < r_C$, $E = E(\text{Triplett})$ für $r > r_C$) die Bindung bzw. Dissoziation von Stickstoff im System $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+ + \text{N}_2$ bestimmt. Qualitativ ähnliche Ergebnisse werden für das System $[\text{FeCl}(\text{PH}_3)_4]^+ + \text{N}_2$ durch eine nicht relaxierte PES erhalten [LEHDIS99]. Im Gegensatz zu dieser etwas einfacheren Betrachtung erscheint die Triplett-Kurve der rPES aus Abb. 3-12 zwischen 2,0 und 3,5 \AA beinahe flach, mit einem sehr kleinen Minimum bei ca. 2,8 \AA . Dieser fast dissoziative Charakter stellt eine Erklärung für die photochemische Labilität der Stickstoffkomplexe **2a** und **2b** dar. Der Wechsel des Spins entlang der Fe-N Koordinate hat auch Auswirkungen auf die thermische Stabilität beider Stickstoffverbindungen bezüglich der Dissoziation von N_2 : ohne spin crossover, also unter Beibehaltung des Singulett-Zustandes s , hätte die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation von N_2 von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ einen Wert von $\Delta E_s^0 = \Delta H_s^0 = 28,21 \text{ kcal/mol}$ (Nullpunktsenergie korrigiert durch $\frac{1}{2} h c \tilde{\nu} = 0,7190 \text{ kcal/mol}$ für $\tilde{\nu}(\text{Fe-N}) = 503 \text{ cm}^{-1}$ [WIEDIS99]). Beim Überschneiden des Triplett-Zustandes t , der bei Fe-N Abständen von $r_C > 2,45 \text{ \AA}$ Grundzustand wird, verringert sich die Reaktionsenthalpie um $E_s(\text{Fe-N} = \infty) - E_t(\text{Fe-N} = \infty) = 10,09 \text{ kcal/mol}$ auf $\Delta E^0 = 18,27 \text{ kcal/mol}$. Diese Werte wurden für die Gasphase berechnet. Da aber keine Ladungsänderungen während der Reaktion auftreten, sind keine größeren Beiträge von Solvatationsenergie zu erwarten.

Aufgrund der Freisetzung von N_2 kann die Entropieänderung bei 300 K durch die Entropie des freien N_2 -Moleküls zu $S(\text{N}_2, 300\text{K}) = 192 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt werden [MOO76]. Dieser Wert muss aufgrund des Verlusts der in der Fe-N Bindung enthaltenen Entropie (ca. $3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für $\tilde{\nu}(\text{Fe-N}) = 503 \text{ cm}^{-1}$ [MOO76]) korrigiert werden, was zu einer effektiven Entropieänderung von $\Delta S^0 = -189 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ führt. Damit ergibt sich eine Freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 4,7 \text{ kcal/mol}$ für die Dissoziation von N_2 (bzw. $-4,7 \text{ kcal/mol}$ für die Bindung von N_2), was in

Einklang steht mit einer beobachteten thermischen Instabilität bezüglich des Verlust von N₂.

Analoge PES-Berechnungen bezüglich der N₂-Dissoziation von dem Eisen-Hydrido Modellkomplex [FeH(N₂)(PH₃)₄]⁺ zeigen, dass für alle Fe-N Abstände der Singulett-Zustand der Grundzustand des Systems ist und demzufolge kein Spinwechsel während der Reaktion auftritt [LEHDIS99]. Dies steht in direktem Zusammenhang mit den hohen σ -Donoreigenschaften des Hydrids, wodurch das d_{z²} Orbital energetisch so stark angehoben wird, dass ein Triplett-Grundzustand unter Einbeziehung von z² unmöglich wird. Weiterhin werden die d_{xz} und d_{yz} Orbitale durch fehlende π -Wechselwirkungen des *trans*-Liganden energetisch nicht angehoben, was im Falle der Stickstoffkomplexe **2a** und **2b** einer der Faktoren für die Labilität der Fe-N₂ Bindung darstellte. Aus diesem Grund sollten *trans*-Hydrido-N₂-Komplexe im Vergleich zu ihren *trans*-Halogen-Analoga eine erhöhte thermodynamische Stabilität aufweisen, was experimentell auch bestätigt wird [FRAZAC02] [WIEDIS99].

Unterschiede in der elektronischen Struktur von analogen Hydrido- und Halogen-Phosphin Komplexen bieten auch eine Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten gegenüber Sauerstoff: die fünffach koordinierten Halogen-Komplexe haben ein ungepaartes Elektron im d_{z²}-Orbital, welches bei der Bindung von O₂ in das π^* -Orbital des Sauerstoffs übertragen wird. Dabei wird Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert und der Sauerstoff als O₂⁻-Ligand gebunden (Abbildung 3-13). Aus diesem Grund sind Lösungen der Komplexe **1a** und **1b** extrem luftempfindlich. Im Gegensatz dazu ist das d_{z²}-Orbital im analogen Hydrido-Komplex [FeH(depe)₂]⁺ nicht besetzt und macht somit diesen Reaktionsweg unmöglich. Gleiches gilt für den Komplex [FeH(dppe)₂]⁺, der unter Luftatmosphäre ausschließlich Stickstoff bindet [AREICA71]. Genauere Untersuchungen zur elektronischen Struktur von fünffach koordinierten Hydrido-Phosphin-Systemen auf der Grundlage von Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen sind im folgenden Kapitel beschrieben.

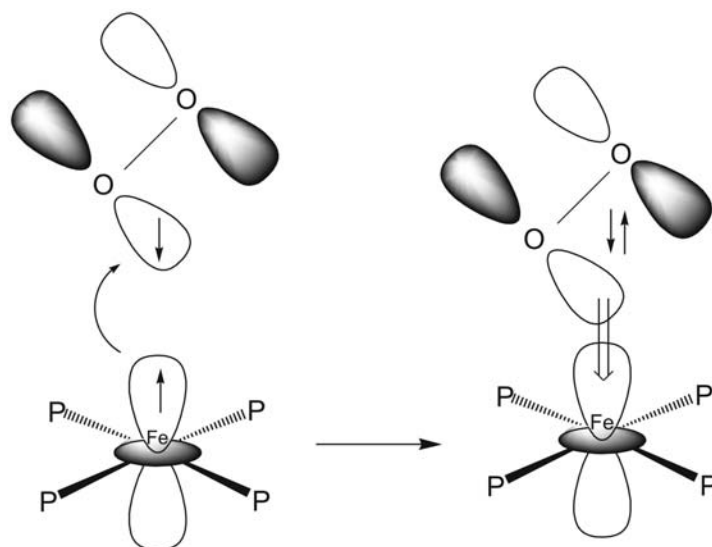


Abb. 3-13. Schematische Darstellung der Reaktion von $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Hal}$) mit Sauerstoff.

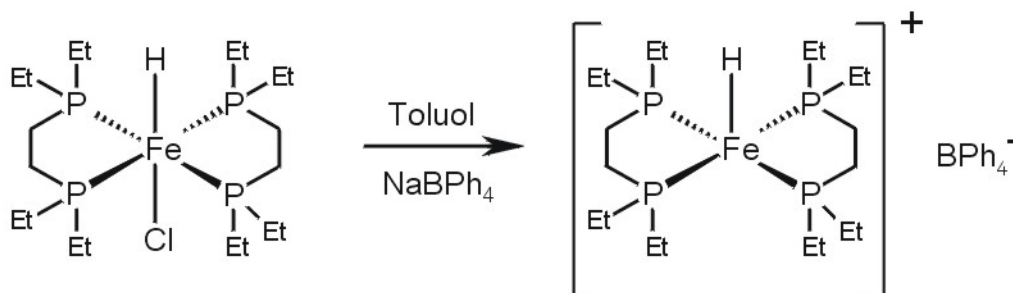


3.2 Eisen(II)-Hydrido-Komplexe mit Phosphin-Liganden

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit spektroskopischen und quantenchemischen Untersuchungen zur elektronischen Struktur der Eisen(II)-Hydrido-Komplexe $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**), $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**), $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (**7a**) und $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (**7b**) sowie von verwandten sechsfach koordinierten Komplexen. Die fünffach koordinierten Systeme **5**, **7a**, **7b** und **9** verfügen alle über den gleichen Donorsatz HP_4 , unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften wie Farbe und Magnetismus des Grundzustands voneinander. Da von allen Komplexen keine Kristallstrukturen bekannt sind, wurden auf Basis der DFT optimierte Strukturen berechnet.

In den nächsten Abschnitten werden nach der Beschreibung der Synthesen zunächst die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen besprochen, im Anschluss daran erfolgt eine Analyse der NMR-, UV/Vis- und Schwingungsspektren.

3.2.1 Synthesen

 3.2.1.1 Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethan]hydrido-eisen(II)-tetraphenylborat,
 [FeH(depe)₂]BPh₄ (5) [WIEDIS99]


0,10 g (0,20 mmol) [FeHCl(depe)₂] wurden in 8 mL Toluol 1 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde in das noch warme Reaktionsgemisch eine Lösung aus 0,10 g (0,32 mmol) Natriumtetraphenylborat in wenig Methanol zugespritzt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wurde der gelbfarbene Niederschlag mit je 5 mL Toluol und Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

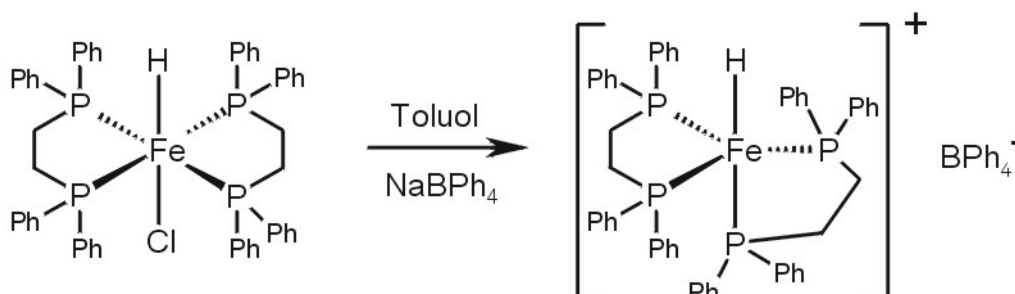
Ausbeute : 80 mg (50 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 67,0 %, H 8,8 %
	gefunden	C 65,2 %, H 9,2 %

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{44}\text{H}_{69}\text{BFeP}_4) = 788,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{ClFeP}_4) = 504,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.2 Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydrido-eisen(II)-tetraphenylborat, [FeH(dppe)₂]BPh₄ (9) [WIEDIS99]



0,70 g (0,79 mmol) [FeHCl(dppe)₂] und 0,49 g (1,43 mmol) Natriumtetraphenylborat wurden in 10 mL Toluol 1 h unter Rückfluss gekocht, bis sich ein tiefblauer Niederschlag bildete. Das Produkt wurde abfiltriert und mit 10 mL Toluol, dann mit 10 mL Ethanol, zweimal mit je 15 mL deoxygeniertem Wasser und schließlich mit 10 mL Ethanol gewaschen.

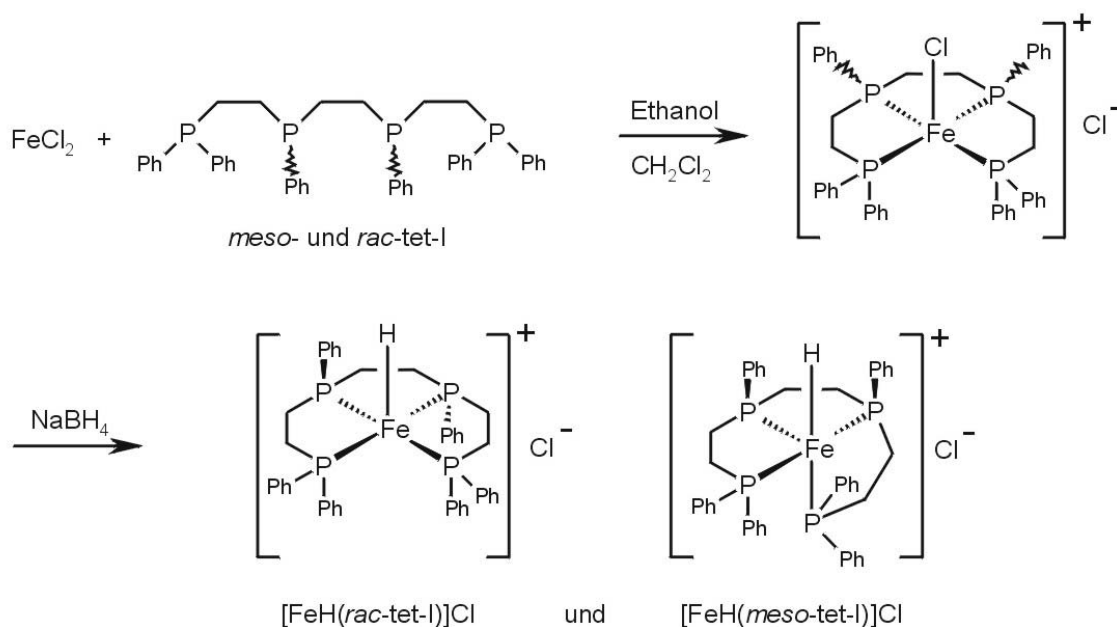
Ausbeute : 0,82 g (82 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 77,8 %, H 5,9 %
	gefunden	C 73,5 %, H 6,0 %

$$M_W(C_{76}H_{69}BFEP_4) = 1172,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_W(C_{52}H_{49}ClFeP_4) = 889,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.3 (1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan)hydrido-eisen(II)-chlorid, [FeH(tet-I)]Cl (7a, 7b) [STOJOC81]



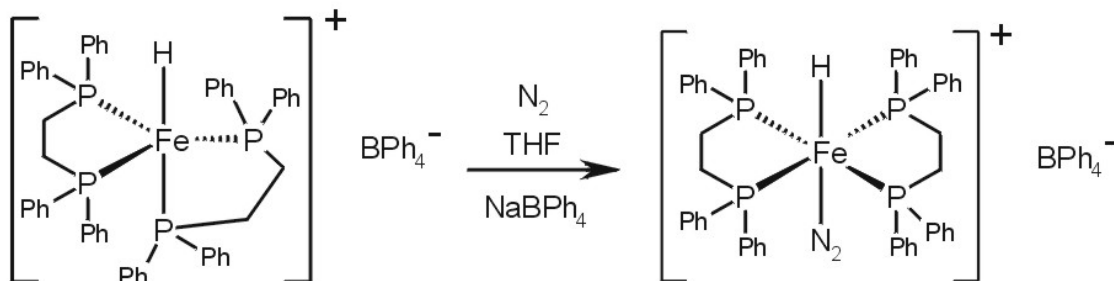
Zu einer Lösung aus 64 mg (0,5 mmol) Eisen(II)chlorid in 15 mL Ethanol wurde eine Lösung aus 340 mg (0,5 mmol) tet-I in 15 mL THF gegeben. Das blau-grüne Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 19 mg (0,5 mmol) Natriumtetrahydridoborat, gelöst in 10 mL Ethanol, wurde die Reaktionslösung eine weitere Stunde gerührt, wobei ein Farbwechsel von blau-grün nach rotorange auftrat. Nach Entfernen der Hälfte des Lösungsmittels i.Vak. fiel ein rotoranger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit 10 mL Ethanol gewaschen wurde.

Ausbeute : 190 mg (50 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 66,1 %, H 5,7 %
	gefunden	C 63,7 %, H 5,2 %

$M_w(\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{ClFeP}_4) = 763,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1.4 Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridodistickstoffeisen(II)-tetraphenylborat, $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10a**)



Der Komplex **10a** wurde nach einem modifizierten Verfahren von B. WIESLER dargestellt [WIEDIS99]:

Eine Lösung aus 400 mg (0,341 mmol) $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) in 30 mL THF wurde drei Stunden unter Stickstoff gerührt, die Farbe wechselte dabei von blau-grün nach rot. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Die zurückgebliebenen Feststoffe wurden abfiltriert und zweimal mit je 2 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. auf ein Volumen von ca. 3 mL eingengt und anschließend langsam mit 20 mL Diethylether versetzt. Der ausgefallene rote, kristalline Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

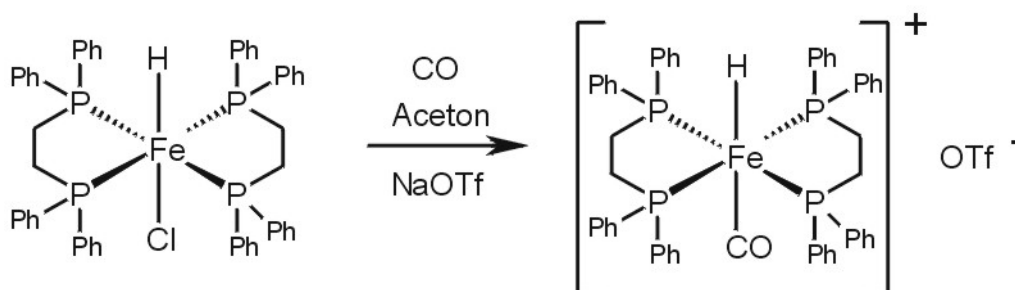
Ausbeute: 170 mg (42 %)

Elementaranalyse:	theoretisch	C 76,0 %, H 5,8 %, N 2,3 %
	gefunden	C 74,3 %, H 5,5 %, N 1,9 %

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{76}\text{H}_{69}\text{BFeN}_2\text{P}_4) = 1200,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{76}\text{H}_{69}\text{BFeP}_4) = 1172,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.5 *trans*-Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridocarbonyleisen(II), *trans*-[FeH(CO)dppe]₂Y, Y = OTf (13a), BPh₄ (13b)



Der Komplex **13a** wurde nach einem Verfahren von MORRIS *et al.* hergestellt [MORIOC99]:

Eine Mischung aus 422 mg (0,475 mmol) [FeHCl(dppe)₂] und 602 mg (3,50 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat (Natriumtriflat) in 10 mL Aceton wurde mit flüssigem Stickstoff festgefroren. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur evakuiert und mit Kohlenmonoxid (3.7) geflutet. Nach dem Auftauen wurde der Reaktionsansatz für 12 h gerührt, die Farbe wechselte dabei von blau-grün nach gelb. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Die zurückgebliebenen Feststoffe wurden abfiltriert und zweimal mit je 2 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. auf ein Volumen von ca. 4 mL eingengt und anschließend langsam mit 20 mL Diethylether versetzt. Der ausfallende, gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

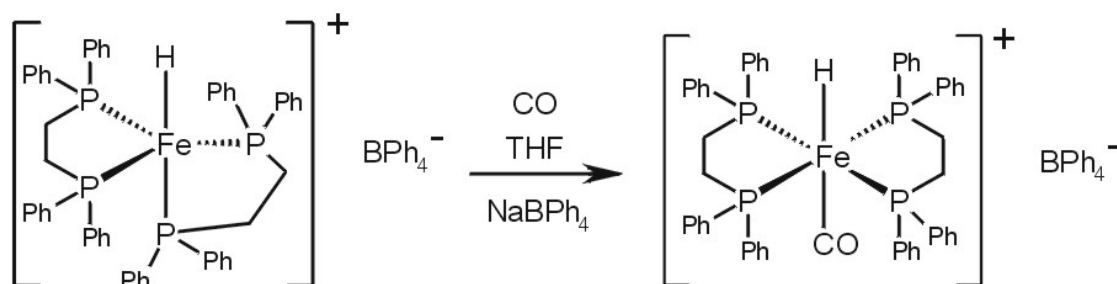
Ausbeute: 390 mg (78%)

Elementaranalyse:	theoretisch	C 61,5 %, H 4,7 %
	gefunden	C 59,4 %, H 4,3 %

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{F}_3\text{FeNaO}_4\text{P}_4\text{S}) = 1053,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{ClFeP}_4) = 889,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Komplex **13b** wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie für den verwandten Stickstoffkomplex **10a** dargestellt:



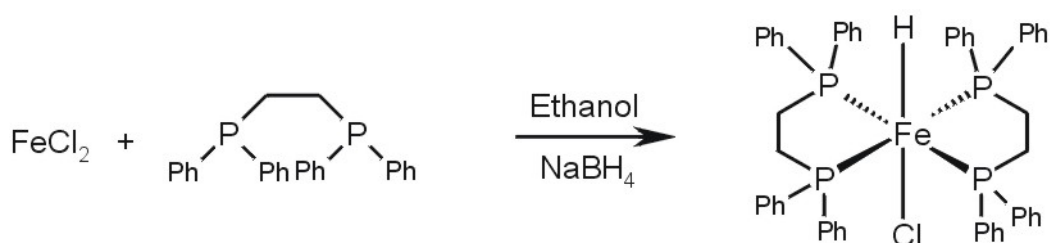
Eine Lösung aus 200 mg (0,171 mmol) $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) in 15 mL THF wurde über Nacht unter Kohlenmonoxid (3.7) gerührt, die Farbe wechselte dabei von blau-grün nach gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt **13b** als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 105 mg (51%)

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{77}\text{H}_{69}\text{BFeO}) = 1200,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{W}}(\text{C}_{76}\text{H}_{69}\text{BFeP}_4) = 1172,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.6 *trans*-Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]hydridochloro-eisen(II), *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (11) [SACICA71]



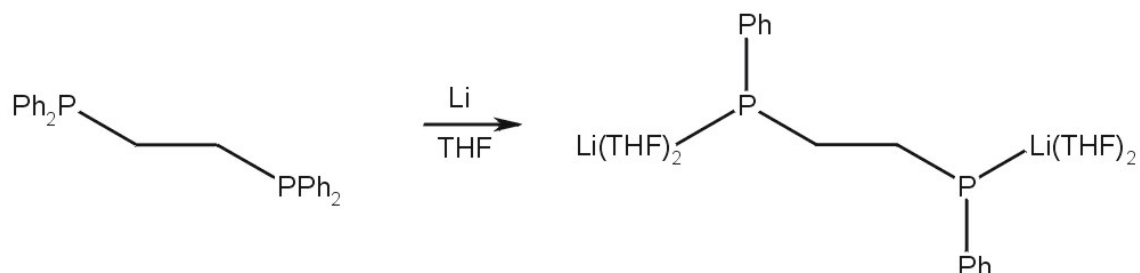
0,65 g (4,0 mmol) Eisen(II)chlorid und 3,20 g (8,1 mmol) dppe wurden in 40 mL Ethanol 1 h bei 45° C gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde noch in der Wärme langsam eine Lösung aus 0,16 g (4,2 mmol) Natriumtetrahydridoborat in 20 mL Ethanol gegeben. Es entstand sofort ein rotvioletter Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde noch für 2 h bei 45° C gerührt und nach dem Abkühlen filtriert. Der Niederschlag wurde mit 40 mL sauerstofffreiem Wasser, 40 mL Ethanol und 40 mL Aceton gewaschen und anschließend i.Vak. getrocknet.

Ausbeute : 2,70 g (75 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 70,2 %, H 5,6 %, Cl 4,0 %
	gefunden	C 70,9 %, H 5,8 %, Cl 4,1 %

$M_w(\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{ClFeP}_4) = 889,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1.7 Lippe * 4 THF, Li(Ph)P(CH₂)₂P(Ph)Li * 4 THF [MORCJC94]

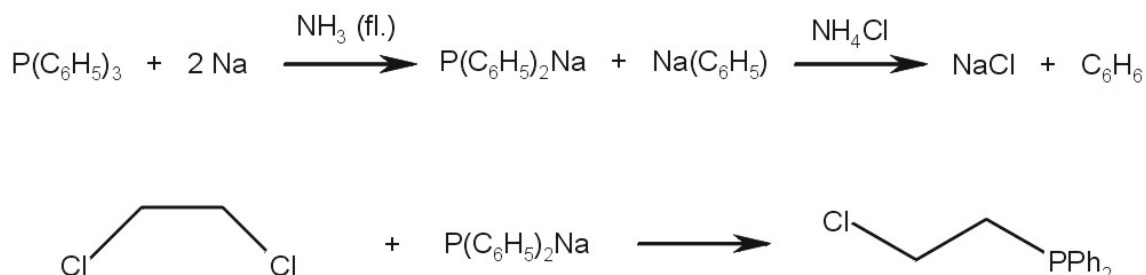


Zu einer eisgekühlten Mischung aus 1,52 g (220 mmol) klein geschnittenem Lithium in 40 mL THF wurde über den Zeitraum von 1 h eine Lösung aus 9,00 g (22,6 mmol) dppe in 55 mL THF getropft. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte dabei von farblos nach orange. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine 1 h unter Rückfluss gekocht, die erhaltene tiefrote Lösung anschließend warm durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. auf ca. 8 mL eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 5 mL kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute : 4,65 g (38 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 65,9 %, H 8,5 %
	gefunden	C 64,5 %, H 8,0 %

$M_{\text{W}}(\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Li}_2\text{O}_4\text{P}_2) = 546,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1.8 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan, Ph₂P(CH₂)₂Cl [BARJOC75]

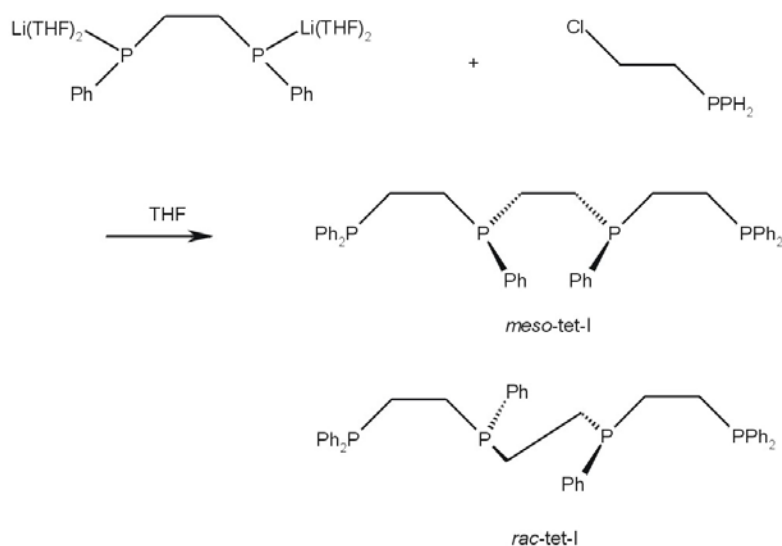
In einen mit einem Aceton/Trockeneisgemisch gekühlten 500 mL Schlenkcolben wurden 200 mL Ammoniak einkondensiert. Nach Zugabe von 4,6 g (0,2 mol) Natrium entstand sofort eine tiefblaue Lösung, die für 1 h gerührt wurde. Anschließend wurden 26,2 g (0,1 mol) Triphenylphosphin über einen Zeitraum von 10 min hinzugefügt und die entstandene tiefrote Lösung 1 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 5,0 g (0,1 mol) Ammoniumchlorid versetzt und für eine weitere Stunde gerührt, wobei es eine orange Farbe annahm. Diese Reaktionslösung wurde in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 30 min zu einer mit einem Aceton/Trockeneisgemisch gekühlten Lösung aus 20 mL (1,3-facher Überschuss) 1,2-Dichlormethan und 20 mL Toluol gegeben und anschließend zur Verdampfung des Ammoniaks bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 40 mL Toluol wurde das Reaktionsgemisch zweimal mit je 30 mL deoxygeniertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde 30 min über NaSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Zu der zurückgebliebenen Lösung wurden 80 mL heißes Ethanol gegeben. Nach anschließendem langsamen Kühlen fiel das Produkt in Form eines weißen Niederschlags aus, der aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute : 19,6 g (79 %)

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

$M_{\text{W}}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClP}) = 248,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1.9 1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan, Tetraphos-I (tet-I)
[MORCJC94]



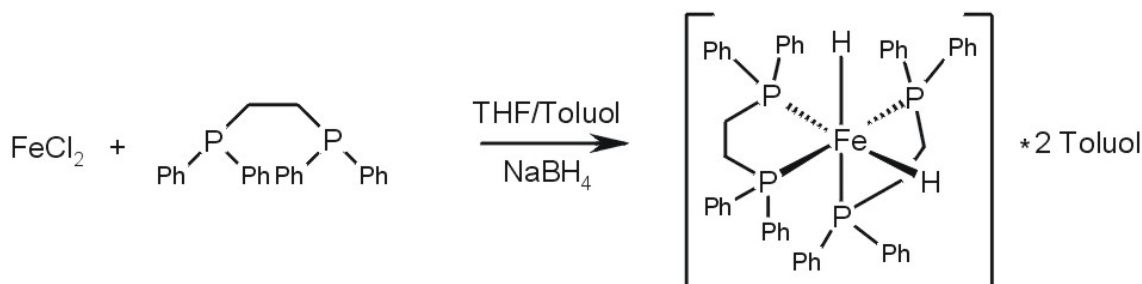
Zu einer eisgekühlten Lösung von 2,20 g (0,004 mol) Lippe * 4 THF in 25 mL THF wurde über den Zeitraum von 20 min eine Lösung von 2,0 g (0,008 mol) $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2\text{)}_2\text{Cl}$ in 25 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 min unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die nun völlig entfärbte Reaktionslösung wurde unter starkem Rühren mit 10 mL einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach dem Abdekantieren der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit 10 mL THF gewaschen, danach wurden die vereinigten organischen Phasen über $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ getrocknet. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung i.Vak. auf ca. 8 mL wurden 25 mL Ethanol hinzugegeben und das Gemisch über Nacht gekühlt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und aus einem Gemisch von 30 mL Ethanol/8 mL Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute : 1,70 g (63 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 75,2 %, H 6,3 %
	gefunden	C 74,9 %, H 5,9 %

$M_{\text{W}}(\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_4) = 670,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.2.1.10 *cis*-1,2-[Bis(diphenylphosphino)ethan]dihydridoisen(II), *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] • 2 Toluol [12] [GERIOS74]



Eine Lösung aus 5,0 g (10 mmol) dppe und 634 mg (5,0 mmol) FeCl₂ in 50 mL THF wurde für 10 min gerührt. Nach Zugabe von 832 mg (22 mmol) NaBH₄ wurde die Lösung unter Rückfluss erhitzt, wobei sie sich dunkelrot färbte. In die warme Lösung wurden weitere 416 mg (11 mmol) NaBH₄ und 4 mL Ethanol gegeben. Die Lösung wurde für 10 min unter Rückfluss erhitzt und über Nacht gerührt. Der Reaktionsansatz wurde i.Vak. auf 10 mL reduziert und die Lösung über Nacht auf –40° C gekühlt. Das gelbe Produkt wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet.

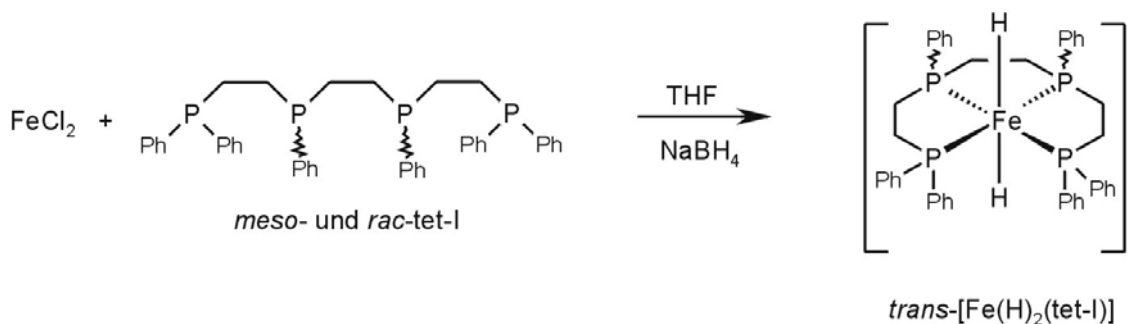
Zur Reinigung wurde das Produkt in 100 mL Toluol gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gelbe Lösung filtriert, i.Vak. auf 40 mL reduziert und über Nacht auf –40° C gekühlt. Das gelbe Produkt wurde abfiltriert und bei 50 °C i.Vak. 8 h getrocknet.

Ausbeute : 2,20 g (44 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 76,3 %, H 6,4 %
	gefunden	C 73,5 %, H 5,9 %

$$M_w(\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{FeP}_4) = 1038,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.11 *trans*-(1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan)-
dihydrido-eisen(II), *trans*-[Fe(H)₂(*meso*-tet-1)] (15) [MORCJC93]

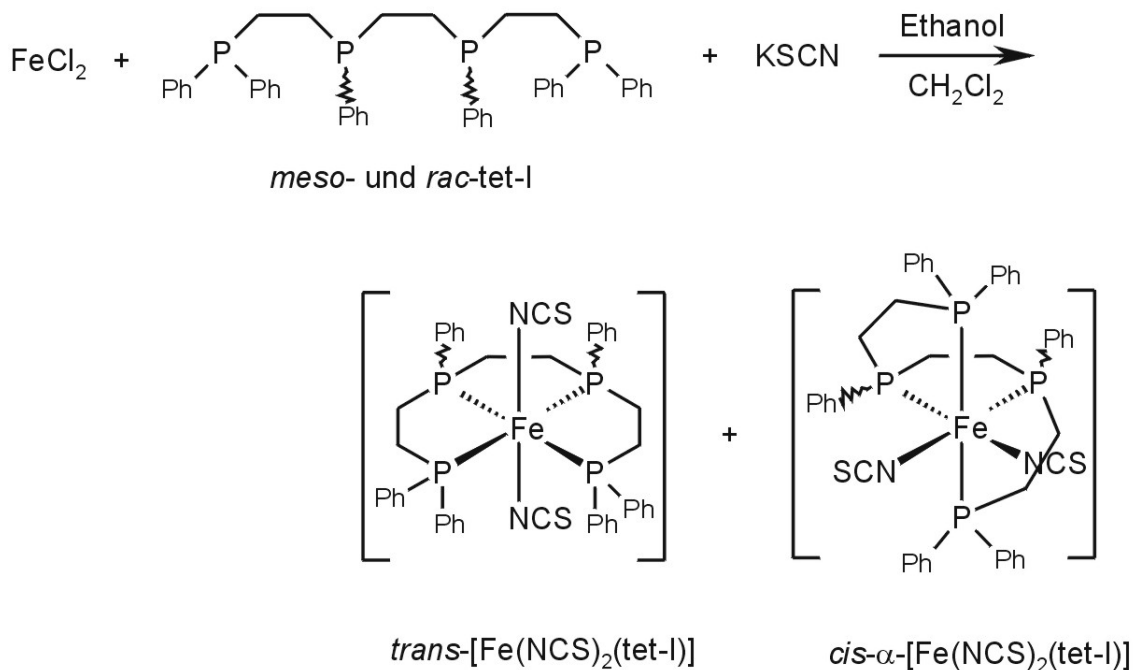


Eine Lösung aus 0,10 g (0,79 mmol) FeCl₂ und 0,54 g (0,80 mmol) tet-1 in 50 mL THF wurde für 15 min gerührt. Zu der tiefblauen Lösung wurden 0,1 g (2,64 mmol) NaBH₄ in 5 mL Ethanol zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und anschließend filtriert. Die Lösung wurde i.Vak. auf 5 mL eingedunstet und mit 5 mL Diethylether versetzt. Zur Fällung des Komplexes wurde das Volumen der Lösung auf 5 mL eingedunstet. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Ausbeute : 132 mg (36 %)

Elementaranalyse :	theoretisch	C 69,2 %, H 6,1 %
	gefunden	C 66,5 %, H 5,5 %

$$M_w(\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{FeP}_4) = 728,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.1.12 *trans*- und *cis-α*-(1,1',4,7,10,10'-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetraphosphadecan)-dithiocyanatoeisen(II), *trans*-[Fe(NCS)₂(tet-I)] (14a), *cis*-[Fe(NCS)₂(tet-I)] (14b)


48,6 mg (0,50 mmol) Kaliumthiocyanat, gelöst in 10 ml Ethanol, wurden tropfenweise zu 31,7 mg (0,25 mmol) Eisen(II)-chlorid und 167,7 mg (0,25 mmol) tet-I, suspendiert in einem Gemisch aus 15 mL Ethanol und 10 mL Dichlormethan, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag nach rot erfolgte. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, i. Vak. getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

Elementaranalyse :	theoretisch	C 62,7 %, H 5,3 %
	gefunden	C 59,8 %, H 4,9 %

$$M_w(\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{FeN}_2\text{P}_4\text{S}_2\text{Fe}) = 842,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.2.2 Quantenchemische Untersuchungen

3.2.2.1 Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**)

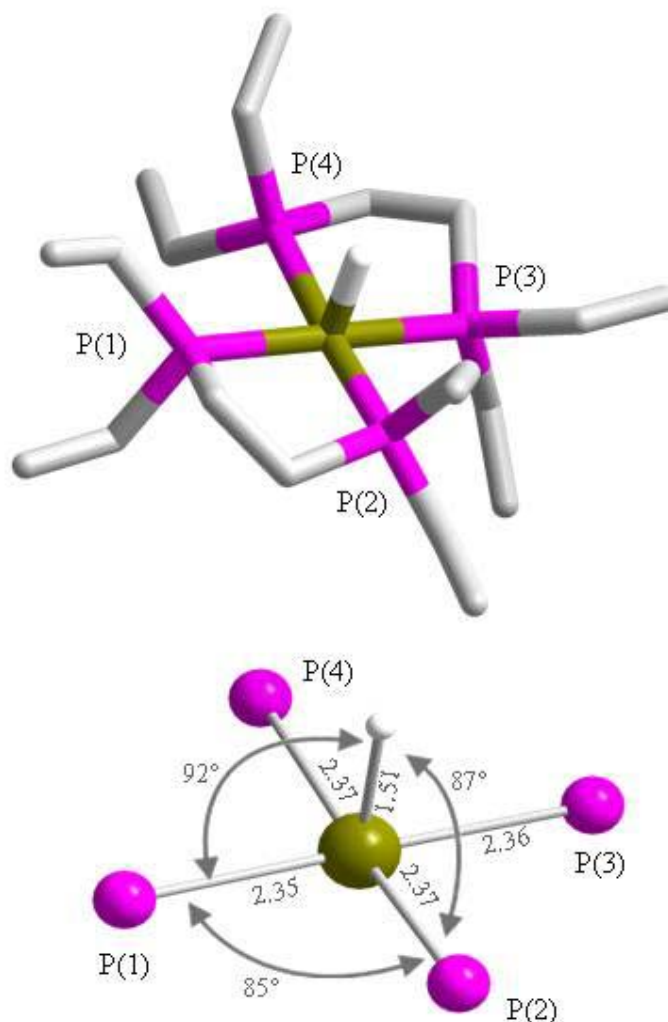


Abb. 3-14. **oben:** Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**) (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). **unten:** Ansicht auf die erste Koordinationssphäre mit Angabe von wichtigen Bindungslängen (Å) und Winkeln

Als Ausgangsbasis für die Struktur des Systems $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ wurde die Einkristallstruktur des Komplexes $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**1a**) (s. Kapitel 3.1.1 und [FRAIOC02]) verwendet. Der Chlor-Ligand wurde durch Hydrid ersetzt und die Struktur anschließend unter Berücksichtigung von Ladung (+1) und Multiplizität ($M =$

$2S + 1 = 1$ mit $S = 0$ für den diamagnetischen Komplex) voll optimiert. Eine Darstellung der optimierten Struktur sowie eine Ansicht der ersten Koordinationssphäre sind in Abbildung 3-14 wiedergegeben, die Koordinaten sind in Tabelle 3-10 zusammengestellt.

Die optimierte Struktur **5'** besitzt die Koordinationsgeometrie einer quadratischen Pyramide. Der Hydrid-Ligand liegt in senkrechter (axialer) Position ($\pm 3^\circ$) zu den Phosphoratomen der beiden depe-Liganden, die eine nahezu planare P_4 -Ebene aufspannen. Die Fe-H und Fe-P Bindungslängen sind mit 1,51 Å bzw. 2,35-2,37 Å etwas größer berechnet als experimentell in den Kristallstrukturen bekannter depe-Komplexe festgestellt wurde [TUCANG98] [FRAIOC02] [HAMIOC88] [BUYACR93]. Im Vergleich zu den in Kapitel 3.1.2 besprochenen Triplett-Systemen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) (**1a**, **1b**) ist die optimierte Struktur **5'** nicht in Richtung trigonal-bipyramidal verzerrt und alle Fe-P Bindungen sind nahezu gleichlang. Der „Bißwinkel“ des depe-Liganden hat mit 85° einen typischen Wert (vgl. $84,4^\circ$ und $83,7^\circ$ für **1a** und **1b**, s. Kapitel 3.1.2 und [FRAIOC02]).

Die resultierende „offene“ Seite der optimierten Struktur **5'** stellt eine mögliche Angriffsfläche für einen weiteren Liganden dar. Im Falle von N_2 führt das zum oktaedrischen *trans*-Hydrido- N_2 -Komplex $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**6**), der schon kristallographisch charakterisiert wurde [BUYACR93]. Ein Vergleich der Kristallstruktur von **6** mit dem optimierten fünffach koordinierten Fragment **5'** zeigt folgende strukturelle Unterschiede auf: die Fe-P Bindungen von **6** liegen im Bereich von 2,22 – 2,25 Å, während dagegen die Fe-P Bindungsabstände von **5'** deutlich höher berechnet wurden (2,35 – 2,37 Å). Der Fe-H Abstand ist mit 1,35 Å niedriger als der optimierte (1,51 Å), der „Bißwinkel“ des depe-Liganden hat mit ca. 85° einen typischen Wert und wird durch die Rechnungen gut reproduziert. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **5'** und **6** sind in Tabelle 3-11 zusammengestellt.

Tab. 3-10. Koordinaten der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**)

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
Fe	-0.0245	-0.0798	0.0799	H	3.6513	0.0065	-1.7211
H	-0.0493	-0.1124	-1.4297	H	2.1002	0.3922	-2.4687
P	-0.8944	2.1071	0.1264	H	3.1203	0.8023	2.1270
P	2.0884	0.9887	-0.0941	H	3.7750	-0.4093	1.0315
P	0.8232	-2.2785	0.0935	H	-0.6117	-3.2437	-1.6685
P	-2.1497	-1.1165	-0.0026	H	-0.3289	-4.4479	-0.3967
C	2.4302	2.6361	-0.8790	H	2.1294	-2.3651	-1.9687
C	0.4727	3.2993	-0.4518	H	3.1926	-2.2084	-0.5729
C	-1.2544	2.6589	1.9243	H	0.2279	-3.0453	2.3586
C	1.8272	2.8664	0.1363	H	1.2917	-4.2101	1.5690
C	2.8907	0.7915	-1.8259	H	-3.8763	-0.0402	-1.3902
C	3.5275	0.6554	1.1173	H	-2.4139	-0.3783	-2.3232
C	-0.5661	-3.3939	-0.5827	H	-1.8951	-3.2851	1.1461
C	2.3307	-2.7624	-0.9663	H	-2.7405	-3.5297	-0.3817
C	1.1495	-3.1409	1.7702	H	-2.9069	-0.9755	2.3291
C	-3.1335	-0.8142	-1.6230	H	-3.6810	0.2627	1.3422
C	-1.9002	-3.0073	0.0838	H	-3.4354	4.2717	-1.8951
C	-3.4309	-0.8060	1.3783	H	-1.6766	4.3626	-2.0143
C	-2.5026	4.1085	-1.3403	H	-2.4869	4.8134	-0.5033
C	-1.6663	4.1256	2.1680	H	-1.7700	4.3074	3.2453
C	3.5162	2.0463	-2.4695	H	-2.6303	4.3598	1.7027
C	4.8006	1.5077	0.9310	H	-0.9204	4.8342	1.7879
C	2.6568	-4.2690	-1.0377	H	3.9440	1.7801	-3.4447
C	2.3419	-2.5870	2.5734	H	4.3216	2.4736	-1.8618
C	-3.8284	-2.0287	-2.2717	H	2.7700	2.8302	-2.6476
C	-4.7226	-1.6493	1.3239	H	5.5369	1.2487	1.7025
H	2.4539	-3.1439	3.5118	H	4.5952	2.5806	1.0230
H	2.2032	-1.5301	2.8303	H	5.2714	1.3304	-0.0428
H	3.2858	-2.6844	2.0223	H	3.5361	-4.4291	-1.6742
H	-2.4540	1.9790	-1.7545	H	1.8311	-4.8457	-1.4708
H	-3.3076	2.3879	-0.2659	H	2.8873	-4.6895	-0.0513
H	0.4945	3.2525	-1.5477	H	-4.3529	-1.7050	-3.1800
H	0.2307	4.3302	-0.1708	H	-4.5694	-2.4917	-1.6102
H	-2.0379	1.9849	2.2962	H	-3.1077	-2.7989	-2.5720
H	-0.3475	2.4231	2.4985	H	-5.3675	-1.4025	2.1767
H	1.8604	3.0596	1.2172	H	-4.5119	-2.7242	1.3724
H	2.6481	3.4284	-0.3191	H	-5.2965	-1.4539	0.4107

Tab. 3-11. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**) im Vergleich mit den Werten der Kristallstruktur des Stickstoffkomplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**6**)

	$[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5')	$[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (6)
Fe-H	1,51	1,346
Fe-P(1) ^a	2,35	2,240
Fe-P(2)	2,37	2,223
Fe-P(3)	2,36	2,251
Fe-P(4)	2,37	2,246
P(1)-Fe-P(2)	84,96	85,84
P(2)-Fe-P(3)	95,75	93,56
P(3)-Fe-P(4)	85,09	83,91
P(4)-Fe-P(1)	94,35	93,93
H-Fe-P(1)	91,93	87,05
H-Fe-P(2)	87,20	87,52
H-Fe-P(3)	89,51	82,39
H-Fe-P(4)	86,61	77,47

^a Bezifferung der Atome nach Abbildung 3-14

3.2.2.2 Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**)

Als Ausgangsbasis für die Struktur des Kations $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**) wurde die Einkristallstruktur des Komplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{meso-tet-I})]\text{Cl}$ (**8**) [STOJOC81] verwendet (Abbildung 3-15). Der N_2 -Ligand wurde entfernt und die Struktur anschließend unter Berücksichtigung von Ladung (+1) und Multiplizität ($M = 2S + 1 = 1$ mit $S = 0$ für den diamagnetischen Komplex) voll optimiert. Eine Darstellung der optimierten Struktur ist in Abbildung 3-15 wiedergegeben, die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 3-12 zusammengestellt.

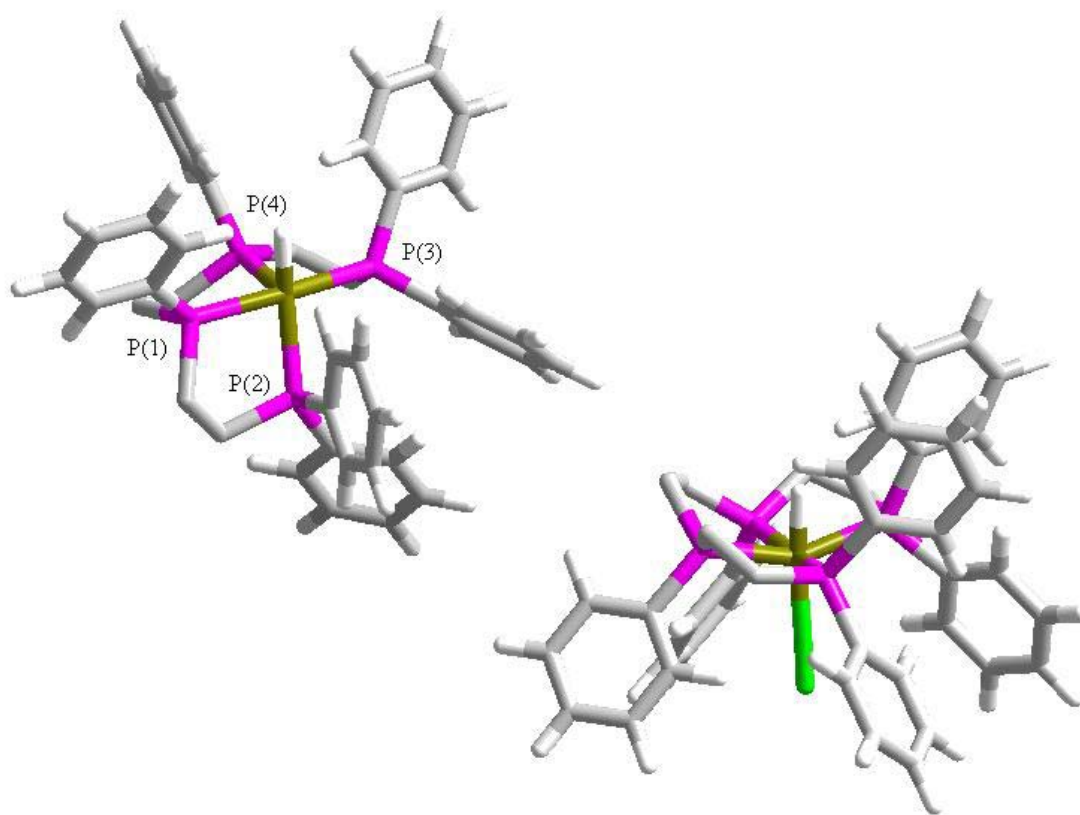


Abb. 3-15. Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**) (**links**) und Kristallstruktur des N_2 -Komplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{meso-tet-I})]^+$ (**8**) (**rechts**)

Die Koordinationsgeometrie der optimierten Struktur **7a'** zeigt deutliche Unterschiede zu derjenigen von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**): die Struktur ist weder quadratisch-pyramidal noch trigonal-bipyramidal verzerrt, wie man es vielleicht von einem fünffach koordinierten Fragment erwarten könnte, sondern zeigt die Geometrie eines verzerrten Oktaeders. Der Hydrid-Ligand steht in senkrechter (axialer) Position ($\pm 3^\circ$) zu der aus den Phosphoratomen P(1), P(3) und P(4) aufgespannten Ebene. Eine der beiden Diphenylphosphino-Gruppen ist aus dieser Ebene herausgeklappt und steht nun nahezu in *trans*-Stellung ($\text{H}(1)\text{-Fe-P}(2) = 160^\circ$, s. Tabelle 3-13) zum Hydrid. Die freie, equatoriale Position in der P(1)-P(3)-P(4)-Ebene wird durch das an den Phenylring der abgeklappten Diphenylphosphino-Gruppe gebundene Wasserstoffatom H(2) besetzt (Abstand $\text{Fe-H}(2) = 2,02 \text{ \AA}$, Bindungsabstand $\text{Fe-Hydrid} = 1,52 \text{ \AA}$). Abbildung 3-16 zeigt

eine Darstellung der ersten Koordinationssphäre von **7a'**. Signifikant ist neben der genannten Besetzung einer equatorialen Oktaederposition durch das H(2)-Atom die Verlängerung der C(2)-H(2) Bindung des Phenylrings von 1,08 Å auf 1,10 Å. Weiterhin ist im Vergleich zu den übrigen C-C-Bindungsängen des Phenylrings (1,408 Å) die C(1)-C(2)-Bindung auf 1,414 Å verlängert, während die C(2)-C(3)-Bindung auf 1,405 Å gestaucht ist. Der Fe-P(2) Abstand ist mit 2,41 Å ebenfalls deutlich größer als die übrigen Fe-P Abstände und im Vergleich zu den Bindungsängen bekannter Eisen(II)-Tetraphos-Komplexe sehr groß (vgl. Fe-P_{av} in **8**: 2,25 Å [STOJOC81], in [FeBr(*meso*-tet-I)]⁺: Fe-P_{axial} = 2,20 Å, Fe-P_{equatorial} = 2,27 Å [GHIIOC74]). Der „Bißwinkel“ des tet-I-Liganden hat mit ca. 85° einen typischen Wert und wird durch die Rechnungen gut reproduziert. Wichtige Bindungsparameter für **7a'** sind in Tabelle 3-13 zusammengestellt.

