

**Die Reduktion von Distickstoff  
nach dem Chatt-Zyklus:  
Mechanismus der N-N-Bindungsspaltung  
und Reaktivität von Nitrido- und Imido-  
Komplexen**

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

vorgelegt von  
Klaus Mersmann

Kiel 2006

Referent/in: Prof. Dr. F. Tuczek

Korreferent/in: Prof. Dr. W. Bensch

Tag der Disputation: 10.11.06

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Der Dekan

## Kurzdarstellung

Die Spaltung der N-N-Bindung, wie sie im Chatt-Zyklus stattfindet, wird an dem Wolfram-Dialkylhydrazido-Komplex  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in einem Stopped-Flow-Experiment untersucht. Dabei durchläuft der Komplex folgende Stufen: Protonierung, Solvens-Koordination, Zweit-Protonierung und schließlich N-N-Bindungsspaltung. Das koordinierende Solvens-Molekül kann dabei einen großen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion nehmen. Zudem zeigt der Wolfram-Komplex eine deutlich größere Reaktionsgeschwindigkeit als der analoge Molybdän-Komplex.

Darüber hinaus werden Molybdän- und Wolfram-Nitrido und Imido-Komplexe untersucht. Die Ergebnisse werden mithilfe begleitender DFT-Rechnungen interpretiert. Die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung wird durch IR- und Raman-Spektroskopie, auch unter Verwendung von Isotopensubstitution, untersucht und durch Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA) interpretiert. Die Kraftkonstante nimmt bei einer Protonierung nur geringfügig ab. Darüber hinaus werden optische Absorptionsspektren der Komplexe präsentiert. Auf der niederenergetischen Bande des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ , die einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann, ist bei 10 K eine Progression zu erkennen. Die Frequenz kann der Metall-Stickstoff-Schwingung im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet werden. Das Intensitätsprofil wurde einer Franck-Condon Analyse unterzogen und die Verschiebung des Metall-Stickstoff-Gleichgewichtsabstandes im angeregten Zustand wurde bestimmt. Lumineszenzmessungen an diesem Komplex zeigen ebenfalls eine Progression auf der Emissionsbande, die analog ausgewertet wurde. In Imido-Komplexen ist dieser  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu niedriger Energie verschoben. Dies wurde in Titrationsexperimenten zur Bestimmung der Basenstärke eines Nitrido-*trans*-Nitril-Komplexes ausgenutzt. Der Austausch eines *trans*-anionischen Liganden gegen einen *trans*-Nitril-Liganden führt zu einer deutlich geringeren Basenstärke am Nitrido-Stickstoff. Hingegen konnte durch elektrochemische Untersuchungen festgestellt werden, dass im Gegenzug das Reduktionspotential deutlich angehoben wird.

Schließlich werden Rhenium-Nitrido-Komplexe untersucht. Diese zeigen eine etwas stärkere Metall-Stickstoff-Bindung, die optischen Eigenschaften ähneln denen der Molybdän- und Wolfram-Komplexe. Während der Nitrido-Stickstoff nur noch geringe Basizität aufweist, ist das Reduktionspotential in diesen Komplexen stark angehoben.





## Abstract

In the first part of this thesis the N-N bond cleavage reaction, which is part of the Chatt cycle, is investigated by reaction of the dialkylated hydrazido complex  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  with acid in a stopped-flow-experiment. After addition of the first proton, a solvent molecule is coordinated. Afterwards a second protonation proceeds which is followed by cleavage of the N-N bond. The coordinating molecule is able to influence the course of the whole reaction. Furthermore the tungsten complex reacts orders of magnitude more rapidly than its molybdenum analogue.

In the second part of the thesis molybdenum and tungsten nitrido and imido complexes are investigated. The experimental results are interpreted and complemented by DFT calculations.

The compounds are studied by infrared and Raman spectroscopies, also employing isotope substitution. Based on the QCB-NCA procedure, metal-N force constants are determined. Upon protonation, this force constant is hardly reduced.

Furthermore optical spectra are presented. At 10 K the  $n \rightarrow \pi^*$  transition of  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  shows a vibrational progression. Its spacing corresponds to the metal-N stretching frequency in the excited state. Inserting this frequency into the ground state normal coordinate analysis, an excited-state force constant is derived. Moreover a Franck-Condon analysis of this absorption feature is performed and an excited-state displacement is determined. Luminescence spectra also show a progression which was analysed the same way.

In the imido systems, the  $n \rightarrow \pi^*$  transition is shifted to lower energy. This tool was used to determine the  $\text{pK}_a$  value of a complex with a *trans*-nitrile ligand by titration experiments.

Replacement of anionic *trans*-ligands by acetonitrile causes a decrease of the basicity of the nitrido group. On the other hand, the reduction potential is shifted towards less negative values, as determined by electrochemical investigations.

In the last part of the thesis rhenium nitrido complexes are investigated. In these complexes the metal-N stretching frequency is at higher energy than in analogous molybdenum or tungsten complexes, representing an increased bond strength. Optical properties are comparable to the molybdenum and tungsten systems.

In rhenium nitrido complexes, the basicity of the nitrido-nitrogen is very low whereas the reduction potential shows a pronounced shift towards higher values.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Grundlagen, Literaturübersicht und Aufgabenstellung</b> .....	5
2.1 Das Haber-Bosch-Verfahren .....	5
2.2 Die Nitrogenase .....	6
2.3 Modellsysteme .....	10
2.3.1 Der Chatt-Zyklus .....	11
2.3.2 Der Schrock-Zyklus .....	17
2.4 Aufgabenstellung .....	19
<b>3. Die Spaltung der N-N-Bindung</b> .....	21
3.1 Synthese der Distickstoff-Komplexe .....	22
3.1.1 Synthese von Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)- molybdän(0) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ .....	23
3.1.2 Synthese von Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)- wolfram(0) $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ .....	24
3.1.2.1 Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV) .....	24
3.1.2.2 Tetrachloro(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(IV) .....	24
3.1.2.3 Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(0) .....	25
3.2 Synthese von $[\text{MBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ ; (M=Mo, W) .....	26
3.3 Synthese von $[\text{MN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ ; (M=Mo, W) .....	27
3.4 Untersuchung der Reaktionsprodukte .....	28
3.5 Kinetik der N-N-Spaltung .....	34
3.6 Diskussion .....	44

<b>4. Molybdän- / Wolfram-Nitrido- und Imido-Komplexe</b> .....	47
4.1 Synthese der Nitrido- und Imido-Komplexe .....	47
4.2 Synthese des Molybdän-Nitrido-Azido-depe-Komplexes .....	49
4.2.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ .....	49
4.2.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .....	49
4.3 Synthese der Molybdän- / Wolfram-Nitrido-Azido-dppe-Komplexe .....	50
4.4 Synthese des Wolfram-Nitrido-Chloro-dppe-Komplexes ( $^{15}\text{N}$ -Substitution) .....	51
4.5 Synthese des Molybdän-Nitrido-Acetonitril-dppe-Komplexes .....	52
4.6 Umsetzung der Nitrido Komplexe mit $\text{HLutBPh}_4$ .....	53
4.7 Umsetzung der Nitrido Komplexe mit $\text{HCl}$ .....	54
4.8 Synthese des Alkylimido-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	55
4.8.1. Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .....	56
4.9. Schwingungsspektroskopie .....	58
4.10 DFT-Rechnungen .....	70
4.10.1 Geometrie-Optimierungen .....	70
4.10.2 Normalkoordinatenanalyse .....	74
4.10.3 Elektronische Struktur der <i>trans</i> -Azid-Komplexe .....	76
4.10.3.1 Die elektronische Struktur von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$ .....	76
4.10.3.2 Die elektronische Struktur von $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$ .....	79
4.10.4 NPA-Analyse .....	81
4.11 Optische Spektroskopie .....	83
4.11.1 Nitrido-Komplexe .....	83
4.11.2 Progressionsanalyse im Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .....	85
4.11.3 Imido-Komplexe .....	93
4.11.4 <i>trans</i> -Nitril-Komplexe .....	99
4.11.5 Bestimmung der Basizität des <i>trans</i> -Nitril-Komplexes .....	100
4.12 Elektrochemische Untersuchungen .....	102
4.13 Diskussion .....	105

<b>5. Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexe</b> .....	113
5.1 Darstellung der Rhenium-Nitrido-Komplexe .....	115
5.1.1 Synthese von <i>trans</i> -Trichlorooxobis(triphenylphosphin)rhenium(V) .....	115
5.1.2 Synthese von Dichloronitridobis(triphenylphosphin)rhenium(V) .....	115
5.1.3.1 Synthese von [Re(N)(Cl)(depe) <sub>2</sub> ]Cl .....	116
5.1.3.2 Synthese von [Re(N)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl .....	116
5.1.3.3 Die Kristallstruktur von [ReCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ]*CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	117
5.2 Darstellung der Rhenium-Methylimido-Komplexe .....	119
5.2.1 Synthese von Methylimidotrichlorobis(triphenylphosphin)rhenium(V) .....	119
5.2.2 Synthese von [Re(NMe)(Cl)(depe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	119
5.2.3 Synthese von [Re(NMe)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	120
5.3 Schwingungsspektroskopie .....	121
5.4 Optische Spektroskopie .....	124
5.5 Elektrochemische Untersuchungen .....	128
5.6 Diskussion .....	131
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	135
<b>7. Geräte und Methoden</b> .....	141
7.1 Synthese und Probenvorbereitung .....	141
7.2. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen .....	144
<b>8. Literaturverzeichnis</b> .....	145
<b>9. Anhang</b> .....	151
9.1 Abbildungsverzeichnis .....	151
9.2 Tabellenverzeichnis .....	155
9.3 Kristallographischer Anhang .....	156
9.3.1 [Mo(NEt)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> *2CH <sub>3</sub> CN .....	156
9.3.2 [ReCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ]*CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> .....	166

## INHALTSVERZEICHNIS

---

## 1. Einleitung

Wie alle biologisch relevanten Moleküle durchläuft der Stickstoff einen komplexen Kreislauf. Den Einstieg in diesen Kreislauf bildet dabei die Reduktion des Luftstickstoffes zu Ammoniak. Dieser als Stickstoff-Fixierung bezeichnete Prozess stellt eine große chemische Herausforderung dar, da das Stickstoff-Molekül mit einer sehr stabilen N-N-Dreifachbindung gegenüber chemischen Umsetzungen recht inert ist. Somit muss die Reduktion des Stickstoffes zu Ammoniak katalysiert werden. In der Natur findet dieser Vorgang in Bakterien statt, welche über ein Enzym verfügen, das sie zur Stickstoff-Fixierung befähigt: der Nitrogenase. Obwohl dieses Enzym in einer Anzahl recht unterschiedlich lebender Bakterien vorkommt, wie frei lebend oder in Symbiose, aerob und anaerob, sind sich die Enzyme strukturell sehr ähnlich. Vor allem das reaktive Zentrum, das aufgrund der enthaltenen Atome Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoCo) genannt wird, weckt das Interesse vieler Studien. Bis heute ist nicht geklärt, an welcher Position das Stickstoffmolekül bindet. Zudem stellt sich die Frage nach der Bindungsgeometrie des Stickstoffes an das reaktive Zentrum. Zwar konnte 1992 das Protein isoliert und einer Einkristallstrukturanalyse zugänglich gemacht werden, jedoch erhält man das Protein nur ohne daran gebundenen Stickstoff.<sup>1,2</sup> Auch die Struktur des FeMoCo's ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Wurde bis 2002 noch angenommen, die verbrückenden Eisen-Atome wären lediglich dreifach koordiniert, so konnte inzwischen mit einer besser aufgelösten Kristallstruktur nachgewiesen werden, dass sich im Kern des FeMoCo noch ein weiteres Atom befinden muss.<sup>3</sup> Die Ergebnisse lassen jedoch nur die Vermutung zu, dass es sich dabei um Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff handelt. Neueren Untersuchungen zufolge kann es sich dabei jedoch nicht um ein Stickstoff handeln.<sup>4</sup> Auch die Reaktionsweise der Nitrogenase wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. So zeigt die Nitrogenase recht geringe Substratspezifität. Sie reduziert im allgemeinen N-N-, N-C-, C-C-Doppel- und Dreifachbindungen.<sup>5</sup> Die Reduktion von Acetylen zu Ethan wird in der Forschung sogar zur Überprüfung der Nitrogenaseaktivität genutzt. Hingegen wird das Protein durch Zugabe von Kohlenmonoxid deaktiviert. Darüber hinaus konnte man feststellen, dass die Nitrogenase bei der Umsetzung von einem Mol Stickstoff auch ein Mol Wasserstoff produziert.<sup>6</sup> Dies könnte für einen substituiven Reaktionsablauf sprechen.

Auf molybdänfreien Böden werden von einigen Bakterien alternativ auch Nitrogenasen exprimiert, bei denen an Stelle des Molybdäns Vanadium oder auch Eisen in den Cofaktor

eingebaut ist. Diese alternativen Nitrogenasen weisen jedoch bezüglich der Substratspezifität und der Enzymaktivität im Vergleich zu den klassischen Molybdänhaltigen Nitrogenasen schlechtere Eigenschaften auf. Ebenfalls generierbare Enzyme mit Wolfram zeigen hingegen keinerlei katalytische Aktivität mehr. Eine Erklärung für die bessere Wirkweise von Molybdän im Vergleich zu Eisen oder Vanadium ist die grössere Flexibilität und Stabilität des Metalls in unterschiedlichen Oxidationszahlen.<sup>7</sup>

Neben diesen Untersuchungen konnten auch die Gene, welche die entsprechenden Enzyme codieren, identifiziert werden.<sup>8</sup> Die Identifikation und Aufklärung der Aufgaben dieser sogenannten *nif*-Gene erlauben den Biochemikern genetische Modifikationen der Enzyme. So kann z.B. die direkte chemische Umgebung des FeMoCo verändert werden. Aus der daraus resultierenden veränderten Aktivität lassen sich dann Rückschlüsse auf die Wirkweise des Enzyms ziehen.

Im Vergleich dazu wird in der Bioanorganik versucht, durch Synthese geeigneter Modellkomplexe etwas über die Wirkweise solcher Enzyme in Erfahrung zu bringen. Bezogen auf die Nitrogenase bedeutet dies die Synthese von Distickstoff-Komplexen und die Untersuchung der Aktivierung des Stickstoffes abhängig von der Art des beteiligten Zentralatoms und dessen weiterer Ligandierung. So war man inzwischen in der Lage Distickstoff-Komplexe unterschiedlichster Aktivierung - erkennbar am N-N-Bindungsabstand oder auch an der Energie der N-N-Streckschwingung - zu synthetisieren. Interessant ist in diesem Hinblick auch die weitere Umsetzung der Distickstoff-Komplexe mit Protonen, welche einer metallvermittelten Reduktion des Distickstoff-Liganden gleichkommt. Während nicht aktivierte Distickstoff-Komplexe nicht protoniert werden, setzen sich stark aktivierte Komplexe direkt zu Ammoniak und einem irreversibel oxidiertem Metallkomplex um. Die Untersuchung eines möglicherweise katalytischen Mechanismus erfolgt somit zweckmäßigerweise an mäßig aktivierten Systemen, wie den Molybdän- und Wolfram-Diphosphin-Komplexen. Diese lassen sich schrittweise protonieren und reduzieren, wobei auch wichtige Zwischenstufen isoliert werden können. Pickett und Talarmin haben bereits 1985 aus einem solchen Distickstoff-Komplex durch Einsatz von Trifluormethansulfonsäure und anschließender elektrochemischer Reduktion der erhaltenen protonierten Spezies Ammoniak und den Distickstoff-Komplex erhalten.<sup>9</sup> Diese in dem Sinne katalytische Umsetzung von Distickstoff an einem Metallzentrum konnte in zwei Zyklen verwirklicht werden. Nach diesen zwei Zyklen war der Modellkomplex durch Nebenreaktionen



verbraucht. Für eine echte Katalyse erwies sich dieser Komplex also als zu instabil. Dies könnte auch daran liegen, dass die verwendeten Diphosphin-Liganden gegenüber einer Dissoziation nicht stabil genug sind. So erhält man aus einer Protonierung von Distickstoff-Komplexen mit Monophosphin-Liganden ebenfalls Ammoniak, allerdings wird der Modellkomplex hierbei durch Verlust von Phosphin-Liganden irreversibel zerstört.<sup>10</sup>

Einen großen Schritt in Richtung katalytischer Stickstoff-Fixierung erreichten Schrock et al. 2003, als sie an einem Molybdän-Zentrum mit einer tetradentalen Triamidoamin Ligandierung Stickstoff koordinierten und in einer Eintopfreaktion mit einer Protonenquelle und einem Reduktionsmittel zu Ammoniak umsetzten. Bevor der Komplex zerstört wurde konnten immerhin sechs Reaktionszyklen durchlaufen werden.<sup>11</sup> Der dabei verwendete Triamidoamin-Ligand bietet dabei mehrere Vorteile. Er stabilisiert höhere Oxidationszahlen des Molybdän-Zentralatoms, welche sich in dem Reaktionszyklus zwischen 3 und 6 bewegen. Zudem bietet der Ligand aufgrund seiner grossen sterischen Abschirmung des gebundenen Stickstoffes eine sehr gute Position zur weiteren Umsetzung.

Hingegen bietet die Verwendung von Phosphin-Liganden andere Vorteile. Setzt man eine ausreichend stabile Koordination der Phosphin-Liganden z.B. durch Verwendung zyklischer Liganden voraus, so sind diese zudem gegenüber einer Protonierung der Ligandsphäre inert, die vermutlich für die Zerstörung der Triamidoamin-Systeme verantwortlich ist. Ein weiterer wichtiger Unterschied zu den Triamidoamin-Systemen besteht in der Stabilisierung von Komplexen mit geringeren Oxidationszahlen aufgrund der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Phosphin-Liganden.

Generelle Probleme des Chatt-Zyklus können aber auch an den einfacher darstellbaren Diphosphin-Komplexen untersucht werden. Dabei gilt in dieser Arbeit das Interesse der Spaltung der N-N-Bindung und den Eigenschaften der daraus resultierenden Komplexe sowie deren Modifizierung durch geeignete Auswahl der Ligandierung. Darüber hinaus wird auch der Einfluss des Metallzentrums bzw. der Einfluss der effektiven Ladung an den Komplexen durch Synthese rheniumsubstituierter Komplexe verfolgt.

Ziel der Untersuchungen zur Stickstoff-Fixierung bleibt somit das Verständnis der biologischen Reaktion. Eine industrielle Anwendung, bei der Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Wasserstoff zu Ammoniak umgesetzt wird, dürfte nach Berechnungen

der dazu benötigten Energiemengen allerdings nicht als Alternative zum inzwischen hochoptimierten Haber-Bosch-Verfahren geeignet sein.<sup>12</sup>

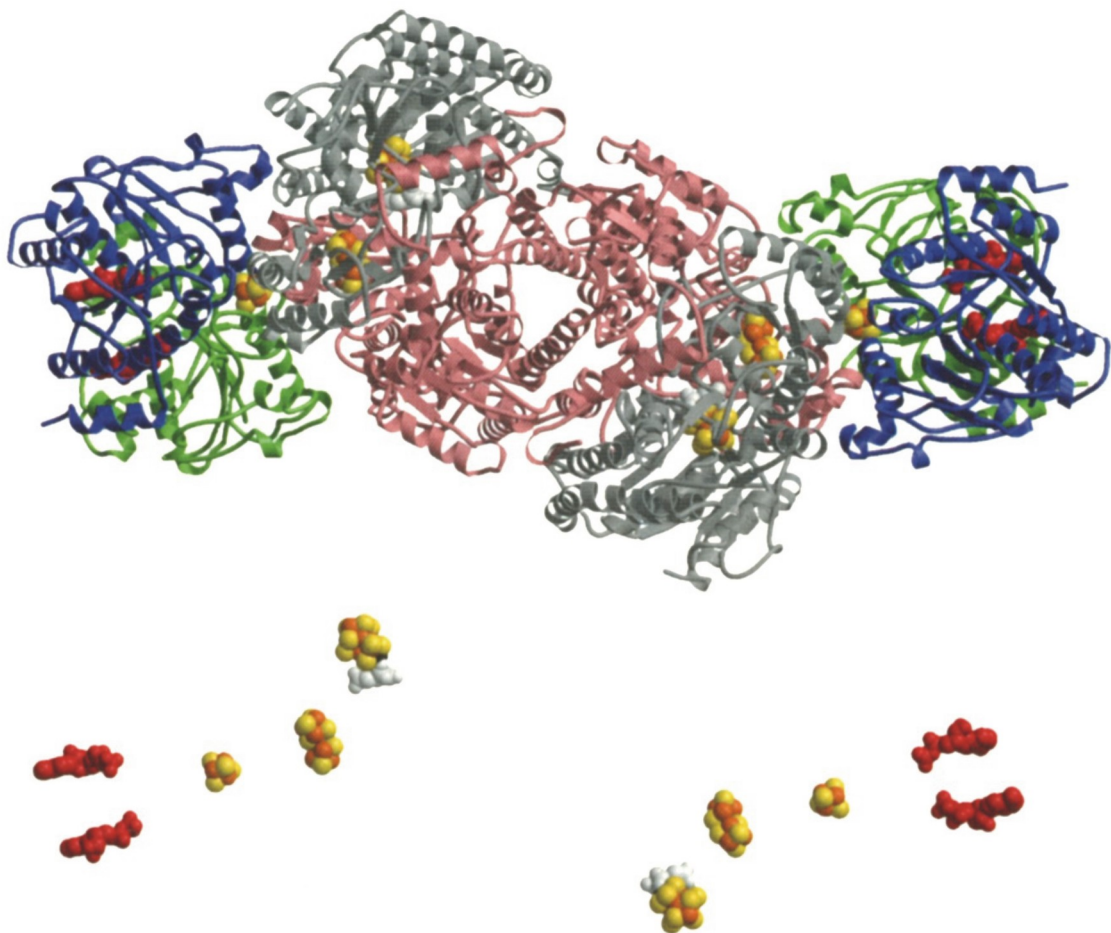
## 2. Grundlagen, Literaturübersicht und Aufgabenstellung

### 2.1 Das Haber-Bosch-Verfahren

Das nach ihren Entwicklern Fritz Haber und Carl Bosch benannte Verfahren zur katalytischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff beruht auf der Aktivierung der N-N-Bindung durch Koordination an Eisen. Bei den in der Synthese verwendeten Temperaturen reicht die Energie zur N-N-Bindungsspaltung in Oberflächennitride. Diese reagieren anschließend weiter mit ebenfalls auf der Eisenoberfläche adsorbiertem Wasserstoff und bilden nach und nach den Ammoniak. Das thermodynamische Gleichgewicht dieser Reaktion liegt bei diesen Temperaturen und Normaldruck jedoch ganz auf der Seite der Edukte. Unter Ausnutzung des Prinzips von Le Chatelier wird das Gleichgewicht durch Anlegen eines größeren Druckes auf die Seite des Ammoniaks gedrängt. In diesem Wechselspiel zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und -gleichgewicht hat sich als wirtschaftlichste Kombination eine Reaktionsführung bei Temperaturen um 500°C und Drücken von ca. 200 bar etabliert. Daraus resultiert lediglich eine Ausbeute von rund 18 %.