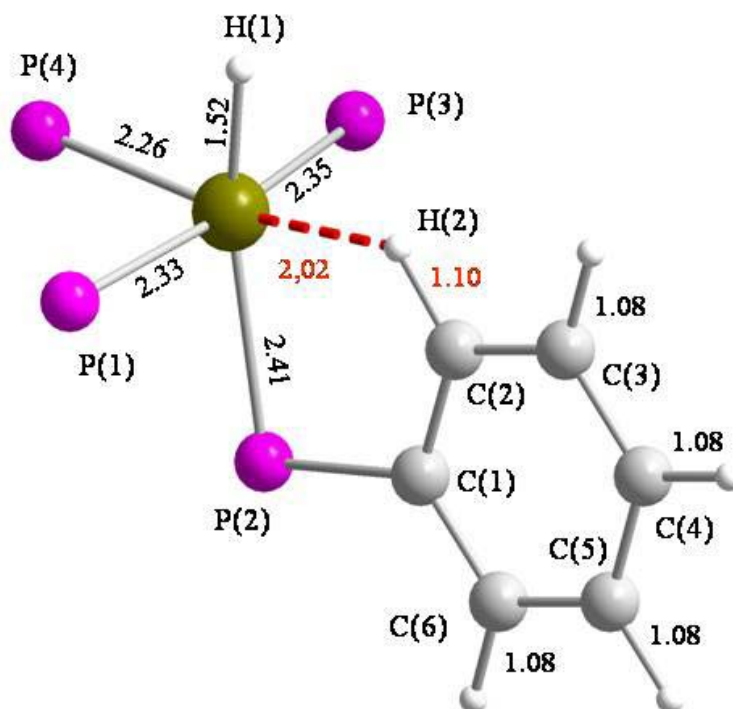


Abb. 3-16. Ansicht der ersten Koordinationssphäre von [FeH(*meso*-tet-I)]⁺ (**7a'**) mit Angabe von relevanten Bindungsängen (Å) und Winkeln

Tab. 3-12. Koordinaten der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**)

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
H	1.4420	0.2950	-1.0383	H	-6.1809	-0.9981	3.8789
Fe	0.4119	-0.2632	-0.0669	C	-2.6941	1.6754	-0.8429
P	-0.9233	1.6696	-0.2037	C	-0.2263	3.2476	-0.9740
P	1.4286	0.8335	1.6337	C	-2.9271	1.2040	-2.1542
P	1.8231	-2.0345	0.4969	C	-3.7798	2.1673	-0.0876
P	-1.2919	-1.6982	0.8490	C	-0.9818	4.4422	-0.9561
C	-1.1016	2.1526	1.6426	C	1.0531	3.2449	-1.5636
C	0.2736	2.1756	2.3546	C	-4.2216	1.2289	-2.7025
C	1.8298	-0.4945	2.9387	H	-2.1028	0.8281	-2.7553
C	2.6036	-1.6239	2.2112	C	-5.0765	2.1914	-0.6361
C	0.8033	-3.6086	0.8670	H	-3.6368	2.5284	0.9263
C	-0.4839	-3.2505	1.6331	C	-0.4548	5.6219	-1.5097
H	-1.7628	1.4066	2.0974	H	-1.9843	4.4570	-0.5347
H	-1.5765	3.1363	1.7318	C	1.5780	4.4274	-2.1215
H	0.7709	3.1379	2.1942	H	1.6277	2.3242	-1.5906
H	0.1503	2.0360	3.4350	C	-5.3012	1.7243	-1.9444
H	0.8820	-0.8573	3.3537	H	-4.3853	0.8690	-3.7149
H	2.4312	-0.0776	3.7546	H	-5.9027	2.5790	-0.0453
H	3.6362	-1.3112	2.0206	C	0.8286	5.6173	-2.0929
H	2.6380	-2.5342	2.8214	H	-1.0433	6.5357	-1.4941
H	1.4120	-4.3218	1.4350	H	2.5663	4.4164	-2.5739
H	0.5664	-4.0673	-0.0992	H	-6.3011	1.7498	-2.3698
H	-1.2024	-4.0772	1.6065	H	1.2337	6.5292	-2.5241
H	-0.2634	-3.0302	2.6841	C	3.0963	1.6803	1.4470
C	-1.7624	-2.3516	-0.8454	C	3.5817	2.5144	2.4799
C	-2.8919	-1.5046	1.8136	C	3.8921	1.4544	0.3058
C	-0.9904	-1.8652	-1.9252	C	4.8466	3.1191	2.3679
C	-2.7601	-3.3160	-1.0878	H	2.9856	2.7001	3.3719
C	-4.0878	-1.1219	1.1678	C	5.1612	2.0555	0.1986
C	-2.8927	-1.6872	3.2157	H	3.5189	0.8214	-0.4938
C	-1.2058	-2.3376	-3.2310	C	5.6400	2.8889	1.2265
H	-0.1976	-1.1092	-1.7998	H	5.2105	3.7625	3.1647
C	-2.9846	-3.7853	-2.3962	H	5.7700	1.8737	-0.6832
H	-3.3646	-3.6969	-0.2681	H	6.6183	3.3548	1.1411
C	-5.2680	-0.9425	1.9125	C	3.2476	-2.6688	-0.5387
H	-4.1086	-0.9644	0.0934	C	3.4693	-2.1070	-1.8137
C	-4.0742	-1.5046	3.9575	C	4.0919	-3.7027	-0.0753
H	-1.9868	-1.9794	3.7419	C	4.5236	-2.5775	-2.6199
C	-2.2076	-3.2999	-3.4662	H	2.8246	-1.3057	-2.1665
H	-0.6024	-1.9630	-4.0536	C	5.1466	-4.1686	-0.8809
H	-3.7576	-4.5271	-2.5788	H	3.9392	-4.1479	0.9061
C	-5.2668	-1.1336	3.3071	C	5.3628	-3.6077	-2.1554
H	-6.1830	-0.6543	1.4019	H	4.6881	-2.1422	-3.6022
H	-4.0636	-1.6558	5.0338	H	5.7934	-4.9633	-0.5185
H	-2.3796	-3.6673	-4.4744	H	6.1768	-3.9706	-2.7776

Tab. 3-13. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**) im Vergleich mit den Werten der Kristallstruktur des Stickstoffkomplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\textit{meso-tet-I})]\text{Cl}$ (**8**)

	$[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ (7a')	$[\text{FeH}(\text{N}_2)(\textit{meso-tet-I})]\text{Cl}$ (8)
Fe-H(1) ^a	1,52	1,535
Fe-H(2)	2,02	-
Fe-P(1)	2,33	2,239
Fe-P(2)	2,41	2,238
Fe-P(3)	2,35	2,212
Fe-P(4)	2,26	2,199
P(1)-Fe-P(2)	83,32	82,56
P(2)-Fe-P(3)	96,32	101,39
P(3)-Fe-P(4)	84,29	85,44
P(4)-Fe-P(1)	85,11	85,92
H(1)-Fe-P(1)	91,33	78,67
H(1)-Fe-P(2)	160,06	(77,39)
H(1)-Fe-P(3)	92,62	90,56
H(1)-Fe-P(4)	89,87	79,33
C(2)-H(2)	1,10	-
C(3)-H(3)	1,08	-
C(1)-C(2)	1,414	-
C(2)-C(3)	1,405	-
C(3)-C(4)	1,408	-
C(4)-C(5)	1,408	-
C(5)-C(6)	1,408	-
C(6)-C(1)	1,408	-
C(1)-C(2)-H(2)	122,80	-
C(2)-C(3)-H(3)	120,01	-

^a Bezifferung der Atome nach Abbildung 3-14

Die genannten strukturellen Besonderheiten lassen darauf schließen, dass in der optimierten Struktur **7a'** eine so genannte *agostische Wechselwirkung* vorliegt. Darunter versteht man die Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoff-Gruppen und Übergangsmetallzentren, welche häufig in metallorganischen Verbindungen auftritt und für die Aktivierung von Alkanen von Bedeutung ist [WONPIC88]. Ein Wasserstoffatom ist dabei über eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung gleichzeitig kovalent an ein Kohlenstoffatom und ein Metallzentrum gebunden. Wie bei anderen Arten von Koordination erfordert auch die agostische Wechselwirkung (von griech. $\alpha\gamma\sigma\tau\omicron\zeta$ = „sich festhalten an, zu sich hinziehen“), dass am Metallatom eine Koordinationsstelle frei ist und dass die Übertragung von Elektronendichte aus der C-H-Bindung auf das Metall zur Erfüllung der 18-Elektronenregel beiträgt. Die optimierte Struktur **7a'** ist ein 18-Elektronenkomplex, wenn man das Elektronenpaar der C-H-Bindung mitzählt: 2 Elektronen vom Hydrid-Liganden, $4 \times 2 = 8$ Elektronen der vier Phosphoratome, 2 Elektronen von der C-H-Bindung sowie 6 Elektronen resultierend aus der d^6 -Konfiguration von Fe(II) ergeben 18 Elektronen. Durch die Beteiligung einer Phenyl-C-H-Bindung an den agostischen Wechselwirkungen scheint zudem eine zusätzliche elektronische Beteiligung des aromatischen π -Systems möglich (s. dazu auch Kapitel 3.2.2.7).

Deutliche Hinweise auf agostische Wechselwirkungen liegen vor, wenn die C-H-Bindung um mindestens 5-10% länger als eine unverbrückte C-H-Bindung ist und wenn der Metall-H-Abstand um mindestens 10-20% länger ist als eine terminale M-H-Bindung [WONPIC88]. In der Struktur **7a'** ist der Fe-H(2)-Abstand mit 2,02 Å um 0,50 Å (33%) länger als der Fe-H(1)-Abstand, die C(2)-H(2)-Bindung ist um 0,02 Å (2%) länger als die übrigen Phenyl-C-H-Bindungen.

3.2.2.3 Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b'**)

Als Ausgangsbasis für die Struktur des Komplexes $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b**) wurde die optimierte Struktur von **7a'** verwendet. Die Phenylgruppe am asymmetrischen Phosphoratom P(4) wurde in *trans*-Stellung zur Phenylgruppe am Phosphoratom P(1) gesetzt, entsprechend der Geometrie des *rac-tet-I*-Liganden. Anschließend wurde die so erhaltene Struktur unter Berücksichtigung von Ladung (+1) und Multiplizität ($M = 2S+1 = 1$ mit $S = 0$ für den diamagnetischen Komplex) voll optimiert. Eine Zusammenstellung der Atom-Koordinaten ist in Tabelle 3-14 zu finden.

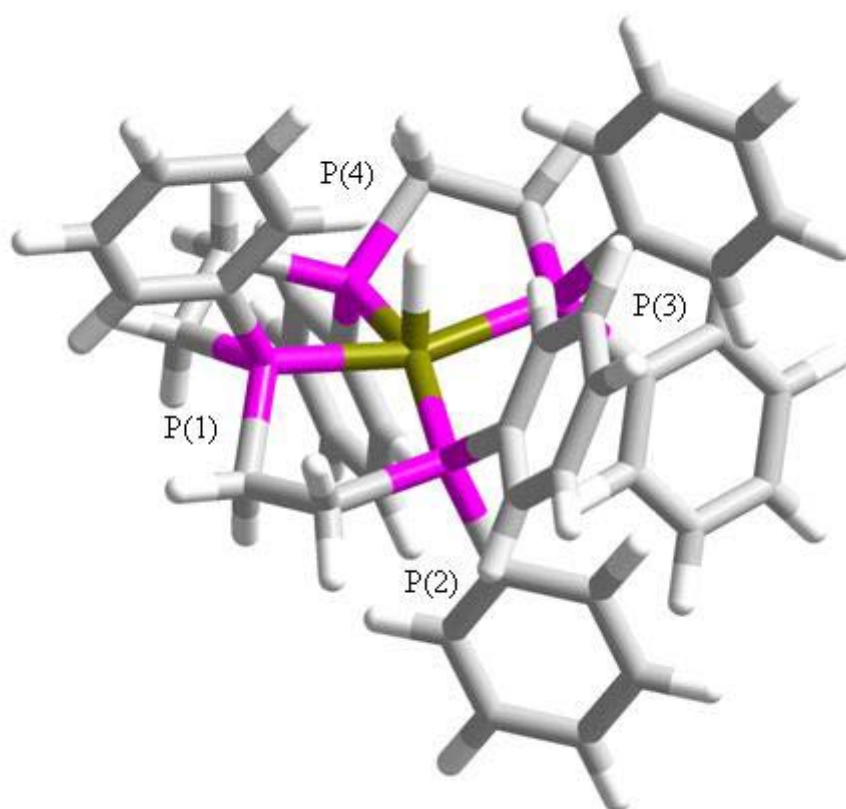


Abb. 3-17. Optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b'**)

Tab. 3-14 Koordinaten der optimierten Struktur von [FeH(*rac*-tet-I)]⁺ (**7b'**)

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
Fe	-0.0217	0.7019	-0.0204	H	-0.4786	4.1088	1.4442
P	-1.1856	-0.7422	-1.4469	H	-5.7475	4.8181	-0.5445
P	-1.3693	2.3438	-0.8855	C	-5.6514	3.1808	0.8741
P	1.2412	2.4324	0.7914	H	-5.2607	1.4802	2.1587
P	1.3209	-0.6344	1.4506	C	1.6656	2.0337	2.6019
C	-2.1161	0.3896	-2.7225	C	2.9199	2.8669	0.0593
C	-0.1499	-1.8466	-2.5681	H	-6.6404	3.3694	1.2835
C	-2.5850	-1.8750	-0.8916	H	0.7427	2.0955	3.1917
H	-3.1774	0.3245	-2.4582	H	2.3838	2.7488	3.0182
H	-1.9931	-0.0369	-3.7236	C	2.2624	0.6034	2.6140
C	-1.6571	1.8671	-2.6968	C	3.6528	3.9541	0.5900
C	-0.1237	-3.2472	-2.4027	C	3.4651	2.1167	-1.0023
C	0.6499	-1.2563	-3.5719	H	3.2940	0.6280	2.2458
C	-2.8223	-2.0599	0.4856	H	2.2770	0.1923	3.6289
C	-3.4261	-2.5175	-1.8294	H	3.2544	4.5458	1.4127
H	-0.7029	2.0015	-3.2183	C	4.9129	4.2865	0.0619
H	-2.4085	2.5097	-3.1703	C	4.7285	2.4504	-1.5288
H	-0.7347	-3.7217	-1.6399	H	2.9042	1.2828	-1.4134
C	0.6834	-4.0460	-3.2356	C	2.6863	-1.8161	0.9480
C	1.4516	-2.0556	-4.4073	C	0.2753	-1.6076	2.6809
H	0.6564	-0.1769	-3.7052	H	5.4686	5.1241	0.4753
H	-2.1763	-1.5873	1.2207	C	5.4536	3.5339	-0.9998
C	-3.8876	-2.8716	0.9232	H	5.1429	1.8651	-2.3455
C	-4.4910	-3.3246	-1.3933	C	3.4785	-2.4714	1.9185
H	-3.2501	-2.3998	-2.8964	C	2.9534	-2.0143	-0.4215
C	-0.4637	4.0185	-0.7491	C	0.1615	-3.0119	2.5933
C	-3.0805	2.6920	-0.1935	C	-0.4659	-0.9184	3.6681
H	0.6912	-5.1246	-3.1010	H	6.4281	3.7902	-1.4072
C	1.4708	-3.4547	-4.2410	H	3.2778	-2.3348	2.9789
H	2.0532	-1.5899	-5.1840	C	4.5290	-3.3152	1.5182
H	-4.0552	-3.0106	1.9880	C	4.0049	-2.8630	-0.8193
C	-4.7252	-3.5023	-0.0142	H	2.3465	-1.5174	-1.1719
H	-5.1316	-3.8137	-2.1225	H	0.7235	-3.5601	1.8423
H	-1.1654	4.8532	-0.8475	C	-0.6682	-3.7152	3.4865
H	0.2659	4.0823	-1.5656	C	-1.2970	-1.6226	4.5596
C	-3.8682	3.7557	-0.6886	H	-0.3925	0.1628	3.7647
C	-3.5925	1.8743	0.8363	H	5.1353	-3.8159	2.2686
H	2.0853	-4.0740	-4.8895	C	4.7942	-3.5121	0.1473
H	-5.5486	-4.1274	0.3217	H	4.1996	-3.0152	-1.8775
C	0.2535	4.0586	0.6281	H	-0.7388	-4.7974	3.4143
H	-3.4973	4.3955	-1.4875	C	-1.4002	-3.0244	4.4714
C	-5.1475	3.9989	-0.1570	H	-1.8521	-1.0812	5.3216
C	-4.8730	2.1179	1.3687	H	5.6067	-4.1655	-0.1601
H	-3.0047	1.0418	1.2175	H	-2.0343	-3.5703	5.1650
H	0.9115	4.9306	0.7002	H	0.8313	0.8304	-1.2480

Die optimierte Struktur von **7b'** (Abbildung 3-17) lässt sich als leicht verzerrt quadratisch-pyramidal beschreiben, der Hydrid-Ligand steht in axialer Position. Im Gegensatz zu der optimierten Struktur **7a'** liegt diejenige Diphenylphosphino-Gruppe, die beim *meso*-Isomer in *trans*-Stellung zum Hydrid geklappt ist, fast in einer Ebene mit den anderen drei Phosphoratomen (s. auch Abbildung 3-18). Der Grund für diese Geometrie liegt in der Orientierung der am asymmetrischen Phosphoratom P(4) gebundenen Phenylgruppe, die nun in *trans*-Stellung zu der Phenylgruppe am asymmetrischen Phosphoratom P(1) steht (vgl. hierzu Abbildung 3-19). Dadurch wird die *trans*-Stellung zum Hydrid-Liganden durch den Raumbedarf der Phenylgruppe blockiert, wodurch ein Abklappen der Diphenylphosphino-Gruppe und folglich auch agostische Wechselwirkungen unmöglich werden. In Tabelle 3-15 sind wichtige Bindungslängen und Winkel der optimierten Struktur **7b'** zusammengestellt.

Tab. 3-15. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b'**)

	$[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (7b')
Fe-H(1)	1,50
Fe-P(1) ^a	2,29
Fe-P(2)	2,40
Fe-P(3)	2,34
Fe-P(4)	2,29
P(1)-Fe-P(2)	83,96
P(2)-Fe-P(3)	107,97
P(3)-Fe-P(4)	85,39
P(4)-Fe-P(1)	85,23
H(1)-Fe-P(1)	84,94
H(1)-Fe-P(2)	103,37
H(1)-Fe-P(3)	80,61
H(1)-Fe-P(4)	87,94

^a Bezifferung der Atome nach Abbildung 3-17/3-18

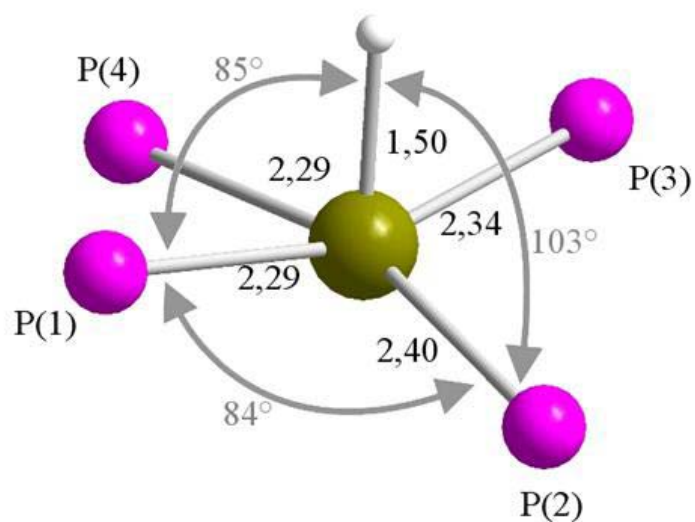


Abb. 3-18. Ansicht der ersten Koordinationssphäre von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-1})]^+$ (**7b'**)

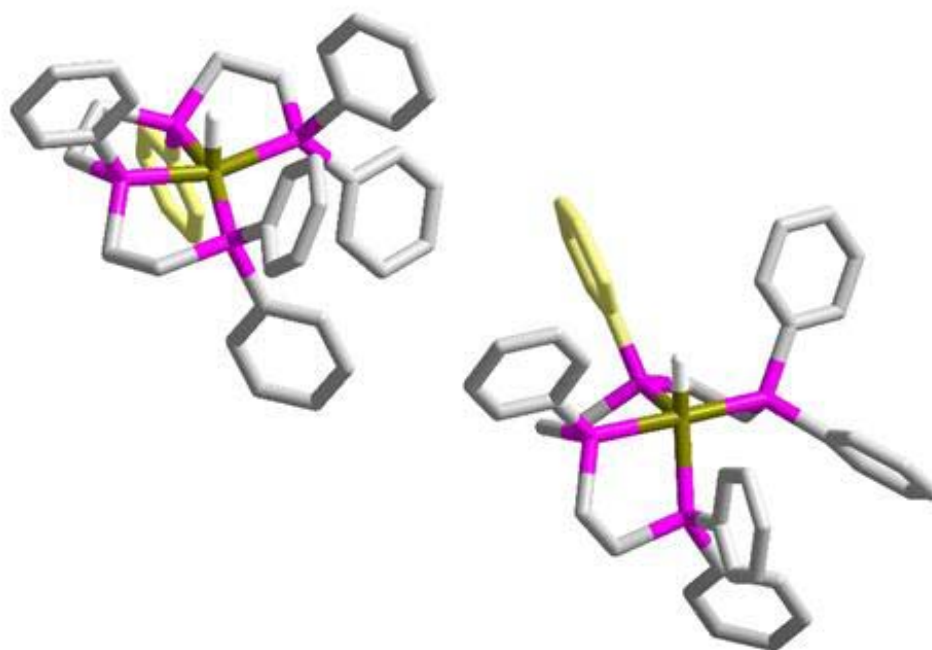


Abb. 3-19. Vergleich der optimierten Strukturen von **7a'** und **7b'** (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Die beiden an die asymmetrischen Phosphoratome gebundenen Phenylgruppen stehen beim *meso*-Isomer (**rechts**) in *cis*-Stellung, beim *rac*-Isomer (**links**) in *trans*-Stellung zueinander (Orientierung der gelb markierten Phenylgruppe).

3.2.2.4 Optimierte Strukturen von $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$, R = H (9') und Ph (9'')

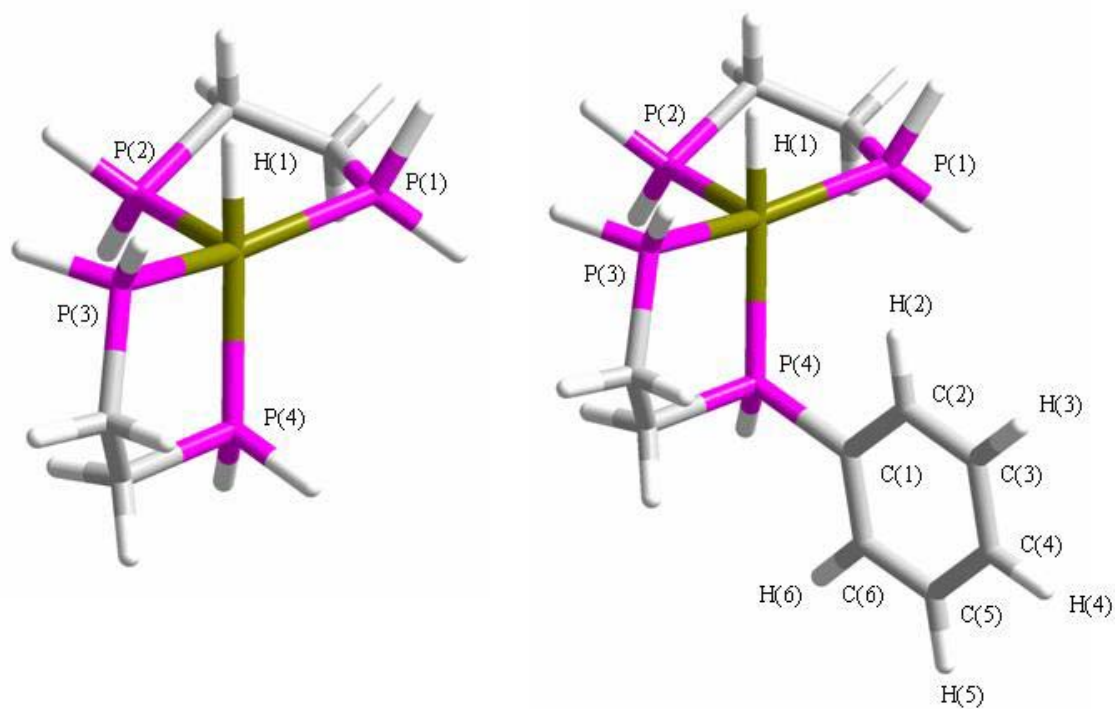


Abb. 3-20. Optimierte Strukturen der Modellsysteme 9' (links) und 9'' (rechts).

Für die Optimierung des Kations $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9) war die Rechenleistung der verwendeten Computer für die Größe des Moleküls (8 Phenylgruppen) unter Berücksichtigung eines Triplett-Grundzustands ($S=1$) nicht ausreichend. Die Geometrie wurde deshalb in der Weise vereinfacht, dass alle Phenylgruppen durch H-Atome ersetzt wurden. Das resultierende Modellsystem $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ (9') wurde anschließend unter Berücksichtigung von Ladung (+1) und Grundzustands-Magnetismus ($S=1$) voll optimiert. Die Koordinaten sind in Tabelle 3-16 zusammengestellt.

Tab. 3-16. Koordinaten der optimierten Strukturen **9'** und **9''**

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
[FeH(H₂PCH₂CH₂PH₂)₂]⁺ (9')							
H	-0.6423	0.7843	-1.7063	H	-3.8886	1.4173	1.1525
Fe	0.0123	-0.0491	-0.5779	H	4.3264	0.8971	0.0301
P	-2.0227	-1.2595	-0.8827	H	3.8787	-0.6039	-0.7884
P	-1.3813	1.4199	1.0316	H	3.7738	-1.0551	1.6401
P	2.0686	1.0503	-1.0606	H	2.8239	0.4074	1.9376
P	1.3679	-1.3440	0.9881	H	-1.5410	1.3482	2.4594
C	-3.3611	-0.4938	0.2528	H	-1.3610	2.8476	0.9103
C	-3.1583	1.0254	0.4375	H	-2.6386	-1.2192	-2.1706
C	3.5058	0.1912	-0.1321	H	-2.1821	-2.6578	-0.6083
C	3.0166	-0.3910	1.2118	H	2.5521	1.1403	-2.4015
H	-3.3024	-1.0156	1.2155	H	2.1879	2.4229	-0.6772
H	-4.3494	-0.6976	-0.1717	H	1.0060	-1.6384	2.3418
H	-3.2976	1.5559	-0.5107	H	1.8287	-2.6481	0.6082
[FeH(H₂PCH₂CH₂PH₂) (H₂PCH₂CH₂P(Ph)H)]⁺ (9'')							
H	-2.2075	0.2653	-1.7075	C	2.3944	-0.3660	0.4345
Fe	-1.1243	0.2375	-0.5962	C	2.5888	-0.7447	-0.9121
P	-1.6571	-2.0807	-0.7063	C	3.4340	-0.5603	1.3713
P	-3.1253	0.3808	1.0354	C	3.8156	-1.3011	-1.3213
P	-0.5225	2.4521	-1.2068	H	1.7917	-0.6155	-1.6426
P	0.7650	0.4080	0.9370	C	4.6569	-1.1226	0.9607
C	-3.1097	-2.4268	0.4927	H	3.2984	-0.2833	2.4148
C	-4.0714	-1.2234	0.5899	C	4.8503	-1.4905	-0.3855
C	1.0711	2.9742	-0.2838	H	3.9598	-1.5887	-2.3592
C	1.1417	2.2819	1.0929	H	5.4515	-1.2736	1.6863
H	-2.6698	-2.6552	1.4709	H	5.7957	-1.9241	-0.6999
H	3.6470	-3.3194	0.1563	H	-3.1765	0.3422	2.4732
H	-4.5658	-1.0402	-0.3702	H	-4.1461	1.3661	0.8330
H	-4.8477	-1.4213	1.3359	H	-2.1402	-2.6062	-1.9439
H	1.1056	4.0629	-0.1766	H	-0.7475	-3.1346	-0.3630
H	1.9183	2.6736	-0.9110	H	-0.2448	2.7938	-2.5665
H	2.1346	2.4145	1.5361	H	-1.4524	3.4935	-0.8950
H	0.4023	2.7044	1.7848	H	0.6887	0.0396	2.3199

Die optimierte Struktur von **9'** ist in Abbildung 3-20 (links) dargestellt. Die Koordination um das Eisen-Zentrum ist vergleichbar mit der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (**7a'**): der Hydrid-Ligand steht in senkrechter (axialer) Position zu der aus den Phosphoratomen P(1), P(2) und P(3) aufgespannten Ebene. Eine der Phosphino-Gruppen ist aus der P_4 -Ebene herausgeklappt und steht nahezu in *trans*-Stellung zum Hydrid-Liganden ($\text{H}(1)\text{-Fe-P}(4) = 171^\circ$). Die „Bisswinkel“ der depe-Liganden liegen mit $84\text{-}85^\circ$ im typischen Bereich und werden durch die Rechnung gut reproduziert. Nach Analyse der elektronischen Struktur (s. Kapitel 3.2.2.9) lässt sich die Koordinationsgeometrie besser als eine quadratische Pyramide beschreiben, bei der sich das H-Atom in equatorialer Position befindet und mit den Phosphor-Atomen P(1), P(3) und P(4) die xy-Ebene bildet.

Durch die Ähnlichkeit der Geometrien von **9'** und **7a'** liegt die Vermutung nahe, dass auch in $[\text{FeH}(\textit{dppe})_2]^+$ agostische Wechselwirkungen auftreten können. Um diese Überlegungen zu überprüfen, wurde im Modell **9'** ein H-Atom von P(4) durch eine Phenylgruppe ersetzt. Das resultierende Modellsystem **9''** wurde anschließend unter Berücksichtigung von Ladung (+1) und Grundzustands-Magnetismus ($S=1$) erneut optimiert.

Die optimierte Struktur von **9''** ist in Abbildung 3-20 (rechts) dargestellt, die Koordinaten sind in Tabelle 3-16 zusammengestellt. Mit Ausnahme der Phenylgruppe ist die Geometrie identisch mit derjenigen von **9'**. Im Vergleich zu **7a'** sind jedoch keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen festzustellen: der Abstand zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Phenyl-H ist um $1,19 \text{ \AA}$ größer ($\text{Fe-H}(2) = 3,21 \text{ \AA}$) und im Phenylring treten keine signifikanten Verzerrungen auf: C-H- und C-C-Bindungsabstände sowie Winkel liegen im typischen Bereich. In Tabelle 3-17 sind wichtige Bindungsparameter von **9'** und **9''** zusammengefasst.

Obwohl im Modellsystem **9''** keine agostische Wechselwirkungen auftreten, stellen die optimierten Strukturen von **9'** und **9''** anscheinend dennoch die energetisch günstigste Geometrie für ein Eisen(II)-System mit Triplett-Grundzustand und HP_4 -Donorsatz dar, da sie gegenüber einer trigonalen Bipyramide oder quadratischen Pyramide bevorzugt wird. Eine verzerrte, trigonal-bipyramidale Geometrie liegt in den Triplett-Systemen **1a** und **1b** vor (Abbildung 3-4), was durch Strukturoptimierung an dem vereinfachten Modellsystem $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ gut reproduziert wird [WIEDIS99]. Für das

System $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**) wurde durch Strukturoptimierung eine quadratisch-pyramidale Geometrie erhalten (Abbildung 3-14), wobei **5'** aber einen Singulett-Grundzustand besitzt. Die Besonderheit eines equatorial gebundenen H-Atoms in **9'** und **9''** scheint demnach eine Folge des HP_4 -Donorsatzes in Verbindung mit einem Triplett-Grundzustand zu sein.

Tab. 3-17. Bindungslängen (Å) und Winkel der optimierten Strukturen **9'** und **9''**

	9'	9''
Fe-H(1) ^a	1,55	1,55
Fe-H(2)	-	3,21
Fe-P(1)	2,39	2,38
Fe-P(2)	2,59	2,58
Fe-P(3)	2,38	2,37
Fe-P(4)	2,44	2,44
P(1)-Fe-P(2)	84,73	84,83
P(2)-Fe-P(3)	109,22	107,86
P(3)-Fe-P(4)	84,00	84,27
P(1)-Fe-P(3)	166,05	167,31
H(1)-Fe-P(1)	79,60	80,11
H(1)-Fe-P(2)	85,41	84,88
H(1)-Fe-P(3)	88,22	88,63
H(1)-Fe-P(4)	170,89	171,64
C(2)-H(2)	-	1,0889
C(3)-H(3)	-	1,0866
C(1)-C(2)	-	1,4124
C(2)-C(3)	-	1,4078
C(6)-C(1)	-	1,4128
C(1)-C(2)-H(2)	-	120,47
C(2)-C(3)-H(3)	-	119,86

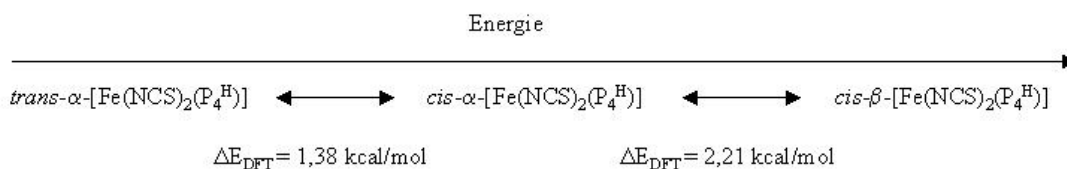
^a Bezifferung der Atome nach Abbildung 3-20

3.2.2.5 Optimierte Strukturen von *trans*-, *cis*- α - und *cis*- β -[Fe(NCS)₂(P₄^H)] (**14a'**, **14b'**, **14c'**)

Die optimierten Strukturen von **14a'** und **14b'** wurden auf Basis der bekannten Kristallstrukturen der verwandten Komplexe *trans*- und *cis*- α -[Fe(NCS)₂(*pr*P₄)] optimiert [HABDIS03]. Die Phenylringe wurden durch H-Atome und die Propyl- durch eine Ethyl-Brücke ersetzt, was zum vereinfachten Modell-Liganden P₄^H = H₂P(CH₂)₂P(H)(CH₂)₂P(H)(CH₂)₂PH₂ für den tetraphos-I Liganden führt. Für die Optimierung von **14c'** wurde die optimierte Struktur des fünffach koordinierten Kations [FeH(*meso*-tet-I)]⁺ (**7a'**) verwendet, das bereits über eine „pseudo-*cis*- β “-Geometrie verfügt. Die Phenylringe wurden wiederum durch H-Atome ersetzt und der Hydrid-Ligand entfernt. Die so erhaltene Struktur wurde durch zwei Thiocyanat-Liganden in *cis*- β -Anordnung ergänzt und voll optimiert.

Eine Darstellung der optimierten Strukturen ist in Abbildung 3-21 gegeben, in den Tabellen 3-18, 3-19 und 3-20 sind die Koordinaten der Atome sowie wichtige Bindungsparameter zusammengestellt.

Der *trans*-Komplex **14a'** ist energetisch etwas stabiler als die beiden *cis*-Isomere **14b'** und **14c'**, der Energieunterschied ist allerdings nur geringfügig ($\Delta E_{trans/cis-\alpha} = 1,38$ kcal/mol und $\Delta E_{trans/cis-\beta} = 2,21$ kcal/mol). Der Energieunterschied zwischen den verwandten *trans*- und *cis*- α -*pr*P₄-Komplexen ist im Vergleich dazu etwas größer ($\Delta E_{trans/cis-\alpha} = 5,50$ kcal/mol) [HABDIS03].



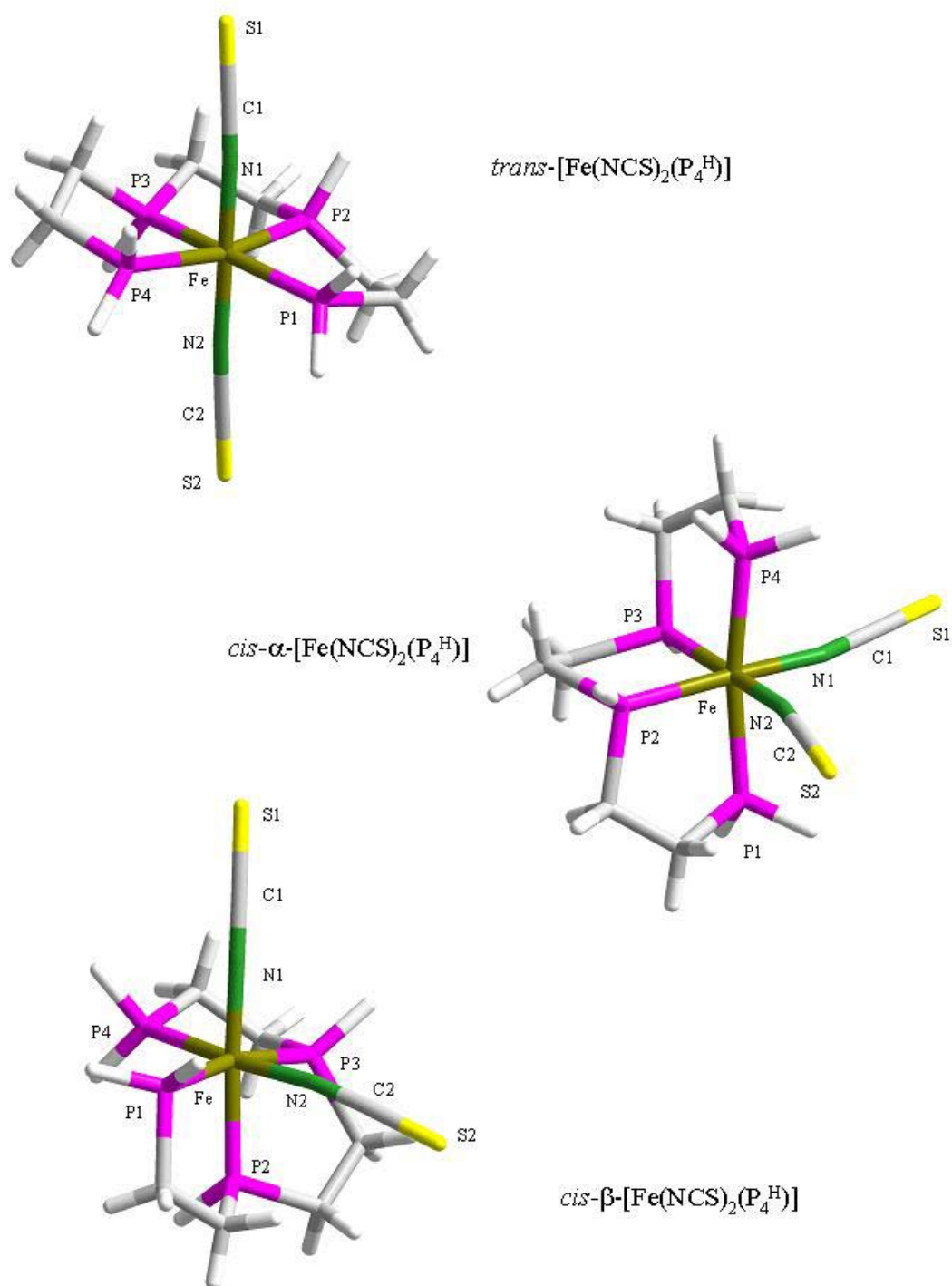


Abb. 3-21. Optimierte Strukturen der Modellkomplexe 14a', 14b' und 14c'

Tab. 3-18. Bindungslängen (Å) und Winkel der optimierten Strukturen **14a'**, **14b'** und **14c'**

	14a'	14b'	14c'
Fe-P(1)	2,3652	2,3414	2,3496
Fe-P(2)	2,2885	2,3334	2,3114
Fe-P(3)	2,2886	2,3334	2,2960
Fe-P(4)	2,3652	2,3411	2,3444
Fe-N(1)	1,9558	1,9518	1,9448
Fe-N(2)	1,9556	1,9517	1,9685
N(1)-C(1)	1,1992	1,1987	1,1978
N(2)-C(2)	1,1992	1,1983	1,1981
C(1)-S(1)	1,6773	1,6771	1,6775
C(2)-S(2)	1,6773	1,6771	1,6776
P(1)-Fe-P(2)	84,22	85,54	85,87
P(2)-Fe-P(3)	85,31	84,89	84,71
P(3)-Fe-P(4)	84,22	85,57	86,66
P(4)-Fe-P(1)	107,00	171,54	103,10
N(1)-Fe-P(1)	96,36	90,79	94,82
N(1)-Fe-P(2)	89,09	172,95	176,86
N(1)-Fe-P(3)	90,68	89,87	94,14
N(1)-Fe-P(4)	83,81	83,42	84,22
N(2)-Fe-P(1)	83,81	83,83	84,26
N(2)-Fe-P(2)	90,70	89,78	83,23
N(2)-Fe-P(3)	89,11	173,06	86,27
N(2)-Fe-P(4)	96,36	91,09	172,49
C(1)-N(1)-Fe	174,11	168,88	172,35
C(2)-N(2)-Fe	174,42	169,14	166,90
S(1)-C(1)-N(1)	179,35	179,06	179,23
S(2)-C(2)-N(2)	179,32	179,04	177,23
N(1)-Fe-N(2)		95,78	93,79

^a Bezifferung der Atome nach Abbildung 3-21

Tab. 3-19. Koordinaten der optimierten Strukturen **14a'** und **14b'**

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
<i>trans</i> -[Fe(NCS) ₂ (P ₄ ^H)] (14a')							
Fe	0.0013	0.0016	-0.4139	H	-0.0720	2.5883	-2.6733
N	-1.8571	-0.6074	-0.4167	H	-2.6140	3.3650	-1.1427
C	-3.0162	-0.9014	-0.3263	H	-1.0069	3.8862	-0.6165
S	-4.6406	-1.2969	-0.1899	H	-2.8351	1.8015	0.7472
N	1.8596	0.6105	-0.4014	H	-2.1906	3.3091	1.4439
C	3.0188	0.9043	-0.3106	H	0.5056	2.4959	1.5766
S	4.6439	1.2971	-0.1762	H	-1.5637	0.0556	2.9742
P	-0.4566	1.4789	1.2729	H	-0.4707	1.1992	3.7841
P	0.4484	-1.4875	1.2652	H	0.4435	-1.2268	3.7784
P	0.8376	-1.7031	-1.8240	H	1.5428	-0.0772	2.9858
P	-0.8267	1.7159	-1.8174	H	-0.5156	-2.5069	1.5544
C	-1.6862	3.0270	-0.6707	H	2.8301	-1.8060	0.7514
C	-1.9794	2.4829	0.7563	H	2.1819	-3.3184	1.4344
C	-0.5755	0.5279	2.9253	H	1.0094	-3.8813	-0.6367
C	0.5550	-0.5490	2.9255	H	2.6201	-3.3576	-1.1500
C	1.9745	-2.4877	0.7511	H	0.0887	-2.5692	-2.6914
C	1.6896	-3.0222	-0.6812	H	1.9054	-1.3647	-2.7159
H	-1.8886	1.3845	-2.7189				
<i>cis-α</i> -[Fe(NCS) ₂ (P ₄ ^H)] (14b')							
C	-2.8385	0.4947	-1.8006	H	-0.6880	0.3759	-3.2990
C	-2.7402	1.8215	-1.0112	H	-1.3409	-1.5619	-2.5162
P	-1.5057	1.6638	0.4517	H	-2.3608	1.7611	1.5983
C	-0.5901	3.3433	0.4941	H	1.3446	-1.5613	2.5227
C	0.5982	3.3386	-0.5022	H	0.6959	0.3792	3.3020
P	1.5109	1.6576	-0.4531	H	-3.3466	0.6509	-2.7583
C	2.7471	1.8168	1.0079	H	-3.7238	2.1202	-0.6336
C	2.8436	0.4912	1.7998	H	-2.3727	2.6300	-1.6574
P	1.0983	-0.2339	2.0633	H	-3.4009	-0.2533	-1.2325
Fe	0.0002	-0.0610	0.0030	H	3.3538	0.6475	2.7563
P	-1.0940	-0.2337	-2.0597	H	3.4032	-0.2588	1.2315
N	-1.3383	-1.3656	0.5650	H	3.7310	2.1119	0.6283
C	-2.3096	-2.0065	0.8509	H	2.3825	2.6279	1.6524
S	-3.6852	-2.8834	1.2400	H	-1.2787	4.1670	0.2708
N	1.3293	-1.3739	-0.5616	H	0.2390	3.4760	-1.5301
C	2.2991	-2.0161	-0.8497	H	-0.2326	3.4864	1.5218
S	3.6724	-2.8950	-1.2424	H	1.2891	4.1623	-0.2860
H	2.3658	1.7506	-1.6003				

Tab. 3-20. Koordinaten der optimierten Struktur **14c'**

Atom	Position (x, y, z)			Atom	Position (x, y, z)		
<i>cis</i> - β -[Fe(NCS) ₂ (P ₄ ^H)] (14c')							
C	2.6078	2.3651	-0.2501	H	1.9536	3.0675	-2.2167
C	1.5063	2.7270	-1.2764	H	0.8703	3.5376	-0.8964
P	0.3980	1.1967	-1.5617	H	3.3251	1.6605	-0.6862
C	-1.3465	1.7955	-2.0745	H	-2.7757	-1.4625	3.1480
C	-2.3680	1.8824	-0.8957	H	-2.0099	0.0459	3.6620
P	-1.6484	1.2703	0.7710	H	-3.7396	0.7030	2.0501
C	-2.8916	0.1302	1.6582	H	-3.2654	-0.5704	0.9060
C	-2.1662	-0.6205	2.8043	H	-1.2669	2.7592	-2.5910
Fe	0.2417	-0.0040	0.3889	H	-2.7237	2.9089	-0.7629
P	1.8414	1.4697	1.2635	H	-1.7019	1.0585	-2.8020
N	1.7799	-1.1242	-0.0119	H	-3.2355	1.2533	-1.1229
C	2.8005	-1.6794	-0.3032	P	-0.4224	-1.2460	2.2694
S	4.2415	-2.4406	-0.7010	N	-1.0201	-1.1650	-0.5777
H	-1.7054	2.4565	1.5885	C	-1.9128	-1.6355	-1.2236
H	1.5495	2.5862	2.1275	S	-3.2052	-2.2398	-2.1061
H	3.0011	0.9700	1.9359	H	0.2152	-1.3770	3.5506
H	0.9053	0.6422	-2.7772	H	-0.6409	-2.6277	1.9822
H	3.1573	3.2564	0.0709				

3.2.2.6 Elektronische Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5'**)

Das Molekülorbital-Schema von **5'** ist in Abbildung 3-22 dargestellt, Konturdarstellungen relevanter Orbitale sind in Abbildung 3-23 wiedergegeben.