## 2.2 Die Nitrogenase

In Abb. 1 ist die Struktur der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* zu sehen. Diese wurde von Kim und Rees 1992 als erste aus Einkristalldaten bestimmt.<sup>1,2</sup> Wie man an dem Bändermodell gut erkennen kann, handelt es sich bei dem Enzym um ein Dimer, welches aus mehreren Untereinheiten aufgebaut ist. An das zentrale MoFe-Protein, das hier in grau und magenta abgebildet ist, binden außen zwei Fe-Proteine, dessen Untereinheiten hier in blau und grün eingefärbt sind. Ein solches Fe-Protein, das zur Klasse der Ferredoxine gehört, beinhaltet, wie in Abb 1. unten besser zu erkennen ist, einen Eisen-Schwefel-Cluster und zwei MgATP.

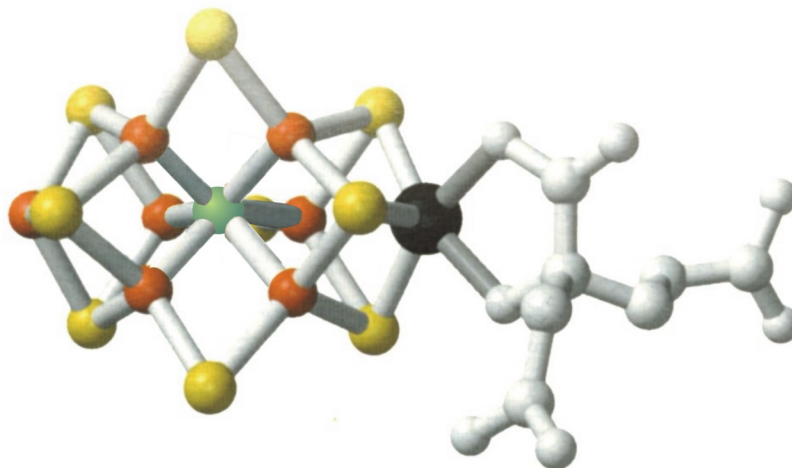


**Abbildung 1: Nitrogenase-Komplex mit zentralem MoFe-Protein (grau - magenta), daran gebundenen Fe-Proteinen (grün-blau) sowie den enthaltenen Cofaktoren.<sup>13</sup>**

Die Aufgabe dieses Proteins besteht in der Eielektronenübertragung auf das MoFe-Protein. Dies geschieht über den enthaltenen Eisen-Schwefel-Cluster, der dabei vom  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^+$ - in den  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Zustand übergeht. Das Elektron wird dabei zunächst auf den zum  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster in räumlicher Nähe befindlichen P-Cluster des MoFe-Proteins übertragen. Nach der Elektronenübertragung wird das Fe-Protein vom MoFe-Protein getrennt und kann wieder reduziert werden, um anschließend erneut an das MoFe-Protein zu binden. Dieser Mechanismus wurde von von Thorneley und Lowe 1993 anhand kinetischer Studien vorgeschlagen.<sup>14</sup> Die Energie für die Übertragung eines Elektrons stammt dabei aus der Hydrolyse von zwei Molekülen MgATP.

Im MoFe-Protein kann nun das Elektron vom P-Cluster, einem Elektronenspeicher bestehend aus acht Eisen und sieben Schwefel-Atomen, auf den FeMo-Cofaktor übertragen werden. Alternativ ist auch eine Zwischenspeicherung mehrerer Elektronen im P-Cluster denkbar, welche anschliessend gleichzeitig auf den FeMoCo übertragen werden.

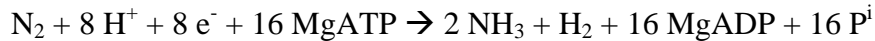
Der für die Reaktion interessanteste Bestandteil der Nitrogenase ist der in Abb. 2 gezeigte Eisen-Molybdän-Cofaktor, da hier die Umsetzung des Stickstoffes zu Ammoniak stattfindet.



**Abbildung 2: Eisen-Molybdän-Cofaktor.**

Der FeMo-Cofaktor besteht aus sieben Eisen-, einem Molybdän- und neun Schwefel-Atomen. Darüber hinaus befindet sich in der Mitte des Clusters, hier in grün eingezeichnet, ein bisher nicht eindeutig identifiziertes weiteres Atom, dessen Existenz erst vor wenigen Jahren durch neue hochauflösende Einkristallstrukturdaten belegt wurde.<sup>3</sup> Diese Daten lassen den Schluss zu, dass es sich bei diesem Atom um Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff handeln muss. Spätere ENDOR und ESEEM Untersuchungen schließen wiederum Stickstoff als Zentralatom aus.<sup>4,15</sup>

Die Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung des reaktiven Zentrums geben einen Hinweis auf die Probleme, die erst recht bei einer Aufklärung der Reaktionsweise dieses Enzyms auftreten. So ist bis heute ungeklärt, an welcher Position und in welcher Geometrie der Distickstoff an den FeMo-Cofaktor bindet. Entsprechend können auch keine Aussagen über auftretende Intermediate und deren Stabilität gemacht werden. Einige Informationen kann man jedoch aus kinetischen Messungen und der Untersuchung der Reaktionsprodukte unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erhalten. Unter optimalen Bedingungen, erfolgt eine Umsetzung von Distickstoff nach der Formel:<sup>6</sup>



Es werden also pro umgesetztes Elektron 2 Moleküle MgATP verbraucht. Interessanterweise wird pro umgesetztes Stickstoff Molekül auch ein Molekül Wasserstoff gebildet. Die Bildung dieses Wasserstoffes lässt sich weder durch den Einsatz hoher Wasserstoff- noch durch hohe Stickstoff-Partialdrücke unterdrücken. Statt dessen wird die Umsetzung von Distickstoff durch hohe Wasserstoff-Partialdrücke inhibiert. Dies deutet auf einen Mechanismus hin, bei dem der zunächst gebildete Wasserstoff durch die Bindung von Distickstoff substituiert wird. Gestützt wird dies dadurch, dass bei geringen Stickstoff-Drücken anteilig mehr Wasserstoff produziert wird. Neben Distickstoff können auch andere Substrate von der Nitrogenase reduziert werden. Dies sind Substrate mit N-N-, N-O-, N-C-, C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindungen wie Azid, Cyanid, Distickstoffmonoxid, Acetonitril oder auch Acetylen. Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid wirken hingegen lediglich als Inhibitoren der Nitrogenaseaktivität, werden also selbst nicht umgesetzt. Die Umsetzung von Protonen zu Wasserstoff wird durch keines der genannten Substrate inhibiert.

Zur Lösung der Fragestellungen im Hinblick auf die Wirkungsweise der Nitrogenase werden immer häufiger auch Dichtefunktionalrechnungen angewendet.<sup>16</sup> Um die Ergebnisse aus

---

diesen Rechnungen richtig interpretieren und einschätzen zu können, sind auch Vergleiche von Rechnungen zu synthetisierten Modellkomplexen sinnvoll. Darüber hinaus liefert die Beschäftigung mit Distickstoff-Komplexen und deren Folgeprodukten in der Umsetzung zu Ammoniak interessante Einblicke in die Aktivierung dieses reaktionsträgen Moleküls.

## 2.3 Modellsysteme

Aufgrund der Schwierigkeiten, welche bei der Untersuchung solch hoch komplexer Moleküle wie der Nitrogenase auftreten, werden Teilaspekte an geeigneten Modellkomplexen untersucht, wie beispielsweise die Aktivierung der N-N-Bindung durch Koordination an ein Metallzentrum.

Inzwischen existieren eine Vielzahl von Distickstoff-Komplexen mit annähernd jedem Übergangsmetall. Abhängig vom Metallzentrum, dessen Oxidationsstufe und natürlich der weiteren Ligandierung liegt dabei das komplexierte Distickstoffmolekül unterschiedlich aktiviert vor. Der Grad der Aktivierung kann unter anderem an der Frequenz der N-N-Streckschwingung abgelesen werden. Liegt diese Schwingung in freiem Distickstoff bei  $2330\text{ cm}^{-1}$ , so wird sie in dem kaum aktivierenden System  $[\text{FeHN}_2(\text{dppe})_2]^+$  auf  $2091\text{ cm}^{-1}$  verschoben,<sup>17</sup> während die Lage der Schwingung in stark aktivierten Systemen drastisch zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. So findet man die N-N-Streckschwingung in dem Komplex  $[\{(\text{P}_2\text{N}_2)\text{Zr}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)](\text{P}_2\text{N}_2=\text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh})$  bei  $775\text{ cm}^{-1}$ .<sup>18</sup>

Neben den unterschiedlichen N-N-Schwingungsfrequenzen und den N-N-Bindungsabständen unterscheiden sich die verschieden aktivierten Distickstoff-Komplexe vor allem auch in ihrem Verhalten gegenüber Protonierungen. In nicht aktivierten Systemen gelingt es nicht, den Distickstoff zu protonieren. Hingegen reagieren stark aktivierte Komplexe mit Protonenquellen bis zum Ammoniak und einem irreveribel oxidierten Metallkomplex.<sup>19</sup>

Im Gegensatz dazu haben die mäßig aktivierten Molybdän- oder Wolfram-Distickstoff-Komplexe der Form  $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$  den Vorteil, schrittweise protoniert und untersucht werden zu können.<sup>20,21,22</sup> Dabei wird der Distickstoff-Ligand nach und nach durch Elektronen aus dem Metallzentrum reduziert. Dieser Reaktionsverlauf bildet die ersten Schritte des in Abb. 3 gezeigten Chatt-Zyklus.



## 2.3.1 Der Chatt-Zyklus

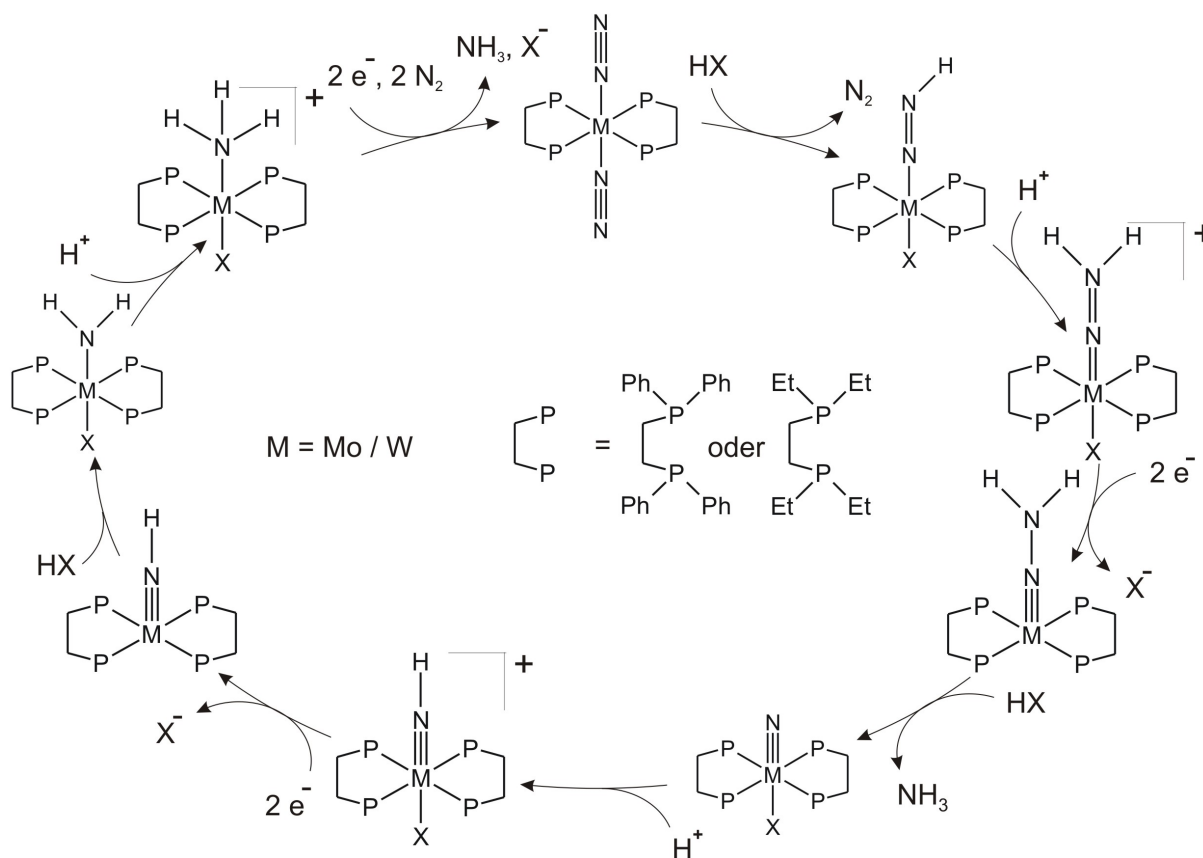


Abbildung 3: Chatt-Zyklus.

Der Chatt-Zyklus dient als Modell für eine katalytische Umsetzung von Distickstoff an einem Metallkomplex. Nach zwei erfolgten Protonierungsschritten muss der Komplex mit zwei Elektronen reduziert werden. Um diese Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen und die daraus resultierenden Zwischenprodukte untersuchen zu können, ist es notwendig an dieser Stelle alkylierte anstatt protonierter Substrate zu verwenden. Der Grund hierfür kann Abb. 4 entnommen werden. Aus dem Hydrazido-Komplex  $[\text{M}(\text{NNH}_2)\text{X}(\text{diphos})_2]^+$  entsteht durch Zweielektronen-Reduktion zunächst der fünffach koordinierte Neutralkomplex  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{diphos})_2]$ . Dieser reagiert nach einer Protonierung unter Spaltung der N-N-Bindung weiter zum Nitrido-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{X})(\text{diphos})_2]$  und Ammoniak. Als Protonenquelle kann in diesem Fall auch das Edukt dienen, welches selbst schliesslich nach Deprotonierung unter Stickstoff zurück zum Bisdistickstoff-Komplex reagiert.

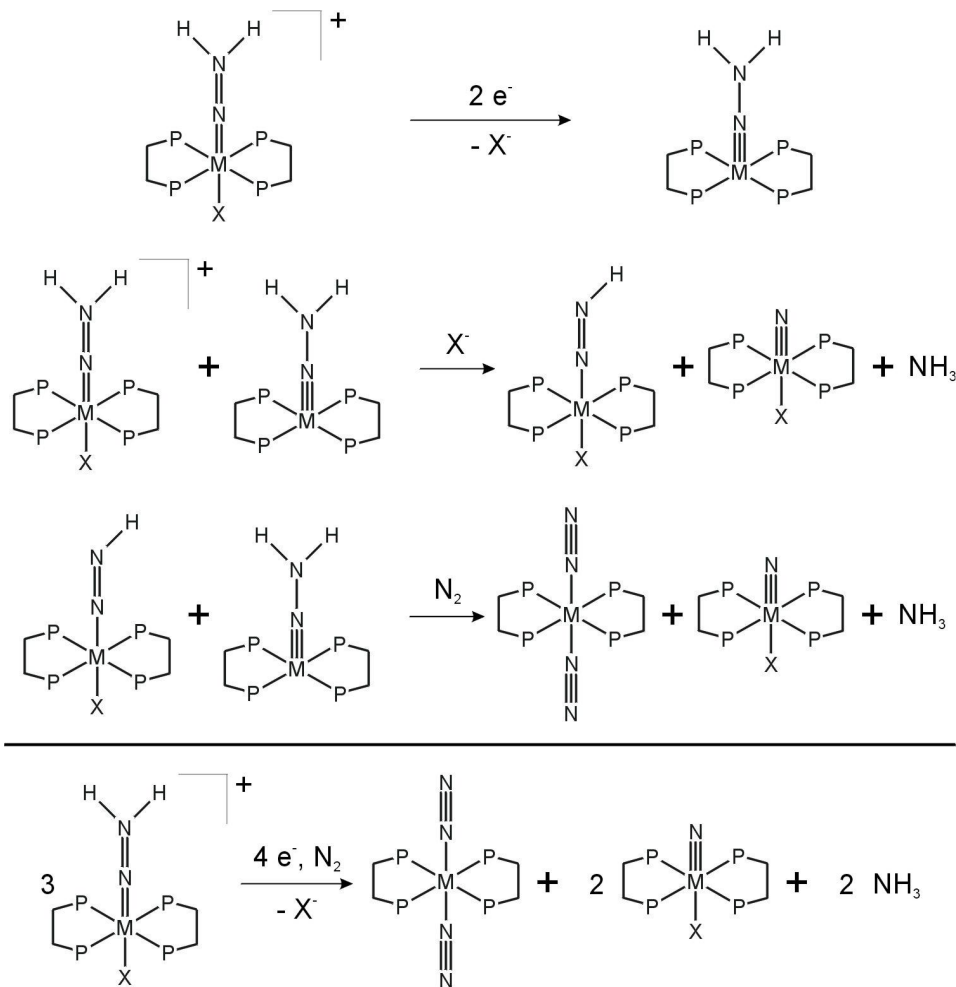


Abbildung 4: Kreuzreaktion zwischen reduziertem Hydrazido-Komplex und dem Edukt.

Eine Isolierung des fünffach koordinierten Komplexes ist somit unter diesen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Die Protonierung des Produktes kann jedoch im einfachsten Fall durch die Verwendung alkylierter Komplexe, und somit der Vermeidung acider Protonen, verhindert werden. Der auf diese Weise erhaltene Komplex  $[M(NNR_2)(diphos)_2]$  kann nun eingehender untersucht werden.<sup>23</sup>

Der aus einer N-N-Bindungsspaltung hervorgehende Nitrido-Komplex kann weiter zu dem entsprechenden Imido-Komplex protoniert werden. Daran schließt sich wiederum eine Zweielektronen-Reduktion an. In Anwesenheit von Protonenquellen wird der Komplex nach der Reduktion protoniert und reagiert bis zum Amido-Komplex.<sup>24</sup> Wie Abb. 5 zu entnehmen ist, kann auch hier das Edukt als Protonenquelle dienen, so dass das fünffach koordinierte Intermediat nicht isoliert werden kann.

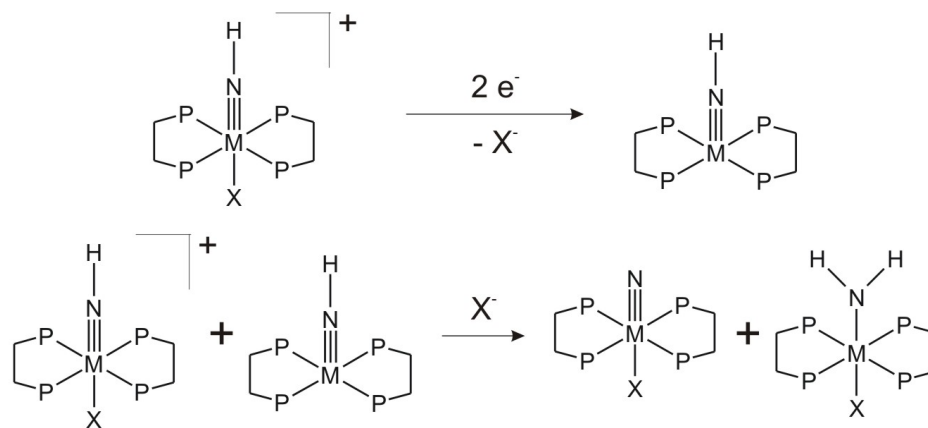


Abbildung 5: Kreuzreaktion zwischen reduziertem Imido-Komplex und dem Edukt.

Versucht man wie bei den Hydrazido-Komplexen diesem Problem durch alkylierte Derivate, wie in Abb. 6 oben zu sehen, aus dem Weg zu gehen, so wird bei der Verwendung geeigneter Reduktionsmittel wie Butyllithium unter Stickstoffatmosphäre der Bisdistickstoff-Komplex zur Oxidationsstufe 0 reduziert wurde, sondern an der Acidität der am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichen Protonen. Diese Reaktion ist der Abb. 6 unten zu entnehmen.

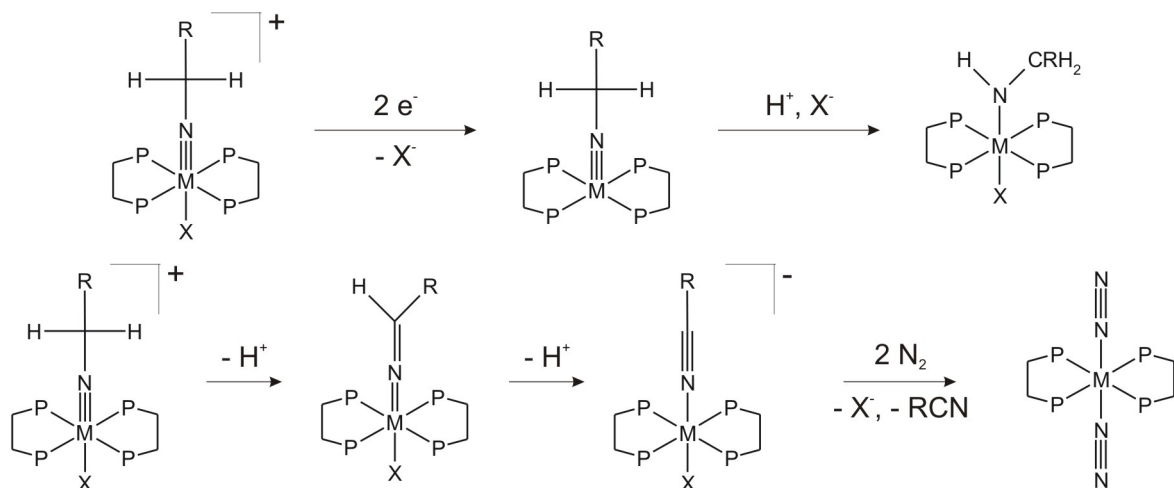


Abbildung 6: Deprotonierung alkylierter Imido-Komplexe am  $\alpha$ -Kohlenstoff.