Das HOMO von **5'** ist das nicht bindende d_{xz} -Orbital (-0,3044 a.u.), bei geringfügig tieferer Energie liegen die ebenfalls nicht bindenden d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale (-0,3050 bzw. -0,3085 a.u.). Das LUMO (-0,1533 a.u.) ist die antibindende Kombination des d_{z^2} -Orbitals des Eisen(II)-Ions mit dem s-Orbital des Hydrid-Liganden, bei höherer Energie (-0,1005 a.u.) findet sich die antibindende Kombination des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit den p-Orbitalen der Phosphoratome. Diese Kombinationen wurden als $\sigma^*(d_{z^2}_{SH})$ bzw. $\sigma^*(d_{x^2-y^2}_{PP})$ bezeichnet. Die bindenden Kombinationen $\sigma(d_{z^2}_{SH})$ und $\sigma(d_{x^2-y^2}_{PP})$ konnten ebenfalls gefunden werden und besitzen die Energie -0,3495 a.u bzw. -0,3592 a.u. Wie zu erwarten besitzen die antibindenden e_g -Orbitale relativ hohe Energien, was durch die hohe σ -Donorstärke des Hydrid- und des depe-Liganden verursacht wird. Im Vergleich zu den Triplett-Systemen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ (X = Cl, Br) (**1a**, **1b**) (s. Kapitel 3.1) ist der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO bei **5'** aufgrund fehlender π -Akzeptor- und stärkerer σ -Donoreigenschaften des Hydrid-Liganden so groß, dass ein t_{2g}^6 -Grundzustand („low spin“) für **5'** bevorzugt wird und $[\text{FeH}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ somit ein diamagnetischer Komplex ist.

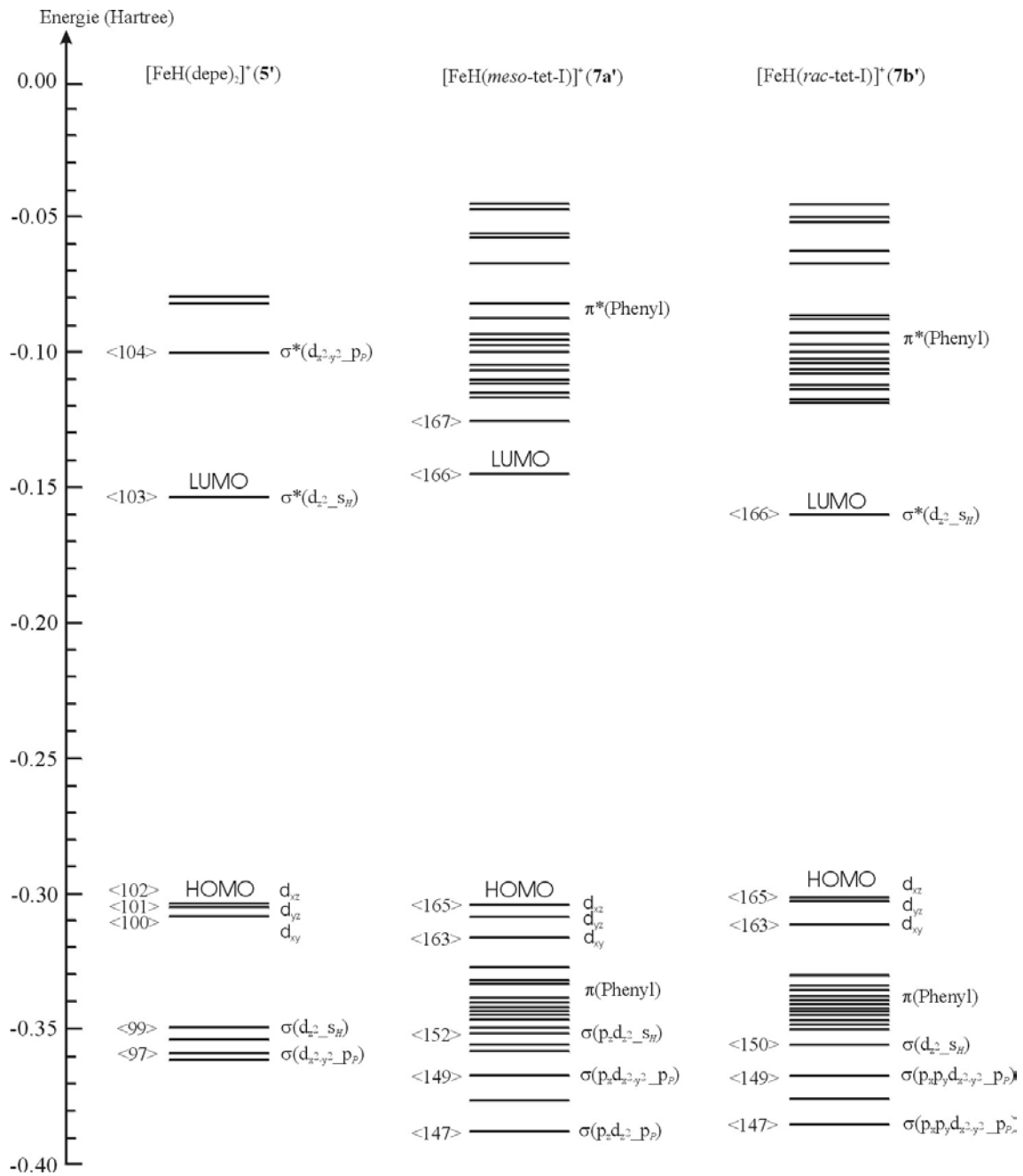


Abb. 3-22. Elektronische Struktur von [FeH(depe)₂]⁺ (5⁺), [FeH(meso-tet-I)]⁺ (7a⁺) und [FeH(rac-tet-I)]⁺ (7b⁺)

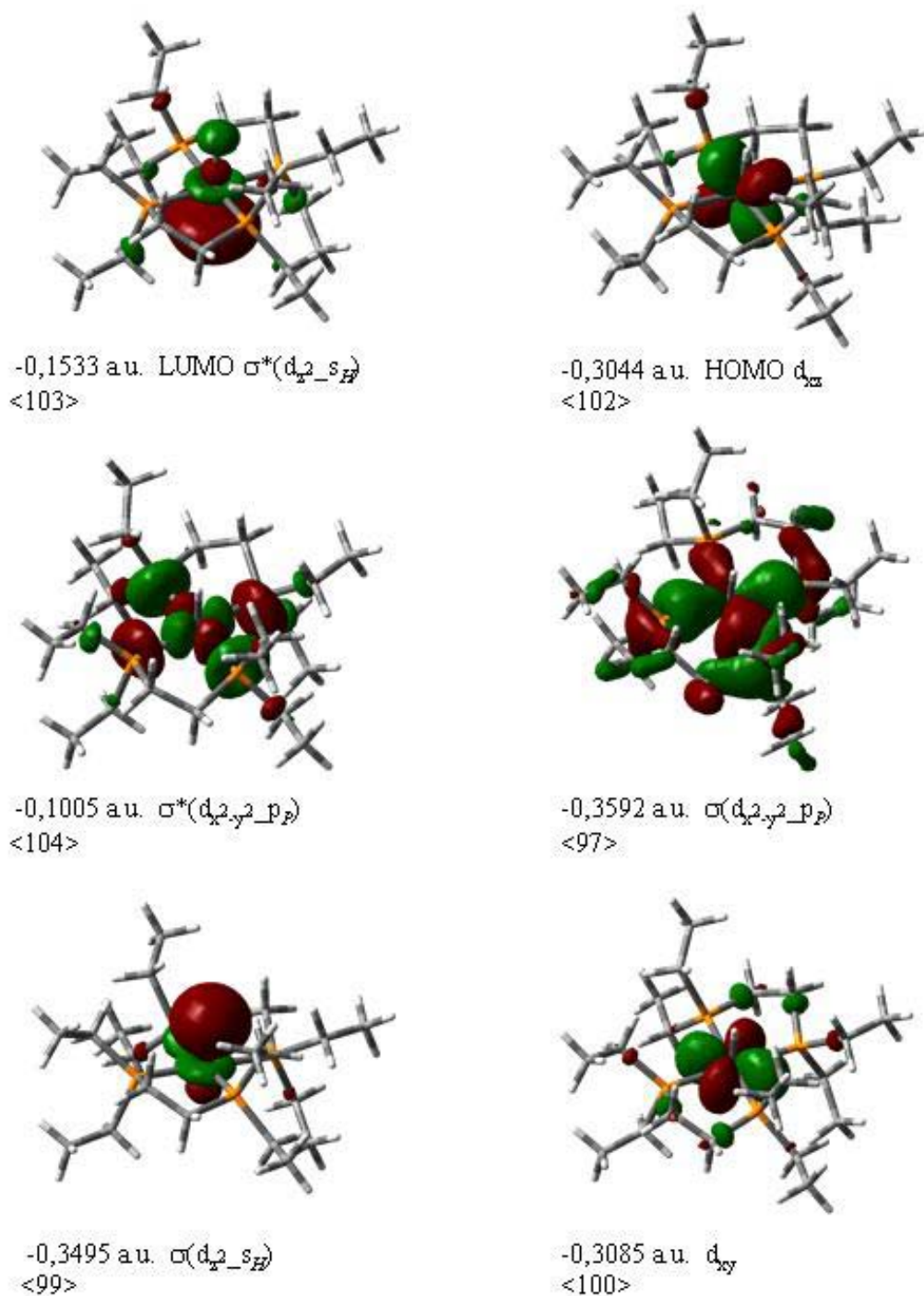


Abb. 3-23. Darstellung wichtiger Molekülorbitale von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5^*)

3.2.2.7 Elektronische Struktur von $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**)

Wie in Kapitel 3.2.2.2 bereits ausführlich diskutiert deuten die Ergebnisse der Strukturoptimierung des Systems **7a'** auf das Vorhandensein von agostischen Wechselwirkungen hin. In Abbildung 3-24 ist eine Darstellung des LUMO's gegeben, das antibindende Wechselwirkungen zwischen der agostischen C-H-Bindung und Metallorbitalen zeigt und somit die Annahme von agostischen Wechselwirkungen auch durch die elektronische Struktur bestätigt werden. Wie zu erkennen ist, mischen im LUMO verschiedene *p*- und *d*-Orbitale des Eisenatoms sehr stark miteinander, weshalb eine eindeutige Bezeichnung dieses MO's nicht gegeben wurde.

Ein weiteres wichtiges Orbital stellt das energetisch nächsthöhere MO dar (LUMO+1). Es ist das antibindende π^* -Orbital desjenigen Phenylrings, dessen C-H-Bindung Teil der agostischen Wechselwirkung ist. Dies lässt vermuten, dass unter Umständen auch das π -System des Phenylrings an den agostischen Wechselwirkungen elektronisch beteiligt ist. Alle weiteren π^* -Orbitale bei höheren Energien stellen immer Kombinationen aus mehreren Phenyl-MO's dar.

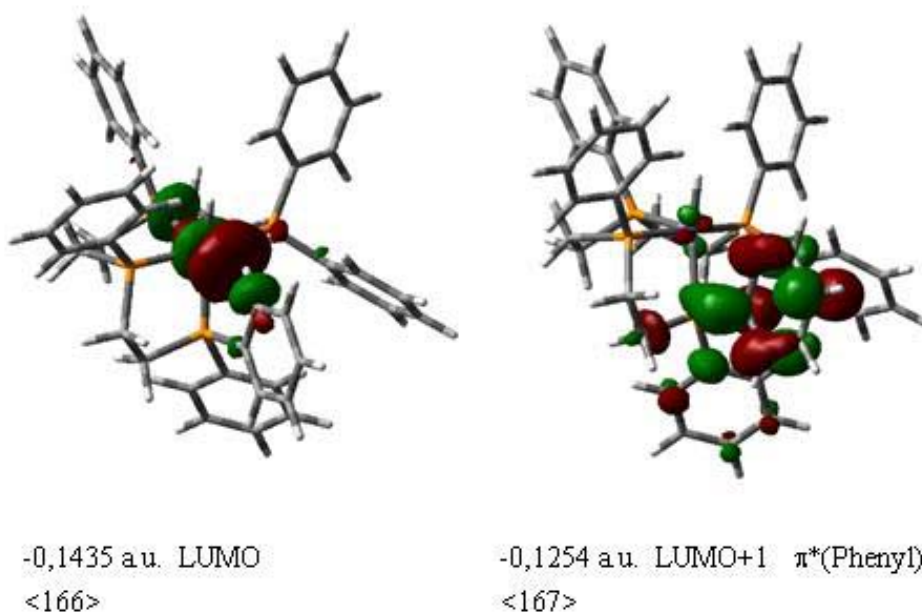


Abb. 3-24. Darstellung des LUMO'S (**links**) und des energetisch nächsthöheren π^* -Phenylorbitals (LUMO+1) (**rechts**) von $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**)

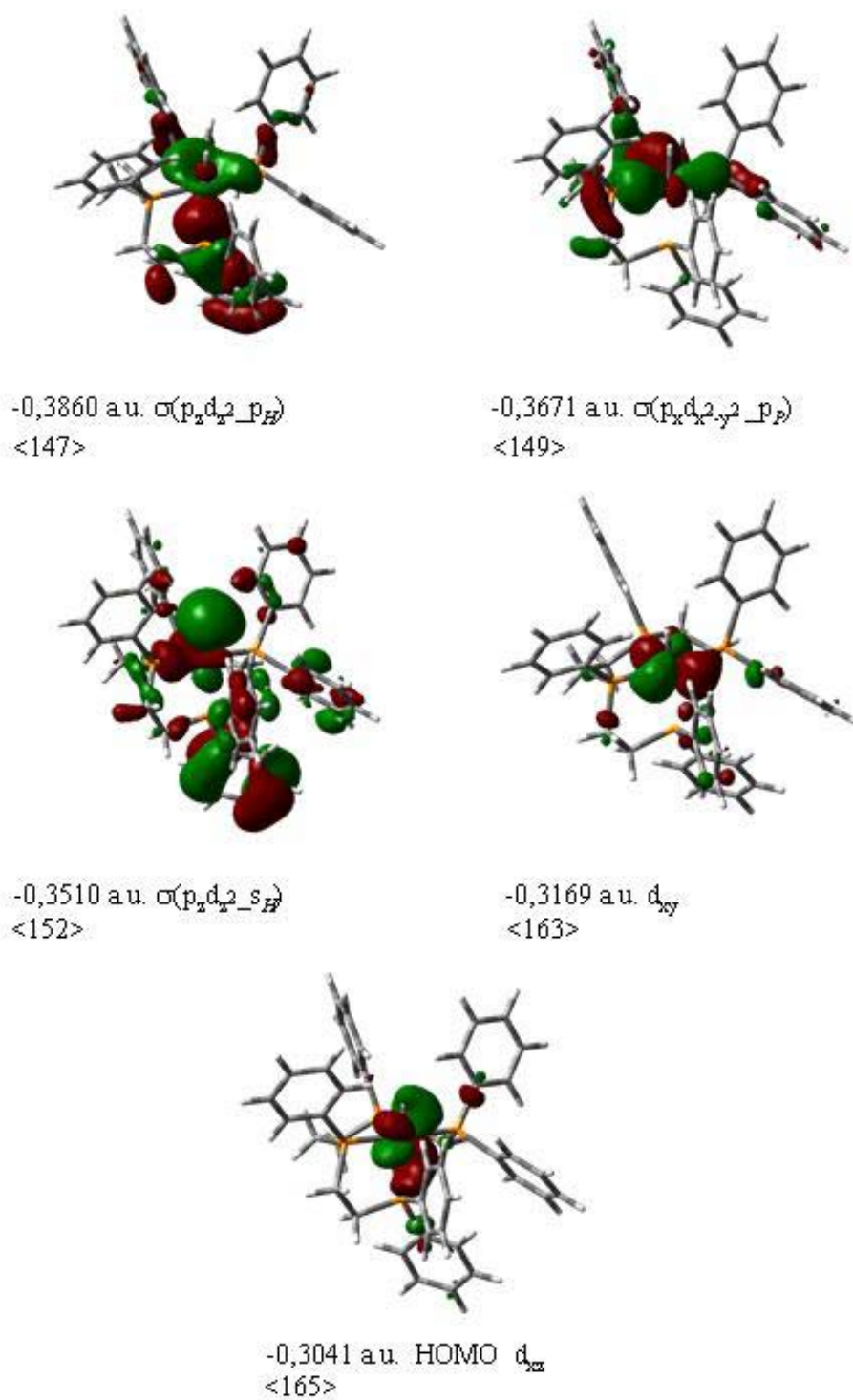


Abb. 3-25. Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**)

Das Molekülorbital-Schema von **7a'** ist in Abbildung 3-22 dargestellt, Konturdarstellungen weiterer relevanter Orbitale sind in Abbildung 3-25 wiedergegeben.

Das HOMO ist das nicht bindende t_{2g} -Orbital d_{xz} (-0,3041 a.u.), bei geringfügig niedrigerer Energie liegen d_{yz} (-0,3094 a.u.) und d_{xy} (-0,3169 a.u.). Die beiden e_g -orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ mischen sehr stark mit p -Orbitalen des Fe-Atoms. So bildet d_{z^2} mit p_z sowohl ein bindendes MO zum Hydrid-Liganden (Linearkombination mit dem s -Orbital des H-Atoms) als auch zum *trans*-ständigen Phosphor-Atom (Linearkombination mit dem p_z -Orbital des P-Atoms), diese Kombinationen wurden als $\sigma(p_z d_{z^2} s_H)$ und $\sigma(p_z d_{z^2} p_P)$ bezeichnet (-0,3510 a.u. und -0,3860 a.u.). Durch Linearkombination von $d_{x^2-y^2}$ mit p_x und den p_x/p_y -Orbitalen der drei P-Atome in der xy -Ebene wird die bindende MO-Kombination $\sigma(p_x d_{x^2-y^2} p_P)$ gebildet (-0,3671 a.u.). Ein bindendes Molekülorbital zum agostischen H-Atom konnte nicht gefunden werden, auch die entsprechenden antibindenden MO-Kombinationen von d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ konnten anhand der Konturdarstellungen nicht eindeutig identifiziert werden. Wahrscheinlich mischen diese stark mit den antibindenden π^* -Orbitalen der Phenylringe und bilden energetisch dicht beieinander liegende Linearkombinationen (s. a. Abbildung 3-22). Die bindenden π -Orbitale der Phenylringe liegen energetisch zwischen den bindenden e_g - und den nicht bindenden t_{2g} -Orbitalen d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} .

3.2.2.8 Elektronische Struktur von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b'**)

Das MO-Schema von **7b'** ist in Abbildung 3-22 dargestellt, Konturdarstellungen wichtiger Orbitale zeigt Abbildung 3-26.

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2.4 ausführlich diskutiert, kommt es im System **7b'** aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Struktur des *rac*-tetraphos-I Liganden im Vergleich zu seinem *meso*-Isomer nicht zur Ausbildung von agostischen Wechselwirkungen. Durch die quadratisch-pyramidale Geometrie ist die elektronische Struktur von **7b'** deshalb eher vergleichbar mit derjenigen von **5'**: Das HOMO ist das nicht bindende d_{xz} -Orbital (-0,3026 a.u.), bei geringfügig tieferer Energie liegen die

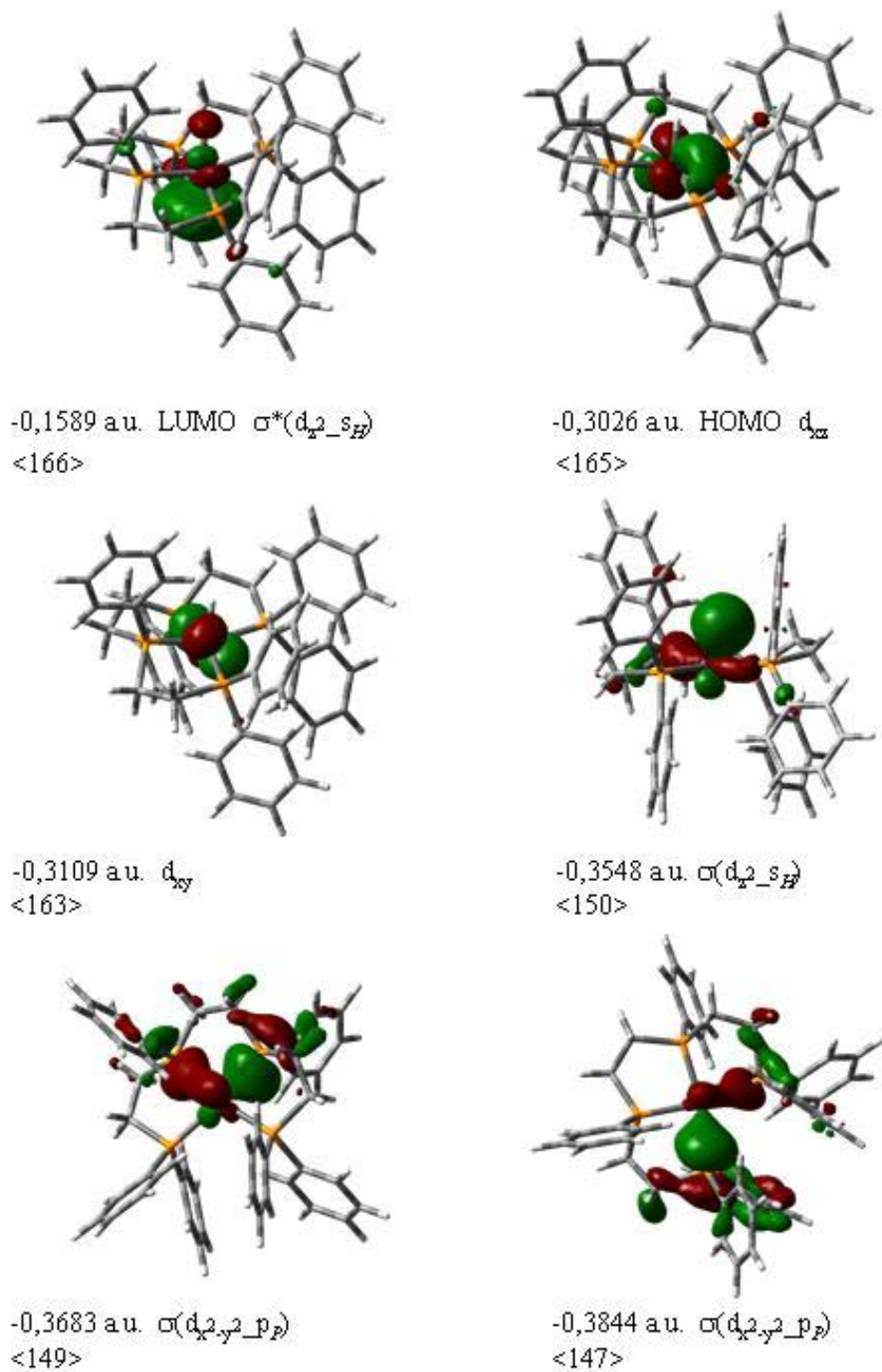


Abb. 3-26. Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b'**)

ebenfalls nicht bindenden d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale (-0,3032 bzw. -0,3109 a.u.). Das LUMO (-0,1589 a.u.) ist die antibindende Kombination $\sigma^*(d_{z^2_SH})$ aus dem d_{z^2} -Orbital des Eisen(II)-Ions mit dem s-Orbital des Hydrid-Liganden. Bei höherer Energie sollte sich die antibindende Kombination des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit den p -Orbitalen der Phosphoratome befinden. Wie im Falle des Systems **7a'** ist dieses MO jedoch anhand der Konturdarstellungen nicht eindeutig zu identifizieren, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, dass diese Kombination mit antibindenden π^* -Orbitalen der Phenylringe mischt. Eindeutig identifiziert werden konnten jedoch die bindenden Linearkombinationen von d_{z^2} mit dem s-Orbital des Hydrids und von $d_{x^2-y^2}$ mit p -Orbitalen der Phosphine. Diese MO's wurden mit $\sigma(d_{z^2_SH})$ und $\sigma(d_{x^2y^2_PP})$ bezeichnet und besitzen die Energien -0,3548 a.u bzw. -0,3844 a.u. und -0,3683 a.u. Das MO $\sigma(d_{x^2y^2_PP})$ mischt dabei zusätzlich mit p_x - und p_y -Orbitalen des Eisen(II)-Ions und bildet dadurch zwei Linearkombinationen. Zwischen den bindenden Kombinationen der e_g -Orbitale und den nicht bindenden t_{2g} -Orbitalen d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} liegen die π -Orbitale der Phenylringe.

Ein Vergleich der elektronischen Strukturen von **5'**, **7a'** und **7b'** zeigt, dass sich die drei Systeme nicht so sehr in der Lage ihrer HOMO's, dafür etwas deutlicher in den Energien ihrer LUMO's unterscheiden. So ist der HOMO-LUMO-Abstand mit 0,1606 a.u. bei **7a'** am größten, bei **7b'** mit 0,1437 a.u. am geringsten (**5'**: 0,1510 a.u.). Verantwortlich dafür sind wahrscheinlich die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten an den P-Atomen: die Ethylgruppen des depe-Liganden besitzen elektronenschiebende, die Phenylringe des tet-I-Liganden elektronenziehende Wirkung. Der tetraphos-I-Ligand ist folglich ein schwächerer σ -Donor als Phosphin-Liganden mit Alkylgruppen wie depe oder dmpe. Bei ähnlicher Geometrie von **5'** und **7b'** ist somit das Ligandenfeld in **5'** größer. Der Grund für das starke Ligandenfeld in **7a'** liegt vermutlich an der Ausbildung von agostischen Wechselwirkungen, wodurch zusätzlich Elektronendichte über eine Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung auf das Eisen(II)-Ion übertragen wird. Beachtet werden muss auch, dass sich die Koordinationsgeometrie in **7a'** von **5'** und **7b'** dadurch unterscheidet, dass eine Diphenylphosphino-Gruppe in *trans*-Stellung zum Hydrid-Liganden steht und folglich das d_{z^2} -orbital sehr stark doniert wird.

3.2.2.9 Elektronische Strukturen von $\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$, $\text{R}=\text{H}$ (**9'**), Ph (**9''**)

Das Molekülorbital-Schema von **9'** ist in Abbildung 3-27 dargestellt, Konturdarstellungen wichtiger Orbitale sind Abbildung 3-28 gezeigt.

Die beiden ungepaarten d-Elektronen des Triplett-Systems besetzen jeweils das nichtbindende d_{xz} -Orbital (HOMO-1) sowie die antibindende Kombination $\sigma^*(d_{z^2_sp})$ (HOMO) aus dem d_{z^2} -Orbital des Eisen(II)-Ions und dem p-Orbital des axialen Phosphins. Die Energien dieser MO's betragen -0,4008 a.u. und -0,3908 a.u. (α -Spin) bzw. -0,3440 a.u. und -0,3420 a.u. (β -Spin). Energetisch etwas tiefer liegen die beiden t_{2g} -Orbitale d_{yz} und d_{xy} , sie wechselwirken nicht mit Ligandenorbitalen und sind doppelt besetzt. Das LUMO ist die antibindende Kombination aus dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital mit den p-Orbitalen der equatorialen Phosphoratome sowie dem s-Orbital des Hydrids. Dieses MO wurde als $\sigma^*(d_{x^2y^2_pP_SH})$ bezeichnet und besitzt die Energie -0,1798 a.u. (α -Spin) bzw. -0,11421 a.u. (β -Spin). Die bindenden Funktionen von $d_{x^2-y^2}$ mit den Liganden-Orbitalen konnten ebenfalls identifiziert werden: durch Mischen mit p_x - und p_y -Orbitalen des Eisen(II)-Ions entstehen zwei Linearkombinationen, die als $\sigma(d_{x^2y^2_pP_SH})$ und $\sigma(d_{x^2-y^2_pP})$ bezeichnet wurden. Das erstgenannte MO besitzt die Energie -0,3947 a.u. (α -Spin) bzw. -0,4194 a.u. (β -Spin) und zeigt bindenden Charakter mit dem s-Orbital des Hydrids und dem p-Orbital eines Phosphoratoms. Das zuletzt genannte MO besitzt die Energie -0,4406 a.u. (α -Spin) bzw. -0,4221 a.u. (β -Spin) und zeigt bindenden Charakter mit den p-Orbitalen der beiden übrigen Phosphoratome in der xy-Ebene.

Das MO-Schema des Modellsystems **9''** ist ebenfalls in Abbildung 3-27 dargestellt, Konturdarstellungen relevanter Orbitale zeigt Abbildung 3-29. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2.4 diskutiert, liegen nach rein strukturellen Betrachtungen der optimierten Struktur **9''** keine agostischen Wechselwirkung in diesem System vor. Die Geometrie ist zwar vergleichbar mit derjenigen von **7a'**, der Fe-H_{phenyl}-Abstand ist jedoch mit ca. 3 Å im Vergleich zu ca. 2 Å bei **7a'** sehr groß. Die Analyse der elektronischen Struktur bestätigt diese Annahme, es wurden keine vergleichbaren Wechselwirkungen mit dem H-Atom

des Phenylrings wie im System **7a'** gefunden. Genau wie bei **9'** ist das HOMO von **9''** die antibindende Linearkombination $\sigma^*(d_{z^2}_{sp})$ und ist mit einem Elektron besetzt. Das zweite ungepaarte Elektron besetzt den α -Spin des energetisch darunter liegenden Orbitals (HOMO-1), welches ein bindendes π -Orbital des Phenylrings ist. Das β -Orbital ist das d_{xz} -Orbital und ist nicht besetzt. Das HOMO-2 ist ebenfalls im α -Spin ein π -Orbital des Phenylrings und im β -Spin das d_{yz} -Orbital, beide sind mit einem Elektron besetzt. Das LUMO konnte anhand der Konturdarstellung jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Nach Analyse der Elektronendichte des α -Orbitals handelt es sich um eine Linearkombination aus d- und p-Orbitalen des Eisen(II)-Ions mit p-Orbitalen der Phosphoratome, wobei im β -Orbital auch Mischanteile des Phenylrings vorliegen.

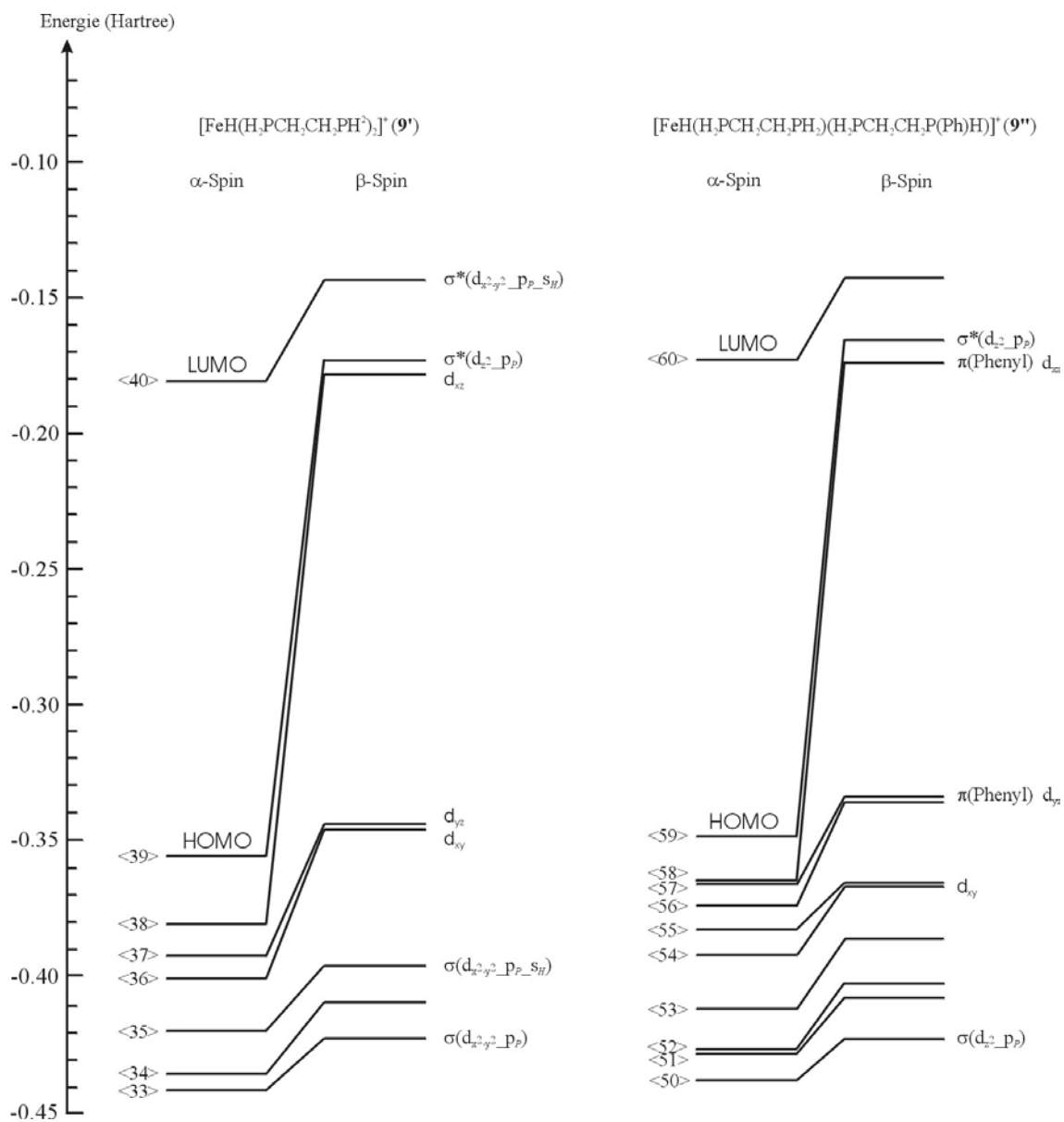
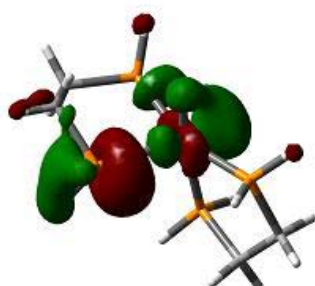
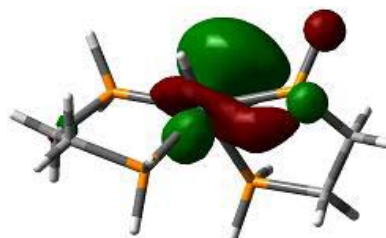


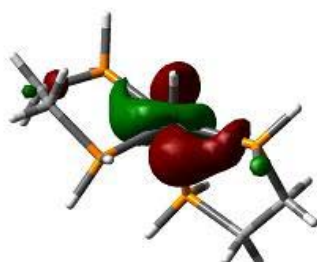
Abb. 3-27. Elektronische Struktur der Modellkomplexe 9' und 9''



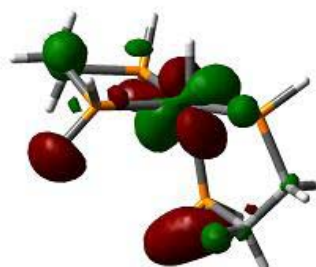
<39> α -Orbital -0,3540 a.u.
HOMO $\sigma^*(d_z^2_p_p)$



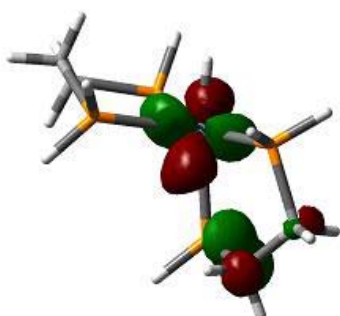
<39> β -Orbital -0,1719 a.u.
 $\sigma^*(d_z^2_p_p)$



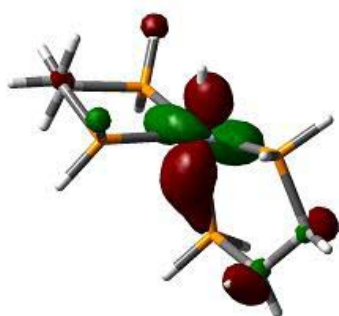
<38> α -Orbital -0,3796 a.u.
HOMO-1 d_{xz}



<38> β -Orbital -0,1774 a.u.
 d_{xz}

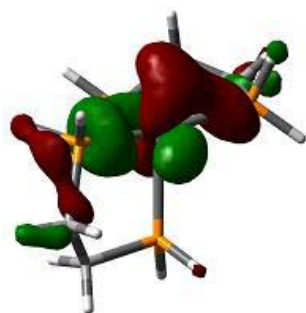


<36> α -Orbital -0,4008 a.u.
 d_{xy}

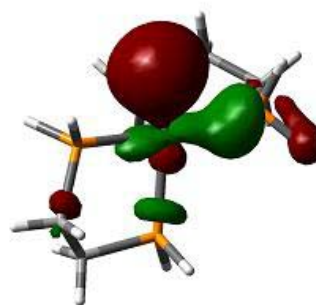


<36> β -Orbital -0,3440 a.u.
 d_{xy}

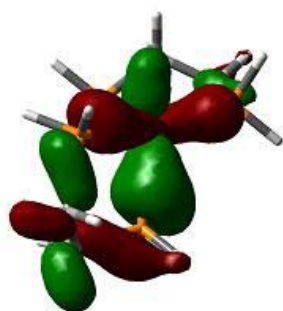
Abb. 3-28. Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ (9')



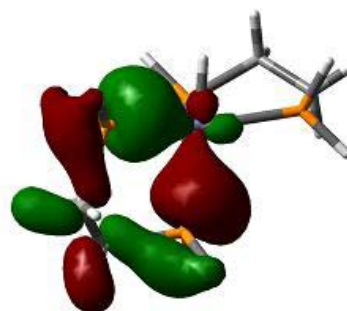
$\langle 35 \rangle \alpha$ -Orbital -0,4194 a.u.
 $\sigma(d_{x^2-y^2} p_p s_H)$



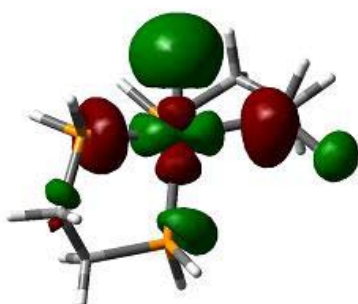
$\langle 35 \rangle \beta$ -Orbital -0,3947 a.u.
 $\sigma(d_{x^2-y^2} p_p s_H)$



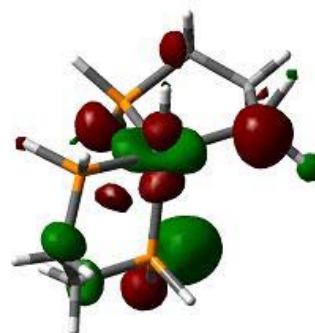
$\langle 33 \rangle \alpha$ -Orbital -0,4406 a.u.
 $\sigma(d_{x^2-y^2} p_p)$



$\langle 33 \rangle \beta$ -Orbital -0,4221 a.u.
 $\sigma(d_{x^2-y^2} p_p)$

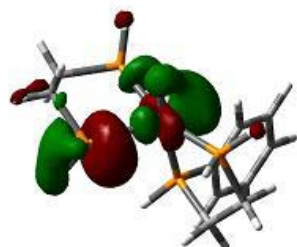


$\langle 40 \rangle \alpha$ -Orbital -0,1800 a.u.
 LUMO $\sigma^*(d_{x^2-y^2} p_p s_H)$

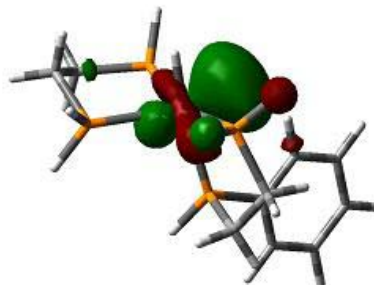


$\langle 40 \rangle \beta$ -Orbital -0,1421 a.u.
 $\sigma^*(d_{x^2-y^2} p_p s_H)$

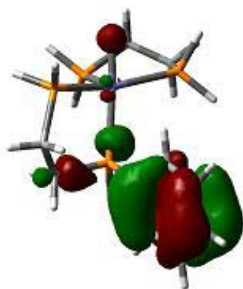
Abb. 3-28 (Fortsetzung). Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ ($9'$)



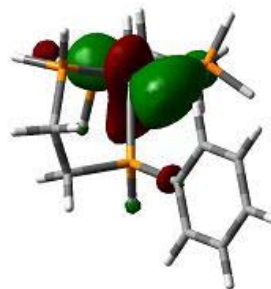
<59> α -Orbital -0,3467 a.u.
HOMO $\sigma^*(d_{z^2} p_p)$



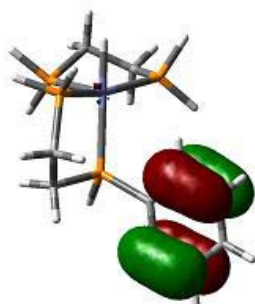
<59> β -Orbital -0,1654 a.u.
 $\sigma^*(d_{z^2} p_p)$



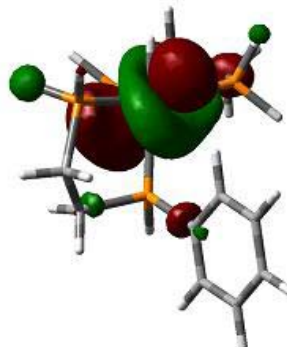
<58> α -Orbital -0,3644 a.u.
HOMO-1 $\pi(\text{Phenyl})$



<58> β -Orbital -0,1730 a.u.
 d_{xz}

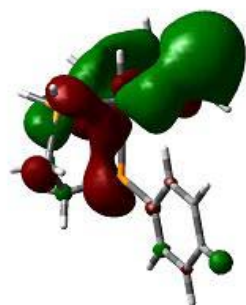


<57> α -Orbital -0,3647 a.u.
HOMO-2 $\pi(\text{Phenyl})$

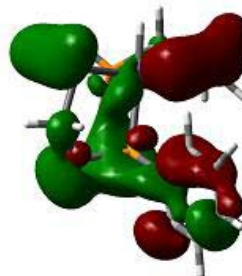


<57> β -Orbital -0,3329 a.u.
 d_{yz}

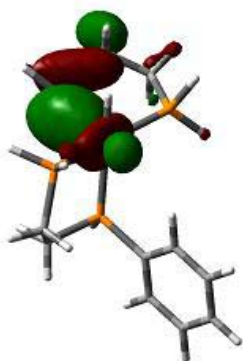
Abb. 3-29. Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$ ($9''$)



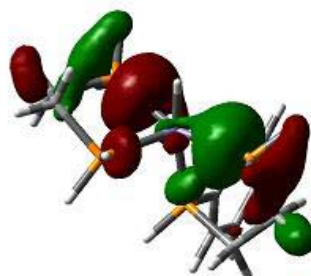
$\langle 60 \rangle$ α -Orbital -0,1712 a.u.
LUMO



$\langle 60 \rangle$ β -Orbital -0,1411 a.u.



$\langle 50 \rangle$ α -Orbital -0,4372 a.u.



$\langle 50 \rangle$ β -Orbital -0,4231 a.u.

Abb. 3-29 (Fortsetzung). Konturdarstellungen wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$ ($\mathbf{9''}$)

3.2.3 NMR-Spektroskopie

3.2.3.1 NMR-Spektrum und Simulation des freien Liganden Tetraphos-I (tet-I)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des freien Liganden tet-I zeigt das Muster eines vier-Spin $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systems (Abbildung 3-30), wobei das Auftauchen von zwei Signalgruppen mit leicht unterschiedlicher chemischer Verschiebung bei höherem Feld auf das Vorhandensein eines Isomerengemisches aus *meso*- und *rac*-tet-I hindeutet. Dieses wird auch durch die Daten des Simulationsprozesses gestützt (Abbildung 3-31). Die Signalgruppe bei $-11,9$ ppm wird durch die terminalen Phosphoratome P_X und $\text{P}_{\text{X}'}$ verursacht, die eine stärkere Entschirmung durch das Vorhandensein von jeweils zwei Phenylgruppen erfahren. Sowohl im *meso*- als auch im *rac*-Isomer besitzen P_X und $\text{P}_{\text{X}'}$ die gleiche chemische Umgebung, weshalb beide Signalgruppen zu einer einzigen zusammenfallen. Die Signale der asymmetrischen Phosphoratome P_A und $\text{P}_{\text{A}'}$ liegen aufgrund der stärkeren Abschirmung durch Alkylgruppen im Vergleich zu den Phenylgruppen von P_X und $\text{P}_{\text{X}'}$ bei höherem Feld. Weiterhin verursacht die unterschiedliche chemische Umgebung im *meso*- und *rac*-Isomer eine leichte Verschiebung, so dass jeweils eine Signalgruppe bei $-15,4$ ppm und eine bei $-15,7$ ppm zu finden ist. Eine eindeutige Zuordnung der Signalgruppen zum *meso*- oder *rac*-Isomer kann nicht getroffen werden, da durch den Simulationsprozess das Spektrum nur eines Isomeren wiedergegeben werden kann. Das in der Literatur beschriebene Trennverfahren von MORRIS *et al.* war ebenfalls nicht erfolgreich, so dass die Isomere nicht getrennt vermessen werden konnten [MORCJC94].

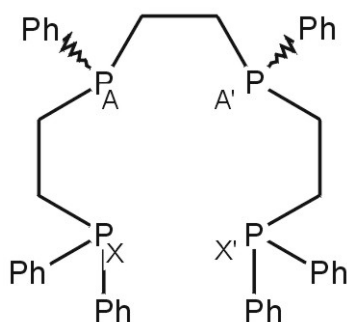


Abb. 3-30. Zuordnung der Spins in einem $\text{AA}'\text{XX}'$ -System

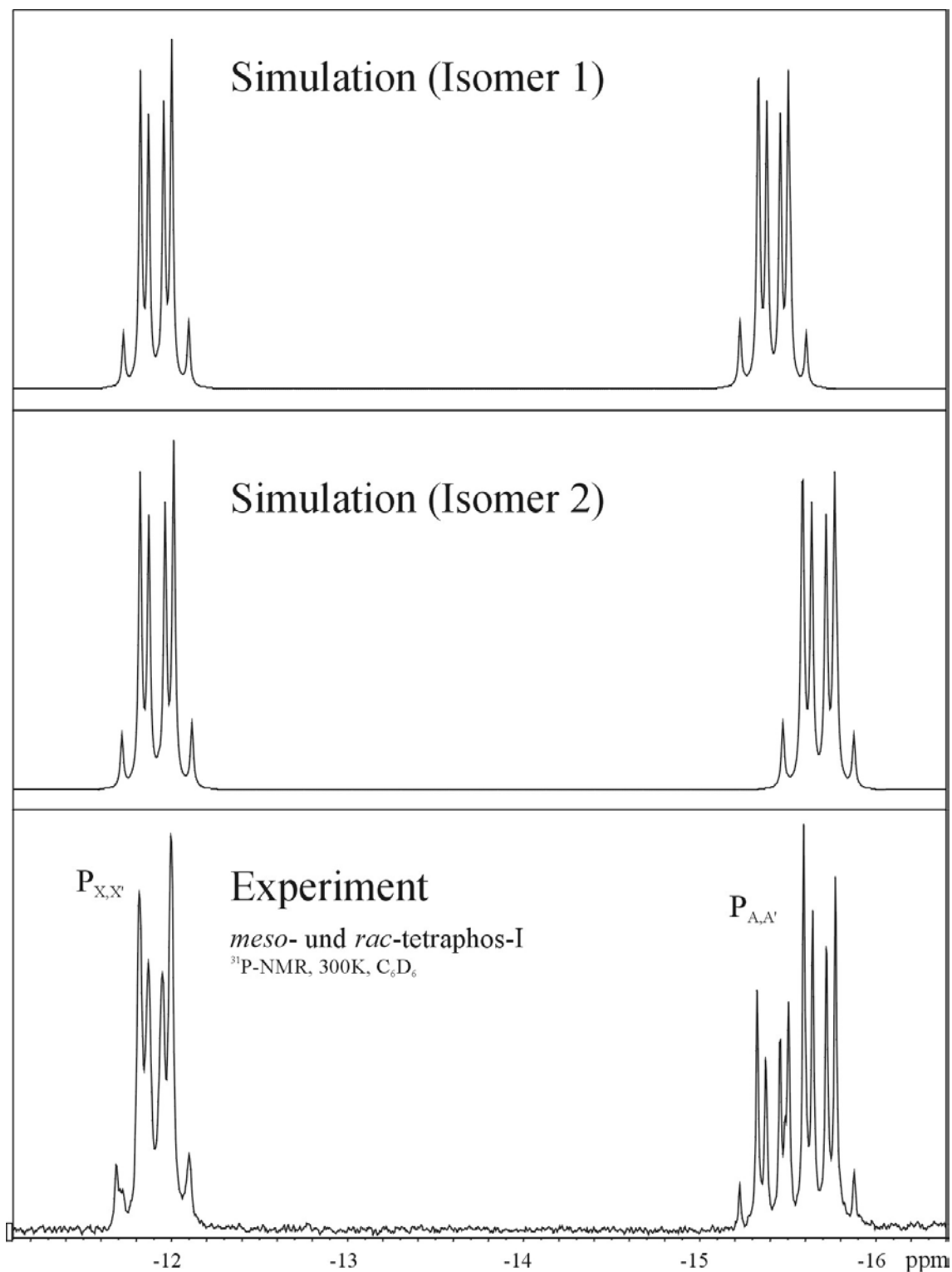


Abb. 3-31 ^{31}P -NMR Spektrum (**unten**, *meso*- und *rac*-Form) und Simulation (**oben** und **mitte** für jeweils ein Isomer) des freien Liganden tet-I

MORRIS und seine Mitarbeiter beschreiben die Trennung des Isomerengemisches durch fraktionierte Kristallisation mit einem Dichlormethan/Ethanol-Gemisch (4 : 1), in dem die Löslichkeit des *meso*-Isomers im Vergleich zum *rac*-Isomer deutlich geringer sein soll und deshalb nach der Fraktionierung als unlöslicher Rückstand vorliegt. Dieses konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, da das synthetisierte Isomerengemisch in dem angegebenen Lösungsmittelverhältnis bereits vollständig löslich war. Das von MORRIS *et al.* publizierte NMR-Spektrum zeigt weiterhin, dass die Signalgruppen der asymmetrischen Phosphoratome beinahe vollständig ineinander liegen. Die Signalgruppe bei tieferem Feld mit der höheren Intensität wurde dem *meso*-Isomer zugeordnet, die Signalgruppe bei höherem Feld mit der geringeren Intensität dem *rac*-Isomer. Das in Abbildung 3-31 dargestellte Spektrum zeigt dagegen völlig andere Verhältnisse: die Signalgruppe bei tieferem Feld hat eine geringere Intensität als diejenige bei höherem Feld. Durch Integration konnte das Verhältnis zu 1:1,6 bestimmt werden, wobei aber dieses Verhältnis nach mehrmaliger Durchführung der Synthese nicht reproduzierbar ist und zwischen 1:1,5 und 1:2,0 variiert. Die Signalgruppe bei höherem Feld hatte jedoch stets die höhere Intensität, demzufolge verläuft die Synthese anscheinend stereoselektiv.