In diesem Fall wirkt das Reduktionsmittel als Base und deprotoniert den Alkylimido-Komplex zunächst zum Azavinyliden-Komplex. Das Auftreten dieses Intermediates wurde

auch in elektrochemischen Messungen beobachtet.<sup>24</sup> Durch sehr starke Basen kann der Komplex ein weiteres mal zum Nitril-Komplex deprotoniert werden. Dieser reagiert anschließend unter Abspaltung des anionischen *trans*-Liganden und des entstandenen Nitrils mit zwei Molekülen Distickstoff zum Bisdistickstoff-Komplex.<sup>25</sup> Diese Reaktion stellt damit die Umkehrung der Reaktion von Leslie und Hiday dar, die aus Bisdistickstoff-Komplexen Alkylimido-Komplexe generieren, wie es in Abb. 7 zu sehen ist.<sup>26,27</sup>

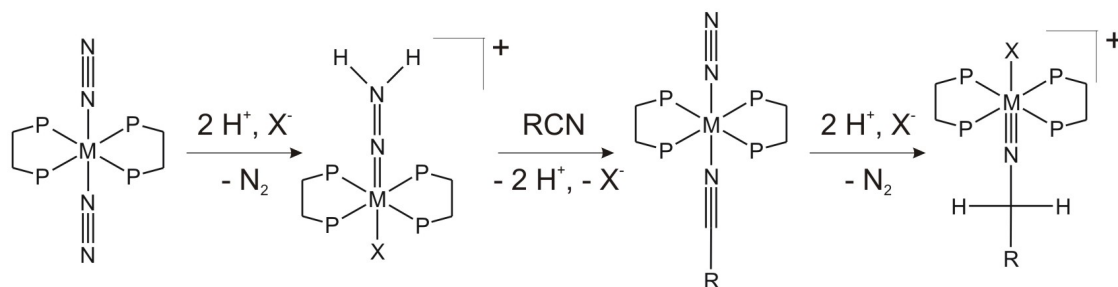


Abbildung 7: Synthese von Alkylimiden aus Nitril-Komplexen.

Die Deprotonierung am  $\alpha$ -Kohlenstoff von Ethylimiden wird auch zur Funktionalisierung dieser Position benutzt.<sup>28</sup> Die Synthese eines fünffach koordinierten Molybdän(II)-Imido-Komplexes müsste also über einen Komplex ohne Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoff wie zum Beispiel einem *tert*-Butylimido-Komplex erfolgen. Dies ist jedoch bis heute nicht gelungen.

Auf diese Zwischenstufen folgen im Chatt-Zyklus die Amido- und Amino-Komplexe, die man wiederum durch Protonierung erhält. Durch erneute Zweielektronen-Reduktion wird dann das zweite Molekül Ammoniak frei und der katalytische Zyklus durch Koordination von Distickstoff geschlossen. Alternativ sind hier auch Reaktionswege z. B. über Molybdän(I)-Spezies denkbar.<sup>29,30,31</sup>

Neben den Kreuzreaktionen, die in einer zyklischen Reaktionsführung auch zu Ausbeuteverlusten führen können, treten noch weitere Probleme auf. Die verwendeten Phosphin-Liganden haben gegenüber den von Schrock verwendeten Triamidoamin-Systemen zwar den Vorteil, nicht so leicht protoniert werden zu können, jedoch schützt auch dies nicht komplett vor der Abdissoziation der Liganden innerhalb eines geplanten Katalysezyklus. So erhielten Chatt, Pearman und Richards bereits 1975 aus Bisdistickstoff-Komplexen mit variablen Monophosphin-Liganden durch Protonierung Ammoniak. Dabei wurde der

Komplex durch die Abdissoziation eines Phosphin-Liganden und durch Oxidation irreversibel zerstört.<sup>10</sup>

Durch Verwendung von zweizähligen Phosphin-Liganden wie 1,2-Bis(**d**iphenylphosphino)ethan (dppe) oder 1,2-Bis(**d**iethylphosphino)ethan (depe) können diese Probleme teilweise umgangen werden. So ist es möglich, den Komplex  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  mit p-Toluolsulfonsäure zunächst zu protonieren und die erhaltene Spezies elektrochemisch zu reduzieren.<sup>9</sup> Dabei erhält man Ammoniak und - unter Stickstoff Atmosphäre - auch den Ausgangskomplex  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  zurück. Die Ausbeuten sind bei diesem Reaktionszyklus bezüglich des Ammoniaks aufgrund der erwähnten Kreuzreaktionen eher gering (0,23 mol  $NH_3$  / 1 mol  $[W(NNH_2)(OTs)(dppe)_2]^+$ ). Zudem wird der Bisdistickstoff-Komplex nur anteilig zurückerhalten (0,85-0,95 mol  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  / 1 mol  $[W(NNH_2)(OTs)(dppe)_2]^+$ ). Darüber hinaus fallen als Nebenprodukt kleinere Mengen Hydrazin an. Diese stammen vermutlich aus einer Protonierung des Metallzentrums. Für eine echte katalytische Umsetzung erweist sich dieser Komplex also ebenfalls als noch zu instabil und zu ineffizient.

Ausgehend von diesem Komplex gibt es verschiedene Variationsmöglichkeiten. Dazu gehört zum einen der Einsatz zyklischer, äquatorialer Phosphin-Liganden, welche aufgrund ihrer weitaus höheren Komplexbindungskonstante mit dem Metallzentrum wesentlich stabilere Komplexe bilden sollten. Zudem könnten die Systeme über die äquatorialen Liganden an Oberflächen gebunden werden.<sup>32</sup> Über diese Fixierung könnten dann ungewünschte Nebenreaktionen, wie die erwähnten Kreuzreaktionen, durch die räumliche Trennung der einzelnen Spezies voneinander, unterbunden werden. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, die Fixierung an Elektroden vorzunehmen und so von außen ein gewünschtes Potential an den Komplex anzulegen. Des Weiteren erscheint vor allem auch die Synthese von Systemen mit fixierten *trans*-Liganden zum Stickstoff sehr erfolgversprechend, da hier über eine geeignete Wahl an  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorstärke des Liganden die Aktivierung am Stickstoff beeinflusst werden kann.<sup>33</sup> Zudem wird der *trans*-Ligand im Verlauf des Chatt-Zyklus öfter abgespalten oder substituiert, wie zum Beispiel bei der Protonierung der Bisdistickstoff-Komplexe. Dieser Vorgang ist für eine katalytische Reaktionsführung nicht wünschenswert und könnte durch den Einsatz eines fixierten *trans*-Liganden behoben werden.

Neben der Variation der Liganden ist natürlich auch der Einsatz anderer Metallzentren denkbar, deren Auswahl vor allem vom Aktivierungsgrad des Metalls abhängen. Hier scheinen Molybdän und das homologe Wolfram optimale Eigenschaften aufzuweisen.

Vergleichbare Systeme wie mit Wolfram und Molybdän können mit Rhenium synthetisiert werden. Bei der gleichen elektronischen Struktur der Komplexe verfügen diese naturgemäß über eine zusätzliche positive Ladung. Dies hat ganz wesentliche Auswirkungen. Rhenium bildet statt eines kationischen Bisdistickstoff-Komplexes den neutralen Monodistickstoff-Komplex  $[\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ .<sup>34</sup> Mit einer Stickstoff-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von  $\nu(\text{N}-\text{N}) = 1980 \text{ cm}^{-1}$  ist der Stickstoff hier ähnlich stark aktiviert wie in dem vergleichbaren Bisdistickstoff-Komplex des Molybdäns  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  mit  $\nu_s(\text{N}-\text{N}) = 2033 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{N}) = 1980 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>20</sup> Allerdings ist in diesen Komplexen die Basizität des *Metallzentrums* stark erhöht. Dies führt dazu, dass in den Rhenium-Komplexen das *Metall* protoniert wird und nicht der Stickstoff-Ligand.<sup>35</sup> Mit Lewis-Säuren, welche sterisch anspruchsvoller sind, erhält man hier oft den Einelektronen-Oxidierten Komplex  $[\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ .<sup>36</sup> In einigen Fällen, wie dem  $[\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ , kann man allerdings die entsprechenden Lewis Säure-Base-Addukte am Stickstoff erhalten.<sup>37,38,39</sup>

Während die Verwendung von Rhenium im ersten Teil des Chatt-Zyklus eher Nachteile mit sich bringt, weisen die Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexe im zweiten Teil des Chatt-Zyklus den Vorteil auf, dass sie sich bedeutend leichter reduzieren lassen als die entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Systeme.

Es gibt folglich viele Möglichkeiten, um die Eigenschaften eines Komplexes für den Chatt-Zyklus zu optimieren.

### 2.3.2 Der Schrock-Zyklus

Mit der katalytischen Reduktion von Distickstoff an einem Molybdän-Komplex erzielten Yandulov und Schrock einen großen Erfolg.<sup>11</sup> Sie setzten den in Abb. 8 gezeigten Komplex bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und einem Lutidiniumsalz als Protonenquelle ein und erhielten daraus Ammoniak. In sechs katalytischen Zyklen konnten so 66 % Ausbeute erhalten werden.<sup>11</sup> Abb. 8 zeigt ebenfalls die dabei in diesem Zyklus vermuteten Intermediate.

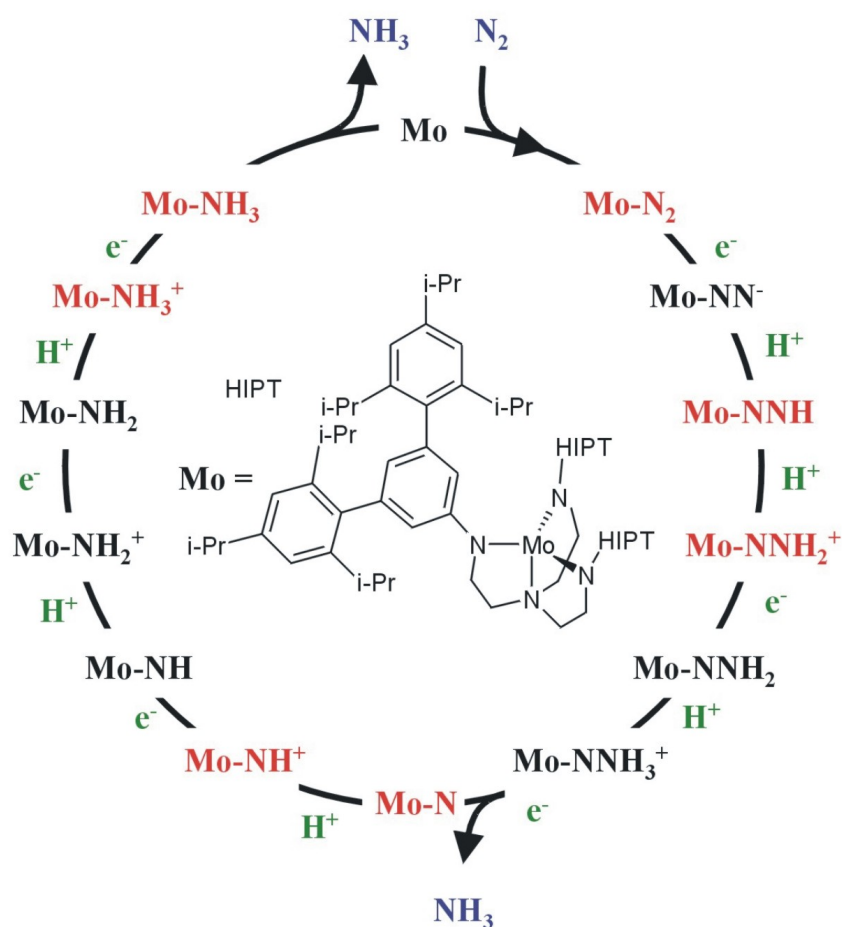


Abbildung 8: Schrock-Zyklus.

Dabei konnten die rot dargestellten Intermediate isoliert und strukturell charakterisiert werden. Neben diesen experimentellen Befunden konnten die in diesem Reaktionspfad auftretenden Intermediate mit Hilfe der DFT berechnet und mit möglichen anderen auftretenden Intermediaten verglichen werden.<sup>12</sup> Die aus diesen Rechnungen erhaltenen

Ergebnisse stimmen mit dem von Yandulov und Schrock postulierten Reaktionsweg im wesentlichen überein. Lediglich im ersten Schritt ergeben die Rechnungen, dass der Distickstoff-Komplex zunächst protoniert und dann reduziert wird, während Yandulov und Schrock hier eine direkte Reduktion des Distickstoff-Komplexes und die anschließende Protonierung dieser anionischen Spezies favorisieren. Ansonsten erfolgt die Reduktion des Stickstoffes in streng alternierenden Protonierungs- und Reduktions-Schritten. Die so resultierenden Komplexe ähneln den im Chatt-Zyklus auftretenden Intermediaten. Wesentliche Unterschiede ergeben sich aus der Koordinationssphäre des Molybdän-Zentrums. In diesen Komplexen befindet sich das Molybdän in einer trigonal-pyramidalen Koordination durch den Triamidoamin-Liganden mit den Amido-Liganden in äquatorialer Position und dem Amin-Liganden in *trans*-Stellung.<sup>40,41,42</sup> Die Fünffach-Koordination zur trigonalen Bipyramide wird entsprechend durch den koordinierenden Stickstoff erreicht. Das Molybdän durchläuft in dem Reaktionszyklus die Oxidationsstufen von +III in den Distickstoff-Komplex sowie in dem Amin-Komplex, +IV im Diazenido- und im Amid-Komplex, +V im Hydrazido- und im Imido-Komplex, sowie +VI im Nitrido-Komplex. Das Zentrum durchläuft also höhere Oxidationsstufen als im Chatt-Zyklus, die durch die donierenden Eigenschaften des Amido-Liganden stabilisiert werden. Darüber hinaus schirmt der HIPTN<sub>3</sub>-N-Ligand das Metallzentrum gegen unerwünschte Wechselwirkungen in *trans*-Position ab, wie es bei den Diphos-Systemen des Chatt-Zyklus nicht möglich ist. Die großen aromatischen Reste (**Hexaisopropylterphenyl**) an den Amido-Funktionen erfüllen dabei neben der verbesserten Löslichkeit der Komplexe vor allem die Aufgabe, den gebundenen Stickstoff und das Metallzentrum vor Nebenreaktionen zu schützen. In Systemen mit kleineren Resten bilden sich Dimere, d. h. verbrückende Distickstoff-Komplexe der Form [ArN<sub>3</sub>N]Mo-N=N-Mo[ArN<sub>3</sub>N] aus.<sup>43,44</sup>



## 2.4 Aufgabenstellung

Nachdem es im Schrock-Zyklus zum ersten Mal gelang eine echte katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak an einem Modellkomplex zu erreichen, gilt es, dies auf den Chatt-Zyklus zu übertragen, um zu einem Katalysator mit höherer Standzeit zu gelangen.

So wurden die ersten Stufen in diesem Zyklus ausgehend vom Bisdistickstoff-Komplex über die protonierten Spezies bis hin zu dem reduzierten Dialkylhydrazido-Komplex bereits eingehend untersucht.<sup>20,21,22,23,33</sup> Daran schließt sich die protonenvermittelte Spaltung der N-N-Bindung an. Diese wurde bereits von Henderson et al. an dem Komplex  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in verschiedenen Nitril-Lösungsmitteln kinetisch verfolgt.<sup>45</sup> Zudem wurden DFT-Rechnungen zu möglichen Reaktionsmechanismen durchgeführt.<sup>46</sup> Im ersten Teil dieser Arbeit werden diese Ergebnisse um die Untersuchung der N-N-Bindungsspaltung im Wolfram-Komplex  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  erweitert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die aus der N-N-Bindungsspaltung hervorgehenden Nitrido- und Imido-Komplexe untersucht.<sup>47</sup> Neben der Bestimmung der schwingungsspektroskopischen und optischen Eigenschaften dieser Systeme wird auch die Basizität und Reduzierbarkeit der Systeme untersucht. Der Einfluss auf diese Eigenschaften durch unterschiedliche Metallzentren, äquatoriale Liganden, *trans*-ständige Liganden und Gegenionen wird durch Synthese und Vermessung unterschiedlicher Komplexe ermittelt. Die experimentellen Daten werden durch die Ergebnisse aus entsprechenden DFT-Rechnungen ergänzt.

Im dritten Teil dieser Arbeit werden schließlich Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexe auf die entsprechenden Eigenschaften hin untersucht. Bei gleicher Koordination und Elektronenkonfiguration verfügen diese Komplexe über eine zusätzliche positive Ladung im Vergleich zu den Wolfram- und Molybdän-Systemen. Dabei sind vor allem die resultierenden Unterschiede in Bezug auf die Reduzierbarkeit und die Basizität des Nitrido-Liganden von Interesse.



### 3. Die Spaltung der N-N-Bindung

In diesem Kapitel soll die Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung, wie sie im Chatt-Zyklus vollzogen wird, näher untersucht werden. Die Untersuchung dieser Reaktion muss aufgrund unerwünschter Kreuzreaktionen an Alkylhydrazido-Komplexen erfolgen. Diese wurden ausgehend von den Distickstoff-Komplexen nach dem abgebildeten Reaktionsschema und Literaturvorschriften dargestellt. Darin abgebildet ist auch die untersuchte Reaktion der N-N-Spaltung, die schließlich zu den Nitrido-Komplexen und Piperidin führt. Diese Reaktionsfolge wurde auch zur Darstellung eines  $^{15}\text{N}$ -substituierten Nitrido-Komplexes verwendet, welcher in Kapitel 4 besprochen wird.

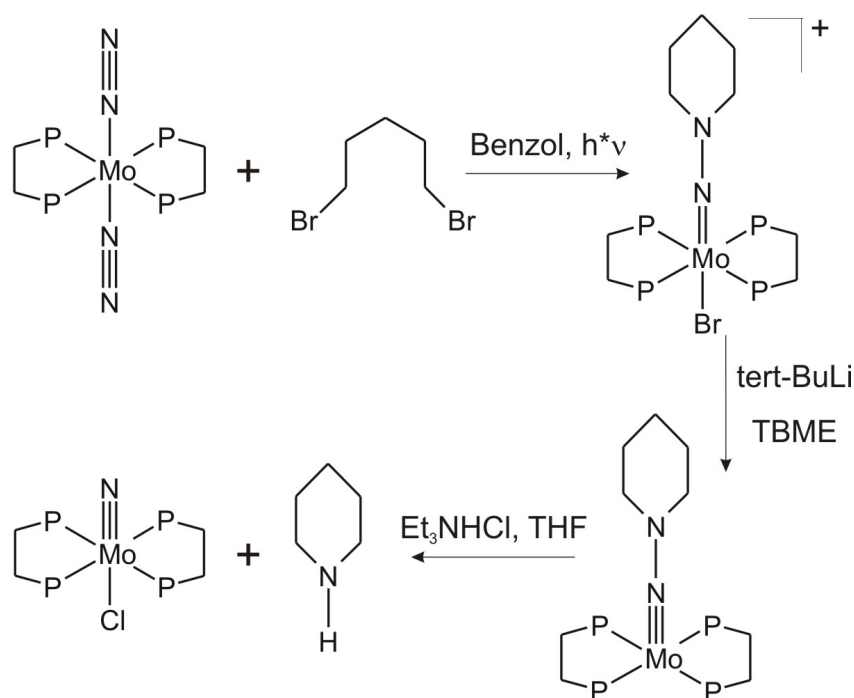


Abbildung 9: Reaktionsschema zur N-N-Bindungsspaltung und Synthese von  $^{15}\text{N}$ -substituierten Komplexen.

Zunächst müssen jedoch die Distickstoff-Komplexe synthetisiert werden. Dabei unterscheiden sich die Synthesewege für die Molybdän- und Wolfram-Komplexe.

## 3.1 Synthese der Distickstoff-Komplexe

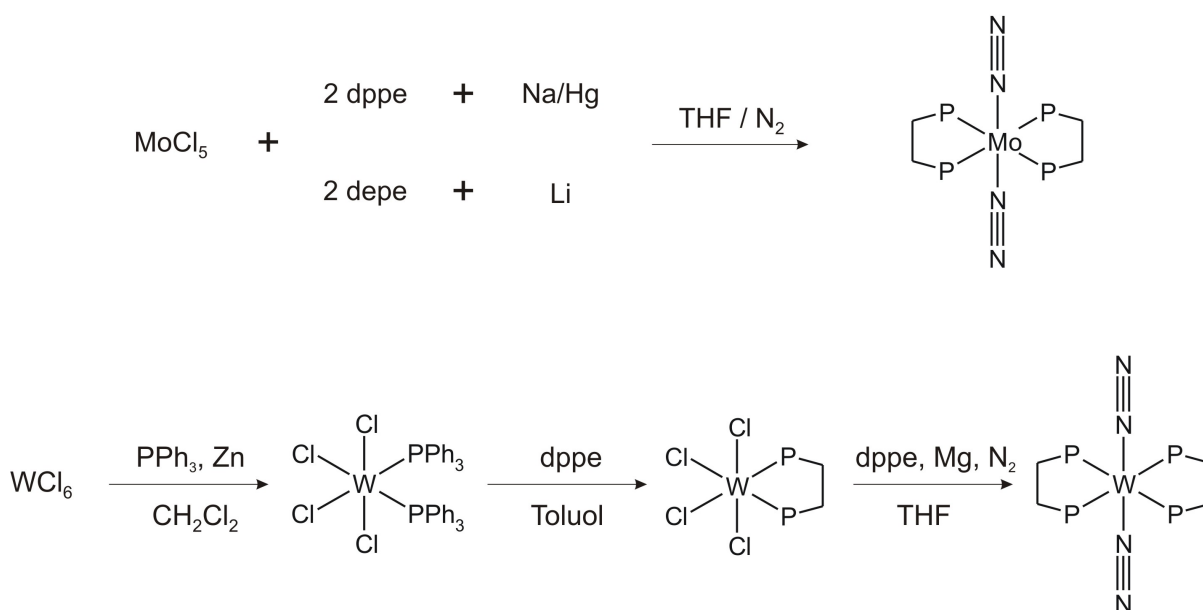


Abbildung 10: Synthese der Molybdän-/Wolfram-Distickstoff-Komplexe.

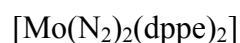
Während beim Molybdän eine direkte Reduktion des  $\text{MoCl}_5$  mit Natriumamalgam die besten Ergebnisse für die Synthese des Distickstoff-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  liefert, kann bei Wolfram ein schrittweiser Reduktionsweg des  $\text{WCl}_6$  zum Distickstoff-Komplex  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  angewendet werden.

Dabei wird das Wolfram(VI)chlorid zunächst durch Zink nur bis zum Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV) reduziert. Nach einer Ligandaustauschreaktion erfolgt dann die Reduktion des Wolfram-Komplexes zum Distickstoff-Komplex mit Magnesium.

Die weiteren Umsetzungen zum Alkylhydrazido-Komplex  $[\text{MN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{Br}(\text{dppe})_2]\text{Br}$  und zum fünffach koordinierten Komplex  $[\text{MN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  ( $\text{M}=\text{Mo}/\text{W}$ ) konnten dann für Molybdän und Wolfram nach analogen Synthesevorschriften vorgenommen werden.