Wie aus Abbildung 3-31 ersichtlich lässt sich das Spektrum je eines Isomeren als AA'XX'-Spektrum sehr gut simulieren, die Kopplungskonstanten für die AX (A'X') und AA' Kopplungen betragen für *meso* und *rac* $J_{AX} = J_{A'X'} = 28$ Hz bzw. $J_{AA'} = 24$ Hz (Lit.: $J_{AX} = J_{A'X'} = 24,7$ Hz, $J_{AA'} = 23,0$ Hz [MORCJC94]). Dabei handelt es sich jeweils um 3J Kopplungen. Alle anderen Kopplungskonstanten sind deutlich kleiner als 1 Hz (Simulation: $J_{AX'} = J_{A'X} = J_{XX'} = 0$ Hz für *meso* und *rac*; Lit.: $J_{AX'} = J_{A'X} = 0,3$ Hz, $J_{XX'} = 0$ Hz für *meso* und *rac* [MORCJC94], s. auch Tabelle 3-21). Für die natürliche Linienbreite der Phosphorsignale wurde ein Wert von 3 Hz angenommen.

Tab. 3-21 Kopplungskonstanten für das ^{31}P -NMR Spektrum des freien Liganden tet-I (*meso* und *rac*)

Kopplungskonstante	Wert [Hz]	Literatur [Hz][MORCJC94]
$J_{\text{AX}}; J_{\text{A}'\text{X}'}$	28	24,7
$J_{\text{AA}'}$	24	23
$J_{\text{XX}'}$	0	0
$J_{\text{A}'\text{X}}; J_{\text{AX}'}$	0	0,3

3.2.3.2 NMR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tet-I})]$

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des primären Reaktionsproduktes aus FeCl_2 , KSCN und tetraphos-I (Gemisch aus *meso*- und *rac*-Isomer, vgl. NMR-Spektrum in Kapitel 3.2.3.1) zeigt die Gegenwart zweier verschiedener Komplexe an, wobei die eine Spezies (**14a**) zwei Dubletts, die andere (**14b**) zwei Singuletts als Signale verursacht (Abbildung 3-42). Die Anwesenheit von nur zwei Verbindungen überrascht zunächst, da durch die Verwendung eines Isomergemisches von tetraphos-I fünf verschiedene Reaktionsprodukte möglich sind: *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-tet-I})]$, *cis- α* - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-tet-I})]$, *cis- β* - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-tet-I})]$ sowie *trans*- $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{meso-tet-I})]$ und *cis- β* - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{meso-tet-I})]$. Der Komplex *cis- α* - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{meso-tet-I})]$ ist für den *meso*-tet-I Liganden aus sterischen Gründen nicht möglich (vgl. hierzu Kapitel 2.5 und Abbildung 2-19). Die zeitabhängige Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums zeigt weiterhin, dass eine Umwandlung von **14a** in **14b** erfolgt (Abbildung 3-32). Aus dem anfänglichen Verhältnis von 1 : 0,64 ergibt sich nach fünf Tagen ein neues Verhältnis von 1 : 0,54, entsprechend einer Abnahme von Spezies **14b** um 16%. Da keine zusätzlichen Signale im Spektrum erscheinen, kann geschlossen werden, dass **14a** und **14b** über das gleiche Isomer des tetraphos-I Liganden verfügen, da sich *meso*- und *rac*-tet-I nicht ineinander umwandeln können.

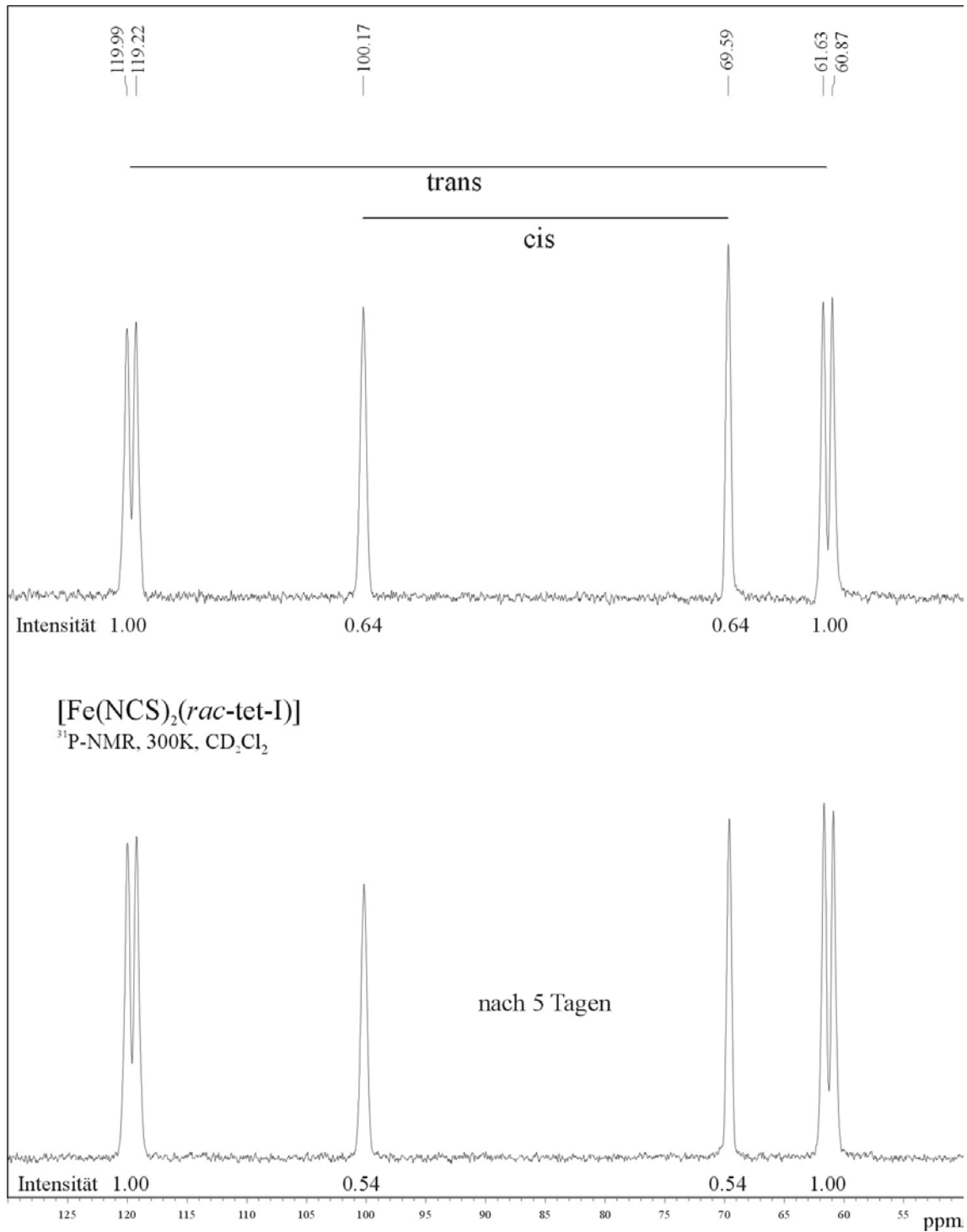


Abb. 3-32. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des primären Reaktionsproduktes von FeCl_2 mit KSCN und *meso*-/*rac*-tetraphos-I in Dichlormethan/Ethanol. Zu erkennen sind die Signalgruppen zweier unterschiedlicher Produkte, bei denen es sich um die *cis*- und *trans*-Komplexe handelt.

Untersuchungen an dem verwandten Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{prP}_4)]$ ($\text{prP}_4 = 1,1,4,8,11,11$ -Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphadecan) [HABDIS03] [HABORG04] haben ergeben, dass sich als Primärprodukte die Komplexe $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ und $\text{cis-}\alpha$ - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ im Verhältnis 1 : 3 bilden. Die zeitabhängige Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren einer Lösung des reinen $\text{cis-}\alpha$ -Komplexes zeigt eine Umwandlung in den trans -Komplex bis zu einem Gleichgewichtsverhältnis von 2,5 : 1. Die Halbwertszeit für diesen Vorgang wurde mit $t_{1/2} = 1$ Tag bestimmt. In Analogie zu diesen experimentellen Befunden kann angenommen werden, dass es sich bei **14a** und **14b** ebenfalls um trans - und $\text{cis-}\alpha$ - $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-tet-I})]$ handelt. Wie oben bereits beschrieben, erfolgt die Umwandlung jedoch wesentlich langsamer, auch besitzen die Spektren von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-tet-I})]$ und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ ein deutlich unterschiedliches Aussehen: während die trans - und cis -Komplexe von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ jeweils Multipletts als Signale verursachen (fünf Signale für den trans - und drei Signale für den cis -Komplex), ergibt sich für **14a** nur ein Dublett und für **14b** nur ein Singulett. In beiden Komplexen ist zudem die Aufspaltung der Signalgruppen im Vergleich zu den prP_4 -Komplexen (trans : 8 ppm, cis : 4 ppm) wesentlich größer (trans : 60 ppm, cis : 30 ppm). Das Verhältnis der Aufspaltung von $\text{trans} : \text{cis} = 2 : 1$ ist jedoch in beiden Systemen gleich.

Der Vorgang der langsamen Umwandlung vom cis - in das trans -Isomer zeigt, dass die trans - der cis -Koordination energetisch bevorzugt wird. Im Falle der Tetraphos-Systeme ist der Energieunterschied zwischen dem trans - und $\text{cis-}\alpha$ -Komplex allerdings nicht sehr groß und beträgt 1,38 kcal/mol (Ergebnisse der DFT-Rechnungen, vgl. Kapitel 3.2.2.5). Bei den prP_4 -Komplexen ist die Energiedifferenz mit berechneten 5,54 kcal/mol etwas größer [HABDIS03] [HABORG04].

3.2.3.3 NMR-Spektren von *trans*-[Fe(H)₂(*meso*-tet-I)] (15)

In Abbildung 3-33 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Eisen(II)-chlorid, Natriumborhydrid und einem Gemisch aus *meso*- und *rac*-tetraphos-I dargestellt. Für den Komplex *trans*-[Fe(H)₂(*meso*-tet-I)] werden zwei Signale in der hydridischen Region erwartet, da die *trans*-ständigen H-Atome aufgrund der Struktur des *meso*-tet-I-Liganden eine unterschiedliche Umgebung besitzen und damit chemisch nicht äquivalent sind.

Das ³¹P-entkoppelte ¹H-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei -12,66 und -14,56 ppm, die den beiden Hydrid-Liganden zugewiesen werden können, und beweist somit auch das Vorliegen des Komplexes **15** mit dem *meso*-tet-I-Isomer. Die Kopplungskonstante J_{HH} beträgt 18,3 Hz (Lit.: 18,2 Hz [MORCJC94]). Im ³¹P-gekoppelten ¹H-Spektrum ist das typische Aufspaltungsmuster für einen *trans*-Komplex zu beobachten: der Peak bei -14,56 ppm wird durch die vier P-Atome des tetraphos-I-Liganden und durch das zweite Hydrid in ein Dublett vom Quintett aufgespaltet. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{HH}} = 18,3$ und $J_{\text{HP}} = 38,0$ Hz (Lit.: 18,2 und 38,2 Hz [MORCJC94]). Alternativ kann das Multiplett als ein Dublett vom Triplet vom Triplet (dt) beschrieben werden, da die Phosphoratome des tet-I-Liganden chemisch nicht äquivalent sind (vgl. hierzu auch das Spektrum des freien Liganden, Abbildung 3-31). Als Folge davon resultieren zwei verschiedene Kopplungskonstanten J_{HP} , die aber in diesem Fall entweder gleich sind oder sich nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden (Differenz < 2 Hz).

Die Aufspaltung in ein dt ist bei dem zweiten Hydrid-Signal bei -12,66 ppm zu beobachten, die beiden Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{HP}} = 33,8$ und 40,9 Hz (Lit.: $J_{\text{HP}} = 33,6$ und 41,1 Hz [MORCJC94]). Der Unterschied der Kopplungskonstanten ist in diesem Fall ausreichend groß, dass sich die Linien der Triplettaufspaltung nicht exakt überlagern und somit das abgebildete Multiplett resultiert.

Eine vergrößerte Darstellung der hydridischen Multipletts mit Angabe der Kopplungskonstanten zeigt Abbildung 3-34.

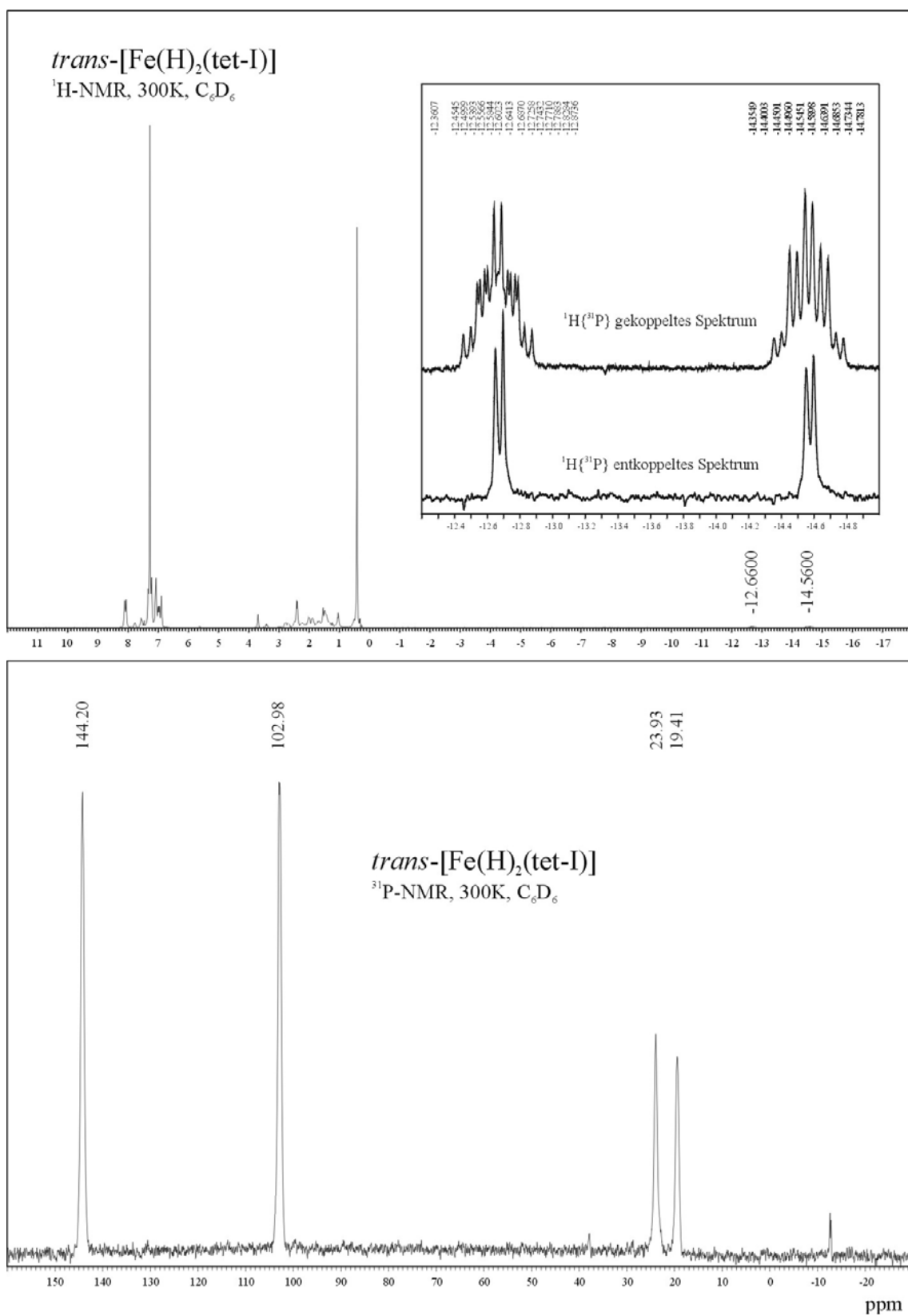


Abb. 3-33. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von *trans*-[Fe(H)₂(*meso*-tet-I)] (15)

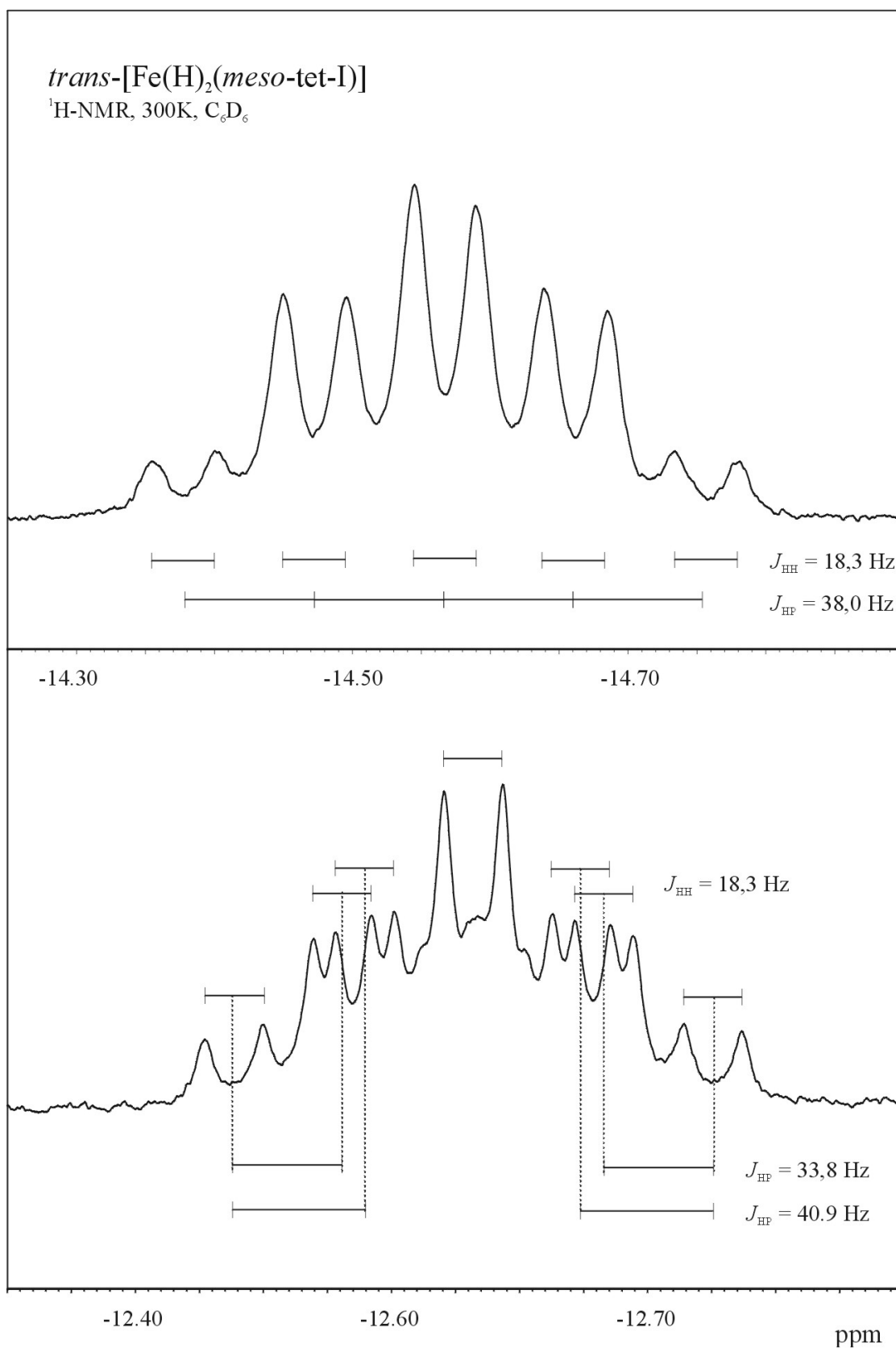


Abb. 3.34. Vergrößerte Darstellung der hydridischen Multiplets von [Fe(H)₂(*meso*-tet-I)] (**15**) mit Angabe der Kopplungskonstanten

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von zwei Verbindungen an, wobei die Signale bei 144 und 103 ppm sowie 24 und 19 ppm zusammengehören (Intensitätsverhältnis $\approx 2 : 1$) und je einer Spezies zugeordnet werden können. Bei den erstgenannten Peaks handelt es sich um die Signalgruppen der $\text{P}_{\text{X},\text{X}'}$ - und $\text{P}_{\text{A},\text{A}'}$ -Atome des *meso*-tetraphos-I-Liganden im Komplex *trans*- $[\text{Fe}(\text{H}_2)(\textit{meso}\text{-tet-I})]$ (**15**). Die Aufspaltung von ca. 40 ppm ist ähnlich groß wie in dem verwandten Dithiocyanatokomplex **14a** (60 ppm, s. Kapitel 3.2.3.2). Bei den letztgenannten Peaks handelt es sich entweder um eine oxidative Zerstörung des Komplexes **15** oder um Nebenprodukte der Synthese.

3.2.3.4 NMR-Spektren von *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**)

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass es sich bei der Verbindung **12** um einen *cis*-Komplex handelt [STRKKR80]. Dieses Ergebnis wird durch die NMR-Spektroskopie gestützt [MANJCS98]: das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu *trans*-[Fe(H)₂(*meso*-tet-I)] (**15**) kein Quintett für das Hydrid-Signal, sondern eine Multipllett-Struktur, die zu komplex für eine *trans*-Struktur ist (Abbildung 3-35). In Übereinstimmung mit dem A₂B₂-Muster im ³¹P-NMR-Spektrum (s. u.) kann dieses Signal somit einer *cis*-Koordination zugesprochen werden. Die verwandten *cis*-Komplexe H₂Fe[(P(OC₂H₅)₃)₄] und H₂Fe[(P(OCH₂)₃CC₂H₅)₄], die statt bidentaten unidentate Liganden besitzen und bereits spektroskopisch untersucht wurden, zeigen ähnliche Aufspaltungsmuster in der Hydrid-Region. Bei temperaturabhängigen Messungen wurde dabei festgestellt, dass diese Systeme in Lösung stereochemisch nicht starr sind und entweder über eine verzerrte *trans*- oder „pseudotetraedrische“ Struktur fluktuieren [JESJCS71] [MANJCS98]. Bei tiefen Temperaturen, wo die Austauschgeschwindigkeit klein ist, wird ein Aufspaltungsmuster erhalten, das als Dublett von Triplets oder Quartett von Triplets beschrieben werden kann und typisch für eine *cis*-Geometrie ist. Die dominante Triplet-Struktur wird durch die Kopplung der Hydride zu den zwei äquivalenten, axialen Phosphoratomen verursacht. Bei höheren Temperaturen wird die Austauschgeschwindigkeit groß gegenüber der NMR-Zeitskala und im ¹H-Spektrum ist nur noch ein Quintett detektierbar, was auf einen *trans*-Übergangszustand deutet.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **12** zeigt zwei Signale bei 104 und 92 ppm im Verhältnis 1 : 1, die den beiden unterschiedlichen Sorten von Phosphoratomen in einem vier-Spin A₂B₂-System zugeordnet werden können (Abbildung 3-35). Die equatorialen P-Atome P_{eq} werden durch die *trans*-ständigen Hydride stärker doniert als die *cis*-ständigen axialen P-Atome P_{ax} und damit stärker abgeschirmt.

Bei dem breiten Signal bei 19 ppm könnte es sich nach obigen Ausführungen um die isomere *trans*-Form von **12** handeln, die aus der Fluktuation der *cis*-Form in Lösung entsteht. In diesem Zusammenhang sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

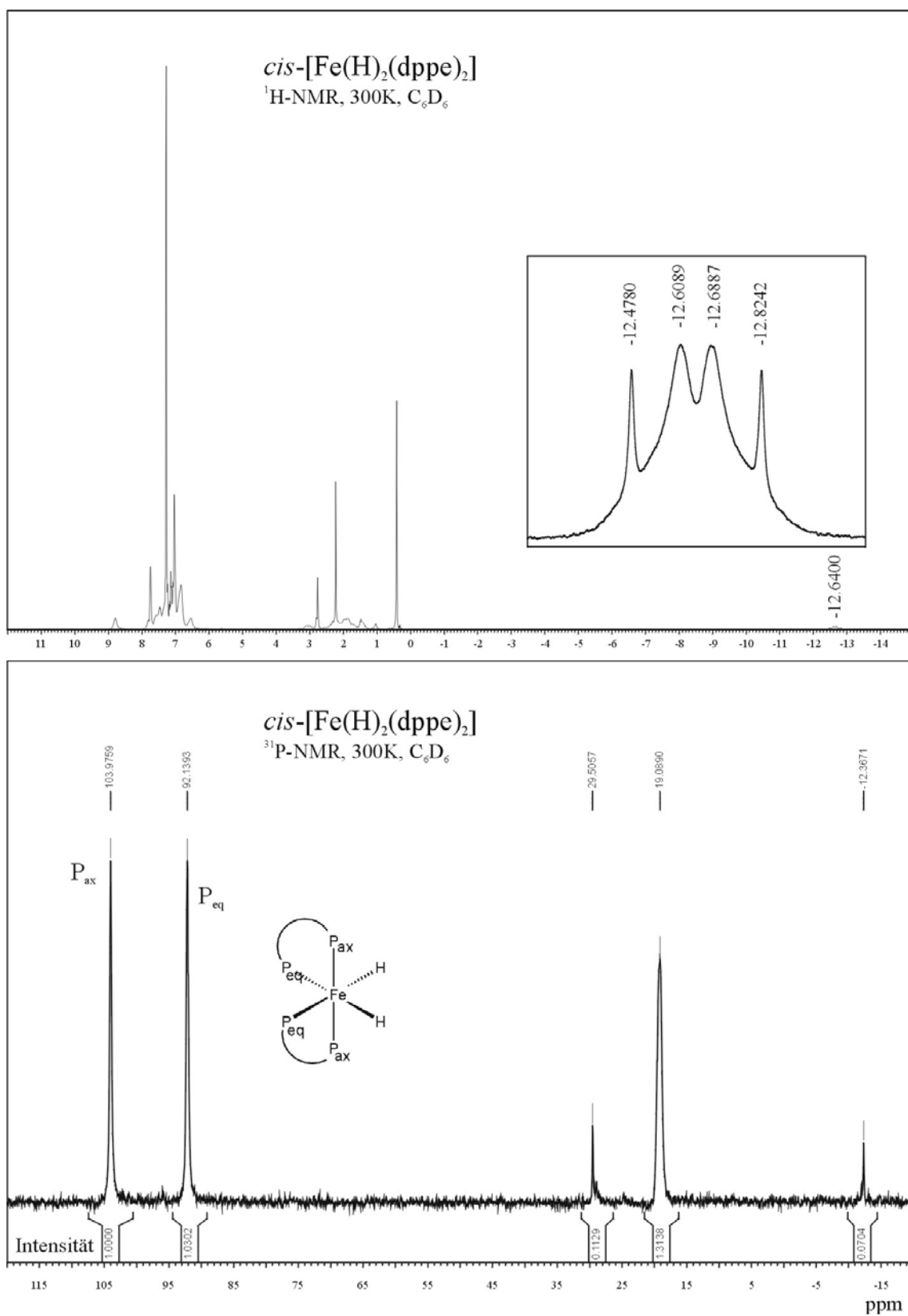


Abb. 3-35. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (12)

3.2.3.5 NMR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**13b**)

Der Komplex $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ (**13a**) entsteht aus Lösungen von $[\text{FeHCl}(\text{dppe})_2]$ (**11**) in Aceton durch Abstraktion des Chlorid-Ions mit NaOTf unter CO-Atmosphäre [MORIOC99]. Der Chlorid-Ligand wird also durch das Kohlenmonoxid-Molekül ersetzt. Da es sich bei **11** um einen *trans*-Komplex handelt [LEEBKC98], liegt es nahe, dass nach dem Syntheseweg von **13a** sich ebenfalls ein *trans*-Komplex bildet. Diese Vermutung wird durch die von MORRIS *et al.* publizierten NMR-Daten bestätigt [MORIOC99]: das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Hydrid-Signal bei $-7,74$ ppm, das zu einem Quintett aufgespalten wird und demzufolge vier äquivalente Phosphoratome in seiner Umgebung besitzt. Die Kopplungskonstante J_{HP} beträgt $47,1$ Hz (2J -Kopplung). Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist aufgrund der chemischen Äquivalenz aller Phosphor-Atome nur ein Singulett-Signal bei $84,8$ ppm zu erkennen.

Um zu überprüfen, ob sich auch unter anderen Reaktionsbedingungen der *trans*-Komplex bildet, wurde $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**13b**) analog zu der Darstellung des verwandten Stickstoffkomplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10**) durch Umsetzung von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) unter CO-Gas aus THF-Lösungen synthetisiert. Nach den Ergebnissen der quantenchemischen Untersuchungen (s. Kapitel 3.2.2.4) und AOM-Modellrechnungen (s. Kapitel 3.2.4.3) besitzt der Komplex **9** eine Geometrie, die eine *cis*-Koordination eines weiteren Liganden wie N_2 oder CO ermöglicht. Anhand der NMR-Spektren ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass sich auch beim Syntheseweg von **13b** der *trans*-Komplex bildet (Abbildung 3-36): das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Hydrid-Signal bei $-7,81$ ppm, das zu einem Quintett aufgespalten wird und demzufolge vier äquivalente Phosphoratome in seiner Umgebung besitzt. Die Kopplungskonstante J_{HP} beträgt $47,2$ Hz (2J -Kopplung). Das Singulett-Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist bei $85,15$ ppm zu finden.

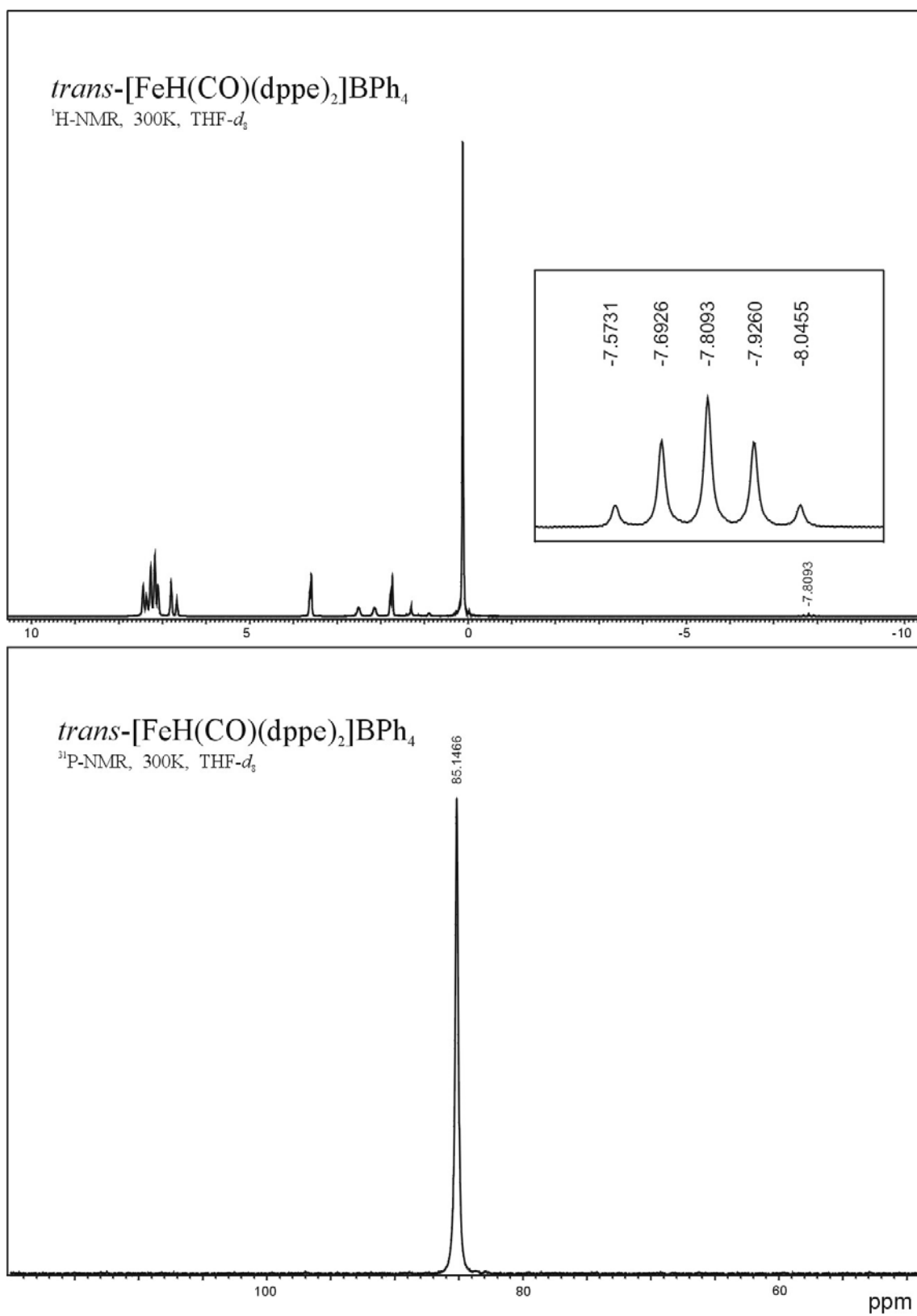


Abb. 3-36. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von *trans*-[FeH(CO)(dppe)₂]BPh₄ (**13b**)

3.2.3.6 NMR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10a**)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **10a** in THF ist in Abbildung 3-37 dargestellt. Das Singulett-Signal bei 92 ppm wird durch die vier chemisch äquivalenten P-Atome von **10a** verursacht und zeigt, dass es sich bei **10a** um einen *trans*-Komplex handelt. Im NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$, der durch Umsetzung von $[\text{FeH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{dppe})]$ mit HBF_4 unter N_2 erhaltenen wird, ist ebenfalls ein Singulett bei 91,2 ppm zu beobachten [MORIOC83]. Interessanterweise ist bei **10a** ein aus vier Peaks bestehendes Multiplett im Bereich von 80 bis 82 ppm zu finden, bei dem es sich möglicherweise um zwei Dubletts handeln könnte. Diese Signalgruppen fehlen in den Spektren von *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ und *trans*- $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**13b**). Es lässt sich deshalb schlussfolgern, dass **10a** in THF-Lösung neben einer C_{4v} -Symmetrie noch weitere Geometrien besitzt, in denen die P-Atome nicht äquivalent sind. Die geringe Aufspaltung zwischen den Signalen von nur ca. 1 ppm zeigt aber, dass sich die P-Atome trotzdem sehr ähnlich sein müssen. Eine *cis*-Geometrie für **10a** kann demnach mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine Struktur ähnlich der von *cis*- $[\text{Fe}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]$ (**12**) vorläge, was aber eine größere Aufspaltung der beiden unterschiedlichen Phosphorsorten P_{ax} und P_{eq} zur Folge hätte (vgl. 12 ppm im NMR-Spektrum von **12**). Eine *trans*-Geometrie, in der die vier P-Atome nicht äquivalent sind, ergibt sich durch Abklappen zweier P-Atome aus der P_4 -Ebene (ähnlich wie im Falle des Kations $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$), vgl. Abbildung 3-4). Die resultierende C_{2v} -Symmetrie für *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ besitzt dadurch zwei verschiedene Phosphorsorten P_{ax} und P_{eq} (Abbildung 3-37), die sich in ihrer chemischen Umgebung jedoch deutlich weniger unterscheiden als in einer *cis*-Geometrie mit zwei unterschiedlichen *trans*-ständigen Liganden. Der Bindungsabstand des koordinierten N_2 -Liganden ist im Falle einer solchen Geometrie etwas vergrößert.

Leider konnten keine ^1H - und ^{15}N -NMR-Spektren erhalten werden, da vermutlich wegen des Paramagnetismus von **10a** und seinem ^{15}N -Isotopomeren das Hydrid- und das ^{15}N -Signal stark verbreitert werden und im Spektrum nicht zu beobachten sind.

Bei den Signalgruppen bei ca. 26 und 41 ppm handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen in der Probe.

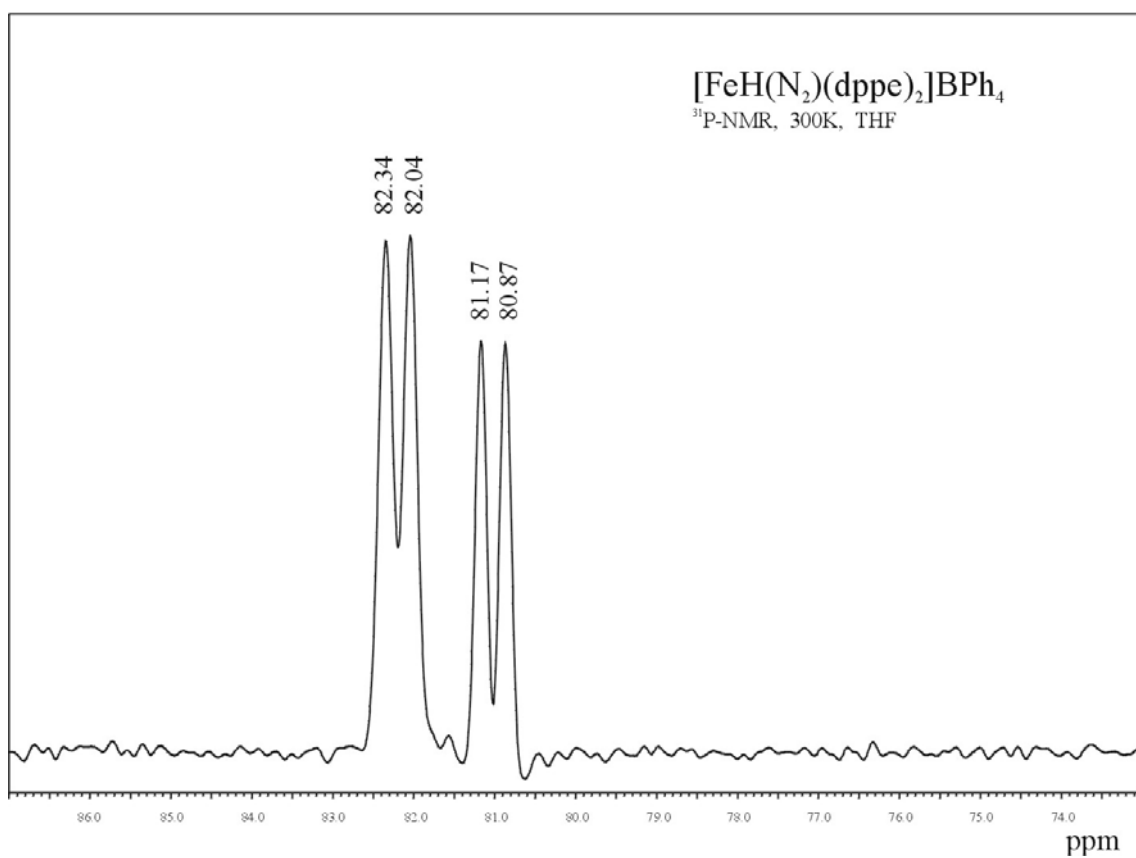
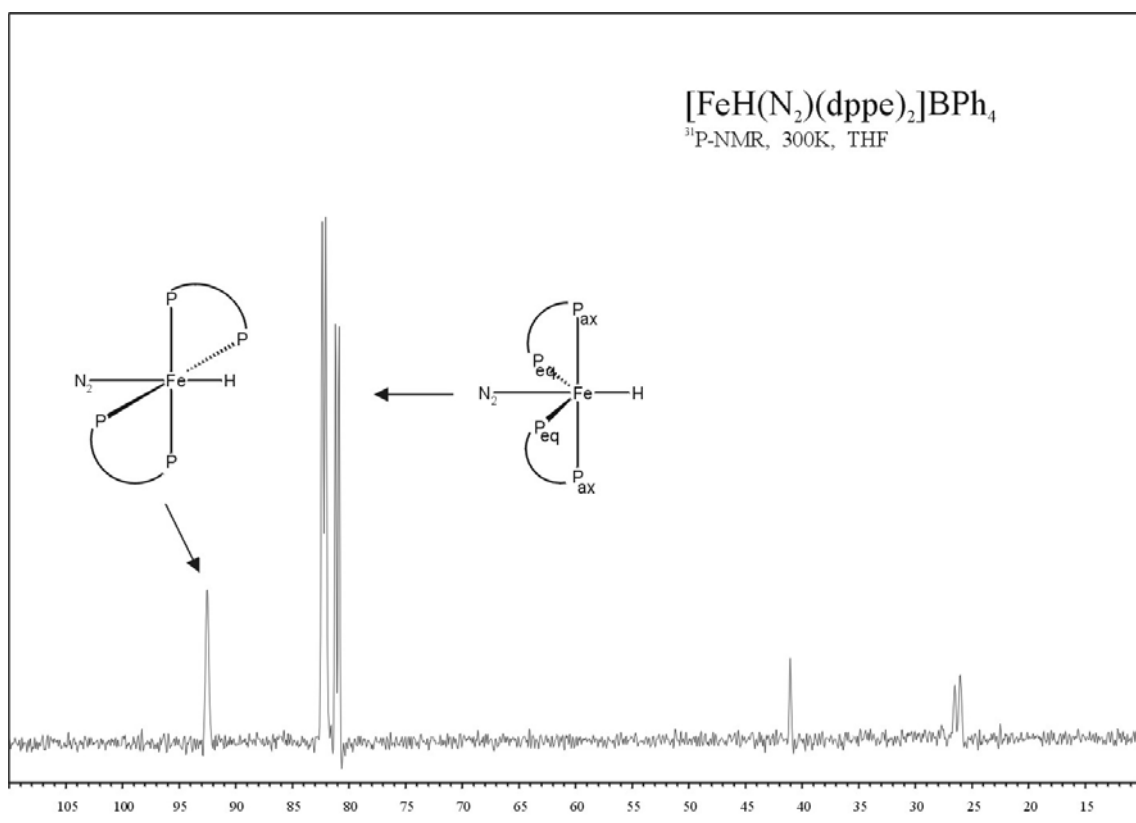


Abb. 3-37. ³¹P-NMR-Spektrum von [FeH(N₂)(dppe)₂]BPh₄ (**10a**)

3.2.3.6 NMR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **9** ist in Abbildung 3-38 (oben) dargestellt. Ähnlich wie beim verwandten N_2 -Komplex **10a** ist in der hydridischen Region im negativen Bereich kein Signal zu detektieren, lediglich bei ca. 9 ppm ist ein breiter Peak zu beobachten. Vermutlich handelt es sich hierbei um das paramagnetisch verschobene und verbreiterte Hydrid-Signal.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 79 bis 82 ppm drei Multipletts. Die beiden Signalgruppen bei 81 und 82 ppm sind auch im Spektrum des Stickstoffanalogons **10a** zu beobachten, was darauf hinweist, dass die untersuchte Probe **9** mit **10a** verunreinigt ist. Dies kann auch anhand der Schwingungsspektren von **9** festgestellt werden, in denen bei 2120 cm^{-1} der N-N-Stretch zu finden ist und auf die Verunreinigung hinweist (s. Kapitel 3.2.5).

Zusätzlich zu diesen beiden Signalgruppen ist eine weitere, breite Bande bei ca. 79 ppm zu beobachten, die im Spektrum von **10a** nicht zu finden ist und demnach dem fünffach koordinierten Komplex **9** zugewiesen werden kann. Die Lage dieser Bande ist temperaturabhängig (Abbildung 3-39) und schiebt bei Temperaturerhöhung von ca. 79 ppm (293 K) auf 75 ppm (323 K). Bei Abkühlen auf Temperaturen um den Gefrierpunkt (273 K) fällt die Bande nahezu mit einer Signalgruppe des N_2 -Komplexes zusammen. Die Verschiebung der Signalgruppe in Abhängigkeit von der Temperatur kann mit der temperaturabhängigen Koordination von THF-Lösungsmittel-Molekülen erklärt werden, was mit der UV-Vis-Spektroskopie in dieser Arbeit ebenfalls untersucht wurde (s. Kapitel 3.2.4.3): bei tiefen Temperaturen ist das THF-Molekül fester bzw. mit einem geringeren Bindungsabstand an **9** koordiniert als bei hohen Temperaturen. Dies führt dazu, dass die Elektronendichte auf den P-Atomen der Phosphine bei Erhöhen der Temperatur zunimmt und die P-Atome somit stärker abgeschirmt werden.

Die Struktur der Signalgruppe, die aus einem komplexeren Multiplett zu bestehen scheint, deutet darauf hin, dass auch das Addukt $[\text{FeH}(\text{THF})(\text{dppe})_2]^+$ eine verzerrte Geometrie aufweist, in der die P-Atome chemisch nicht äquivalent sind. Wahrscheinlich liegt eine ähnliche Struktur wie in $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (**10a**) vor, wobei anstatt des N_2 -Liganden ein schwächer gebundenes THF-Lösungsmittelmolekül *trans* zum Hydrid koordiniert ist.