### 3.1.1 Synthese von Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)molybdän(0) [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]<sup>48</sup>

Zu einer Lösung aus 4,41 g (11 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 125 ml THF wurden 1,26 g (4,6 mmol) Molybdän(V)chlorid in kleinen Portionen zugegeben. Die resultierende braune Suspension wurde auf 217 g Natriumamalgam mit einem Natriumgehalt von 2,1 g (90 mmol Na) gegeben. Unter Stickstoffatmosphäre wurde der Ansatz über Nacht kräftig gerührt. Anschließend wurde vom Quecksilber abdekantiert und zwei Mal durch eine feine Glasfritte abfiltriert. Daraufhin wurde die Lösung eingeeengt und das Produkt unter Zugabe von Methanol und kühlen auf - 40 °C ausgefällt. Nach Filtration und trocknen i. Vak. wurde ein orange-gelbes Pulver erhalten. Die Ausbeuten lagen bei 50 - 55 % der theoretischen Ausbeute (Lit.= 53 %).<sup>48</sup>

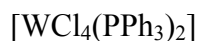


Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Mo	65,8 / 5,1 / 5,9
Gefunden:	64,6 / 5,4 / 5,8

### 3.1.2 Synthese von Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(0) [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]<sup>49</sup>

#### 3.1.2.1 Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV)

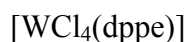
10 g (25 mmol) Wolfram(VI)chlorid und 8 g granuliertes Zink wurden in einem Schlenkkolben mit 60 ml Dichlormethan suspendiert. Es wurden 13,6 g (52 mmol) in 20 ml Dichlormethan gelöstes Triphenylphosphin langsam zugegeben. Der Ansatz wurde 15 min geschüttelt, wobei ein orange-gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde mit der Lösung von den Zinkgranalien abdekantiert, filtriert, mit 15 ml Dichlormethan gewaschen und abschließend i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei 34 - 46 % der theoretischen Ausbeute (Lit.= 34 %).<sup>49</sup>



Elementaranalyse:	C / H / Cl
Berechnet: C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> W	50,9 / 3,6 / 16,7
Gefunden:	50,4 / 3,5 / 17,1

#### 3.1.2.2 Tetrachloro(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(IV)

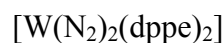
In einem Schlenkkolben wurden 4,5 g (5,3 mmol) Tetrachlorobis(triphenylphosphin)wolfram(IV) und 2,1 g (5,3 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan mit 50 ml Toluol versetzt. Dieser Ansatz wurde 3 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich ein gelbgrüner Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit 30 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden 88 - 97 % der theoretischen Ausbeute erhalten (Lit=89 %).<sup>49</sup> Die hohe Ausbeute und der hohe Kohlenstoffwert in der Elementaranalyse sind vermutlich bedingt durch anhaftendes Toluol.



Elementaranalyse:	C / H / Cl
Berechnet: C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> W	43,1 / 3,3 / 19,6
Gefunden:	47,0 / 3,7 / 16,5

## 3.1.2.3 Bis(dinitrogen)bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(0)

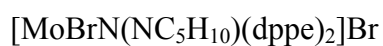
2 g (2,76 mmol) Tetrachloro(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)wolfram(IV), 1,24 g (3,1 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und 1,4 g Magnesiumspäne wurden in einem Schlenkkolben mit 80 ml Tetrahydrofuran versetzt. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurde der Ansatz bis zur ersten Braunfärbung erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende Lösung wurde erwärmt, um bereits ausgefallenes Produkt wieder zu lösen, und anschließend warm filtriert. Die vom Magnesium abgetrennte Lösung wurde auf 15 ml eingeeengt und über Nacht bei - 40 °C gelagert. Der orange Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Die Ausbeuten lagen bei 70 - 75 % der Theorie (Lit.= 72 %).<sup>49</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{W}$	60,3 / 4,7 / 5,4
Gefunden:	59,1 / 4,9 / 5,4

3.2 Synthese von  $[\text{MBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ ; (M = Mo, W)<sup>50</sup>

Zu einer Lösung aus 0,6 mmol des Bisdistickstoff-Komplexes in 50 ml Benzol wurden 80  $\mu\text{l}$  (140 mg; 0,6 mmol) 1,5-Dibrompentan gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht unter Rühren mit einer 150-Watt-Lampe bestrahlt. Es fiel ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit 10 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Es wurden 60-65 % der theoretischen Ausbeute erhalten (Lit.= 70 - 75 %).<sup>50</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N / Br
Berechnet: $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Br}_2\text{P}_4\text{Mo}$	59,5 / 5,1 / 2,4 / 13,9
Gefunden:	58,7 / 5,1 / 2,1 / 13,9

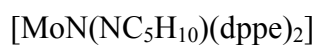


Elementaranalyse:	C / H / N / Br
Berechnet: $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Br}_2\text{P}_4\text{W}$	55,3 / 4,7 / 2,3 / 12,9
Gefunden:	55,1 / 4,6 / 2,1 / 13,3



3.3 Synthese von  $[\text{MN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ ; (M = Mo, W)<sup>51</sup>

0,6 mmol  $[\text{MBrN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$  wurden mit 80 ml *tert*-Butyl-Methylether versetzt. Zu dieser Suspension wurden langsam 7 ml (12 mmol) einer 1,7 mol/l *tert*-BuLi Lösung in *n*-Pentan zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz noch 30 min gerührt. Die tief schwarze Lösung wurde filtriert und auf ca. 5 ml eingeeengt. Es wurden 40 ml Hexan zugegeben und der Ansatz über Nacht bei -40 °C stehen gelassen. Nach Filtration, waschen mit 10 ml Hexan und Trocknung i. Vak. wurde eine feinkristalline schwarze Substanz erhalten. Die Ausbeuten lagen bei 30 - 35 % der Theorie .



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_4\text{Mo}$	69,1 / 5,9 / 2,8
Gefunden:	68,7 / 6,4 / 2,8



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_4\text{W}$	63,5 / 5,4 / 2,6
Gefunden:	63,2 / 5,6 / 2,4

### 3.4 Untersuchung der Reaktionsprodukte

In Analogie zu literaturbekannten Untersuchungen an Molybdän-Komplexen<sup>52</sup> wurden mit der aus Reaktion 3.3 hervorgegangenen reduzierten Wolfram-Spezies  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  Untersuchungen zur N-N-Bindungsspaltung, wie sie in Abb. 9 zu sehen ist, vorgenommen.

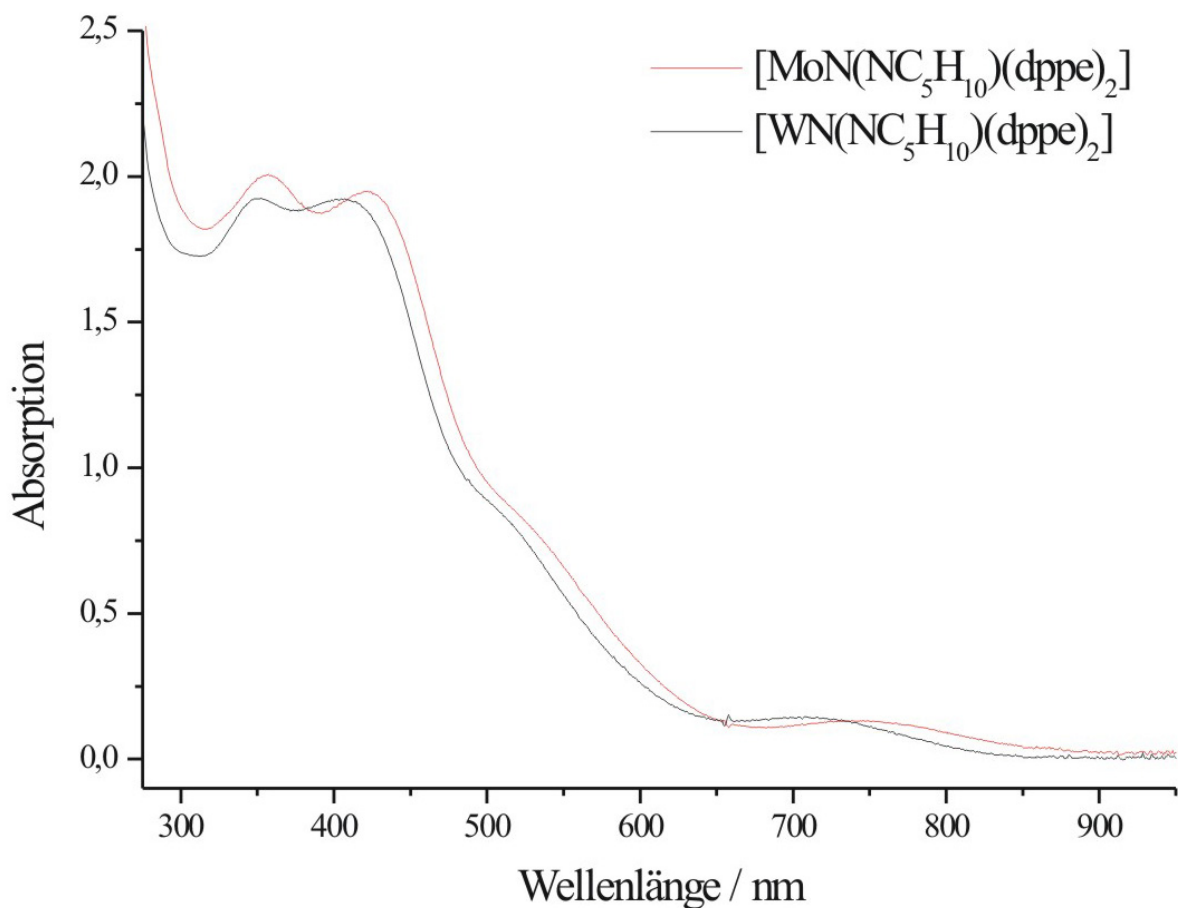


Abbildung 11: UV-Vis Spektren von  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ .

Die Untersuchung dieser Reaktion lässt sich aufgrund der intensiven und reichhaltigen Bandenstruktur im UV-Vis-Spektrum wie in Abb. 11 gezeigt, sowohl für den Molybdän als auch für den Wolfram-Komplex sehr gut durch Absorptionsspektroskopie verfolgen.

Zunächst liegt das Augenmerk jedoch auf der Identifizierung der resultierenden Reaktionsprodukte. Dazu wurden zu einer Lösung aus 60 mg (0.055 mmol)  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in 35 ml THF eine Lösung aus 15 mg (0.11 mmol)  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  in 5 ml THF gegeben. Die tiefbraune Lösung entfärbte sich spontan nach Zugabe der Säure. Daraufhin wurden die leicht flüchtigen Bestandteile des Ansatzes abgetrennt und

gaschromatographisch untersucht. Die Identität des entstandenen Piperidins wurde durch identische Retentionszeiten im Vergleich zu der Probe nach Zugabe von Piperidin bestimmt. Zudem wurde eine quantitative Abschätzung des entstandenen Piperidins vorgenommen. In Abb. 12 sieht man Gaschromatographien von THF Lösungen mit Piperidin Konzentrationen von 2 mmol/l, 1 mmol/l, 0,5 mmol/l und 0,25 mmol/l. Die Lösungen enthielten zudem mit 1 mmol/l konstante Konzentrationen an Heptan als internen Standard.