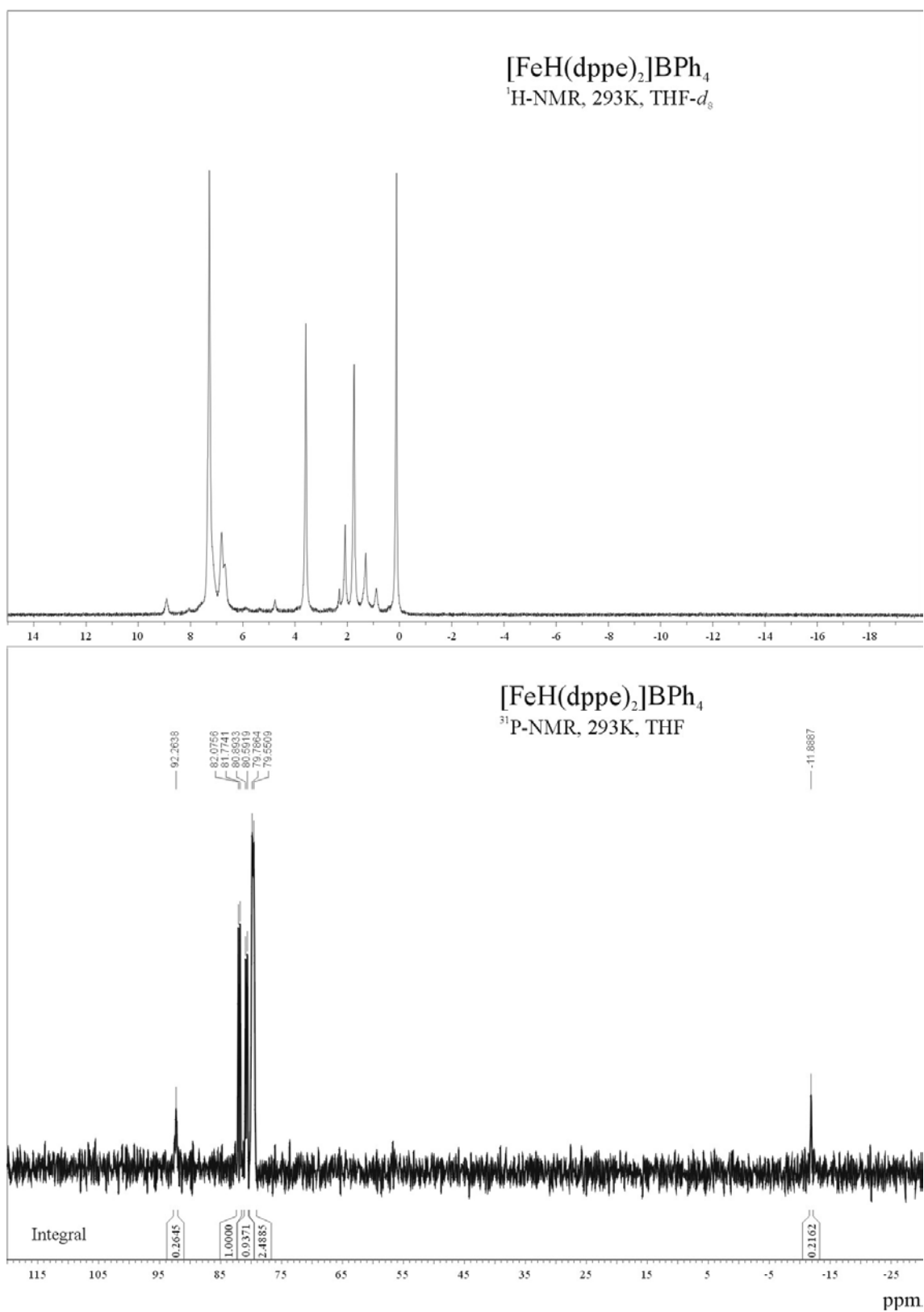


Abb. 3-38. ^1H - und ^{31}P -NMR-Übersichtsspektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (9)

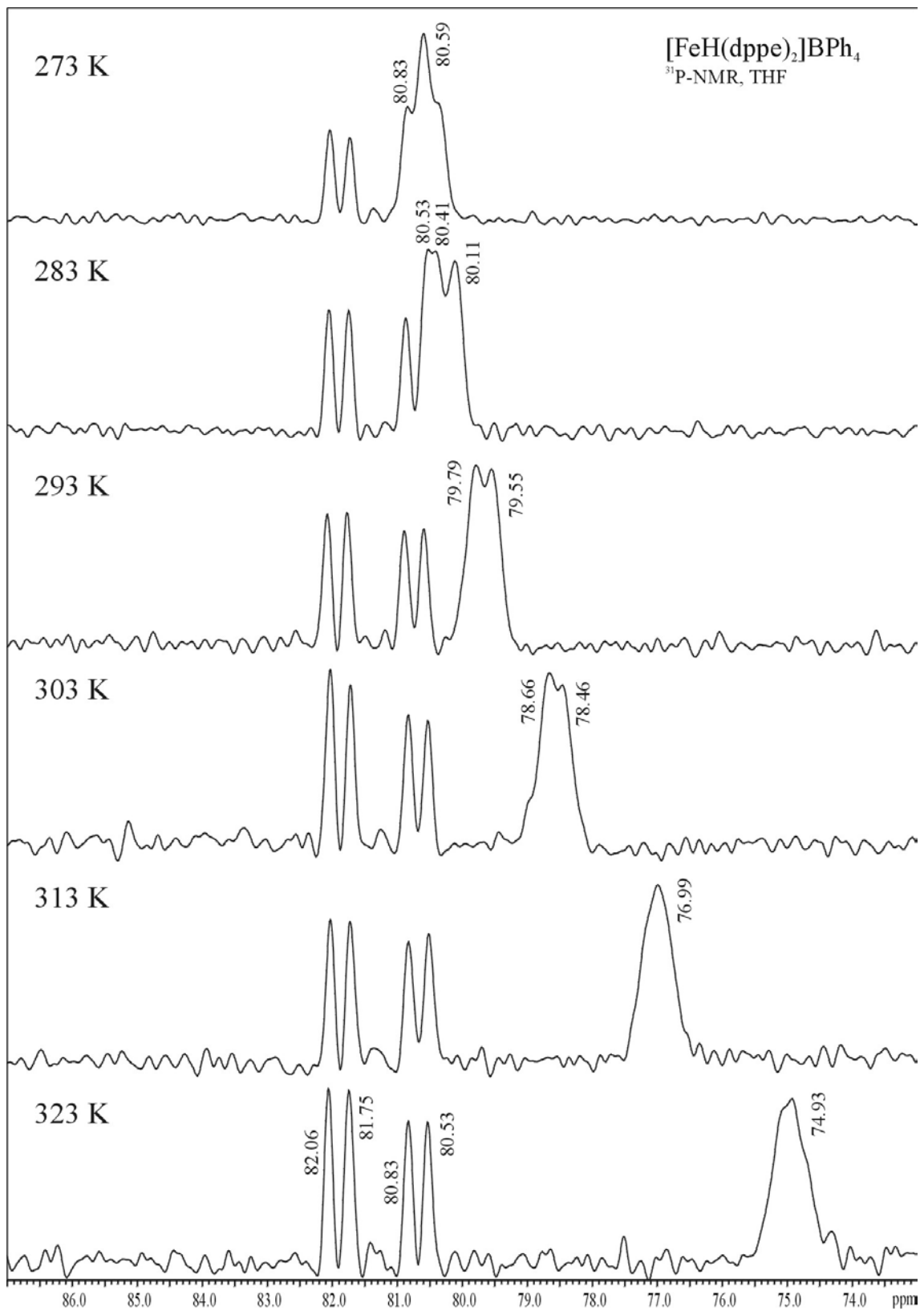


Abb. 3-39. ³¹P-NMR-Spektrum von **9**, vergrößerte Bereichsdarstellung von 87 bis 73 ppm.

3.2.4 UV-Vis-Spektroskopie

3.2.4.1 Optische Spektren und AOM-Parametrisierung von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**)

Die UV-Vis-Spektren von **5** sind in Abbildung 3-40 dargestellt. Das Festkörperspektrum zeigt zwei intensive Banden bei 29586 cm^{-1} (337 nm) und 27027 cm^{-1} (370 nm) sowie eine deutlich schwächere Schulterbande bei 16891 cm^{-1} (592 nm). Im Lösungsspektrum von **5** in Dichlormethan sind ebenfalls drei Banden zu erkennen, deren Lagen sich jedoch etwas von denen im Festkörperspektrum unterscheiden. Die Peaks bei 17953 cm^{-1} (557 nm) und 21505 cm^{-1} (465 nm) besitzen ϵ -Werte von 115 bzw. $190\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und können somit Ligandenfeldübergängen zugeordnet werden. Die Bande bei 26809 cm^{-1} (393 nm) ist intensiver ($\epsilon = 500\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), es handelt sich um eine Charge-Transfer-Charakter, die hervorgerufen wird durch Elektronentransfer vom Eisen(II)-Ion zu den Phosphinen oder aus Orbitalen des Eisen(II) zum Hydrid.

Mit Hilfe des AOM wurden für das Kation **5** für zwei verschiedene Strukturen die elektronischen Übergänge berechnet (Abbildung 3-41, Eingabekoordinaten sind in Tabelle 3-22 zusammengestellt). Verwendet wurden dabei die Parameter der depe-Komplexe aus Kapitel 3.1 (s. Tabelle 3-7). Das Modell **Va** ist quadratisch-pyramidal (ideale C_{4v} -Symmetrie) und besitzt die gleiche Geometrie wie die aus den DFT-Rechnungen erhaltene optimierte Struktur **5'** (s. Kapitel 3.2.2.6). Das Modell **Vb** ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit einem Winkel Θ von 100° (ideale C_{2v} -Symmetrie). Für **5'** wurden auf Basis einer zeitabhängigen DFT-Rechnung ebenfalls elektronische Übergänge berechnet. In Tabelle 3-23 sind die Ergebnisse zusammengestellt, Abbildung 3-42 zeigt das d -Orbital-Energiediagramm der Modellsysteme **Va** und **Vb**.

Unter Zugrundelegung einer C_{4v} -Symmetrie für **5** können die Banden in den optischen Spektren den Übergängen $^1A_1 \rightarrow ^1E^a$ ($xz, yz \rightarrow z^2$), $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ ($xy \rightarrow x^2 - y^2$) und $^1A_1 \rightarrow ^1E^b$ ($xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$) zugeordnet werden. Die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und nach dem AOM berechneten Banden ist recht gut, die Ergebnisse der DFT-Rechnung weichen jedoch um 4000 bis 5000 cm^{-1} ab und sind alle zu niedrig berechnet. Es ist anzumerken, dass der Übergang $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ in C_{4v} -Symmetrie verboten ist und dementsprechend nicht so intensiv in den Spektren von **5** zu sehen sein sollte.

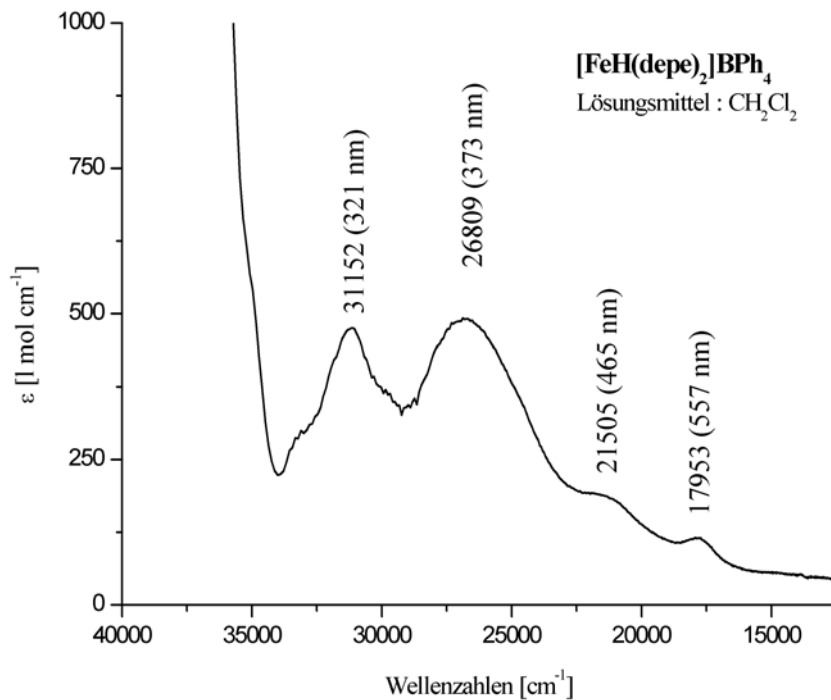
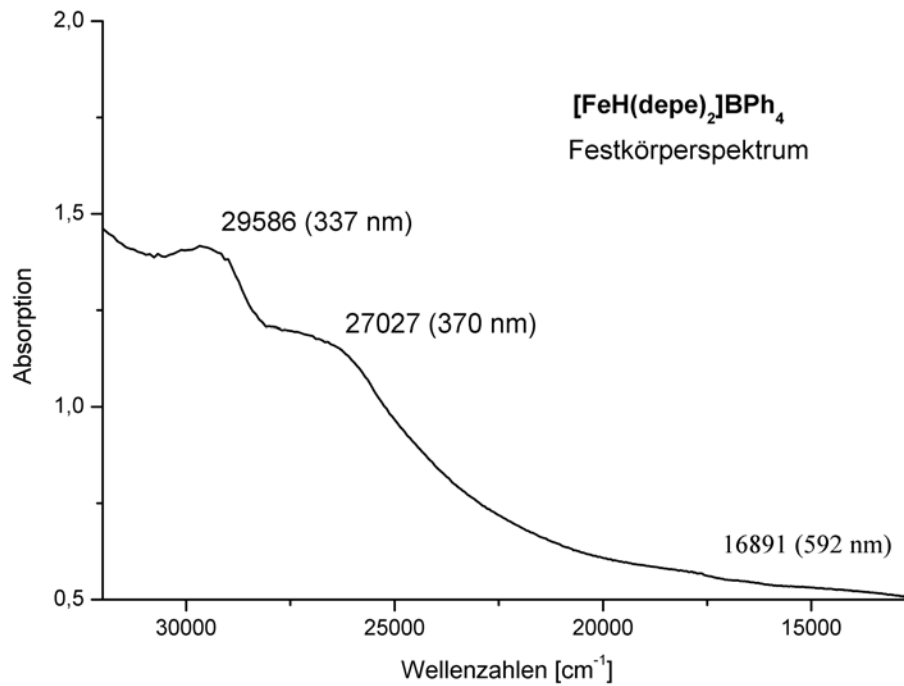


Abb. 3-40. UV-Vis-Lösungs- und Festkörperspektrum von [FeH(depe)₂]BPh₄ (**5**)

Dies deutet darauf hin, dass die Struktur des Kations **5** vielleicht nicht exakt quadratisch-pyramidal, sondern leicht in Richtung trigonal-bipyramidal verzerrt ist und somit in seiner Symmetrie erniedrigt ist. Unter Zugrundelegung einer C_{2v} -Symmetrie wie im Modell **Vb** können die Banden in den optischen Spektren den Übergängen ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ($xz \rightarrow z^2$), ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ ($yz \rightarrow z^2$) und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ($xz \rightarrow x^2-y^2$) bzw. ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ ($yz \rightarrow x^2-y^2$) zugeordnet werden. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und AOM-Rechnung ist auch hier recht gut. Bei Werten für den Winkel Θ von über 115° wird der 3B_1 -Term Grundzustand des Modells **Vb** und folglich auch von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**).

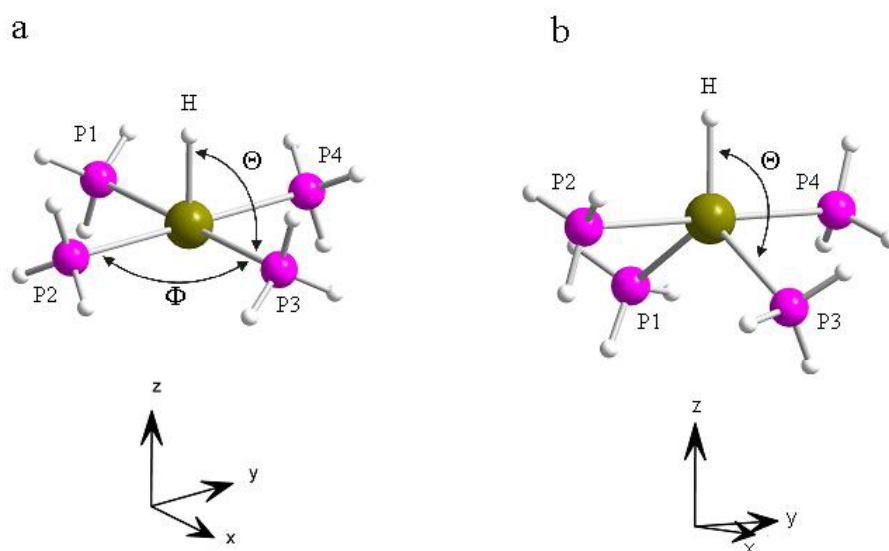


Abb. 3-41. AOM-Modellsysteme **Va** (links) und **Vb** (rechts) für $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**)

Tabelle 3-22. Koordinaten (Eulerwinkel) für das AOM-Modellsystem des Komplexes $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**).

Modellsystem	Winkel	P1	P2	P3	P4	H
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(\text{PH}_3)_4]$	Θ	90	90	90	90	0
(Va)	Φ	0	90	180	270	0
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})(\text{PH}_3)_4]$	Θ	110	90	110	90	0
(Vb)	Φ	0	90	180	270	0

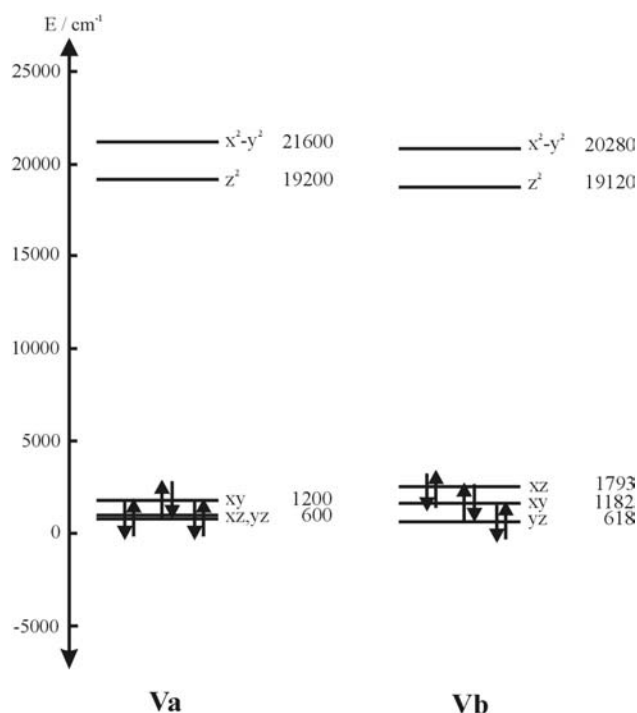


Abb. 3-42. *d*-Orbital-Energiediagramm von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**) (Modellsysteme **Va** und **Vb**).

Tabelle 3-23. Experimentell beobachtete und berechnete Übergangsenergien (cm⁻¹) des Komplexes $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**).

Methode	¹ E ^a	¹ A ₂	¹ E ^b	¹ B ₂
	xz,yz → z ²	xy → x ² -y ²	xz,yz → x ² -y ²	xy → z ²
exp ¹⁾	17953	21505	26809	-
ε ²⁾	66	195	534	-
AOM ³⁾ Modell Va	17442	18722	27130	24957
DFT ⁴⁾	12853 ⁵⁾	18062	22883 ⁷⁾	19260
	13459 ⁶⁾		23420 ⁸⁾	
AOM ³⁾ Modell Vb	¹ B ₁	¹ B ₂	¹ B ₁	¹ B ₂
	xz → z ²	yz → z ²	xz → x ² -y ²	yz → x ² -y ²
	15165	17363	25882	25880

¹⁾ gemessen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. ²⁾ Extinktionskoeffizient in [l·mol⁻¹·cm⁻¹]. ³⁾ berechnet mit den Parametern aus Tab. 3-7. ⁴⁾ Ergebnisse für die optimierte Struktur **5***. ⁵⁾ xz → z². ⁶⁾ yz → z². ⁷⁾ xz → x²-y². ⁸⁾ yz → x²-y².

3.2.4.2 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**6**)

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass der Komplex **6** in einer *trans*-Koordination vorliegt und diamagnetisch ist [BUYACR93]. Das optische Lösungsspektrum von **6** in Dichlormethan (Abbildung 3-43) zeigt demnach die typische Struktur eines Eisen(II)-, „low-spin“-Systems: die Übergänge $^1A_1 \rightarrow ^1E^a$ (Aufspaltung des 1T_1 -Terms in C_{4v} -Symmetrie, Orbitalübergang $xz, yz \rightarrow z^2$) und $^1A_1 \rightarrow ^1E^b$ (Aufspaltung des 1T_2 -Terms in C_{4v} -Symmetrie, Orbitalübergang $xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$) können den beiden Banden bei 17794 cm^{-1} (562 nm) und 21980 cm^{-1} (455 nm) zugewiesen werden. CT-Banden sind bei 26385 cm^{-1} (379 nm) und 32680 cm^{-1} (306 nm) zu beobachten. Sie werden verursacht durch Elektronentransfer vom Hydrid zum Eisen(II)-Ion und vom Eisen(II)-Ion zu den Phosphinen. Das Spektrum zeigt in seiner Struktur große Ähnlichkeit mit seinem fünffach koordinierten Analoga $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**), beide Systeme besitzen demnach in Lösung eine ähnliche Geometrie.

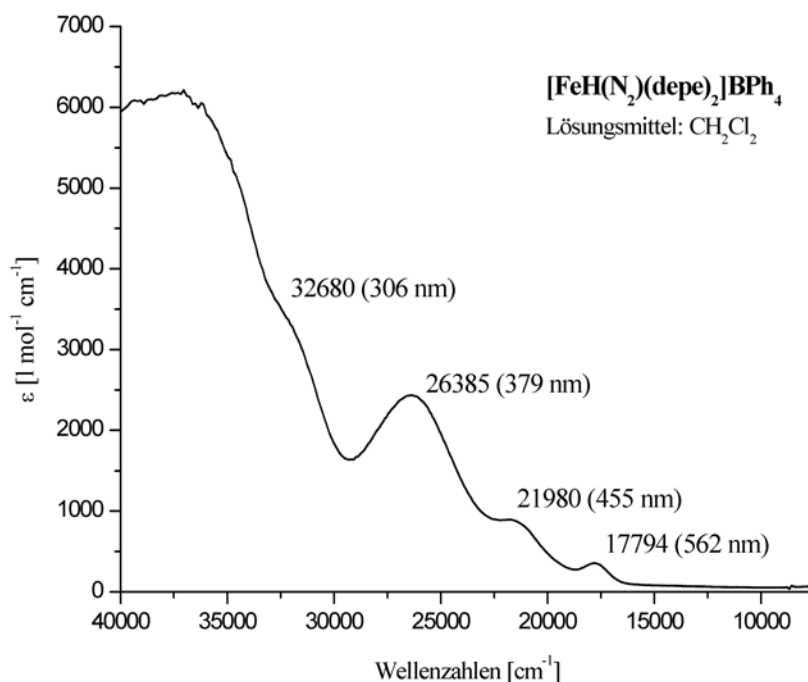
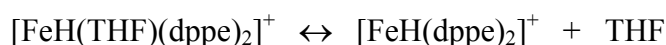


Abb. 3-43. UV-Vis-Lösungsspektrum von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**6**) in Dichlormethan

3.2.4.3 Optische Spektroskopie und AOM-Parametrisierung von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**)

Das optische Lösungsspektrum von **9** in THF ist in Abbildung 3-44 dargestellt und zeigt eine intensive Bande („Bande I“), die in Abhängigkeit von der Temperatur von 18900 cm^{-1} (529 nm , 0° C) auf 18180 cm^{-1} (550 nm , 50° C) schiebt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von rot-violett nach blau-violett, was mit dem temperaturabhängigen Gleichgewicht der Koordination von THF-Lösungsmittelmolekülen zusammenhängt [SACCCR72]:



Die lösungsmittelfreie Substanz **9** ist blau und zeigt im Festkörperspektrum (Abbildung 3-44) die intensive Bande I bei 17240 cm^{-1} (580 nm). Aufgrund des hohen Wertes für den molaren Extinktionskoeffizienten von ca. $1000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ handelt es sich nicht um einen Ligandenfeldübergang, sondern um eine Charge-Transfer-Bande, die durch Elektronentransfer vom Hydrid-Liganden zum Eisen(II)-Ion verursacht wird. Solche

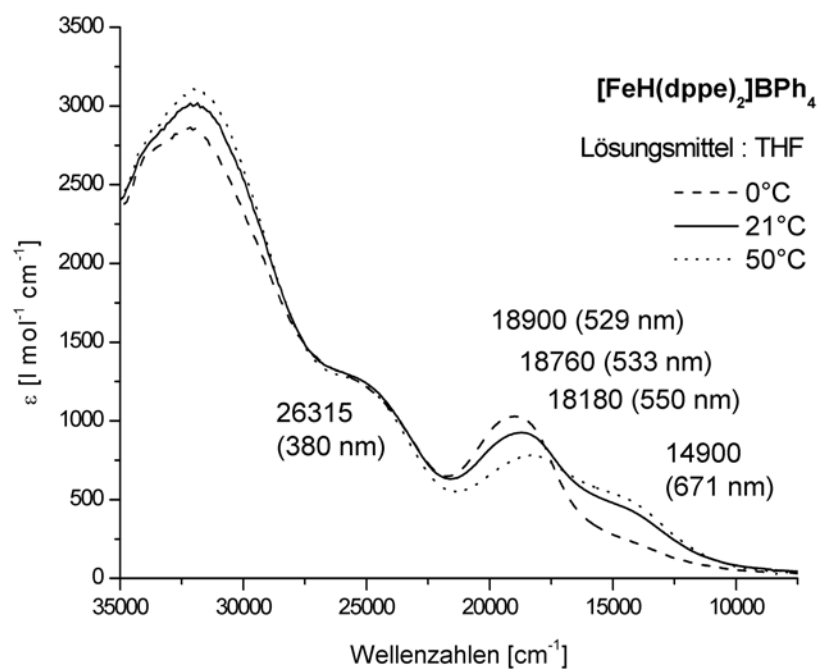


Abb. 3-44. UV-Vis-Lösungsspektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) in THF

CT-Banden können auch bei anderen Eisen(II)-Hydrido-Komplexen beobachtet werden, wie z. B. in den Spektren der Komplexe *trans*-[FeHCl(depe)₂] (**4**) (Abbildung 3-8), *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (**11**) und *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**) (Abbildung 3-47 und 3-48). Die Bande I verschiebt sich im THF-Lösungsspektrum bei Erhöhung der Temperatur nicht nur zu kleineren Energien, sondern nimmt auch in ihrer Intensität ab (von $\epsilon = 1000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $T = 0^\circ \text{ C}$ auf $\epsilon = 750 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $T = 50^\circ \text{ C}$). Gleichzeitig wird die Bande bei 14900 cm^{-1} (671 nm) relativ zur Bande I intensiver, verändert aber ihre Lage nicht. Bei $T = 50^\circ \text{ C}$ besitzt sie fast die gleiche Intensität wie die Bande I. Eine weitere Bande bei 26315 cm^{-1} (380 nm) ist sowohl in ihrer Lage und Intensität temperaturunabhängig. Der Extinktionskoeffizient von ca. $1250 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ deutet auf eine CT-Bande hin, die wohl durch Übergänge von halb- oder vollbesetzten Orbitalen des Eisen(II)-Ions in Orbitale des dppe-Liganden hervorgerufen wird.

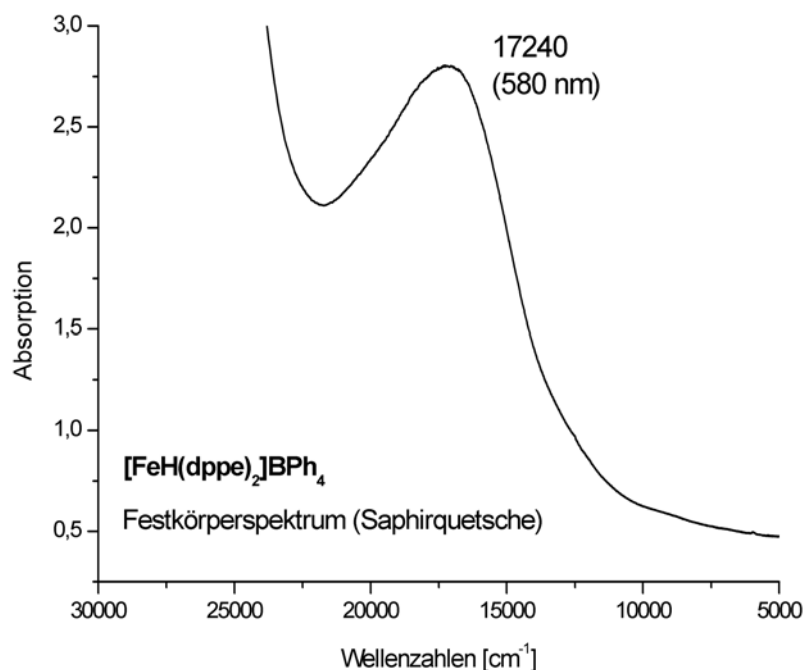


Abb. 3-45. UV-Vis-Festkörperspektrum von [FeH(dppe)₂]BPh₄ (**9**)

Lösungen von **9** in Aceton und Dichlormethan besitzen unabhängig von der Temperatur eine gelbrote Farbe. Dementsprechend zeigen die Lösungsspektren (Abbildung 3-46) im Vergleich zum THF-Spektrum eine vollkommen andere Struktur. So besitzt das CH₂Cl₂-Spektrum eine intensive breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 22573 cm⁻¹ (443 nm), Schultern sind bei 20500 cm⁻¹ (488 nm) und 24500 cm⁻¹ (408 nm) zu erkennen. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten sind mit 500 bis 750 l·mol⁻¹·cm⁻¹ für Ligandenfeldübergänge etwas zu hoch, so dass es sich vermutlich wieder um die CT-Bande des Hydrid-Liganden handelt, die etwaige Ligandenfeldübergänge überlagert. Die Banden sind in ihrer Lage unabhängig von der Temperatur, Unterschiede in den Intensitäten sind wohl auf Konzentrationsänderungen in den Meßküvetten zurückzuführen.

Das Aceton-Spektrum von **9** zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 19800 cm⁻¹ (505 nm) und 22988 cm⁻¹ (435 nm) mit Werten für die Extinktionskoeffizienten von 1100 bzw. 1350 l·mol⁻¹·cm⁻¹. Wie im Falle des CH₂Cl₂-Spektrums ist keine Verschiebung der Banden bei Änderung der Temperatur zu beobachten. Ein Vergleich der Lösungsspektren von **9** in THF sowie Aceton und Dichlormethan zeigt deutlich, dass die Lösungsmittel unterschiedlich stark koordinieren und somit das Ligandenfeld von **9** auf verschiedene Weise beeinflussen.

Zur Ermittlung der elektronischen Struktur von **9** wurde in analoger Weise wie bei den Eisen(II)-depe-Komplexen eine AOM-Parametrisierung durchgeführt. Da die Struktur von **9** sowohl im Festkörper als auch in Lösung nicht bekannt ist, konnten die AOM-Parameter aus den Daten der optischen Spektren nicht erhalten werden. Stattdessen wurde eine Simultananpassung an die UV-Vis-Spektren der Komplexe *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (**11**) [LEEBKC98] und *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**) [STRKKR80] durchgeführt (Abbildung 3-47/48), die bereits strukturell charakterisiert wurden. Hierbei trat die Schwierigkeit auf, dass Ligandenfeldübergänge in den Spektren beider Verbindungen durch intensive CT-Banden überdeckt werden, die durch Elektronentransfer vom Hydrid-Liganden zum Eisen(II)-Ion und vom Eisen(II)-Ion in Orbitale des dppe-Liganden verursacht werden. Eine exakte Zuordnung der Ligandenfeldübergänge ist deshalb nicht möglich, nur der Bereich konnte ungefähr angegeben werden.

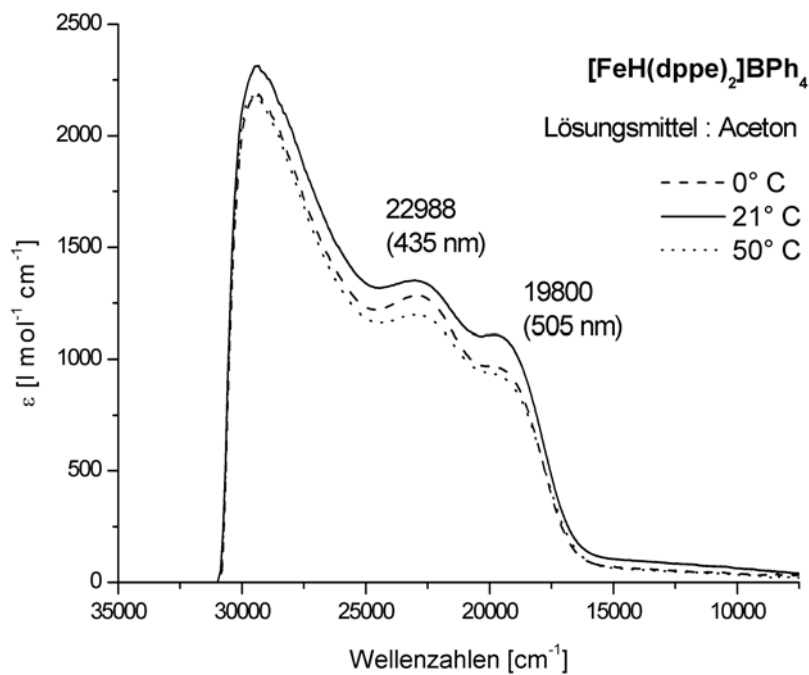
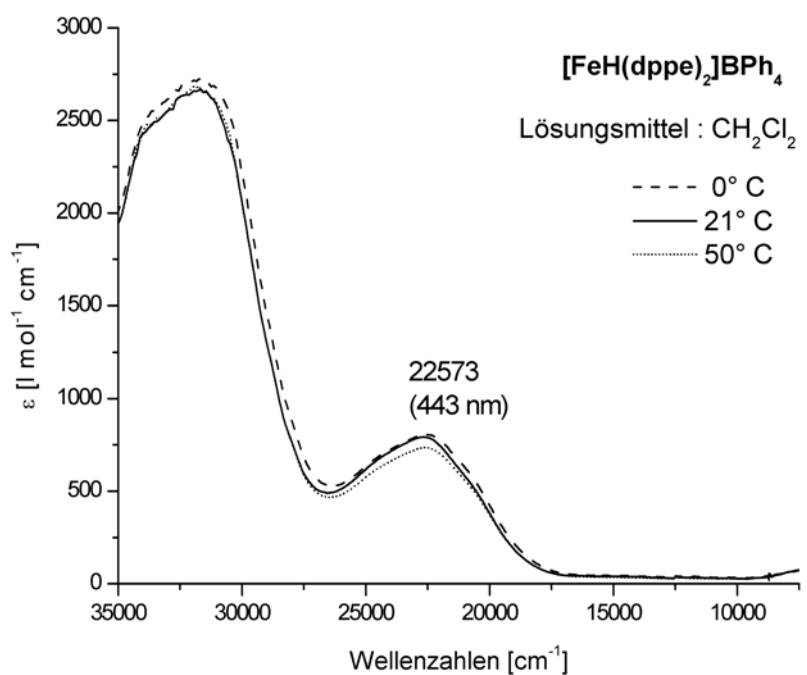


Abb. 3-46. UV-Vis-Lösungsspektren von [FeH(dppe)₂]BPh₄ (**9**) in Dichlormethan (**oben**) und Aceton (**unten**)

Die optischen Lösungs- und Festkörperspektren von **11** sind in Abbildung 3-47 dargestellt und zeigen beide die intensive CT-Bande des Hydrid-Liganden mit einem Absorptionsmaximum bei 18760 cm^{-1} (533 nm) und einem ϵ -Wert von $1550\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Bei Tieftemperatur schiebt diese Bande leicht auf 18900 cm^{-1} (529 nm). Die Struktur des Spektrums ist vergleichbar mit demjenigen des depe-Analogons $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**) (s. Kapitel 3.1.4, Abbildung 3-8). Dort wurde diese Bande dem Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^{\text{a}}$ zugeordnet, der sich durch die Aufspaltung des T_1 -Zustandes in $\text{C}_{4\text{v}}$ -Symmetrie ergibt. Für den Komplex **11** kann diese Zuordnung auf gleiche Weise erfolgen. Wie bereits gesagt handelt es sich bei dieser Bande jedoch nicht um einen reinen Ligandenfeldübergang, sondern enthält einen hohen CT-Anteil des Hydrids, so dass die Zuordnung ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^{\text{a}}$ beim Absorptionsmaximum von 18760 cm^{-1} (533 nm) für **11** eventuell nicht ganz exakt ist. Da aber unterhalb von ca. 16000 cm^{-1} (625 nm) keine weiteren Banden zu beobachten sind, die dem Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ zugeordnet werden könnten, kann angenommen werden, dass der Fehler nicht allzu groß ist. Aufgrund der hohen σ -Donorfähigkeit des Hydrid-Liganden und der Phosphine sowie eines zusätzlichen Chlor-Coliganden in axialer Position wird das am Übergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^{\text{a}}$ beteiligte z^2 -Orbital energetisch stark angehoben. Der Orbitalübergang $xz, yz \rightarrow z^2$ ist demnach auch bei relativ hohen Energien im UV-Vis-Spektrum zu erwarten. Eine weitere Bande (Schulter) ist bei ca. 23150 cm^{-1} (432 nm) zu erkennen, die wie im Falle von Komplex **4** dem Ligandenfeldübergang ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}^{\text{b}}$ (Aufspaltung des T_2 -Zustandes in $\text{C}_{4\text{v}}$ -Symmetrie) zugeordnet werden kann. Aufgrund des hohen Wertes für den Extinktionskoeffizienten von ca. $1250\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ wird wohl auch diese Bande durch CT-Beiträge überlagert, die durch Elektronentransfer vom Chlor-Ligand oder den Phosphinen zum Eisen(II)-Ion verursacht werden.

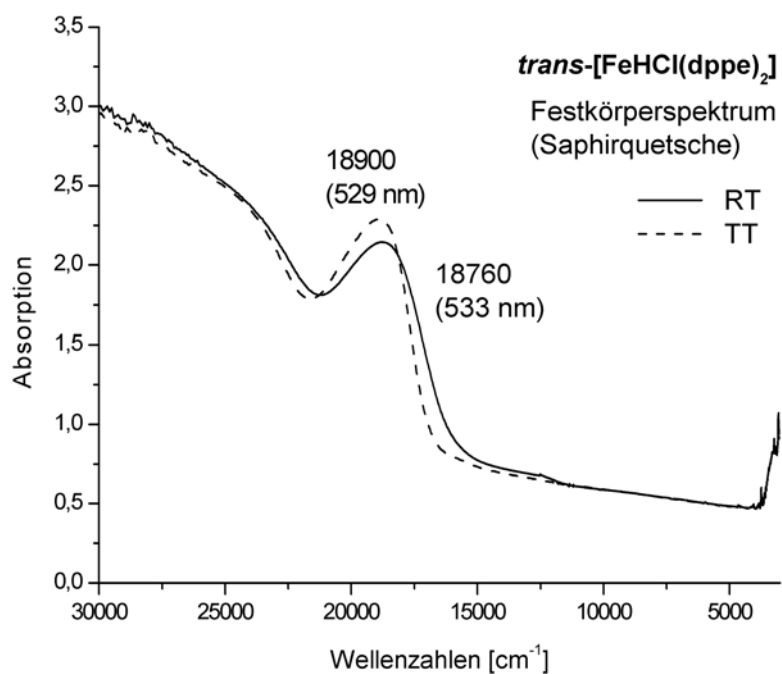
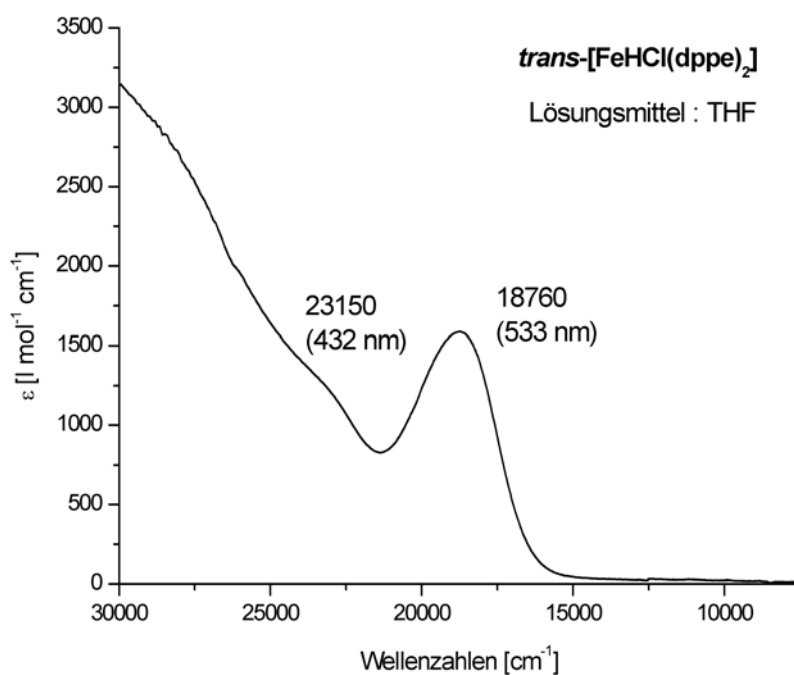


Abb. 3-47. Optische Spektren von [FeHCl(dppe)₂] (**11**), **oben**: Lösungsspektrum in THF, **unten**: Festkörperspektrum.

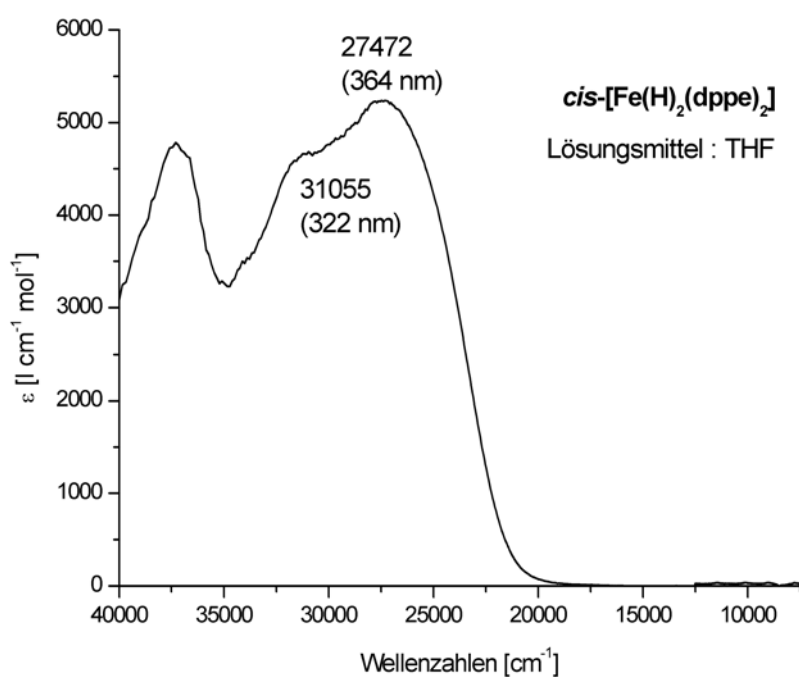
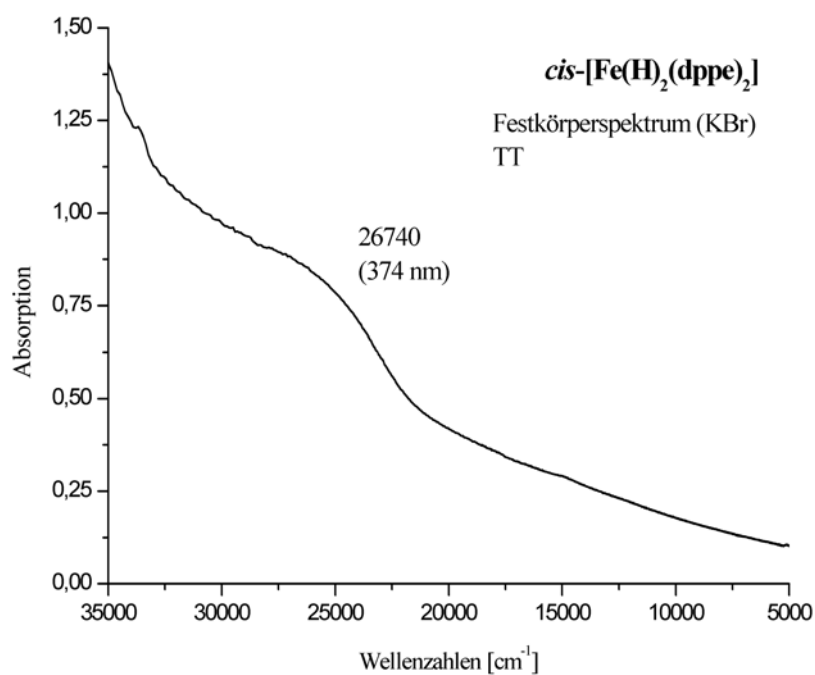


Abb. 3-48. Optische Spektren von *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**), **oben**: Lösungsspektrum in THF, **unten**: Festkörperspektrum (KBr-Pressling).

Beide Banden sind im Vergleich zum depe-Komplex **4** zu niedrigeren Energien verschoben (2700 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1}), was mit schwächeren σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des dppe-Liganden im Vergleich zum depe-Liganden erklärt werden kann (vgl. hierzu auch die AOM-Parameter in den Tabellen 3-7 und 3-25): die Energie des x^2-y^2 -Orbitals wird stark und die der übrigen Orbitale leicht gesenkt, dadurch verschieben sich die Übergänge ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ zu kleineren Energien.

Die optischen Lösungs- und Festkörperspektren von *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**) sind in Abbildung 3-48 dargestellt. Aufgrund der hohen σ -Donorfähigkeit der beiden *cis*-ständigen Hydrid-Liganden werden sowohl das z^2 - als auch das x^2-y^2 -Orbital sehr stark doniert, so dass Ligandenfeldübergänge erst bei relativ hohen Energien zu erwarten sind. Tatsächlich zeigt das Lösungsspektrum von **12** unterhalb von 20000 cm^{-1} keine Übergänge, zwei sehr intensive Banden sind erst bei 27472 cm^{-1} (364 nm) und 31055 cm^{-1} (322 nm) zu finden. Aufgrund der hohen Werte für die Extinktionskoeffizienten von rund $5000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ handelt es sich hier um CT-Übergänge, hervorgerufen durch Elektronentransfer vom Hydrid zum Eisen(II)-Ion und vom Eisen(II)-Ion zu den Phosphinen. Die in diesem Bereich zu erwartenden Ligandenfeldübergänge werden dadurch überlagert. Im Festkörperspektrum ist ebenfalls eine Bande bei ca. 27000 cm^{-1} zu beobachten, der Anstieg der Intensität im Spektrum ab 5000 cm^{-1} wird durch Trübung des KBr-Presslings verursacht.

Die Spektren von **11** und **12** wurden auf Basis von Modellsystemen mit C_{4v} - (**11**) und C_2 -Symmetrie (**12**) angepasst (Abbildung 3-49), Eingabekoordinaten sind in Tabelle 3-24 zusammengestellt. Die e_σ - und e_π -Parameter für Chlor wurden von den Eisen(II)-depe-Systemen übernommen (s. Kapitel 3.1.4, Tabelle 3-7). Die erhaltenen AOM-Parameter sind in Tabelle 3-25, berechnete Übergänge in Tabelle 3-26 zusammengestellt. Den Werten der e_σ - und e_π -Parameter für Phosphor ist zu entnehmen, dass dppe im Vergleich zu depe schwächere σ -Donorfähigkeiten besitzt, aber gleichzeitig über relativ hohe π -Akzeptoreigenschaften verfügt. Dies ist mit der elektronenziehenden Wirkung der Phenylgruppen des dppe im Vergleich zu der elektronenschiebenden Wirkung der Alkylgruppen des depe zu erklären (Rückbindung von Elektronendichte in antibindende π^* -Orbitale der Phenylringe).

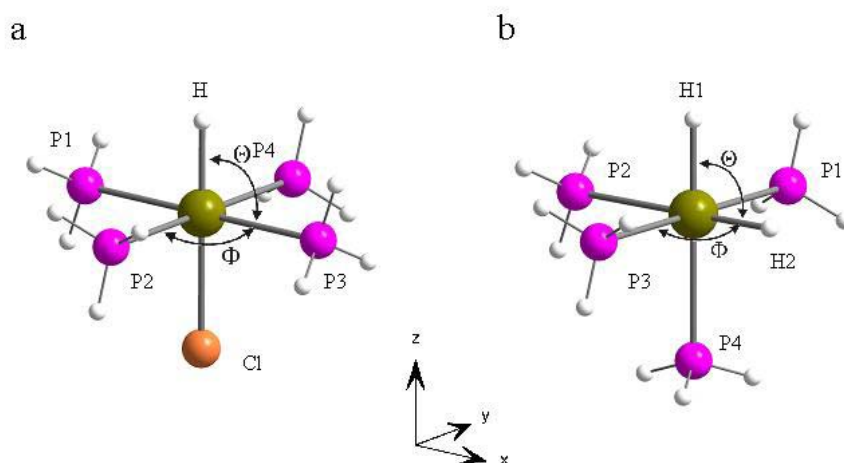


Abb. 3-49. AOM-Modellsysteme für Eisen(II)-dppe-Komplexe. **(a)** Modellsystem **XI** für *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (**11**) mit C_{4v}-Symmetrie. **(b)** Modellsystem **XII** für *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**11**) mit C_{2v}-Symmetrie.

Tabelle 3-24. Zusammenstellung der Koordinaten (Eulerwinkel) für die AOM-Modellsysteme der Komplexe **9**, **11** und **12**

Modellsystem	Winkel	P1	P2	P3	P4	X1	X2
[Fe ^{II} (H) ₂ (PH ₃) ₄] (XII) ¹⁾	Θ	90	90	90	90	0	180
	Φ	0	90	180	270	0	0
[Fe ^{II} HCl(PH ₃) ₄] (XI) ²⁾	Θ	90	90	90	90	0	180
	Φ	0	90	180	270	0	0
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXa) ³⁾	Θ	90	90	90	90	0	-
	Φ	0	90	180	270	0	-
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXb) ³⁾	Θ	90	90	90	180	0	-
	Φ	0	90	180	0	0	-
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXc) ³⁾	Θ	0	90	90	180	90	-
	Φ	0	90	180	0	0	-
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXd) ³⁾	Θ	90	90	90	180	0	-
	Φ	0	90	225	0	0	-
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXe) ³⁾	Θ	0	90	90	180	90	-
	Φ	0	120	240	0	0	-
[Fe ^{II} H(PH ₃) ₄] (IXf) ³⁾	Θ	120	90	120	90	0	-
	Φ	0	90	180	270	0	-

¹⁾ X1 = H1, X2 = H2. ²⁾ X1 = H1, X2 = Cl. ³⁾ X1 = H (entsprechend Abbildung 3-49 und 3-50)

Tabelle 3-25. Experimentell bestimmte AOM Parameter für die Eisen(II)-dppe-Komplexe **9**, **11** und **12** (B=650, C=4B, alle Parameter in cm⁻¹)

	Cl ¹⁾	P	H
e _σ	4000	5300	10500
e _π	1400	-600	0

¹⁾ Werte übernommen von den Eisen(II)-depe-Komplexen, s. Tabelle 3-7

Tabelle 3-26. Experimentell beobachtete und nach dem AOM berechnete Übergangsenergien (cm⁻¹) der Komplexe *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (**11**) und *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**)

Komplex	Methode	¹ E ^a	¹ A ₂	¹ E ^b	¹ B ₂
		xz,yz → z ²	xy → x ² -y ²	xz,yz → x ² -y ²	xy → z ²
11	exp ¹⁾	(18760) ⁴⁾	-	(23150) ⁴⁾	-
	ε ²⁾	1550	-	1250	-
	AOM ³⁾	16620	16680	23980	27870
12		¹ B	¹ A	¹ B	¹ A
		xz → z ²	xy,yz → x ² -y ²	xz → x ² -y ²	xy,yz → z ²
	exp ¹⁾	-	-	(27472) ⁴⁾	(31055) ⁴⁾
	ε ²⁾	-	-	5200	4600
	AOM ³⁾	23140	19480	26910	31400

¹⁾ gemessen in THF bei Raumtemperatur. ²⁾ Extinktionskoeffizient in [l·mol⁻¹·cm⁻¹].

³⁾ berechnet mit den Parametern aus Tab. 3-25. ⁴⁾ CT-Banden

Da bislang keine kristallographischen Daten für das Kation $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**) vorliegen, wurde die elektronische Struktur von **9** mit den erhaltenen AOM-Parametern für vier verschiedene Modelle bestimmt, deren Geometrien an die Strukturen bekannter fünffach koordinierter Komplexe bzw. optimierter Strukturen angelehnt sind (Abbildung 3-50). Das Modell **IXa** besitzt die Struktur einer quadratischen Pyramide mit dem Hydrid-Liganden in axialer Position, der senkrecht auf der durch die vier Phosphoratome aufgespannten Ebene steht (C_{4v} -Symmetrie). Eine derartige Struktur wurde für das Kation $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**) auf Basis von DFT-Rechnungen erhalten (vgl. Kapitel 3.2.2.1 dieser Arbeit). Im Unterschied zu **9** besitzt das System **5** jedoch einen Singulett-Grundzustand.

Bei Modell **IXb** ist ein Phosphoratom aus der P_4 -Ebene herausgeklappt und steht in *trans*-Position zum axialen Hydrid. Diese Geometrie ist angelehnt an die Ergebnisse der Strukturoptimierung von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (**7a'**), wo die freigewordene equatoriale Oktaederposition durch ein H-Atom besetzt ist und Hinweise auf agostische Wechselwirkungen vorliegen. Das Modell **IXc** unterscheidet sich von **IXb** dadurch, dass der Hydrid-Ligand nicht in axialer, sondern in equatorialer Position gebunden ist. Solch eine Geometrie wurde durch Optimierung der Modellkomplexe **9'** und **9''** erhalten (s. Kapitel 3.2.2.4).

Das Modell **IXd** ergibt sich aus **IXb** durch Verändern des Winkels von P3 zu den beiden Phosphoratomen P1 und P2 auf 135° . Auf diese Weise erhält man die Geometrie einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit dem Hydrid-Liganden in quatorialer Position. Eine ideale C_{3v} -Symmetrie, bei der die Winkel zwischen den P-Atomen P1, P2 und P3 genau 120° betragen, ist nicht möglich, da der „Bißwinkel“ von Phosphinen wie depe, dppe oder tet-I ca. 85° groß ist und im AOM-Formalismus maximal auf 90° gesetzt werden kann. Ein rechter Winkel im Modell **IXd** ist zwischen den P-Atomen P1 und P2 sowie P3 und P4 gegeben.

Die Modelle **IXe** und **IXf** zeigen die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit dem Hydrid-Liganden in equatorialer Position (C_{2v} -Symmetrie, Hydrid über d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$ gebunden). Solch eine Struktur liegt im Kation $[\text{FeBr}(\text{meso-tet-I})]^+$ vor (Winkel $\Theta = 130^\circ$), das ebenfalls einen Triplett-Grundzustand besitzt [STOJOC81]. Ein Modell, bei dem der Hydrid-Ligand in axialer Position gebunden ist (D_3 -Symmetrie), ist nicht möglich, da der „Bißwinkel“ der Phosphine nicht 120° betragen darf.

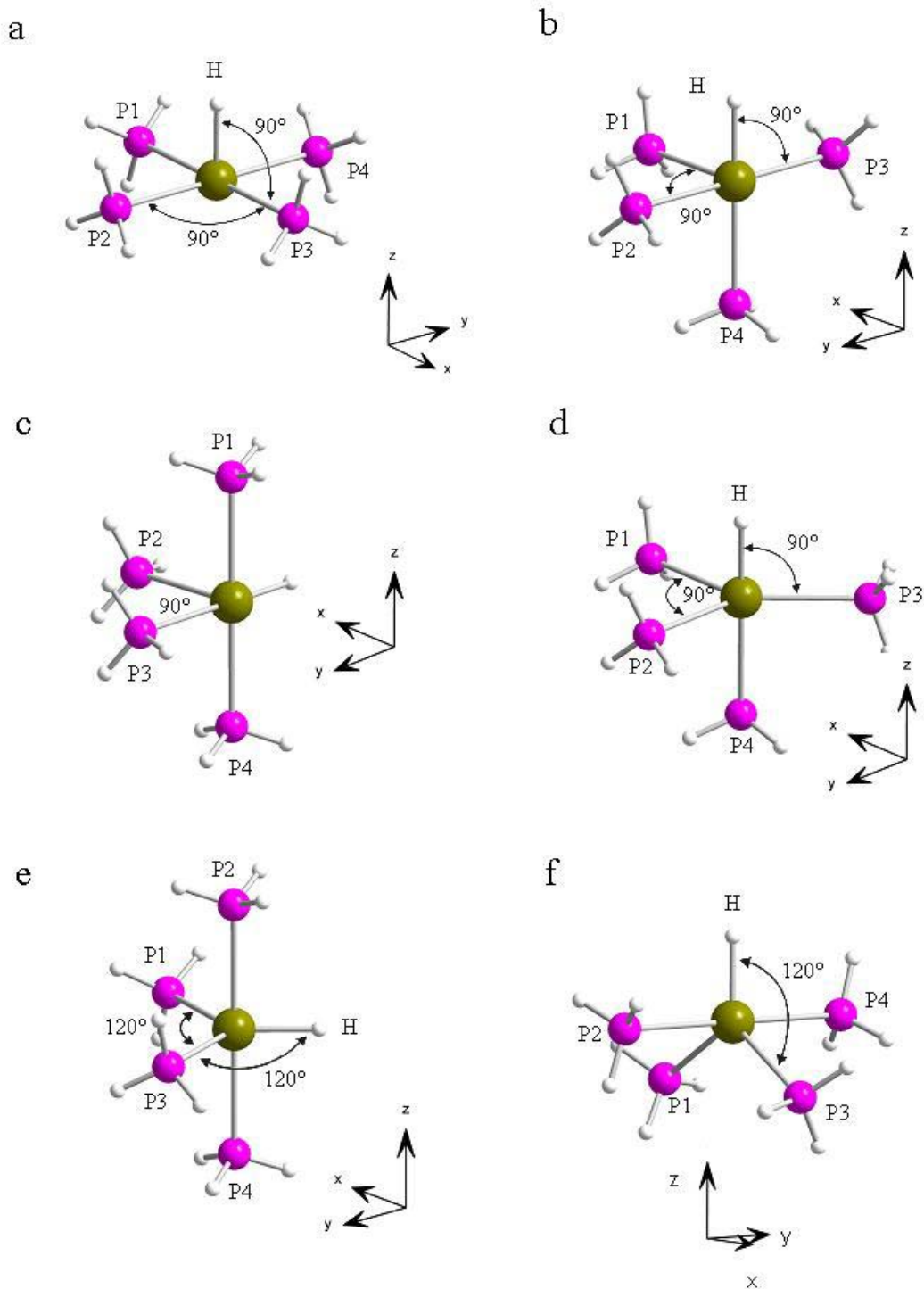


Abb. 3-50. AOM-Modellsysteme mit verschiedenen Geometrien für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9). **(a)** Modellsystem IXa (quadratisch-pyramidal) mit C_{4v} -Symmetrie. **(b)** Modellsystem IXb (oktaedrisch mit equatorialer Lücke) und H in axialer Position. **(c)** Modellsystem IXc (wie IXb, aber H in equatorialer Position). **(d)** Modellsystem IXd (verzerrt trigonal-bipyramidal) mit H in equatorialer Position. **(e)** Modellsystem IXe (trigonal-bipyramidal) mit H in equatorialer Position und C_{2v} -Symmetrie (Hydrid über $d_{x^2-y^2}$ gebunden). **(f)** Modellsystem IXf (wie IXe, nur H über d_{z^2} gebunden).

Die Eingabekoordinaten der Modellsysteme **IXa-f** sind in Tabelle 3-24 zusammengestellt, berechnete Übergangsenergien stehen in Tabelle 3-27. In Abbildung 3-51 sind für alle Modelle die *d*-Orbital-Energiediagramme dargestellt. Wie aus den Daten ersichtlich ist, wird der experimentell beobachtete Triplett-Grundzustand von **9** nur bei den Geometrien der Modelle **IXc** und **IXd** und **IXf** reproduziert. Dies kann mit den relativ großen σ -Donorfähigkeiten des Hydrids und der Phosphine erklärt werden: Im Modell **IXa** werden durch den Hydrid-Liganden das z^2 - und durch die vier P-Atome in der *xy*-Ebene das x^2-y^2 -Orbital energetisch stark angehoben, so dass die Singulett-Konfiguration $(xy)^2(yz)^2(xz)^2$ begünstigt ist (t_{2g}^6 -Konfiguration).

Bei Modell **IXb** klappt ein P-Atom aus der Ebene heraus in *trans*-Position zum Hydrid. Dadurch wird z^2 noch stärker angehoben, x^2-y^2 jedoch leicht abgesenkt und liegt energetisch unterhalb von z^2 . Der Energieabstand zwischen xz und x^2-y^2 ist jedoch immer noch zu groß, um einen Triplett-Grundzustand zu ermöglichen.

Das Modell **IXc** besitzt die gleiche elektronische Struktur (bezüglich der relativen Lage der *d*-Orbitale) wie die Modellkomplexe **9'** bzw. **9''** (s. Kapitel 3.2.2.9): durch den Hydrid-Liganden in der equatorialen Position liegt das x^2-y^2 -Orbital energetisch sehr hoch, das z^2 -Orbital ist durch die schwächere Donierung von nur einem P-Atom energetisch abgesenkt. Im Gegensatz zur elektronischen Struktur von **9'** und **9''** ist im AOM-Formalismus bei **IXc** das z^2 -Orbital jedoch nicht besetzt, es liegt ein Singulett-Grundzustand mit einer t_{2g}^6 -Konfiguration vor.

Ein Triplett-Grundzustand wird erst durch die Geometrie einer trigonalen Bipyramide (**IXe** und **IXf**) bzw. einer verzerrten trigonalen Bipyramide (**IXd**) erreicht. Im Modell **IXd** wird die Energie des x^2-y^2 -Orbitals nur durch zwei P-Atome stark doniert und somit energetisch noch weiter gesenkt als in **IXb** und **IXc**. Gleichzeitig wird das *xy*-Orbital, welches durch das P-Atom P3 stark doniert wird, energetisch angehoben. Der Abstand beider Orbitale zueinander ist nun soweit verringert, dass ein Elektron von *xy* nach x^2-y^2 angehoben werden kann. Es ergibt sich ein 3A_2 -Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration $(xy)^1(x^2-y^2)^1$.

Durch das Abklappen zweier Phosphine aus der *xy*-Ebene im Modell **IXf** wird die Energie von x^2-y^2 stark abgesenkt, diejenige von xz dagegen stark erhöht. Die Energiedifferenz beider Orbitale ist nun soweit verringert, dass ein Elektron von xz

nach x^2-y^2 angehoben werden kann und sich somit ein 3B_2 -Grundzustand mit der Elektronenkonfiguration $(xz)^1(x^2-y^2)^1$ ergibt.

Das Modellsystem **IXe** ist strukturell ähnlich mit **IXf**, nur dass in diesem Fall der Hydrid-Ligand nicht über z^2 , sondern über x^2-y^2 gebunden ist. Dadurch ergeben sich folgende Unterschiede in der elektronischen Struktur: die Energie von z^2 ist sehr hoch, da dieses Orbital von zwei Phosphinen doniert wird. Gleichzeitig wird x^2-y^2 energetisch stark gesenkt, da die in der xy -Ebene befindlichen Donoratome nicht exakt auf die Orbitallappen ausgerichtet sind (Bindungswinkel 120°). Dies führt allerdings zu einer stärkeren Anhebung von xy , das energetisch nun über x^2-y^2 liegt. Die resultierende Grundzustands-Konfiguration ist $(x^2-y^2)^1(xy)^1$ (3A_2 -Grundzustand) und ist damit vergleichbar mit dem Modellsystem **IXd**.

Die berechneten elektronischen Übergänge (Tabelle 3-27) der Modellsysteme **IXd**, **IXe** und **IXf** sind unter Berücksichtigung der Einfachheit des AOM-Formalismus in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachtbaren Banden in den Spektren von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**). Die berechneten niederenergetischen T_1 -Übergänge zwischen 11000 und 14000 cm^{-1} können den beiden Schultern bei ca. 9500 und 13500 cm^{-1} im Festkörperspektrum von **9** zugewiesen werden. Die T_2 -Übergänge werden im Bereich von 18000 und 25000 cm^{-1} berechnet und werden sowohl im Festkörper- als auch in den Lösungsspektren von intensiveren CT-Banden überlagert.

Tabelle 3-27. Nach dem AOM¹⁾ berechnete Übergangsenergien (cm⁻¹) für verschiedene Geometrien des Komplexes [FeH(dppe)₂]⁺ (**9**).

Modell ²⁾	Grundterm	¹ E ^a xz,yz → z ²	¹ A ₂ xy → x ² -y ²	¹ E ^b xz,yz → x ² -y ²	¹ B ₂ xy → z ²
IXa	¹ A ₁	15422	16680	23723	24529
		¹ B ₂ yz → x ² -y ²	¹ B ₁ xz → x ² -y ²	¹ B ₁ xz → z ²	¹ B ₂ yz → z ²
IXb	¹ A ₁	13607	18143	22447	25429
		¹ B ₂ yz → z ²	¹ B ₁ xz → z ²	¹ B ₂ yz → x ² -y ²	¹ B ₁ xz → x ² -y ²
IXc	¹ A ₁	11909	13607	-	25428
		³ B ₁ xz,yz → x ² -y ²	³ B ₂ xz,yz → x ² -y ²	³ B ₁ ³⁾ xz,yz → z ²	³ B ₂ ³⁾ xz,yz → z ²
IXd	³ A ₂	11184	12065	20861 22130 22341	25360 25692
		³ B ₁ ³⁾ yz → z ²	³ A ₁ ³⁾ xz → z ²	³ A ₂ yz → x ² -y ²	³ A ₁ xz → x ² -y ²
IXe	³ A ₂	17602 18585	17297 21502	10738	13548
		³ A ₂ yz → z ²	³ A ₁ xz → z ²	³ A ₂ yz → x ² -y ²	³ A ₁ xz → x ² -y ²
IXf	³ B ₂	13548	14072	17297	23493

¹⁾ berechnet mit den Parametern aus Tab. 3-25. ²⁾ nach Abbildung 3-50. ³⁾ dieser Orbitalübergang generiert mehrere Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung

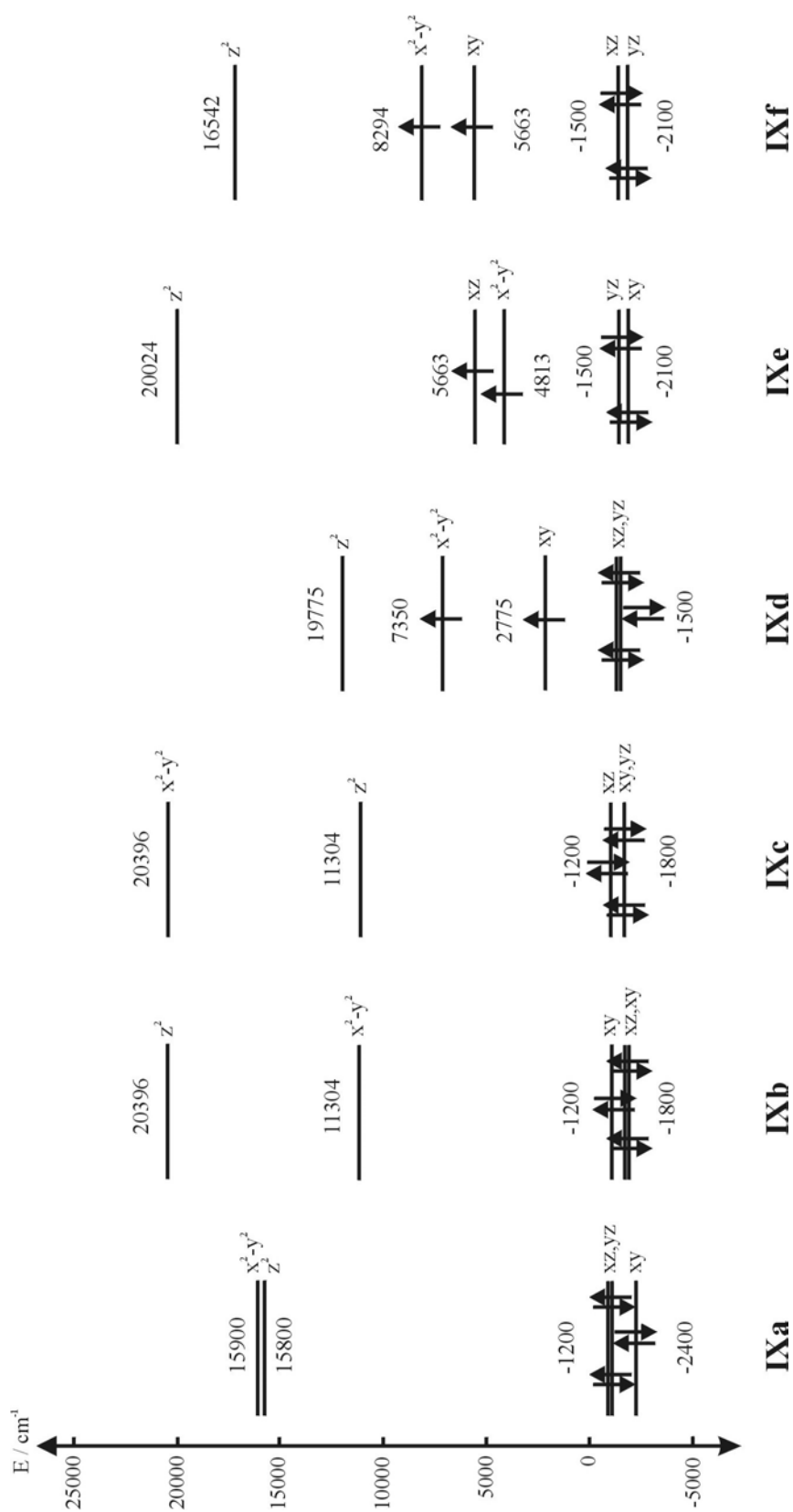


Abb. 3-51. *d*-Orbital-Energiediagramme der Modellsysteme IXa-f für den Komplex $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9)

3.2.4.4 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10a**, **10b**)

In Abbildung 3-52 ist das Lösungsspektrum des lösungsreagierten Komplexes **10a** in THF dargestellt. Es zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des fünffach koordinierten Analogons $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) in THF bei 0°C (Abbildung 3-44), also bei derjenigen Temperatur, bei der THF-Moleküle am stärksten an **9** koordinieren. Die Ähnlichkeit in der Struktur der Spektren von **9** und **10a** deutet darauf hin, dass der N_2 -Ligand auf gleiche Weise koordiniert ist wie das THF-Lösungsmittelmolekül in **9**. Im Vergleich zu den verwandten CO-Komplexen **13a** und **13b**, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig als *trans*-Komplexe identifiziert werden konnten, ist die Struktur des optischen Spektrums von **10a** jedoch verschieden. Dies lässt vermuten, dass **10a** in Lösung nicht als *trans*-, sondern als *cis*-Komplex vorliegt, was auch im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie stehen würde (vgl. Kapitel 3.2.3.6). Die Bande bei ca. 26300 cm^{-1} (380 nm) besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 1250\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ist auch im THF-Lösungsspektrum des fünffach koordinierten Analogons **9** zu beobachten. Es handelt sich folglich um die CT-Bande, die durch Elektronentransfer vom Eisen(II)-Ion zu den Phosphin-Liganden verursacht wird. Der CT-Übergang bei 18939 cm^{-1} (528 nm, $\varepsilon = 750\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) („Bande I“) wird durch Elektronentransfer vom Hydrid-Liganden in Orbitale des Eisen(II)-Ions hervorgerufen. Die Lage der Bande ist nahezu identisch mit derjenigen in den THF-Lösungsspektren von **9** bei 0°C , was beweist, dass die THF-Moleküle in **9** ähnlich wie der N_2 -Ligand in **10a** koordiniert sind. Bei einer Erhöhung der Temperatur wurde bei **9** weiterhin festgestellt, dass die Bande I an Intensität verliert und gleichzeitig eine neue, energetisch tieferliegende Bande an Intensität zunimmt. Dies kann folgendermassen erklärt werden: im Falle einer *cis*-Geometrie erfolgt die Bindung des Hydrids und des N_2 -Liganden bzw. des THF-Moleküls über x^2-y^2 . Der Elektronentransfer der CT-Bande erfolgt demnach vom Hydrid ins x^2-y^2 -Orbital. Wird die Temperatur erhöht, vergrößert sich der Bindungsabstand zwischen **9** und dem THF-Molekül, was dazu führt, dass das x^2-y^2 -Orbital nicht mehr so stark doniert wird und demnach energetisch gesenkt wird. Dadurch erniedrigt sich aber auch die Übergangsenergie zwischen den Hydrid-Orbitalen und x^2-y^2 und die entsprechende CT-Bande wird zu kleineren Energien verschoben.

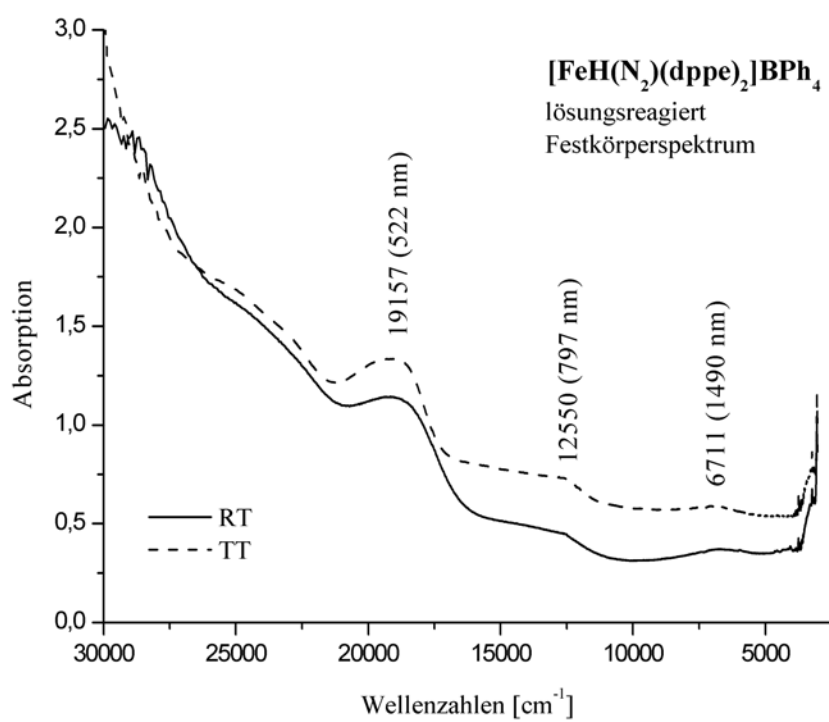
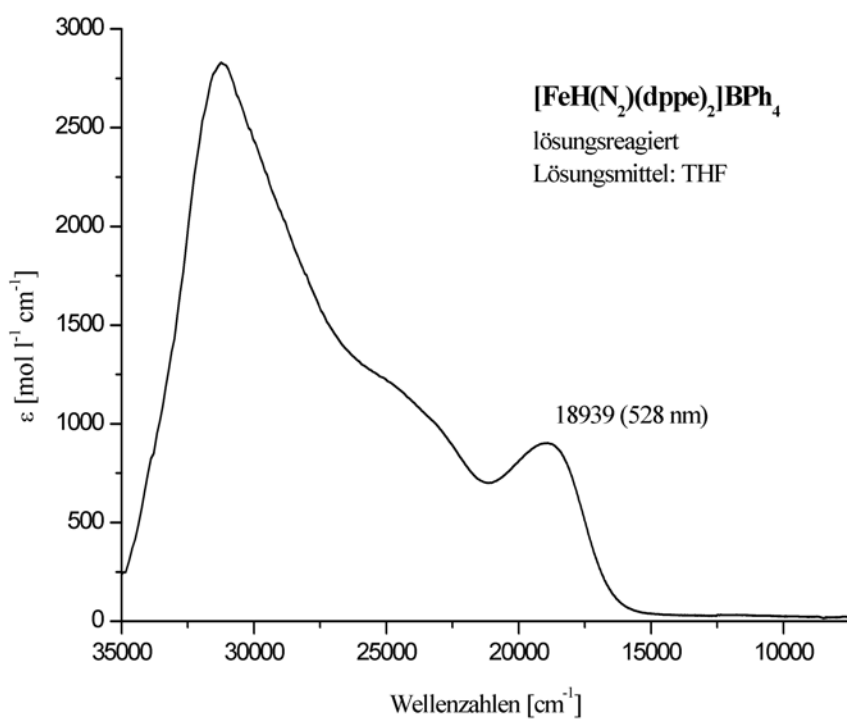


Abb. 3-52. UV-Vis-Lösungs- und Festkörperspektren des lösungsreagierten Komplexes [FeH(N₂)(dppe)₂]BPh₄ (**10a**).

Das Festkörperspektrum von **10a** (Abbildung 3-52) ist nahezu identisch mit dem Lösungsspektrum in THF und zeigt ebenfalls die gleiche intensive Bande I bei 19157 cm^{-1} (522 nm). Die Struktur des Komplexes **10a** scheint somit im Festkörper und in THF-Lösungen sehr ähnlich zu sein.

Abbildung 3-53 zeigt die Lösungs- und Festkörperspektren des festkörperreagierten Komplexes **10b**, der durch Umsetzung von **9** unter N_2 -Atmosphäre entsteht. Im THF-Lösungsspektrum ist neben der Bande I, die hier zu etwas kleineren Energien verschoben ist (18518 cm^{-1} , 540 nm), noch eine weitere Bande bei ca. 14770 cm^{-1} (677 nm) zu erkennen, die im lösungsreagierten Produkt **10a** nicht zu sehen ist.

Eine völlig andere Struktur zeigt das Festkörperspektrum von **10b** im Vergleich zu demjenigen von **10a**. Zu beobachten ist eine sehr breite Bande, die Absorptionsmaxima bei 11990 cm^{-1} (834 nm), 13986 cm^{-1} (715 nm), 15898 cm^{-1} (629 nm), 17889 cm^{-1} (559 nm) und 19880 cm^{-1} (503 nm) besitzt. Der regelmäßige Abstand von ca. 2000 cm^{-1} zwischen diesen Peaks deutet auf das Vorhandensein einer Schwingungsstruktur hin, die durch den N_2 -Liganden hervorgerufen wird: bei einer *cis*-Koordination des Hydrids und des N_2 -Liganden über x^2-y^2 ändert der Stickstoff-Ligand bei einer Donierung durch das Hydrid seinen Bindungsabstand, was als Vibrations-Feinstruktur im Spektrum zu beobachten ist. Da es sich um die erste angeregte Schwingung handelt, ist sie im Vergleich zum N-N-Stretch in $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (**10a**, **10b**) (2120 cm^{-1} , s. Kapitel 3.2.5) um etwa 120 cm^{-1} erniedrigt.

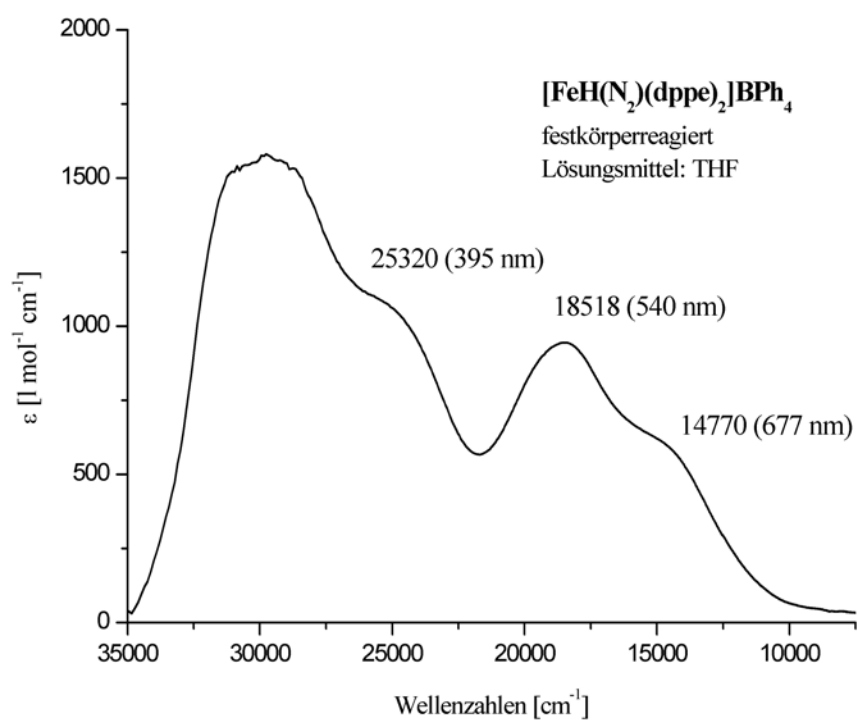
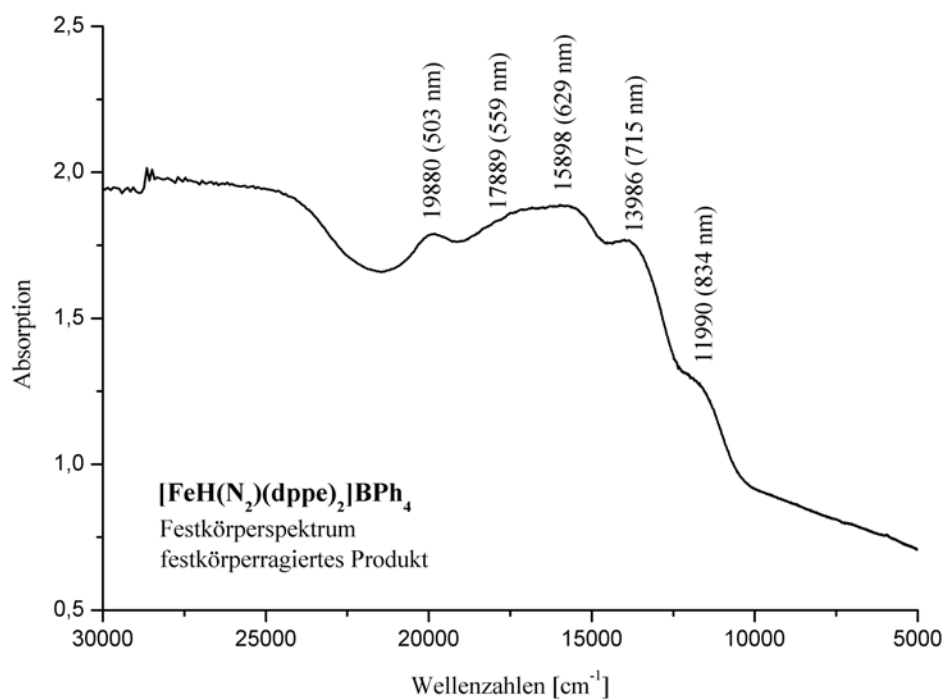


Abb. 3-53. UV-Vis-Lösungs- und Festkörperspektren des festkörperreagierten Komplexes [FeH(N₂)(dppe)₂]BPh₄ (**10b**).

3.2.4.5 Optische Spektren von *trans*-[FeH(CO)(dppe)₂]OTf (**13a**)

Das optische Lösungsspektrum von **13a** ist in Abbildung 3-54 dargestellt. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegt diese Verbindung in Lösung als *trans*-Komplex vor und sollte somit die typischen Übergänge für einen *trans*-Eisen(II)-„low-spin“-Komplex zeigen. Der $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ und der $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ können demnach der breiten Bande mit dem Absorptionsmaximum bei ca. 24940 cm^{-1} (401 nm) zugewiesen werden. Der relativ kleine Extinktionskoeffizient von ca. $170\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beweist den Ligandenfeldcharakter dieser Bande. Ein weiterer intensiverer Übergang ist im Spektrum bei 30200 cm^{-1} (331 nm) zu beobachten. Der Absorptionskoeffizient von $\epsilon = 1000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ spricht für eine CT-Bande, die vermutlich durch Elektronentransfer vom Hydrid-Liganden zum Eisen(II)-Ion oder vom Eisen(II) zu den Phosphinen verursacht wird (analog zu den verwandten Systemen **9** und **10a**, **10b**).

Im Festkörperspektrum sind die gleichen Banden wie im Lösungsspektrum zu beobachten. Dies zeigt, dass **13a** sowohl in Lösung als auch im Festkörper dieselbe Struktur besitzt.

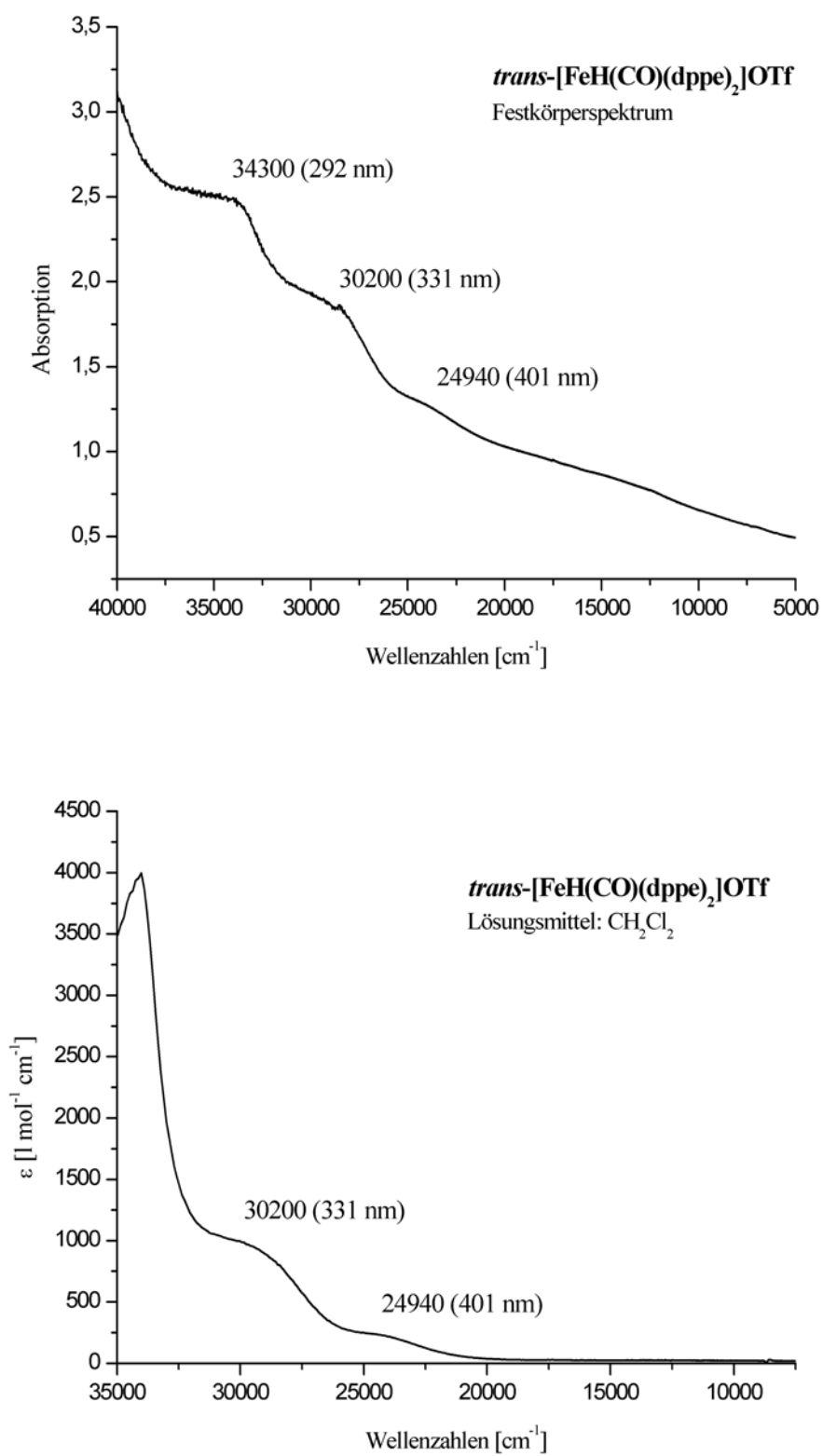


Abb. 3-54. UV-Vis-Spektren von [FeH(CO)(dppe)₂]OTf (**13a**).

3.2.4.6 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})]\text{Cl}$ (**7a**, **7b**)

In Abbildung 3-55 sind die optischen Lösungs- und Festkörperspektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})]\text{Cl}$ dargestellt. Da bei der Synthese ein Gemisch aus *meso*- und *rac*-tetraphos-I eingesetzt wurde, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die beobachtbaren Banden durch beide oder nur von einem der beiden Komplexe verursacht werden.

Das Festkörperspektrum zeigt eine intensive und breite Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 20242 cm^{-1} (494 nm) sowie eine Bande bei 17094 cm^{-1} (585 nm) mit schwächerer Intensität. Beide Übergänge können auch bei fast gleicher Lage in den Lösungsspektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})]\text{Cl}$ in THF, Aceton und Dichlormethan beobachtet werden. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 342$ bzw. $50\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ sprechen dafür, dass es sich bei diesen Banden um Ligandenfeldübergänge handelt.

Sowohl das Festkörperspektrum als auch die Lösungsspektren zeigen die gleiche Struktur bezüglich der Lage der Banden und deren Intensität, was darauf schließen lässt, dass die Koordination von Lösungsmittelmolekülen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Im Falle des *meso*-Isomers **7a** kann dies durch agostische Wechselwirkungen verursacht werden (s. Kapitel 3.2.2.2 und 3.2.2.7), die den Komplex derart stark stabilisieren und koordinativ absättigen, dass eine Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen energetisch ungünstig ist. Auffällig ist, dass auch bei der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel immer das gleiche Spektrum erhalten wird. Im Vergleich hierzu ändert das optische Spektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**) mit der Wahl des Lösungsmittels auch die Struktur, was zeigt, dass Effekte durch Koordination von Lösungsmittel-Molekülen dort eine weitaus größere Rolle spielen.

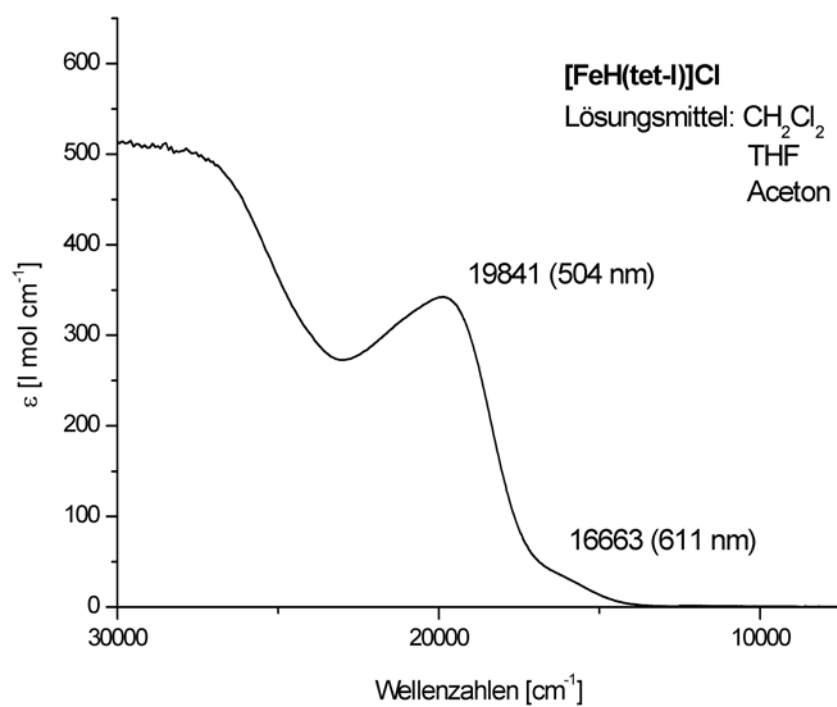
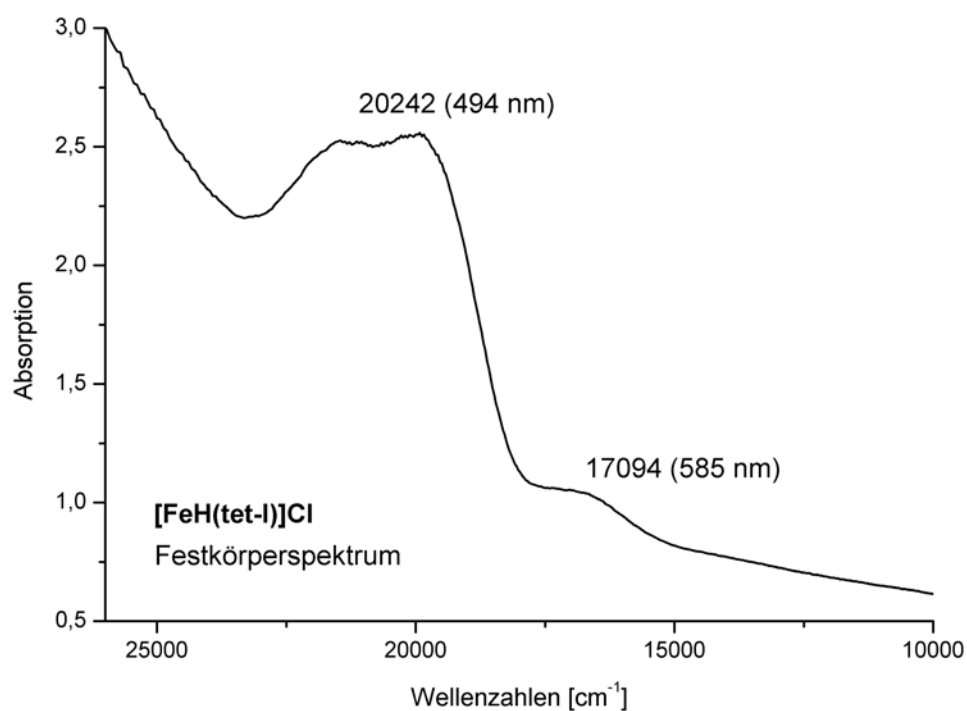


Abb. 3-55. UV-Vis-Lösungs- und Festkörperspektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})\text{Cl}]$.

3.2.5 Schwingungsspektroskopie

3.2.5.1 Schwingungsspektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Y}$, $\text{Y}=\text{OTf}$ (**13a**), BPh_4 (**13b**)

Die IR- und RAMAN-Spektren des lösungsreagierten Komplexes **13a** und des festkörperreagierten Komplexes **13b** sind in den Abbildungen 3-56 und 3-57 dargestellt. Die intensive CO-Streckschwingung ist in den MIR-Spektren bei 1946 cm^{-1} bzw. 1944 cm^{-1} zu beobachten. Erstaunlicherweise zeigt das MIR der festkörperreagierten Spezies **13b** eine weitere, sehr scharfe Bande bei 1974 cm^{-1} , die im Spektrum von **13a** nicht zu beobachten ist. Eine ähnliche Aufspaltung zeigt der verwandte, ebenfalls festkörperreagierte Stickstoffkomplex $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10b**) (vgl. folgendes Kapitel). In den RAMAN-Spektren von **13a** und **13b** ist die CO-Bande nur bei **13a** zu beobachten (1949 cm^{-1}), während **13b** dagegen eine deutlich niedrigere RAMAN-Aktivität zeigt. Im gleichen Frequenzbereich wie die CO-Streckschwingung wird die FeH-Streckschwingung erwartet, die aber aufgrund der Breite der CO-Bande und von aromatischen Oberschwingungen (1824 und 1777 cm^{-1} bzw. 1827 und 1770 cm^{-1}) überlagert wird und folglich im MIR nicht zu finden ist. Das RAMAN-Spektrum von **13a** zeigt jedoch eine im MIR nicht sichtbare Bande bei 1856 cm^{-1} , bei der es sich vermutlich um die FeH-Streckschwingung handelt.

Weitere für die Phenylringe der Liganden typischen Signale erscheinen in den IR- und RAMAN-Spektren bei $1573/1586$, $1096/1099$, $1023/1031$, $1001/1002$ und 524 cm^{-1} (**13a**) bzw. $1579/1587$, $1095/1099$, $1030/1031$, 1001 und 526 cm^{-1} (**13b**). Bei dem Signal bei $1579/1587\text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um einen C=C-Stretch, die Signale bei $1096/1099$ und $1023/1030\text{ cm}^{-1}$ sind „in-plane-bends“ ($\delta(\text{CCC})$ und $\delta(\text{CCH})$) der Phenylringe und das Signal bei $524/526\text{ cm}^{-1}$ ist entweder ein „out-of-plane-bend“ $\gamma(\text{CCC})$ oder ein P-Phenyl-Stretch [WIB90].

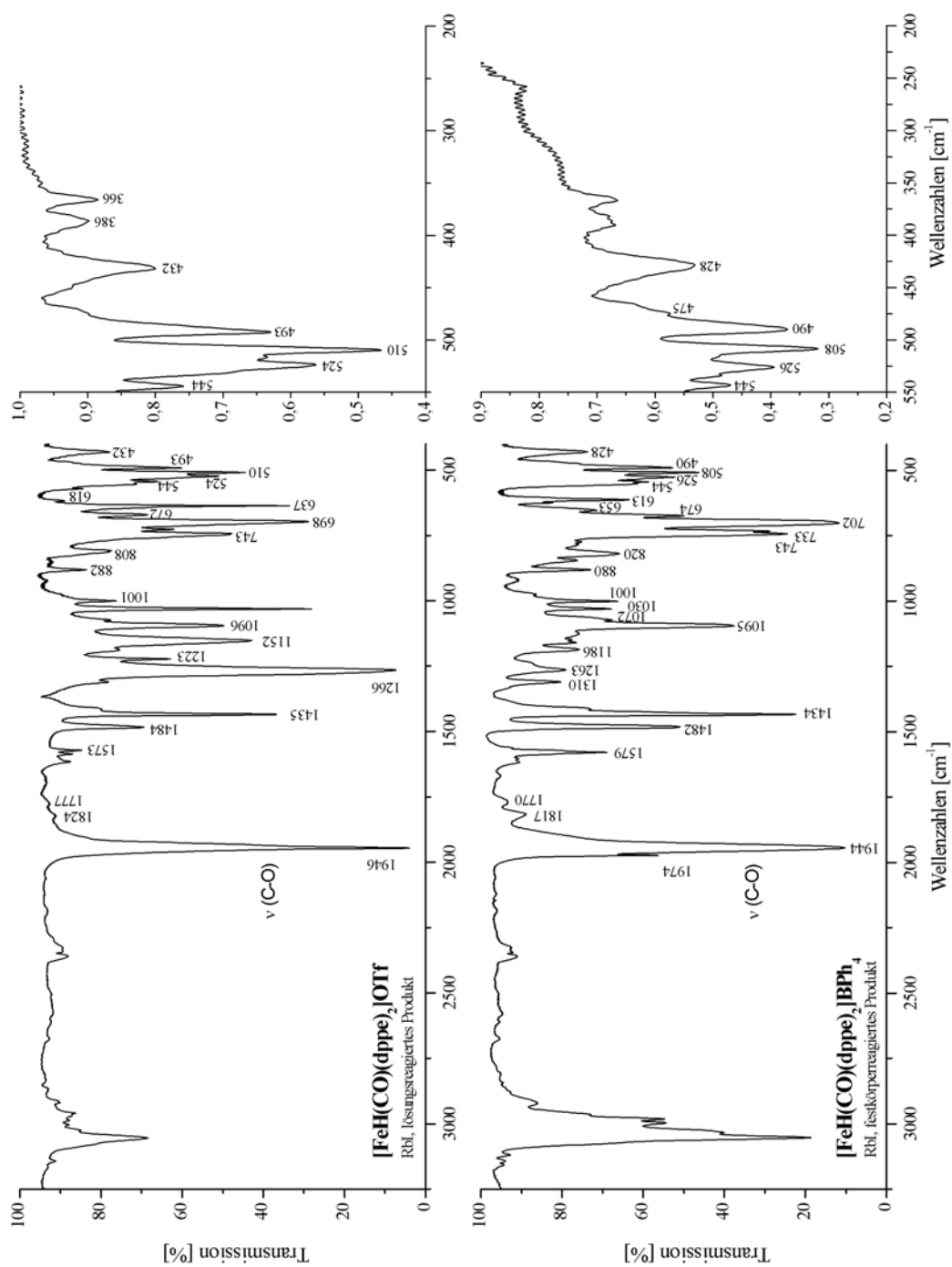


Abb. 3-56. MIR- und FIR-Spektren des lösungsreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ (**13a**) und des festkörperreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**13b**)

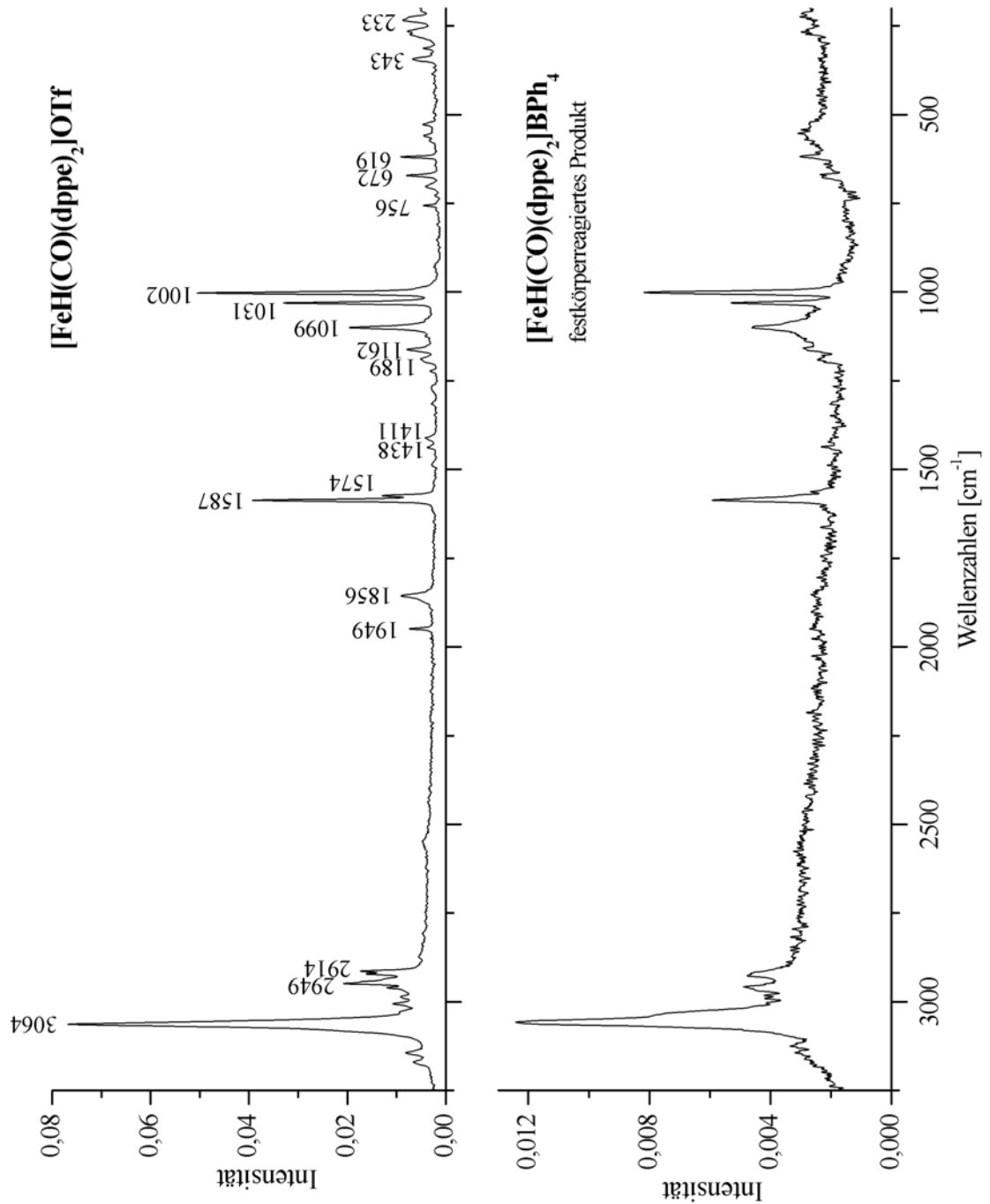


Abb. 3-57. RAMAN-Spektren des lösungsreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ (13a) und des festkörperreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (13b)

3.2.5.2 Schwingungsspektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10a**, **10b**)

Das IR-Spektrum des lösungsreagierten Komplexes **10a** ist in Abbildung 3-58 dargestellt. Die NN-Streckschwingung ist entgegen der Angaben von GIANNOCCARO *et al.* (2130 cm^{-1}) [SACCCR72] bei 2120 cm^{-1} zu beobachten und schiebt bei ^{15}N -Isotopensubstitution auf 2049 cm^{-1} . Die Lage der Bande zeigt, dass der N_2 -Ligand in **10a** nur schwach aktiviert ist, was im Einklang mit der Beobachtung steht, dass **10a** am Stickstoff nicht protonierbar ist. Ähnliches gilt für die verwandten Eisen-Hydrido- N_2 -Komplexe *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (**6**), *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]\text{BPh}_4$ und *trans*- $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{meso-tet-I})]\text{Br}$ (**8**), die NN-Streckschwingungen von 2091 (**6**) [FRAZAC02], 2094 [WIEDIS99] bzw. 2130 cm^{-1} (**8**) [STOJOC81] besitzen.

Das IR-Spektrum der festkörperragierten Verbindung **10b**, die ähnlich wie der verwandte CO-Komplex **13b** durch Umsetzung von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**9**) unter N_2 -Atmosphäre entsteht, unterscheidet sich von der lösungsreagierten Verbindung **10a** (Abbildung 3-59). Analog zu **13b** ist ein zusätzlich zu der Bande bei 2120 cm^{-1} ein sehr scharfer Peak im Bereich der N-N-Schwingung bei 2145 cm^{-1} zu beobachten, der im RAMAN-Spektrum bei 2147 cm^{-1} gefunden wird [WIEDIS99]. Die im IR-Spektrum aktive N-N-Valenzschwingung bei 2120 cm^{-1} ist dagegen nicht zu beobachten. Im Vergleich dazu werden im RAMAN-Spektrum von **10a** ebenfalls zwei Banden bei 2138 und 2120 cm^{-1} gefunden, wobei nur letztere IR-aktiv ist. Interessanterweise entsteht sie beim festkörperreagierten Produkt **10b** erst beim Verreiben mit RbI und Pressen unter Stickstoff, da sie beim Vermessen in Nujol nicht sichtbar ist [WIEDIS99].

Die FeH-Streckschwingung von **10a** ist im IR-Spektrum bei 1888 cm^{-1} zu beobachten und liegt etwas höher als von GIANNOCCARO *et al.* angegeben (1880 cm^{-1} [SACCCR72]). Im RAMAN-Spektrum ist diese Bande bei 1870 cm^{-1} zu finden [WIEDIS99].

Der fünffach koordinierte Komplex **9** zeigt im IR-Spektrum den FeH-Stretch bei 1966 und im RAMAN-Spektrum bei 1956 cm^{-1} [WIEDIS99] [SACCCR72]. Die Bande bei 1956 cm^{-1} ist auch im festkörperreagierten N_2 -Komplex **10b** zu beobachten und deutet darauf hin, dass er noch mit Ausgangssubstanz **9** verunreinigt ist.

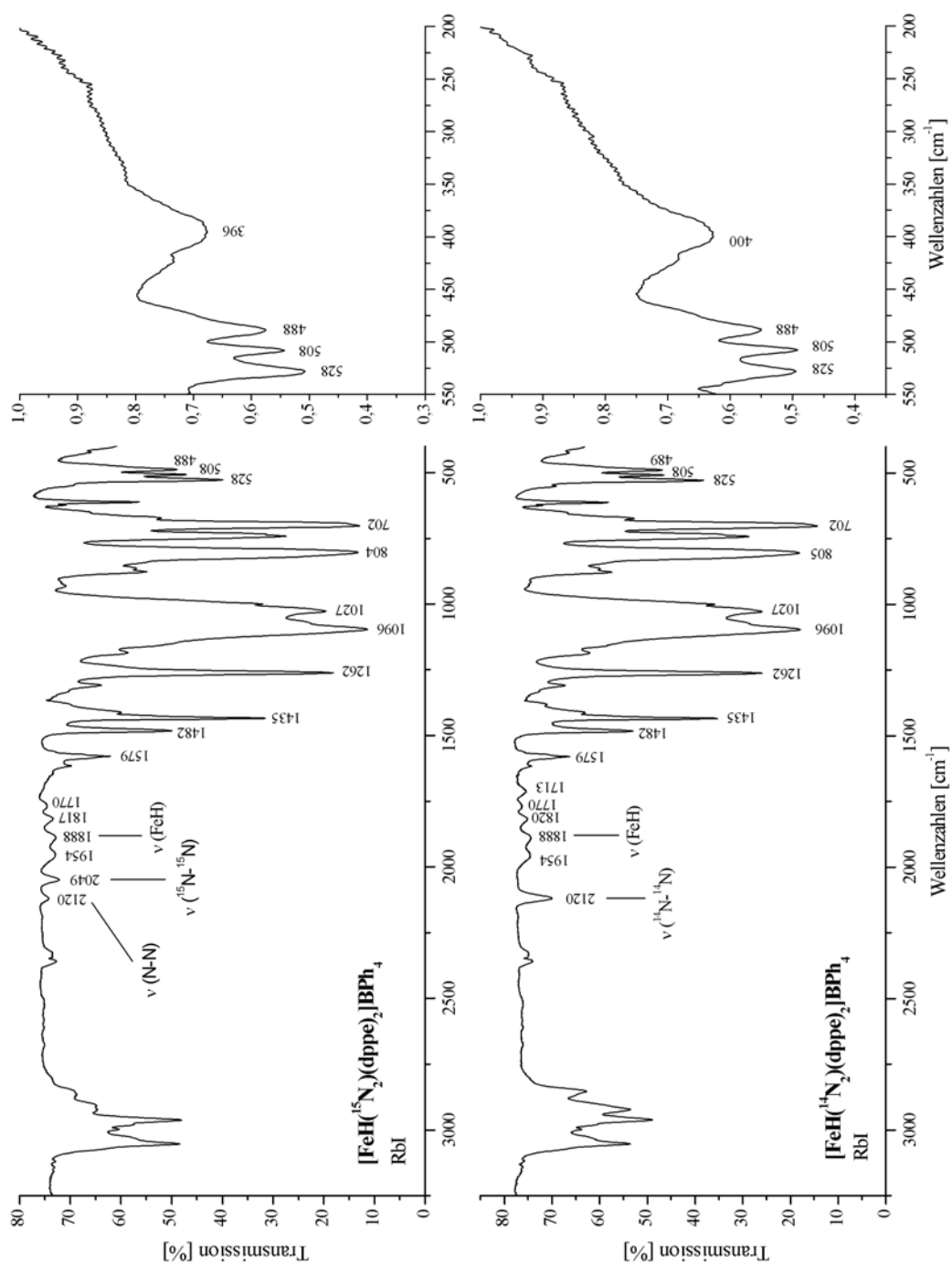


Abb. 3-58. MIR- und FIR-Spektren des lösungsreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (**10a**) und seinem ^{15}N -Analogon

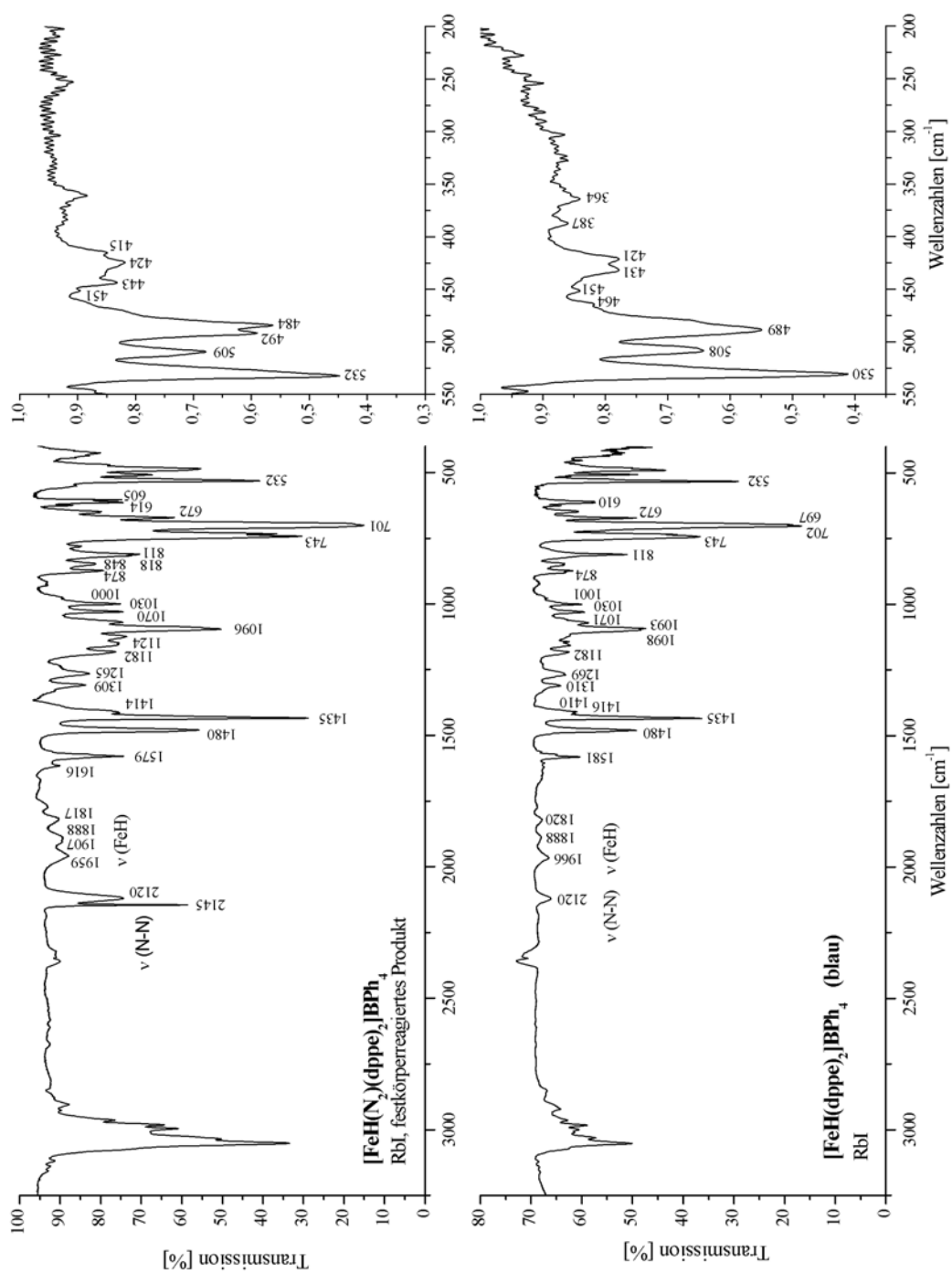


Abb. 3-59. MIR- und FIR-Spektren des festkörperreagierten Komplexes $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (10b) und $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (9)

Neben der ebenfalls vorhandenen Bande bei 1888 cm^{-1} taucht im IR-Spektrum ein weiterer Peak bei 1907 cm^{-1} auf, der im RAMAN-Spektrum bei 1904 cm^{-1} zu finden ist [WIEDIS99] und vermutlich auch dem FeH-Stretch zugeordnet werden kann. Die FeH-Biegeschwingung wird als Dublett im Bereich von 700 cm^{-1} erwartet [HOW80] und kann wahrscheinlich den Banden bei 701 bzw. 672 cm^{-1} zugewiesen werden.

3.2.5.3 Schwingungsspektren von [Fe(NCS)(tet-I)]

Die IR- und RAMAN-Spektren von [Fe(NCS)(tet-I)] sind in Abbildung 3-60 dargestellt. Analog wie bei dem verwandten *prP*₄-Komplex *cis-α*-[Fe(NCS)₂(*rac-prP*₄)] [HABORG04] ist der CN-Stretch im IR-Spektrum in zwei Signale bei 2118 und 2109 cm⁻¹ aufgespalten, was die Existenz eines *cis*-Komplexes beweist, bei dem es sich vermutlich um *cis-α*-[Fe(NCS)₂(tet-I)] (**14b**) handelt. Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie sprechen dafür und zeigen zusätzlich die Anwesenheit des *trans*-Komplexes *trans*-[Fe(NCS)₂(tet-I)] (**14a**) an. Bei den beiden Banden handelt es sich demnach entweder um die CN-Streckschwingungen von **14b**, die den $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Stretch von **14a** überlagern, oder um je eine antisymmetrische CN-Bande von **14a** und **14b**. Im RAMAN-Spektrum sind zwei symmetrische CN-Streckschwingungen $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ bei 2114 und 2106 cm⁻¹ zu finden, für die das gleiche gilt.

Im Vergleich zu den verwandten *prP*₄-Komplexen werden der symmetrische $\nu_{\text{s}}(\text{CS})$ - und der antisymmetrische $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch im Bereich von 800 bis 820 cm⁻¹ erwartet [HABDIS03]. Aufgrund des Fehlens von Isotopensubstitutionsdaten konnte die Lage dieser Banden nicht mit völliger Sicherheit zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich aber im IR-Spektrum bei dem Signal bei 815 cm⁻¹ um den $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch des *trans*-Komplexes **14a** und bei dem Signal bei 808 cm⁻¹ um den $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch des *cis*-Komplexes **14b**. Im RAMAN-Spektrum sind die symmetrischen $\nu_{\text{s}}(\text{CS})$ -Peaks bei 814 (**14a**) bzw. 808 cm⁻¹ (**14b**) zu finden.

Sowohl im IR- als auch im RAMAN-Spektrum konnten die für den Liganden typischen Banden bei 1588, 1102, 1030, 1001 und 525 cm⁻¹ gefunden werden. Bei dem Signal bei 1588 cm⁻¹ handelt es sich um einen C=C-Stretch, die Signale bei 1102 und 1030 cm⁻¹ sind „in-plane-bends“ ($\delta(\text{CCC})$ und $\delta(\text{CCH})$) der Phenylringe und das Signal bei 525 cm⁻¹ ist entweder ein „out-of-plane-bend“ $\gamma(\text{CCC})$ oder ein P-Phenyl-Stretch [WIB90].

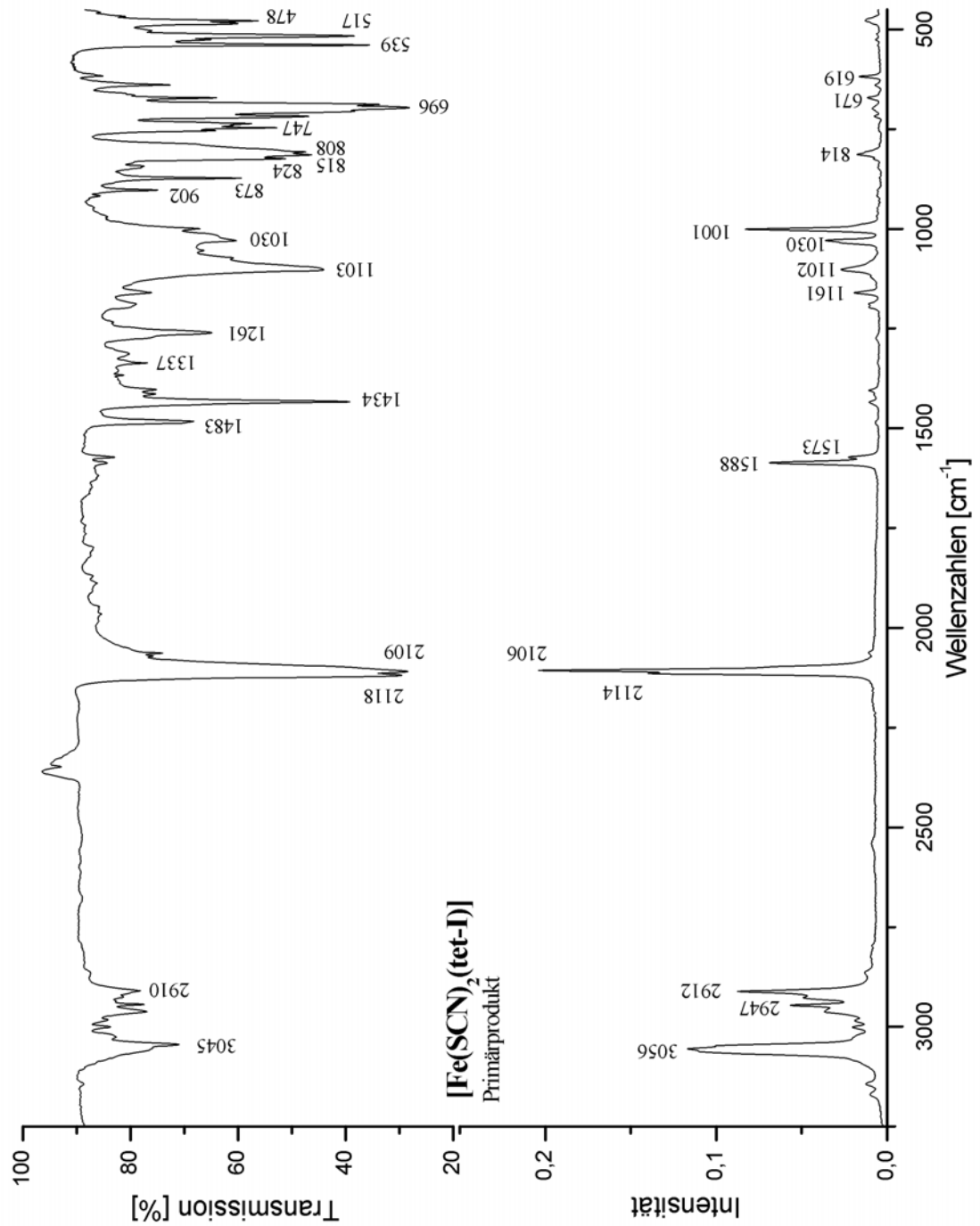


Abb. 3-60. Schwingungsspektren von [Fe(NCS)₂(tet-I)]

3.2.6 Diskussion

Die in diesem Kapitel präsentierten Untersuchungen dienten der Charakterisierung der fünffach koordinierten Eisen-Hydrido-Komplexe $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**), $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**), $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (**7a**) und $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (**7b**) sowie von verwandten, sechsfach koordinierten Komplexen. Die genannten Systeme besitzen alle den gleichen Donorsatz von Atomen (HP_4), unterscheiden sich aber charakteristisch in ihren Eigenschaften, was hauptsächlich zurückzuführen ist auf Unterschiede in der Geometrie der $[\text{FeH}(\text{P})_4]^+$ -Fragmente und deren elektronischer Struktur. Von Bedeutung ist auch die Art des koordinierenden Phosphins: dppe ist im Vergleich zu depe ein deutlich schwächerer σ -Donor und besitzt aufgrund der Phenylgruppen π -Akzeptoreigenschaften. Tetraphos-I ist ein tetradentater Ligand und verfügt sowohl über Phenyl- als auch Alkylsubstituenten (Ethylbrücken). Bezüglich seiner Eigenschaften nimmt er somit eine Zwischenstellung im Vergleich zu depe und dppe ein. Aufgrund der inneren asymmetrischen Phosphoratome existieren zwei isomere Formen, die als *meso*- und *rac*-tet-I bezeichnet werden, so dass bezüglich der Geometrie in Komplexen zusätzlich neue Eigenschaften erhalten werden.

Alle genannten fünffach koordinierten Komplexe konnten bislang strukturell nicht charakterisiert werden; deshalb wurde für jedes System auf Basis der DFT optimierte Strukturen berechnet. Um die Unterschiede in der Koordinationsgeometrie und den elektronischen Strukturen untersuchen zu können, wurden die realen Moleküle als Modellsysteme verwendet und für die Optimierung nicht weiter vereinfacht. Eine Ausnahme stellt das System $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ dar, für das aufgrund seiner Größe (acht Phenylgruppen) in Kombination mit einem Triplett-Grundzustand die Rechenleistung der verwendeten Computer nicht ausreichend war und welches vereinfacht werden musste.

Die Optimierung des diamagnetischen Komplexes $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**) lieferte die Struktur einer quadratischen Pyramide, wobei der Hydrid-Ligand in axialer Position zu den vier Phosphoratomen der depe-Liganden über das z^2 -Orbital gebunden ist. Aufgrund der hohen Donorstärke des Hydrids und der Phosphine besitzen die e_g -

Orbitale z^2 und x^2-y^2 erwartungsgemäß hohe Energien, was zu der Grundzustandskonfiguration $(t_{2g})^6$ führt. Angular-Overlap-Modell-Rechnungen auf Basis derselben Struktur lieferten die gleichen Ergebnisse bezüglich der relativen Lage der d -Orbitale und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Banden in den optischen Lösungsspektren. Dies deutet darauf hin, dass **5** in Lösung vermutlich eine quadratisch-pyramidale bzw. nur leicht nach trigonalbipyramidal verzerrte Struktur besitzt und Lösungsmittel-Moleküle *trans*-ständig zum Hydrid-Liganden koordinieren.

Die Reaktion von **5** mit Stickstoff führt in Lösung zu dem *trans*-Komplex $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ (**6**), der bereits kristallographisch charakterisiert wurde und ebenfalls diamagnetisch ist. Im Vergleich zu den verwandten Halogeno-Systemen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**1a**, **1b**), die einen Triplett-Grundzustand besitzen, findet bei der Bindung von N_2 folglich kein „spin-crossover“ statt. Der Grund für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten wird durch die starken σ -Donor- und fehlenden π -Akzeptoreigenschaften des Hydrids im Vergleich zu den Halogenen bestimmt: das xz -Orbital wird energetisch nicht angehoben, während gleichzeitig das z^2 -Orbital eine stärkere Donierung erfährt und folglich energetisch höher liegt als in den verwandten Halogeno-Systemen. Die Kombination dieser Effekte führt zu einer großen Aufspaltung von 17300 cm^{-1} (vgl. Modellsystem **Vb** in Abbildung 3-41) zwischen xz und z^2 und begünstigt so den Singulett- gegenüber einem Triplett-Grundzustand. Im Vergleich hierzu beträgt die Aufspaltung in den Halogeno-Systemen nur 5300 cm^{-1} (vgl. Abbildung 3-10), so dass ein $^3\text{B}_1$ -Grundzustand mit der Konfiguration $(xz)^1(z^2)^1$ resultiert.

Der Austausch eines Halogen-Coliganden gegen Hydrid beeinflusst nicht nur die elektronischen Eigenschaften der fünffach koordinierten Komplexe, sondern hat auch Auswirkungen auf die Stabilität der entsprechenden Stickstoffanaloga: **6** weist gegenüber seinen Halogen-Analoga *trans*- $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**2a**, **2b**) eine erhöhte photochemische und thermische Stabilität auf. Eine Analyse der Energie-Hyperfläche von **2a** und **2b** zeigt, dass bei einem Fe-N-Bindungsabstand von $2,4 \text{ \AA}$ ein „spin-crossover“ zwischen einem Singulett- und Triplett-Zustand auftritt und die Hyperfläche des Triplett-Zustandes dissoziativen Charakter besitzt. Dies erklärt die

photochemische Labilität von **2a** und **2b**. Im Gegensatz dazu zeigen Rechnungen an dem Modellsystem $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$, dass nach dem Verlust des N_2 -Liganden bei **6** kein „spin-crossover“ entlang der Fe-N-Koordinate auftritt und sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Hyperflächen keinen dissoziativen, sondern attraktiven Charakter besitzen.

Die Optimierung der Struktur von $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (**7a**) lieferte ein unerwartetes Ergebnis: die Koordinationsgeometrie um das zentrale Eisenatom ist nicht quadratisch-planar oder trigonal-bipyramidal, sondern kann besser als „pseudo-oktaedrisch“ beschrieben werden, wobei die freie, equatoriale Oktaeder-Position durch das H-Atom eines Phenylringes (vom tetraphos-I-Liganden) besetzt wird. Die Analyse der elektronischen Struktur zeigte, dass im LUMO antibindende Wechselwirkungen zwischen dem Eisen und diesem Phenyl-H-Atom vorliegen und lieferte somit Hinweise auf das Vorhandensein einer agostischen Wechselwirkung. $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ ist das erste Beispiel für ein agostisches System auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen. Hierdurch konnten Hinweise darauf erhalten werden, dass sich ungesättigte fünffach koordinierte Eisen(II)-Phosphin-Komplexe mit Phenylsubstituenten möglicherweise über derartige Wechselwirkungen intramolekular stabilisieren können und somit die 18-Elektronen-Regel erfüllen. Im Vergleich hierzu wird bei Eisen-Phosphin-Komplexen mit Alkylgruppen wie z. B. $[\text{FeX}(\textit{depe})_2]^+$ (X = H, Cl, Br) (**1a**, **1b**, **5**) ein solches Phänomen nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass unter Umständen auch das aromatische π -System des Phenylrings an den agostischen Wechselwirkungen elektronisch beteiligt ist.

HUNG *et al.* konnten in neueren Arbeiten agostische Wechselwirkungen im Eisen-Porphyrin-Komplex $(\text{HCTPPH})\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}$ (Eisen-II-2-aza-21-carbaporphyrin) durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopische Untersuchungen nachweisen [HUNIOC01] [HUNINC98]. Die Geometrie der $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Fe}$ – Zweielektronen-Dreizentren-Bindung besitzt dabei mit $\text{Fe}\cdots\text{H} = 1,97 \text{ \AA}$ einen ähnlichen Abstand wie der für **7a'** ($\text{Fe}\cdots\text{H} = 2,02 \text{ \AA}$) gefunden, womit beide Systeme typische Werte für agostische Wechselwirkungen zwischen Eisen und aromatischen Ringsystemen haben [VIGJCS98]. Die agostischen Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Fe-Atom und

einem H-Atom des Porphyrinrings sind im ^1H -NMR-Spektrum als signifikante Tieffeldverschiebung (812 ppm, Linienbreite 1600 Hz) eines einzelnen H-Atoms detektierbar. Ähnliche Ergebnisse, die die Hinweise der DFT-Rechnungen auf agostische Wechselwirkungen im Komplex **7a** stützen, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden.

Die optimierte Struktur des isomeren Komplexes $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (**7b**) lieferte ähnlich wie diejenige von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**) eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Die elektronischen Strukturen beider Systeme sind dadurch miteinander vergleichbar: die e_g -Orbitale z^2 und x^2-y^2 liegen aufgrund der starken Donoreigenschaften des Hydrids und des koordinierenden Phosphins energetisch sehr hoch und begünstigen somit einen $(t_{2g})^6$ -Grundzustand.

Ein wichtiger Unterschied von **7b** im Vergleich zu seinem Isomer **7a** besteht darin, dass in **7b** keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen vorliegen. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Struktur der Tetraphos-I-Isomere und als Folge davon die unterschiedliche Koordinationsgeometrie beider Komplexe: die beiden an die asymmetrischen Phosphoratome gebundenen Phenylgruppen stehen beim *meso*-Isomer in *cis*-Stellung, beim *rac*-Isomer in *trans*-Stellung zueinander. Im Falle des *meso*-Isomers **7a** steht dadurch genügend Raum für das Abklappen einer Diphenylphosphino-Gruppe in *trans*-Stellung zum Hydrid zur Verfügung und ermöglicht so agostische Wechselwirkungen über die freigewordene Oktaederposition. Beim *rac*-Isomer **7b** wird die *trans*-Stellung zum Hydrid-Liganden durch den Raumbedarf einer Phenylgruppe blockiert, wodurch ein Abklappen der Diphenylphosphino-Gruppe und folglich auch agostische Wechselwirkungen wie in **7a** unmöglich werden (vgl. Abbildung 3-19).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des freien Liganden Tetraphos-I haben ergeben, dass nach der Synthesevorschrift von MORRIS *et al.* [MORRCJC93] ein Gemisch der *meso*- und *rac*-Isomere entsteht, was durch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. Die Simulation je eines Isomers zeigt, dass es sich um ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spin-System handelt. Die erhaltenen Kopplungskonstanten stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Das Spektrum gleicht demjenigen des *prP*₄-Liganden [HABDIS03] [HABORG04]; ein wesentlicher

Unterschied besteht jedoch in der stärkeren Kopplung zwischen den asymmetrischen Phosphoratomen, die über eine Ethyl- anstatt einer Propylbrücke verbunden sind. Die Multipletts der Signalgruppen zeigen dementsprechend ein etwas anderes Aussehen. Leider war es nicht möglich, die Signalgruppen eindeutig einem Isomer zuzuordnen. Dies lag zum einen daran, dass das beschriebene Trennverfahren nicht erfolgreich war und die Isomere nicht getrennt vermessen werden konnten. Das in der Literatur publizierte Spektrum zeigt im Vergleich zu dem in dieser Arbeit erhaltenen Spektrum weiterhin eine unterschiedliche Signallage sowie ein anderes Intensitätsverhältnis der durch die asymmetrischen Phosphoratome verursachten Multipletts. Die Signalgruppe bei höherem Feld hatte nach mehrmaliger Durchführung der Synthese jedoch stets die größere Intensität, demzufolge verläuft die Reaktion bezüglich eines Isomers stereoselektiv.

Für die Optimierung des Kations $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (**9**) musste ein vereinfachtes Modellsystem verwendet werden, da durch die große Anzahl der Phenylgruppen und unter Berücksichtigung des Triplett-Grundzustands die Rechenleistung der verwendeten Computer nicht ausreichend war. Alle Phenylgruppen wurden durch H-Atome ersetzt. Die optimierte Struktur dieses Modellsystems hat die Gestalt einer quadratischen Pyramide, wobei im Gegensatz zu $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (**5**) der Hydrid-Ligand nicht axial über z^2 , sondern equatorial über x^2-y^2 gebunden ist. Durch die Ähnlichkeit der Koordinationsgeometrien von **9** und $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ (**7a**) lag die Vermutung nahe, dass auch in **9** auf gleiche Weise wie in **7a** agostische Wechselwirkungen auftreten können. Um dies zu überprüfen, wurde ein H-Atom der Phosphine durch eine Phenylgruppe ersetzt und das resultierende Modellsystem erneut optimiert. Strukturell traten jedoch keine Unterschiede auf, und auch die Analyse der elektronischen Struktur lieferte keine Hinweise auf das Vorliegen von agostischen Wechselwirkungen. In beiden Modellsystemen besetzen die beiden ungepaarten Elektronen jeweils das xz - und das z^2 -Orbital.

Weitere Untersuchungen zur Koordinations-Geometrie und zur elektronischen Struktur von **9** wurden mithilfe von Angular-Overlap-Modell-Rechnungen in Verbindung mit optischer Spektroskopie durchgeführt. Da im Gegensatz zu den Halogeno-Komplexen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ (**1a**, **1b**) keine kristallographischen Daten für **9** bekannt sind, wurden die

Rechnungen auf Basis von verschiedenen Modellsystemen durchgeführt, deren Geometrien an die Strukturen bekannter fünffach koordinierter Komplexe angelehnt sind. Der Parametersatz wurde durch Simultananpassung an die optischen Spektren von verwandten sechsfach koordinierten dppe- und depe-Systemen erhalten, die bereits strukturell charakterisiert wurden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigten, dass nur bei einer trigonal-bipyramidalen Geometrie der experimentelle bestimmte Triplett-Grundzustand von **9** reproduziert werden kann. Das Hydrid ist in equatorialer Position entweder über z^2 oder x^2-y^2 koordiniert. Die berechneten elektronischen Übergänge lassen sich mit der Struktur der optischen Spektren in Einklang bringen; eine exakte Zuordnung von Banden ist allerdings nicht möglich, da in dem zu erwartenden Bereich die Ligandenfeld-Banden durch intensive Charge-Transfer-Banden überlagert werden. Diese CT-Banden werden durch Elektronentransfer vom Hydrid zum Eisen(II) sowie vom Eisen(II) zu den Phosphinen verursacht und sind in allen optischen Spektren von Eisen-Hydrido-dppe-Komplexen als dominante Banden zu beobachten.

Nach den Ergebnissen der AOM-Rechnungen ergibt sich bei einer trigonal-bipyramidalen Geometrie von **9**, bei der das Hydrid equatorial über das x^2-y^2 -Orbital gebunden ist, eine Grundzustands-Konfigurationen, bei der xz und x^2-y^2 mit je einem Elektron besetzt sind (Modell **IXe** in Abbildung 3-50 und 3-51). Im Vergleich mit den Triplett-Systemen **1a** und **1b**, bei denen z^2 anstatt von x^2-y^2 einfach besetzt ist, stellt dies einen wichtigen Unterschied dar und ist eine mögliche Erklärung dafür, dass **1a** und **1b** extrem sauerstoffempfindlich sind, Komplex **9** jedoch unter Luftatmosphäre ausschließlich mit Stickstoff reagiert und keinen Sauerstoff bindet.

$[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ reagiert sowohl in Lösung als auch als Festkörper mit Stickstoff und Kohlenmonoxid zu den oktaedrischen Komplexen $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$, die bislang noch nicht kristallographisch charakterisiert werden konnten. Die Umsetzung verläuft als Festkörperreaktion relativ langsam und führt im Falle des N_2 -Komplexes zu dem grünen Reaktionsprodukt **10b**, das auch nach mehrwöchiger Aufbewahrung unter Stickstoff keine Änderung seiner Farbe zeigt. Unter CO-Atmosphäre bildet sich bereits nach drei Tagen das grau-gelbe Reaktionsprodukt **13c**. Sehr schnell reagiert der blaue Komplex **9** in Lösung, dabei bildet sich der rote Komplex **10a** und die gelbe Verbindung **13b**.

Zur strukturellen Charakterisierung wurden die genannten Systeme mithilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte bewiesen werden, dass der lösungsreagierte CO-Komplex **13b** in THF-Lösungen eine *trans*-Geometrie besitzt. Die im IR-Spektrum zu beobachtende Bande bei 1946 cm^{-1} kann somit der Streckschwingung eines zum Hydrid *trans*-ständigen CO-Moleküls zugeordnet werden. Da im Spektrum des festkörperreagierten Produktes **13c** der CO-Stretch bei nahezu gleicher Wellenzahl (1944 cm^{-1}) zu finden ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch im Festkörper eine *trans*-Koordination vorliegt. Bei der scharfen Bande bei 1974 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um die Schwingung von CO-Molekülen, deren Bindungsabstand zum Eisen(II)-Ion aufgrund struktureller Verzerrungen im Festkörper etwas vergrößert ist.

Das ^{31}P -Spektrum des N_2 -Komplexes **10a** in THF zeigt im Vergleich zu seinem CO-Analoga neben dem Singulett-Signal, dass die *trans*-Koordination von **10a** beweist, zusätzlich eine Multiplett-Struktur, deren Aufspaltung aber zu klein (1 ppm) für eine *cis*-Geometrie ist. Es ist wahrscheinlich, dass **10a** in Lösung neben einer oktaedrischen Koordination mit C_{4v} -Symmetrie noch weitere Geometrien besitzt, bei denen der Bindungsabstand des N_2 -Liganden zum Eisen-Ion aufgeweitet ist und zwei P-Atome aus der P_4 -Ebene in Richtung des N_2 -Liganden abgeklappt sind. Hierdurch resultiert eine C_{2v} -Symmetrie für *trans*-**10a**, in der die Phosphoratome P_{ax} und P_{eq} nicht äquivalent sind, sich in ihrer chemischen Umgebung aber nicht so stark unterscheiden wie in einem Komplex mit zwei *cis*-ständigen Liganden.

In den IR-Spektren der lösungs- und festkörperreagierten Produkte **10a** und **10b** ist der N-N-Stretch bei gleicher Wellenzahl (2120 cm^{-1}) zu beobachten. Im festkörperreagierten Komplex **10b** findet sich wie im Falle des CO-Analogons **13c** ein sehr scharfer Peak bei 2145 cm^{-1} . Ein Vergleich der MIR-Spektren beider Systeme zeigt, dass $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ im Festkörper ebenfalls eine *trans*-Geometrie besitzt. Die Bindung eines N_2 - bzw. CO-Moleküls an $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ erfolgt bei einer Festkörperreaktion demnach *trans*-ständig zum Hydrid-Liganden.

Für eine *trans*-Koordination von Hydrid und N_2 im Festkörperprodukt $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (**10b**) spricht zusätzlich zu den oben gemachten Ausführungen die im UV-Vis-Festkörperspektrum auftretende Schwingungsstruktur: sie wird hervorgerufen durch den N_2 -Liganden, der bei einer Donierung durch das Hydrid ins

z^2 -Orbital seinen Bindungsabstand ändert, was als Vibrationsfeinstruktur im Spektrum zu beobachten ist. Bei einer Bindung beider Liganden über unterschiedliche Orbitale (*cis*-Anordnung) wäre dies in dieser ausgeprägten Form nicht möglich.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Die Bindung von N_2 an ein Übergangsmetallzentrum stellt den ersten Schritt der Stickstoff-Fixierung dar. Das Element Eisen spielt dabei eine wichtige Rolle sowohl im biologischen als auch im technischen Prozess. Beim Haber-Bosch-Verfahren ist Eisen der Hauptbestandteil des Katalysators, in der Nitrogenase ist es neben Heterometallen wie Molybdän oder Vanadium Teil des aktiven Zentrums. Seine Relevanz wurde besonders deutlich durch die Entdeckung einer reinen Fe-Nitrogenase, die zwar weniger effizient als die klassische Molybdän-abhängige Nitrogenase arbeitet, aber dennoch beweist, dass Eisen hier eine zentrale Schlüsselposition sowohl bei der Bindung als auch der Aktivierung und Reduktion von Stickstoff einnimmt. Seit den frühen 70er Jahren sind Eisen-Komplexe mit end-on-terminal oder side-on-verbrückend gebundenen N_2 -Liganden bekannt, von denen sich die meisten aber als inaktiv gegenüber einer Protonierung erwiesen haben. Aufgrund ihrer geringen Affinität zu Stickstoff sind Eisen(II)-Komplexe aber besonders gut geeignet, um den Prozess der Bindung von N_2 zu studieren. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Geometrie des N_2 -bindenden Fragments, dem Einfluss von Coliganden wie Hydriden, Halogenen oder Phosphinen sowie der elektronischen Struktur des Zentralatoms zu.

Die in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen dienten der Charakterisierung fünffach koordinierter Eisen(II)-Phosphin-Komplexe und deren sechsfach koordinierter Stickstoffaddukte. Die eingesetzten Phosphine waren bidentate Liganden wie depe und dppe sowie der tetradentate Ligand tetraphos-I, als Coliganden wurden Hydrid und Halogene verwendet. Alle fünffach koordinierten Fragmente besitzen demzufolge einen ähnlichen Donorsatz von Atomen (XP_4 -Koordination), wobei die Charakterisierung der unterschiedlichen Eigenschaften mithilfe von Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen eines der zentralen Themen dieser Arbeit darstellt.

Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Eisen(II)-Halogeno-Komplexe lassen sich wie folgt zusammenfassen: $[FeCl(depe)_2]^+$ und $[FeBr(depe)_2]^+$ besitzen eine XP_4 Koordination, die zwischen einer quadratischen

Pyramide und einer trigonalen Bipyramide liegt. Mithilfe von optischer Spektroskopie in Verbindung mit Angular-Overlap-Modell-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass beide Systeme einen 3B_1 Grundzustand mit der Konfiguration $(xz)^1(z^2)^1$ besitzen. Die Nullfeldaufspaltungen für diesen Zustand liegen zwischen 30 und 35 cm^{-1} . Die analogen Stickstoffkomplexe $[\text{FeX}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ sind diamagnetisch, der Prozess der Bindung und Dissoziation von N_2 ist in diesen Systemen somit spin-verboden. DFT-Rechnungen an den Chloro-Komplexen zeigten, dass der Übergang zwischen dem Singulett- und Triplettzustand entlang der Fe-N Koordinate bei einem Bindungsabstand von $r_C = 2,4 \text{ \AA}$ erfolgt. Durch das „intersystem crossing“ wird die berechnete Enthalpie für die Dissoziation von N_2 um 10 kcal/mol auf 18 kcal/mol gesenkt. Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 wird für diesen Prozess zu 4 kcal/mol berechnet, was die thermische Instabilität des Stickstoffanalogons im Hinblick auf den Verlust des N_2 -Liganden erklärt.

Die Schwingungseigenschaften von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Die Schwingungsdaten wurden ausgewertet mit Hilfe einer quantenchemisch unterstützten Normalkoordinatenanalyse. In Übereinstimmung mit den hohen Werten, die für $\nu(\text{NN})$ und die entsprechende Kraftkonstante $f(\text{NN})$ gefunden wurden, ist der N_2 -Ligand nicht aktiviert, was im Einklang steht mit der Beobachtung, dass N_2 in Fe(II)-Systemen nicht protonierbar ist. Unter Berücksichtigung der kurzen Fe-N-Bindungslänge liegt der Wert für die Fe-N-Kraftkonstante (2,58 mdyn/\AA) im gleichen Bereich wie derjenige anderer Eisen(II)-low-spin-Systeme, an denen rückbindende, stickstoffhaltige Liganden über das N-Atom koordiniert sind.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit beinhaltete die Untersuchung von Eisen(II)-Hydrido-Komplexen, speziell von den Systemen $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$, $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{FeH}(\text{tet-I})]^+$. Die genannten Komplexe konnten bislang strukturell noch nicht charakterisiert werden, deshalb wurden auf Basis von quantenchemischen Rechnungen optimierte Strukturen bestimmt. Durch spektroskopische Methoden in Verbindung mit Angular-Overlap-Modell-Rechnungen konnten auf Basis der optimierten Geometrien wertvolle Hinweise in Bezug auf das Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften dieser Systeme erhalten werden.

Der Komplex $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ besitzt eine quadratisch-pyramidale Struktur, der Hydrid-Ligand befindet sich in axialer Position an der Spitze der Pyramide. Im Vergleich zu seinen Halogen-Analoga $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ ist $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ diamagnetisch und besitzt somit einen Singulett-Grundzustand mit der Konfiguration $(t_{2g})^6$. Dieser Unterschied ist zurückzuführen auf die stärkeren σ -Donor- und fehlenden π -Akzeptoreigenschaften des Hydrid-Liganden im Vergleich zu den Halogenen, wodurch die Aufspaltung zwischen xz und z^2 stark erhöht wird und folglich ein Singulett-Grundzustand energetisch begünstigt ist. Da auch der analoge Stickstoffkomplex $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ diamagnetisch ist, tritt bei der Bindung und Dissoziation von N_2 kein spin-crossover entlang der Fe-N-Bindungsachse auf. DFT-Rechnungen an dem vereinfachten Modellsystem $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$ bestätigen, dass sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Hyperflächen keinen dissoziativen, sondern attraktiven Charakter besitzen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ eine erhöhte thermische und photochemische Stabilität gegenüber seinem Halogen-Analogen.

Das Kation $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ besitzt als einziges der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen einen Triplett-Grundzustand. Nach den Ergebnissen der DFT-Rechnungen wird der Paramagnetismus durch zwei ungepaarte Elektronen verursacht, die jeweils das xz - und das z^2 -Orbital besetzen. Die optimierte Struktur zeigt wie $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ die Geometrie einer quadratischen Pyramide, wobei der Hydrid-Ligand jedoch nicht axial, sondern equatorial über das x^2-y^2 -Orbital an das zentrale Eisen-Atom gebunden ist. Angular-Overlap-Modell-Rechnungen in Verbindung mit optischer Spektroskopie bevorzugen eine trigonal-bipyramidale Gestalt für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$, wobei das Hydrid ebenfalls equatorial über x^2-y^2 gebunden ist. Aus dieser Koordinationsgeometrie resultiert eine Grundzustands-Konfiguration, bei der die beiden ungepaarten Elektronen jeweils das xz - und das x^2-y^2 -Orbital besetzen. Dieses Ergebnis stellt einen wichtigen Unterschied im Vergleich zu den depe -Systemen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ mit $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ dar und ist eine mögliche Erklärung dafür, dass diese Komplexe extrem sauerstoffempfindlich sind, $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ jedoch unter Luftatmosphäre ausschließlich mit Stickstoff reagiert und keinen Sauerstoff bindet.

Mithilfe der NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ in Lösung verschiedene Geometrien besitzt, bei denen der N_2 -Ligand zwar immer *trans*-ständig zum Hydrid koordiniert ist, jedoch der Bindungsabstand zum Eisen-Ion variiert. Durch das Abklappen zweier P-Atome aus der P_4 -Ebene in Richtung des N_2 -Liganden resultiert eine C_{2v} -Geometrie für $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$. Im Festkörper sind Hydrid und N_2 ebenfalls *trans*-ständig gebunden, was zu einer in den optischen Spektren beobachtbaren Vibrationsfeinstruktur führt, die durch die Änderung des Bindungsabstands von N_2 aufgrund der Donierung des Hydrid-Liganden ins z^2 -Orbital hervorgerufen wird.

Der tetradentate Ligand Tetraphos-I existiert aufgrund der beiden inneren asymmetrischen P-Atome in zwei isomeren Formen, die mit *meso* und *rac* bezeichnet werden. Die Synthese verläuft bezüglich eines Isomeren stereoselektiv, was mithilfe der NMR-Spektroskopie bewiesen werden konnte. Die im Spektrum auftretenden Multipletts konnten leider nicht eindeutig einem Isomer zugeordnet werden, da eine Trennung des in der Synthese anfallenden Gemisches aus *meso*- und *rac*-tet-I nicht erfolgreich war.

Zur Charakterisierung der beiden Eisen(II)-Hydrido-Komplexe $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ und $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ wurden optimierte Strukturen berechnet, da für beide Fragmente noch keine Kristallstrukturen bekannt sind. Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Eisenatom kann in $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ als oktaedrisch beschrieben werden, wobei eine equatoriale Position durch das H-Atom eines Phenylringes (vom tetraphos-I-Liganden) besetzt wird. Die Analyse der elektronischen Struktur lieferte den Beweis für das Vorliegen von agostischen Wechselwirkungen in diesem Komplex, wodurch wertvolle Hinweise in Bezug darauf erhalten wurden, dass sich ungesättigte fünffach koordinierte Eisen(II)-Phosphin-Komplexe mit Phenylsubstituenten möglicherweise über derartige Wechselwirkungen intramolekular stabilisieren können. Im Vergleich hierzu wurden bei Eisen-Phosphin-Komplexen mit Alkylgruppen wie z.B. $[\text{FeH}(\textit{depe})_2]^+$ derartige Wechselwirkungen nicht beobachtet, was auf darauf hindeutet, dass das aromatische π -Systems des Phenylringes an den agostischen Wechselwirkungen elektronisch beteiligt ist. Ein experimenteller Beweis auf der Grundlage der NMR-Spektroskopie bzw. einer Kristallstruktur konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden.

Ein weiteres interessantes Ergebnis im Vergleich zu $[\text{FeH}(\textit{meso-tet-I})]^+$ stellt die optimierte Struktur von $[\text{FeH}(\textit{rac-tet-I})]^+$ dar, die als quadratisch-pyramidal beschrieben werden kann und für die weder strukturell noch elektronisch Hinweise auf agostische Wechselwirkungen vorliegen. Der Grund hierfür liegt in der Orientierung einer Phenylgruppe der inneren, asymmetrischen Phosphoratome des *rac-tet-I*-Liganden, wodurch die für die agostischen Wechselwirkungen notwendige, freie Oktaederposition blockiert wird.



5 GERÄTE UND METHODEN

5.1 Allgemeines zu den Synthesen

Alle Synthesen wurden unter Inertgas-Schutzatmosphäre mit Argon 4.6 durch Verwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Verwendung von Argon ist besonders für die fünffach koordinierten Komplexe von äußerster Wichtigkeit, da sonst unter Stickstoffatmosphäre die entsprechenden sechsfach koordinierten Stickstoffanaloge gebildet werden. Alle weiteren Verbindungen und Vorstufen können auch unter Stickstoff synthetisiert werden, sofern dieses nicht in den Vorschriften anders angegeben ist.

Die verwendeten Lösungsmittel im Reinheitsgrad *pro analysis* wurden nach den folgenden Methoden getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert:

LÖSUNGSMITTEL	TROCKNUNGSMITTEL
Aceton	Drierite [®] (CaSO ₄ mit Indikator CoCl ₂)
Dichlormethan	Calciumhydrid
Diethylether	Natrium-Kalium-Legierung
Ethanol	Natriumethanolat
Methanol	Magnesiummethanolat
THF	Lithiumaluminiumhydrid
Toluol	Natrium

Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt. Flüssige Chemikalien wurden entgast bzw. mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, unter Vakuum aufgetaut und unter Argonatmosphäre gesetzt.

Feststoffe wurden unter Argon oder Stickstoff in Gloveboxen der Firma BRAUN (Labmaster 130) gehandhabt. Alle synthetisierten Verbindungen sind über einen Zeitraum von mehreren Monaten unter Schutzgas stabil.

5.2 Allgemeines zur Spektroskopie

NMR-Spektroskopie und Simulation

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

Referenzierung: H_3PO_4 85%-ig $\delta_{31\text{P}} = 0$ ppm wurde als substitutiver Standard benutzt, TMS als interner Standard für die Protonenspektren.

Alle Messungen wurden bei 300 K durchgeführt.

Die Simulation des ^{31}P -NMR Spektrums von tetraphos-I wurde mit dem Programm WINDNMR durchgeführt.

UV-Vis-Lösungsspektroskopie

Die UV-Vis-Lösungsspektren wurden in Quarzküvetten (SUPRASIL[®]) der Firma HELIMA unter Schutzgas an einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma VARIAN, Darmstadt, in einem Meßbereich von 200 bis 1500 nm (Auflösung 1 nm) aufgenommen. Alle Messungen wurden soweit nicht anders angegeben bei 298 K durchgeführt.

UV-Vis-Festkörperspektroskopie

Die UV-Vis-Festkörperspektren wurden an einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma VARIAN, Darmstadt, in einem Meßbereich von 200 bis 1500 nm (Auflösung 0,5 nm) in Form von „Saphirquetschen“ (die fein zerriebene Substanz wurde zwischen zwei Saphirfenstern zu einem dünnen klaren Film verpresst) aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 10 K und 298 K durchgeführt.

MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespülten GENESIS Typ I Spektrometer der Firma MATTSON bei 10 K mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} in einem Meßbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} in einem bei 10 t/cm^2 gepressten Rubidiumjodid-Pressling aufgenommen. Es wurde der Heliumkühler Modell 22 der Firma CRYGENICS verwendet.

FIR-Spektroskopie

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

FT-Raman-Spektroskopie

Die FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRAU 106 der Firma Bruker, Rheinstetten, aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} . Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas, Lübeck, verwendet.

5.3 Allgemeines zu den quantenchemischen Rechnungen

5.3.1 Angular Overlap Model (AOM)

Für die AOM-Berechnungen wurde das Programm AOMX (Version vom 9.6.1996) von Heribert Adamsky, Institut für Theoretische Chemie der Heinrich Heine Universität zu Düsseldorf, verwendet. AOMX ist ein FORTRAN Programm zur Berechnung von d -Elektronenzuständen im Rahmen des AOM unter Berücksichtigung von elektronischen Wechselwirkungen und Spin-Bahn-Kopplung.

Das AOM ist ein moderner ligandenfeldtheoretischer Ansatz zur Beschreibung der d -Schale von Übergangsmetallkomplexen. Grundlegendes Konzept ist dabei die Betrachtung lokaler Beiträge zum Ligandenfeldpotential, welches für die Wechselwirkung von Metall d -Orbitalen mit Ligandenorbitalen verantwortlich ist. Diese Wechselwirkungen vom σ - oder π -Typ werden durch geeignete Bindungsparameter beschrieben, die durch die Standardorientierung im Oktaeder festgelegt werden. Der AOM-Formalismus erlaubt die Berechnung von d -Orbital Energien durch Kombination von solchen Parametern mit geometrischen Faktoren, die die genaue Winkelgeometrie des Komplexes beinhalten. Wegen ihrer Additivität und Unabhängigkeit von der Winkelgeometrie sind die AOM-Parameter übertragbar, sofern sich der Metall/Ligand-Bindungsabstand nicht allzu sehr ändert. Die Aufteilung nach σ - oder π -Anteilen kommt außerdem der Vorstellung von chemischer Bindung entgegen, weshalb das AOM als semiempirisches Modell für die spektroskopische Praxis gut geeignet ist.

Durch die Betrachtung lokaler Beiträge zum Ligandenfeld ist die genaue Struktur von Liganden bzw. die Art daran gebundener Gruppen für das AOM unerheblich. Elektronische Wechselwirkungen mit dem Zentralatom bzw. Donor- und Akzeptoreigenschaften werden allein durch die e_{σ} - und e_{π} -Werte des jeweiligen Liganden festgelegt. Aus diesem Grund wurden in allen Modellsystemen die Phosphin-Liganden durch PH_3 -Gruppen ersetzt und im Falle der sechsfach koordinierten Komplexe alle Liganden an den Ecken eines idealen Oktaeders platziert. So wurden aus den Komplexen *trans*- $[\text{FeX}_2(\text{depe})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (**3a**, **3b**) und *trans*- $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (**4**)

die Modellsysteme *trans*-[FeX₂(PH₃)₄] (X=Cl, Br) (IIIa, IIIb) (ideale D_{4h}-Symmetrie) und *trans*-[FeHCl(PH₃)₄] (IVa) (ideale C_{4v}-Symmetrie), aus *trans*-[FeHCl(dppe)₂] (**11**) und *cis*-[Fe(H)₂(dppe)₂] (**12**) die Modellsysteme *trans*-[FeHCl(PH₃)₄] (**XI**) (ideale C_{4v}-Symmetrie) und *cis*-[Fe(H)₂(PH₃)₄] (**XII**). Für die fünffach koordinierten Komplexe [FeX(depe)₂]⁺ (X=Cl, Br) (**1a**, **1b**) wurden die aus den kristallographischen Strukturen erhaltenen Geometrieparameter insofern berücksichtigt, dass zwei der Phosphin-Liganden um den Winkel Θ aus der P₄-Ebene herausgeklappt sind. Dadurch ergaben sich die Modellsysteme [FeX(depe)₂] (X=Cl, Br) (**1a**, **1b**) mit $\Theta = 104^\circ$ (**1a**) bzw. 101° (**1b**) und idealer C_{2v}-Symmetrie. Das zentrale Eisenatom liegt in allen Komplexen in der Oxidationsstufe +II vor und besitzt somit in allen AOM-Berechnungen eine d⁶-Konfiguration. Die Positionen der Liganden wurden durch die Euler-Winkel Θ und Φ angegeben.

5.3.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT) und GAUSSIAN 98/03

Die DFT-Rechnungen wurden auf folgenden Computern durchgeführt:

- Compaq alpha, True 64 Betriebssystem und AMD Athlon 1200 MHz-Dualprozessoren-Rechner (500-750 MB RAM), Linux-Betriebssystem Suse 8.0
- TTF mit 2700 MHz Pentium(IV)-Prozessor (500 MB RAM), Windows XP Professional Betriebssystem

Die Rechenleistung der verwendeten Computer war ausreichend groß, um für die Systeme [FeH(depe)₂]⁺ (**5**), [FeH(*meso*-tet-I)]⁺ (**7a**) und [FeH(*rac*-tet-I)]⁺ (**7b**) die realen Moleküle als Modellsysteme beizubehalten. Dies war insofern von besonderer Wichtigkeit, um die Unterschiede in den optimierten/elektronischen Strukturen zu erfassen, da alle Komplexe über den gleichen Donorsatz HP₄ verfügen.

Für alle Modelle wurden „spin-restricted“ DFT-Rechnungen unter der Verwendung von Beckes drei Parameter Hybrid Funktionals mit LYP Korrelations-Funktional von LEE, YANG und PARR (B3LYP) durchgeführt. Als Basis-Satz wurde LanL2DZ benutzt. Dies bedeutet, dass die Dunning/Huzinaga „full double zeta (D95) [DUN76] Basis-Funktionen für die „first row“-Atome und Los Alamos effektiven Kern-Potentiale plus

DZ Funktion für alle anderen Atome verwendet wurden [HAYJCP85]. Alle Berechnungen wurden wie im Software-Paket GAUSSIAN 98 bzw. GAUSSIAN 03 implementiert durchgeführt [GAUSS98]. Die Wellenfunktionen wurden mit den Visualisierungsprogrammen GAUSSVIEW 3.0 dargestellt. Die Kraftkonstanten wurden mit Hilfe des Programms REDONG aus dem Gaussian98 output-File in innere Koordinaten transformiert [POUSCA93]. Alle Strukturen waren voll optimiert, wobei das Konvergenzkriterium für die relative Änderung der Elektronendichte zwischen zwei aufeinander folgenden Iterationsschritten für diese Geometrien kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ war.

5.3.3 Normalkoordinatenanalyse (NKA)

Die QCA-NCA wurde mit Hilfe des QCPE-Programms 576 von M. R. PETERSON und D. F. MCINTOSH durchgeführt. Es beinhaltet die Lösung der Säkulargleichung $GFL = \Lambda L$ durch die Diagonalisierungsprozedur von MIYAZAWA. Die Rechnungen basieren auf dem „general valence“-Kraftfeld und die Kraftkonstanten wurden mit der nicht-linearen Optimierungsroutine des Simplex-Algorithmus nach NELDER und MEAD verfeinert [MEACJ65].

Die QCA-NCA ist für Moleküle der Größe des Modellsystems **2a**'' geeignet. Es wurden die Frequenzen und die f-Matrix berechnet, die in zwei Teile unterteilt werden konnte: der erste enthielt die Kraftkonstanten des HFeNN Kerns und der zweite Teil die des FeP₄ Gerüsts. Kleine Nichtdiagonalelemente wurden vernachlässigt. Die Kraftkonstanten der Kerneinheiten wurden den experimentellen Werten angepasst, während die des Gerüsts und die zwischen Gerüst und Kern konstant gehalten wurden. Es wurden nur ausgewählte Kraftkonstanten durch die QCA-NCA-Prozedur verfeinert.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [AREICA71] M. Aresta, P. Giannocaro, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 115-118.
- [AZIIOC83] H. Azizian, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 6-9.
- [BANJCS69] G. M. Bancroft, J. J. Mays, B. E. Prater, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 585.
- [BARJOC75] S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 327.
- [BENBIO01] P. M. C. Benton *et al.*, *Biochemistry* **2001**, 40, 13816.
- [BERJAC76] J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marshall, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3042-3043.
- [BISBAC88] J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* **1988**, 170, 27.
- [BOSIOC69] B. Bosnich, W. R. Kneen, A. T. Phillip, *Inorg. Chem.* **1969**, 8 (12), 2567.
- [BOSJAC73] B. Bosnich, W. G. Jackson, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95 (25), 8269.
- [BOYIOC79] P. D. Boyd, D. A. Buckingham, R. F. McMeeking, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3585-3591.
- [BUYACR93] I. E. Buys, L. D. Field, T. W. Hambley, A. E. D. McQueen, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1056-1059.
- [CHANAT75] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, 253, 39-40.
- [COUBIC96] D. Coucouvanis, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594-600.
- [COUIOC94] K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4195-4197.
- [COUIOC96] K. D. Demadis, S. M. Malinak, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4038-4046.
- [COUJAC04] U. Huniar, R. Ahlrichs, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2588-2601.

- [COUJAC93] D. Coucouvanis, P. E. Mosier, K. D. Demadis, S. Patton, S. M. Malinak, C. G. Kim, M. A. Tyson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12193-12194.
- [COUJAC97] S. M. Malinak, A. Simeonov, P. E. Mosier, C. E. McKenna, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1662-1667.
- [CRAJAC93] J. Chen, J. Christiansen, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, S. J. George, D. Coucouvanis, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5509-5515.
- [CRAJPC98] P. E. M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1615.
- [DAIABS01] J. F. Huang, Z. G. Dong, D. Y. Wang, Y. B. Lu, H. F. Zhang, Y. P. Wang, Y. Han, X. H. Dai, *Acta Botanica Sinica* **2001**, *43*, 375-379.
- [DANCOM03] I. Dance, *Chem. Commun.* **2003**, 324-325.
- [DANCOM98] I. Dance, *Chem. Commun.* **1998**, 523.
- [DUN76] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer Edt., **1976**.
- [DURBIO02] M. C. Durrant, *Biochemistry* **2002**, *41*, 13934-13954.
- [EADBIJ87] R. R. Eady, R. L. Robson, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, *Biochem. J.* **1987**, *244*, 197.
- [EADBIJ91] M. J. Dilworth, R. R. Eady, *Biochem. J.* **1991**, *277*, 465-468.
- [EVAJCS92] D. J. Evans, R. A. Henderson, A. Hills, D. L. Hughes, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1259-1265.
- [FELIOC72] M. S. Quinby, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2468-2476.
- [FRADIP00] O. Franke, Diplomarbeit, Universität Kiel, 2000.
- [FRAIOC02] O. Franke, B. E. Wiesler, N. Lehnert, C. Näther, V. Ksenofontov, J. Neuhausen, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, *13*, 3491-3499.
- [FRAZAC02] O. Franke, B. E. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2395-2402.
- [FRYJAC01] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, B. O. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *123*, 3960-3973.
- [FRYJAC90] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8185-8186.

- [FRYJAC98] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024-11025.
- [FRYANC02] M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 19, 3861-3864.
- [GAUSS98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesema, *Revision A.7*, **1998**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- [GEOIOC95] T. A. George, D. J. Rose, Y. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1295-1298.
- [GERIOS74] W. G. Peet, D. H. Gerlach, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 38-41.
- [GHIIOC74] M. Bacci, C. A. Ghilardi, *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (10), 2398-2403.
- [GRI71] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, 1971.
- [HABDIS03] C. M. Habeck, Dissertation, Universität Kiel, 2003.
- [HABORG04] C. M. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczec, *Organomet.* **2004**, im Druck.
- [HALBIO01] M. Sorlie, J. Christiansen, B. J. Lemon, J. W. Peters, D. R. Dean, B. J. Hales, *Biochemistry* **2001**, *40*, 1540.
- [HALBIO96] C. Z. Blanchard, B. J. Hales, *Biochemistry* **1996**, *35*, 472.
- [HALJBC87] B. J. Hales, E. E. Case, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 16205-16211.
- [HAR75] R. C. Burns, R. W. F. Hardy, *Nitrogen Fixation in Bacteria and Higher Plants*. New York: Springer Verlag; 1975.
- [HAR79] R. W. F. Hardy, in *Treatise on Dinitrogen Fixation*, R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns, Eds., Wiley-Interscience: New York, 1979, S. 515-568.
- [HAR93] R. W. F. Hardy, Biological nitrogen fertilization: Present and future applications. In: *Agriculture and Environmental Challenges* (J.P. Srivastava, H. Aldermans, eds.). Proc. 13th Agric. Sector Symp. Washington, D.C.: The World Bank; 1993.
- [HAYJCP85] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 299, 284.
- [HILJCS93] A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3041-3049.

- [HILJOC90] A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41-C44.
- [HINJAC03] B. Hinnemann, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1466.
- [HOEDIS00] A. Hoefler, Dissertation, Universität Mainz 2000, Cuvillier-Verlag Göttingen, ISBN 3-89873-037-9.
- [HOFANG93] H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1062.
- [HOFJAC03] H.-I. Lee, P. M. C. Laryukhin, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, *125 (19)*, 5604.
- [HOW80] J. Howard, T. C. Waddington, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, R. J. H. Clark, E. E. Hester Eds, Vol. 7, Heyden 1980.
- [HUAABS02] H. F. Zhang, Y. P. Wang, Y. B. Lu, Y. Zhao, X. H. Dai, Z. G. Dong, J. F. Huang, *Acta Botanica Sinica* **2002**, *44*, 400-404.
- [HUNINC01] W.-C. Chen, C.-H. Hung, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5070-5071.
- [HUNINC98] K. Rachlewicz, S.-L. Wang, C.-H. Peng, C.-H. Hung, L. Latos-Grazynski, *Inorg. Chem.* **1998**, *42*, 23, 2003.
- [JESJCS71] P. Meakin, E. L. Muetterties, F. N. Tebber, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 19, 4701-4709.
- [KAHVCH93] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, 1993.
- [KALCCR03] Übersichtsartikel Phosphin-Liganden: J. C. Hierso, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 143.
- [KASORG83] A. Yamamoto, Y. Miura, T. Ito, H.-L. Chen, K. Iri, F. Ozawa, K. Miki, T. Sei, N. Tanaka, N. Kasai, *Organometallics* **1983**, *2*, 1429.
- [KINJAC69] R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93 (17)*, 4158.
- [KLIEJB91] K. Schneider, A. Muller, U. Schramm, W. Klipp, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *195*, 653.
- [LARJCE74] E. Larsen, G. N. La Mar, *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 633-640.
- [LEEBKC98] Jae-Gyung Lee, Geon-Soo Jung, Soon W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 267.

- [LEHDIS99] N. Lehnert, Dissertation, Universität Mainz, 1999.
- [LEHIOC99] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659-1682.
- [LEIJCS91] G. J. Leigh, R. Prieto-Alcon, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 921-922.
- [LOVJAC03] T. Lovell, T. Liu, D. A. Case, L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8377-8383.
- [LOWBIO94] B. D. Howes, K. Fisher, D. J. Lowe, *Biochem. J.* **1994**, *297*, 261-264.
- [LOWREV96] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2938.
- [LOW85] R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe, in *Molybdenum Enzymes*, T. G. Spiro, Ed. (Wiley Interscience, New York, 1985), vol. 1, S. 221-230.
- [LUDBAC96] R. Davis, L. J. Lehman, R. Petrovich, V. K. Shah, G. P. Roberts, P. W. Ludden, *J. Bacteriol.* **1996**, *178*, 1145.
- [MANJCS98] M. G. Basallote, J. Duran, M. J. Fernandez-Trujillo, M. A. Manez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2205-2210.
- [MAR88] H. Marschner, Mineral Nutrition of Higher Plants. London, San Diego, New York: Academic Press; 2. korrigierte Auflage 1988.
- [MAUBIO86] B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeda, L. A. Mauterer, *Biochemistry* **1986**, *25*, 7251.
- [MAYIOC74] M. J. Mays, B. E. Prater, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 21-29.
- [MEACJ65] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **1965**, *7*, 308.
- [MEYJBC97] M. Ribbe, D. Gadkari, O. Meyer, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 42, 26627.
- [MOO76] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie (Physical Chemistry)*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1976.
- [MORCJC94] M. T. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 547-560.
- [MORIOC01] R. K. Szilagy, D. K. Musaev, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 766.
- [MORIOC83] H. Azizian, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 6-9.

- [MORIOC99] S. E. Landau, R. H. Morris, A. J. Lough, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6060-6068.
- [MULNWS94] K. Schneider, U. Gollan, W. Selsemeier-Voigt, W. Plass, A. Muller, *Naturwissenschaften* **1994**, *81*, 405.
- [MÜNJAC02] H. Andres, E. L. Bominaar, J. M. Smith, N. A. Eckert, P. L. Holland, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3012-3025.
- [PAUGEN91] F. Luque, R. N. Pau, *Mol. Gen. Genet.* **1991**, *227*, 481-487.
- [PETBIO97] J. W. Peters *et al.*, *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181.
- [PICJBC96] C. J. Pickett, *J. Bioinorg. Chem.* **1996**, *1*, 601.
- [PICJCS86] C. J. Pickett, K. S. Ryder, J. Talarmin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1453-1457.
- [PICPOL01] F. Barriere, C. J. Pickett, J. Talarmin, *Polyhedron* **2001**, *20*, 27.
- [POMIOC02] M. F. C. G. da Silva, J. J. R. F. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2, 219-228.
- [POSNAT86] R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature* **1986**, *322*, 388-390.
- [POUSCA93] A. Allouche, J. Pourcin, *Spectrochim. Acta* **1993**, *49A*, 571.
- [POWIOC95] F. M MacDonnell, K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. H. Holm, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1995, *34*, 1815-1822.
- [POWSPA74] M. W. Bee, S. F. Kettle, D. B. Powell, *Spectrochim. Acta* **1974**, *30A*, 585-596.
- [REEARB94] J. B. Howard, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 234.
- [REEBIO01] H. Chiu, J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, M. J. Ryle, L. C. Seefeldt, J. B. Howard, D. C. Rees, *Biochemistry* **2001**, *40*, 641.
- [REEBIO02] B. Schmid, O. Einsle, H. J. Chiu, A. Willing, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Biochemistry* **2002**, *41*, 15557.
- [REEBIO93] J. Kim, D. Woo, D. C. Rees, *Biochemistry* **1993**, *32*, 7104.
- [REEBIO97] J. W. Peters, M. H. Stowell, S. M. Soltis, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, D. C. Rees, *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181.
- [REENAT92] J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553.
- [REENAT97] H. Schindelin, C. Kisker, J. L. Schlessmann, J. B. Howard, D. C. Rees, *Nature* **1997**, *387*, 370-376.

- [REEREV96] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965.
- [REESCI02] O. Einsle *et al.*, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [REESCI92] J. S. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677.
- [REESCI93] M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792.
- [ROBBAC91] L. J. Lehman, G. P. Roberts, *J. Bacteriol.* **1991**, *173*, 5705.
- [RODJAC00] T. H. Rod, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12751.
- [SACCCR72] P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 77-79.
- [SACICA71] M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 115.
- [SACIOC73] M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1973**, *12 (8)*, 1801-1805.
- [SAPACR96] D. F. Mullica, J. L. Ward, E. L. Sappenfield, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2956-2959.
- [SCHJAC82] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3077-3081.
- [SCHTCC98] T. Schönherr, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *191*, 88-111.
- [SEEBIO96] W. N. Lanzilotta, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **1996**, *35*, 16770-16776.
- [SEEBIO98] W. N. Lanzilotta, J. Christiansen, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **1998**, *37*, 11376-11384.
- [SELACR97] D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460-469.
- [SHABIO89] J. Imperial, T. R. Hoover, M. S. Madden, P. W. Ludden, V. K. Shah, *Biochemistry* **1989**, *28*, 7796-7799.
- [SHASCI97] H. Shan, Y. Yang, A. J. James, P. R. Sharp, *Science* **1997**, *275*, 1460-1462.
- [SHISPA62] I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 101-113.
- [SMIAIC99] B. E. Smith, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *47*, 159-218.
- [SMIBIJ89] J. M. Arber, B. R. Dobson, R. R. Eady, S. S. Hasnain, C. D. Garner, T. Matsushita, M. Nomura, B. E. Smith, *Biochem. J.* **1989**, *258*, 733-737.

- [SMIJBC99] S. M. Mayer, D. M. Lawson, C. A. Gormal, S. M. Roe, B. E. Smith, *J. Mol. Biol.* **1999**, 292, 871.
- [SMIJMB99] S. M. Mayer, D. M. lawson, C. A. Gormal, S. M. Roe, B. E. Smith, *J. Mol. Biol.* **1999**, 292, 871.
- [SMINAT87] J. M. Arber, B. R. Dobson, R. R. Eady, P. Stevens, S. S. Hasnain, C. D. Garner, B. E. Smith, *Nature* **1987**, 325, 372-374.
- [SMI99] B. E. Smith, in *Advances in Inorganic Chemistry*, A. G. Sykes, R. Cammack, Eds. (Academic Press, London, 1999), 47, S. 159-218.
- [STEJCS90] R. A. Henderson, S. H. Morgan, A. N. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1106-1107.
- [STOJOC81] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 193-202.
- [STRKKR80] E. B. Lobkovskii, M. Yu. Antipin, A. P. Borisov, V. D. Makhaev, K. N. Semenenko, Yu. T. Struchkov, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **1980**, 6, 1267.
- [SUG70] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions*, Acad. Pr., New York, 1970.
- [TUCANG98] B. E. Wiesler, N. lehnert, F. Tuzcek, J. Neuhausen, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 856 (*Int. Ed.* 37, 815).
- [TUCICA02] C. Habeck, N. Lehnert, C. Näther, F. Tuzcek, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 11-31.
- [TUCIOC99] N. Lehnert, F. Tuzcek, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1671.
- [TURJCS76] R. A. Cable, M. Green, R. E. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 270-271.
- [UNIBIE03] Universität Bielfeld <http://www.uni-bielefeld.de/presse>
- [VIGJCS98] A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12539.
- [WANABS02] J. F. Huang, Z. G. Dong, H. F. Zhang, Y. B. Lu, Y. Zhao, Z. P. Wang, *Acta Botanica Sinica* **2002**, 44, 297-300.
- [WIB90] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edition, **1990**.

- [WIEACR98] B. E. Wiesler, F. Tuczek, C. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 44-46.
- [WIEANG98] B. E. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczek, J. Neuhausen, W. Tremel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 815-817.
- [WIEDIS99] B. E. Wiesler, *Dissertation*, Universität Mainz, 1999.
- [WONPIC88] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [XUONAS93] J. T. Bolin, A. E. Ronco, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, N. H. Xuong, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, *90*, 1078.
- [ZERQUC98] K. K. Stavrev, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 1159.
- [ZHAABS01] J. F. Huang, D. Y. Wang, Z. G. Dong, Z. P. Wang, H. F. Zhang, Y. B. Lu, X. M. Xu, Y. Zhao, *Acta Botanica Sinica* **2001**, *43*, 918-922.



7 ABKÜRZUNGEN UND VERZEICHNISSE

Abkürzungen und Kurzbezeichnungen

AOM	<u>A</u> ngular <u>O</u> verlap <u>M</u> odell
ber. (<i>als Index</i>)	berechnet
c (<i>als Index</i>)	crossing
δ	Deformationsschwingung
depe	1,2-Bis[(<u>d</u> iethylphosphino) <u>e</u> than]
dppe	1,2-Bis[(<u>d</u> iphenylphosphino) <u>e</u> than]
DFT	<u>D</u> ichtefunktionaltheorie
Et	<u>E</u> thyl
FIR	<u>F</u> ernes <u>I</u> nfrarot
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecule <u>O</u> rbital (=höchstbesetztes Molekülorbital)
IR	<u>I</u> nfrarot
MO	<u>M</u> olekülorbital
Lippe	1,2-Bis(<u>l</u> ithiumphenylphosphido) <u>e</u> than
LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecule <u>O</u> rbital (=niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital)
MIR	<u>M</u> ittleres <u>I</u> nfrarot
v	Streckschwingung
NCA	<u>N</u> ormal <u>C</u> oordinate <u>A</u> nalysis
NKA	<u>N</u> ormalkoordinatenanalyse
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance (=Kernresonanz)
PES	<u>P</u> otential <u>E</u> nergy <u>S</u> urface (= nicht relaxierte Potential-Hyperfläche)
QCA	<u>Q</u> uantum <u>C</u> hemical <u>A</u> ssisted
rPES	<u>r</u> elaxed <u>P</u> otential <u>E</u> nergy <u>S</u> urface (= relaxierte Potential-Hyperfläche)
δ	chemische Verschiebung
S (<i>als Index</i>)	singulett

t (<i>als Index</i>)	triplett
tet-I	<u>t</u> etraphos- <u>I</u> Ligand
THF	<u>T</u> etrahydro <u>f</u> uran
Ph	<u>P</u> henyl
UV/Vis	<u>U</u> ltraviolett/ <u>V</u> isible

Abkürzungen für im Text genannte Komplexe

Kapitel 3.1

1a	$[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
1b	$[\text{FeBr}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
2a	<i>trans</i> - $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
2b	<i>trans</i> - $[\text{FeBr}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
3a	<i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$
3a	<i>trans</i> - $[\text{FeBr}_2(\text{depe})_2]$
4	<i>trans</i> - $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$

Kapitel 3.2

5	$[\text{FeH}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
6	<i>trans</i> - $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$
7a	$[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]\text{Cl}$
7b	$[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]\text{Cl}$
8	<i>trans</i> - $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\textit{meso}\text{-tet-I})]\text{Cl}$
9	$[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$
10a	$[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$, lösungsreagiert
10b	$[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$, festkörperreagiert
11	<i>trans</i> - $[\text{FeHCl}(\text{dppe})_2]$
12	<i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{dppe})_2] \cdot 2 \text{ Toluol}$
13a	<i>trans</i> - $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$, lösungsreagiert
13b	<i>trans</i> - $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$, lösungsreagiert

13c	[FeH(CO)(dppe) ₂]BPh ₄ , festkörperreagiert
14a	<i>trans</i> -[Fe(NCS) ₂ (tet-I)]
14b	<i>cis-α</i> -[Fe(NCS) ₂ (tet-I)]
15	<i>trans</i> -[Fe(H) ₂ (<i>meso</i> -tet-I)]

Abkürzungen der Modellsysteme für die DFT-Rechnungen/QCA-NCA

Kapitel 3.1



Kapitel 3.2

5'	[FeH(depe) ₂] ⁺
7a'	[FeH(<i>meso</i> -tet-I)] ⁺
7b'	[FeH(<i>rac</i> -tet-I)] ⁺
9'	[FeH(H ₂ PCH ₂ CH ₂ PH ₂) ₂] ⁺
9''	[FeH(H ₂ PCH ₂ CH ₂ PH ₂)(H ₂ PCH ₂ CH ₂ P(Ph)H)] ⁺
14a'	<i>trans</i> -[Fe(NCS)(P ₄ ^H)], P ₄ ^H = H ₂ P(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ PH ₂
14b'	<i>cis-α</i> -[Fe(NCS)(P ₄ ^H)], P ₄ ^H = H ₂ P(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ PH ₂
14c'	<i>cis-β</i> -[Fe(NCS)(P ₄ ^H)], P ₄ ^H = H ₂ P(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ P(H)(CH ₂) ₂ PH ₂

Abkürzungen der Modellsysteme für die AOM-Rechnungen

Kapitel 3.1

Ia	[Fe ^{II} Cl(PH ₃) ₄]	C _{2v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): C ₂)
Ib	[Fe ^{II} Br(PH ₃) ₄]	C _{2v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): C ₂)
IIIa	<i>trans</i> -[Fe ^{II} Cl ₂ (PH ₃) ₄]	D _{4h} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D ₄)
IIIb	<i>trans</i> -[Fe ^{II} Br ₂ (PH ₃) ₄]	D _{4h} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D ₄)
IV	<i>trans</i> -[Fe ^{II} HCl(PH ₃) ₄]	C _{4v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D ₄)

Kapitel 3.2

Va	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_{4v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_4)
Vb	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_{2v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
IXa	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_{4v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_4)
IXb	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_2 -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
IXc	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_2 -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
IXd	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_2 -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
IXe	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_{2v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
IXf	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}(\text{PH}_3)_4]$	C_{2v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)
XI	<i>trans</i> - $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{PH}_3)_4]$	C_{4v} -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_4)
XII	<i>cis</i> - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_4]$	C_2 -Symmetrie	(AOM (holoedrisch): D_2)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1	Die Leguminose Luzerne mit stickstoff-fixierenden Knöllchen der Bakterienarten <i>Rhizobium</i> oder <i>Bradyrhizobium</i>	7
Abb. 2-2	Wasserfarn <i>Azolla</i> und <i>Anabaena azolla</i> mit N ₂ -fixierenden Heterocysten	8
Abb. 2-3	Eindringende Rhizobien auf einem Wurzelhaar und frei lebendes Rhizobium	9
Abb. 2-4	Querschnitt durch ein Wurzelknöllchen (Leguminose/Rhizobium)	10
Abb. 2-5	Das Enzymsystem Nitrogenase von <i>Azotobacter vinelandii</i>	12
Abb. 2-6	Fe ₄ S ₄ -Cluster des Fe-Proteins von <i>Azotobacter vinelandii</i>	13
Abb. 2-7	Reduzierte Form des P-Cluster der Nitrogenase von <i>Azotobacter vinelandii</i> mit Cystein-Liganden	14
Abb. 2-8	FeMo-Cofaktor mit Protein-Liganden	15
Abb. 2-9	Nitrogenase-Zyklus (schematisch)	17
Abb. 2-10	Mechanismus der N ₂ -Reduktion am FeMo-Cofaktor nach Thorneley und Lowe	18
Abb. 2-11	Verschiedene Koordinationsmöglichkeiten von N ₂ am FeMoco	21
Abb. 2-12	trigonaler Komplex [Fe(SC ₆ H ₂ -2,4,6- ^t Bu ₃) ₃] ⁻ mit einer FeS ₃ -Koordinat ion und trigonal planarer Eisen(II)-Komplex mit einem sperrigen β-Diketiminat-Liganden	23
Abb. 2-13	Beispiel für die Bindung eines N ₂ -Moleküls in einer side-on/end-on Geometrie im Komplex [(NPN)Ta] ₂ (N ₂)	24
Abb. 2-14	Modellkomplex für eine verbrückende Koordination von N ₂ und seinen Reduktionsprodukten zwischen zwei Eisen-Zentren des FeMoco nach dem Bruch einer S-Fe-S-Bindung	25
Abb. 2-15	Schematische Darstellung der Nitrogenase-Reaktion bei <i>S. thermoautotrophicus</i>	28
Abb. 2-16	Der Eisen(0)-Komplex [Fe(N ₂)(NP ₃)]	30
Abb. 2-17	Der Eisen(0)-Komplexes [Fe(N ₂)(dmpe) ₂]	31
Abb. 2-18	Isomere Formen des tetraphos-I Liganden	33
Abb. 2-19	Strukturisomere oktaedrischer Komplexe mit dem <i>meso</i> - und <i>rac</i> -tet-I Liganden	34

Abb. 2-20	Überblick über die Eisen(II)- <i>meso</i> -tet-I-Chemie	35
Abb. 3-1	IR-Spektren von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (2a)	46
Abb. 3-2	FIR-Spektren von $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (3a) und $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1a)	47
Abb. 3-3	Struktur des Modellsystems $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{PH}_3)_4]$ (2a'') für die QCA-NCA-Prozedur	48
Abb. 3-4	Kristallstruktur der Kationen $[\text{FeX}(\text{depe})_2]^+$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	51
Abb. 3-5	Inverse molare Suzeptibilität und effektive Bohrsche Magnetone von $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1a) in Abhängigkeit von der Temperatur	54
Abb. 3-6	AOM-Modellsysteme Ia , Ib , IIIa , IIIb und IV	56
Abb. 3-7	Optische Spektren der Komplexe <i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ und <i>trans</i> - $[\text{FeBr}_2(\text{depe})_2]$ (3a und 3b)	58
Abb. 3-8	Optisches Spektrum von <i>trans</i> - $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (4)	60
Abb. 3-9	Optische Lösungsspektren der Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	62
Abb. 3-10	<i>d</i> -Orbital Energiediagramm der Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	63
Abb. 3-11	Optische Festkörperspektren der Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	65
Abb. 3-12	Potential-Hyperfläche (rPES) für die Reaktion $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ (2a') \leftrightarrow $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ (1a') + N ₂	70
Abb. 3-13	Schematische Darstellung der Reaktion von $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (1a , 1b) mit Sauerstoff (O ₂)	73
Abb. 3-14	Darstellung der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5')	89
Abb. 3-15	Darstellung der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (7a')	93
Abb. 3-16	Ansicht auf die erste Koordinationssphäre von $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (7a')	94
Abb. 3-17	Darstellung der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (7b')	98
Abb. 3-18	Ansicht der ersten Koordinationssphäre von $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (7b')	101
Abb. 3-19	Vergleich der optimierten Strukturen von $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (7a') und $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (7b')	101
Abb. 3-20	Optimierte Struktur der Modellsysteme $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$, R=H (9'), Ph (9'')	102
Abb. 3-21	Optimierte Strukturen von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{P}_4^{\text{H}})]$ (14a' , 14b' , 14c')	107

Abb. 3-22 MO-Schemata der Verbindungen $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5'), $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (7a') und $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (7b')	112
Abb. 3-23 Konturdarstellung wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5')	113
Abb. 3-24 Konturdarstellung des LUMO's von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (7a')	114
Abb. 3-25 Konturdarstellung wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{meso-tet-I})]^+$ (7a')	115
Abb. 3-26 Konturdarstellung wichtiger MO's von $[\text{FeH}(\text{rac-tet-I})]^+$ (7b')	117
Abb. 3-27 Elektronische Struktur der Modellkomplexe 9' und 9''	121
Abb. 3-28 Konturdarstellungen wichtiger MO's von 9'	122
Abb. 3-29 Konturdarstellungen wichtiger MO's von 9''	124
Abb. 3-30 Zuordnung der Spins in einem AA'XX'-System	126
Abb. 3-31 ^{31}P -NMR Spektrum und Simulation von tetraphos-I	127
Abb. 3-32 ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tet-I})]$	130
Abb. 3-33 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von <i>trans</i> - $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{meso-tet-I})]$ (15)	133
Abb. 3-34 ^1H -NMR-Spektrum von 15 , vergrößerte Darstellung	134
Abb. 3-35 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von <i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{dppe})_2]$	137
Abb. 3-36 ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von <i>trans</i> - $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	139
Abb. 3-37 ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	141
Abb. 3-38 ^1H - und ^{31}P -NMR-Übersichtsspektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$	143
Abb. 3-39 ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$, vergrößerte Bereichsdarstellung	144
Abb. 3-40 UV-Vis-Spektren von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (5)	146
Abb. 3-41 AOM-Modellsysteme für $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5)	147
Abb. 3-42 <i>d</i> -Orbital-Energiediagramm von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5)	148
Abb. 3-43 UV-Vis-Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (6)	149
Abb. 3-44 UV-Vis-Lösungsspektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (9) in THF	150
Abb. 3-45 UV-Vis-Festkörperspektrum von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (9)	151
Abb. 3-46 UV-Vis-Lösungsspektren von $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (9) in Dichlormethan und Aceton	153
Abb. 3-47 Optische Spektren von $[\text{FeHCl}(\text{dppe})_2]$ (11)	155
Abb. 3-48 Optische Spektren von <i>cis</i> - $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{dppe})_2]$ (12)	156

Abb. 3-49 AOM-Modellsysteme für 11 und 12	158
Abb. 3-50 AOM-Modellsysteme für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9)	161
Abb. 3-51 <i>d</i> -Orbital-Energiediagramme für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9)	165
Abb. 3-52 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (10a), lösungsreagiert	167
Abb. 3-53 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (10b), festkörperreagiert	169
Abb. 3-54 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ (13a)	171
Abb. 3-55 Optische Spektren von $[\text{FeH}(\text{tet-I})]\text{Cl}$	173
Abb. 3-56 MIR- und FIR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$ (13a , 13b)	175
Abb. 3-57 RAMAN-Spektren von $[\text{FeH}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$ (13a , 13b)	176
Abb. 3-58 MIR- und FIR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (10a , 10b)	178
Abb. 3-59 MIR- und FIR-Spektren von $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^+$ (10b) (fkr) und $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (9)	179
Abb. 3-60 Schwingungsspektren von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tet-I})]$ (14a , 14b)	182

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1	Vergleich experimenteller und optimierter Bindungslängen von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (2a)	49
Tab. 3-2	Eingabekoordinaten des Modellsystems $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{PH}_3)_4]$ (2a'') für die QCA-NCA von 2a	50
Tab. 3-3	Vergleich experimenteller und berechneter Schwingungsfrequenzen von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (2a)	50
Tab. 3-4	Kraftkonstanten wichtiger Schwingungen von $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (2a)	50
Tab. 3-5	Bindungsparameter von $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	52
Tab. 3-6	Koordinaten der AOM-Modellsysteme	59
Tab. 3-7	Zusammenstellung der AOM-Parameter von depe-Komplexen	61
Tab. 3-8	Beobachtete und nach dem AOM berechnete Übergangsenergien der Komplexe <i>trans</i> - $[\text{FeCl}_2(\text{depe})_2]$ (3a), <i>trans</i> - $[\text{FeBr}_2(\text{depe})_2]$ (3b) und <i>trans</i> - $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ (4)	61
Tab. 3-9	Beobachtete und nach dem AOM berechnete Übergangsenergien der Komplexe $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ (X=Cl, Br) (1a , 1b)	64
Tab. 3-10	Koordinaten der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5')	91
Tab. 3-11	Bindungsparameter der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5')	92
Tab. 3-12	Koordinaten der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (7a')	95
Tab. 3-13	Bindungsparameter der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\textit{meso}\text{-tet-I})]^+$ (7a')	96
Tab. 3-14	Koordinaten der optimierten Struktur von $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (7b')	99
Tab. 3-15	Bindungsparameter der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\textit{rac}\text{-tet-I})]^+$ (7b')	100
Tab. 3-16	Koordinaten der optimierten Struktur der Modellsysteme $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$, R=H (9'), Ph (9'')	103
Tab. 3-17	Bindungsparameter der optimierten Struktur $[\text{FeH}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})\text{H})]^+$, R=H (9'), Ph (9'')	105
Tab. 3-18	Bindungsparameter der optimierten Strukturen von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tet-I})]$ (14a' , 14b' , 14c')	108
Tab. 3-19	Koordinaten der optimierten Strukturen von 14a' und 14b'	109
Tab. 3-20	Koordinaten der optimierten Strukturen von 14c'	110
Tab. 3-21	Kopplungskonstanten von tetraphos-I	129

Tab. 3-22 AOM-Koordinaten für $[\text{FeH}(\text{depe})_2]^+$ (5)	147
Tab. 3-23 Experimentelle und berechnete Übergangsenergien von 5	148
Tab. 3-24 AOM-Koordinaten für $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]^+$ (11), $[\text{FeHCl}(\text{dppe})_2]$ (11) und $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{dppe})_2]$ (12)	158
Tab. 3-25 AOM-Parameter für Eisen(II)-dppe-Komplexe	159
Tab. 3-26 Experimentelle und berechnete Übergangsenergien von 11 und 12	159
Tab. 3-27 Berechnete Übergangsenergien für AOM-Modellsysteme von 9	164

DANKSAGUNG

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Felix Tuczek für das interessante Thema, die vielen anregenden Diskussionen und die gute Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Gerhard Peters danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren sowie seinem fachlichen Rat bei der Auswertung und Diskussion.

Weiterhin bedanke ich mich recht herzlich bei Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke für die Messung der optischen Spektren.

Frau Marianne Karbstein danke ich für die Halogen-Analysen.

Carsten Habeck danke ich für seine Freundschaft und die fachlichen Diskussionen sowie für die tolle Zeit während des Studiums und der Promotion.

Ein Dankeschön an alle, die diese Arbeit Korrektur gelesen haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und allen meinen Freunden bedanken, die immer für mich da sind.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Oliver Franke
Anschrift: Rendsburger Landstraße 100, 24113 Kiel
Geburtsdatum/-ort: 28.09.1974 in Oldenburg/Oldb.
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1981-85 Gebrüder-Grimm-Schule in Kronshagen
1985-94 Gymnasium Kronshagen
5/1994 Abschluss: Abitur

Wehrdienst

01.07.1994 – 27.09.1994 Grundausbildung Marinewaffenschule Eckernförde
28.09.1994 – 31.06.1995 Wehrdienstleistender auf Zerstörer „Mölders“, Kiel

Hochschulausbildung

1995-2000 Studium Chemie/Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
1/2000-9/2000 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel
Thema: „Optische Spektroskopie und AOM-Parametrisierung an Eisen(II)-Komplexen mit Diphosphin-Liganden“
10/2000 Abschluss: Chemie/Diplom
ab 10/2000 Promotion bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel
Thema: „Spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zur Bindung von Distickstoff an Eisen-Phosphin-Komplexe mit Relevanz zur Stickstoff-Fixierung“

Berufstätigkeit

8/1998-9/2000

wissenschaftliche Hilfskraft Universität Kiel

6/2000-9/2000

wissenschaftliche Hilfskraft im AK Prof. Dr. F. Temps:
Laserspektroskopie an Radikalen

ab 10/2000

wissenschaftlicher Mitarbeiter Universität Kiel

PUBLIKATIONSLISTE

Oliver Franke, Beatrix E. Wiesler, Nicolai Lehnert, Christian Näther, Vadim Ksenofontov, Jörg Neuhausen, Felix Tuczek

“Five-Coordinate Complexes $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$, X = Cl, Br:
Electronic Structure and Spin-Forbidden Reaction with N_2 ”

Inorg. Chem. **2002**, *41*, 3491-3499.

Oliver Franke, Beatrix E. Wiesler, Nicolai Lehnert, Felix Tuczek

“Vibrational Properties of $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ and $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$:
Dinitrogen Bonding in the Low Activation Limit”

Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, *628*, 2395-2402.

Konferenzposter

Oliver Franke, Beatrix E. Wiesler, Felix Tuczek

“Five-Coordinate Complexes $[\text{FeX}(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$, X = Cl, Br:
Electronic Structure and Spin-Forbidden Reaction with N_2 ”

5. Norddeutsches Doktorantenkolloquium der anorganisch-chemischen Institute,
Hamburg, 18.-19. Oktober 2002

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, 25. Mai 2004

Oliver Franke