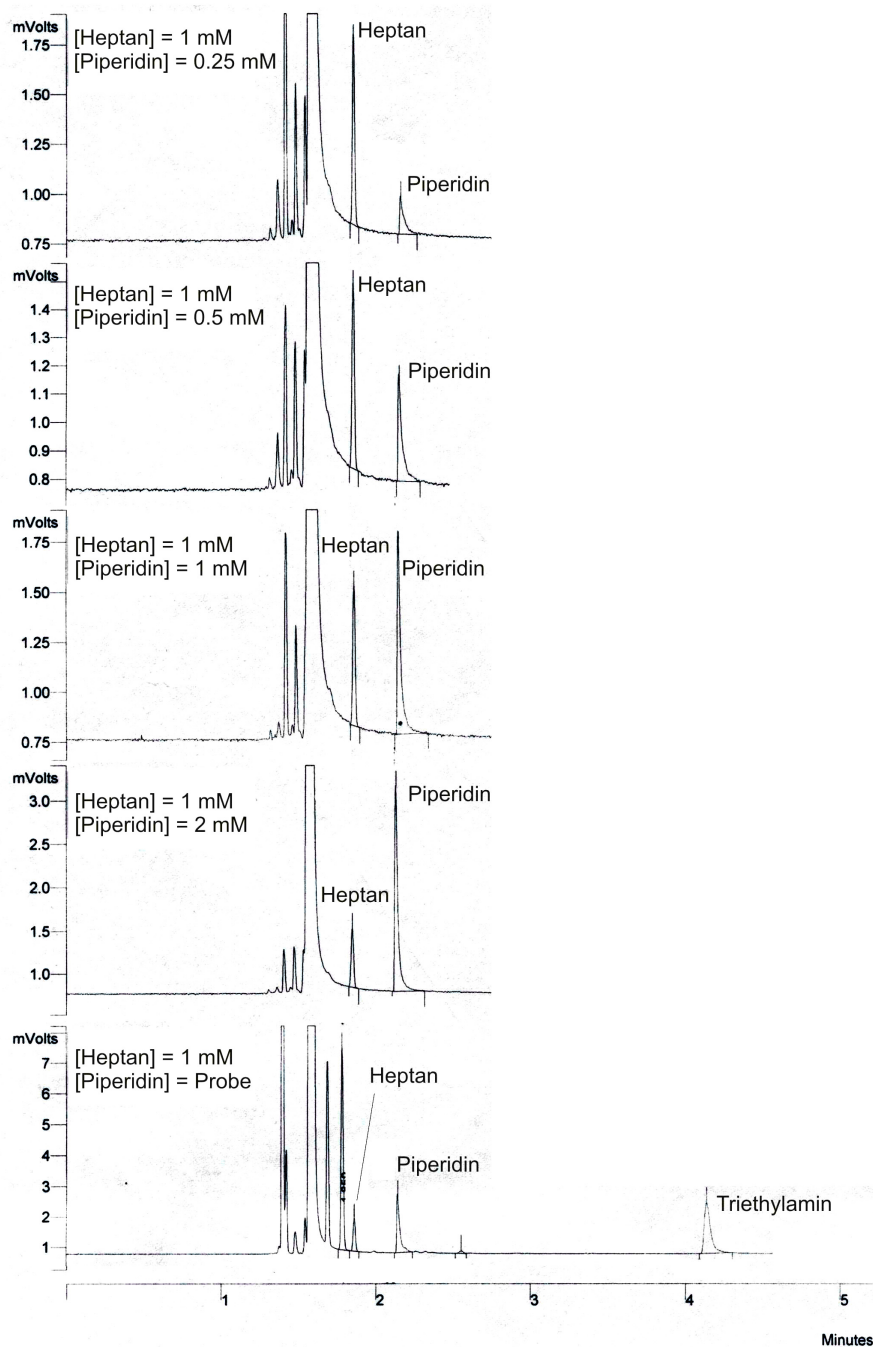


Abbildung 12: Gaschromatographische Bestimmung des bei der N-N-Bindungsspaltung entstandenen Piperidins.

Das Signal bei einer Retentionszeit von 2,1 min kann dem Piperidin, das Signal bei 1,8 min dem Heptan zugeordnet werden. Das Verhältnis des Integrals des Piperidinsignals zu dem Integral des Heptansignals sollte nun proportional zu der Piperidinkonzentration sein. In Abb. 13 sind diese gegeneinander aufgetragen.

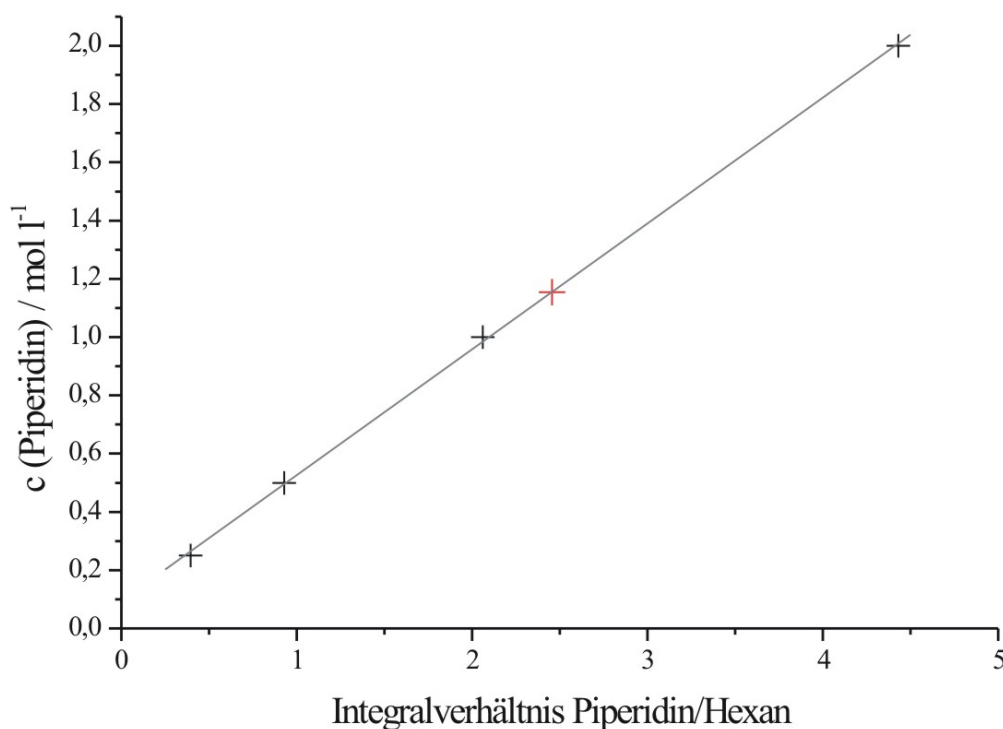


Abbildung 13: Quantitative Bestimmung des Piperidins.

Mit Hilfe dieser Eichkurve konnte aus dem Gaschromatogramm der Reaktionslösung, das in Abb. 12 ebenfalls zu sehen ist, eine Piperidinkonzentration von 1,15 mmol/l bestimmt werden. Daraus errechnet sich bei einem Reaktionsvolumen von 40 ml eine Piperidinemenge von 0,046 mmol. Dies entspricht einer Ausbeute von 83 %. Bei einer Retentionszeit von 4,1 min konnte zudem das Signal des deprotonierten Triethylamins bestimmt werden. Aus dem verbliebenen Rückstand dieses Ansatzes wurde auch der Nitrido-Komplex isoliert und durch IR-Spektroskopie eindeutig identifiziert.

Wie erwartet entstehen also bei der Umsetzung von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  mit Säure Piperidin und - je nach Menge und Art der verwendeten Säure - der Nitrido- oder der Imido-Komplex. Darauf aufbauend wurde versucht, den Einfluß des *trans*-Liganden in dieser

Reaktion zu untersuchen. Dazu wurden als Protonenquelle HLutBPh<sub>4</sub> als nicht koordinierendes Agens und verschiedene Lösungsmittel verwendet. Abb. 14 zeigt eine solche Umsetzung in 2,2,5,5-Tetramethyl-THF. Diese vollzieht sich, im Gegensatz zu der Umsetzung in THF, sehr langsam und dauert über Stunden. In normalem THF war die Reaktion ohne spezielle Apparaturen nicht zu verfolgen.

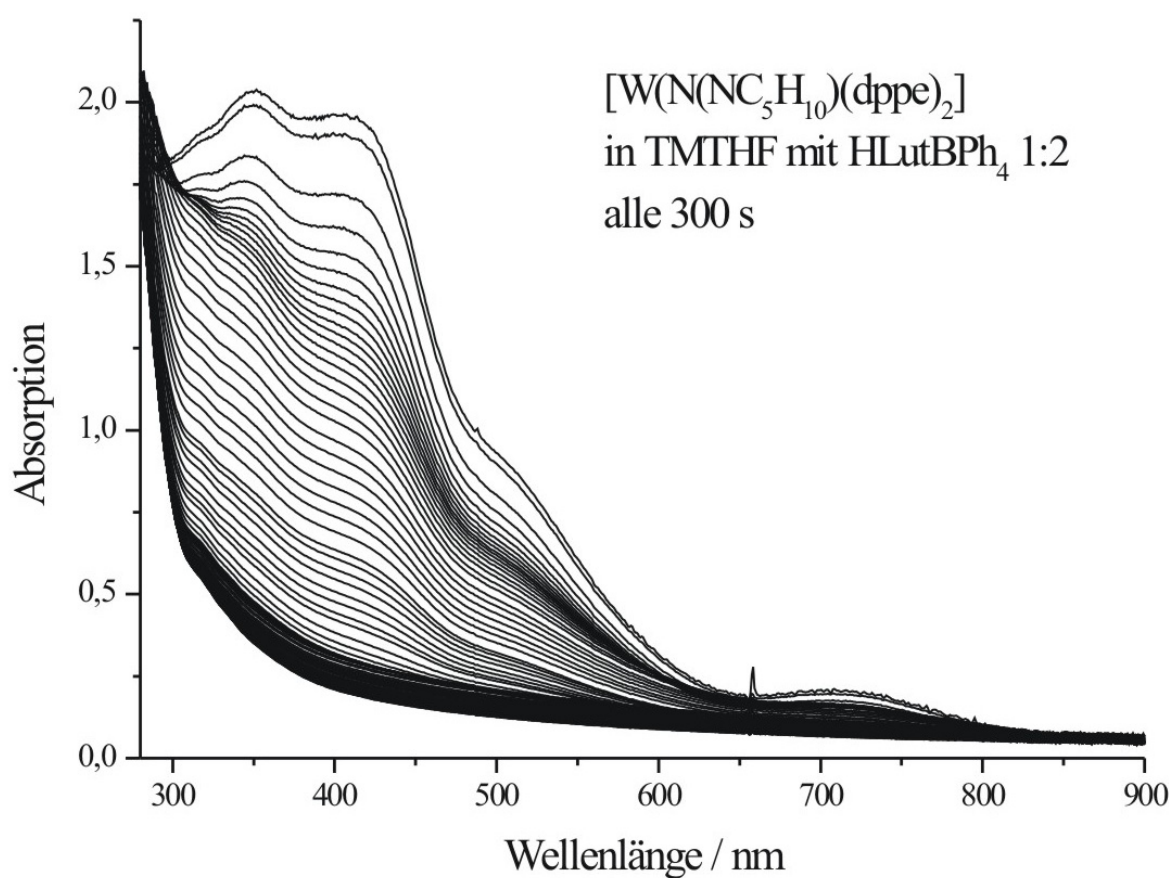


Abbildung 14: UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion von [W(N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] mit HLutBPh<sub>4</sub> in TMTHF.

Abb. 15 zeigt die UV-Vis-Spektren einer THF-Lösung vor und nach Umsetzung mit einer Protonenquelle. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden.

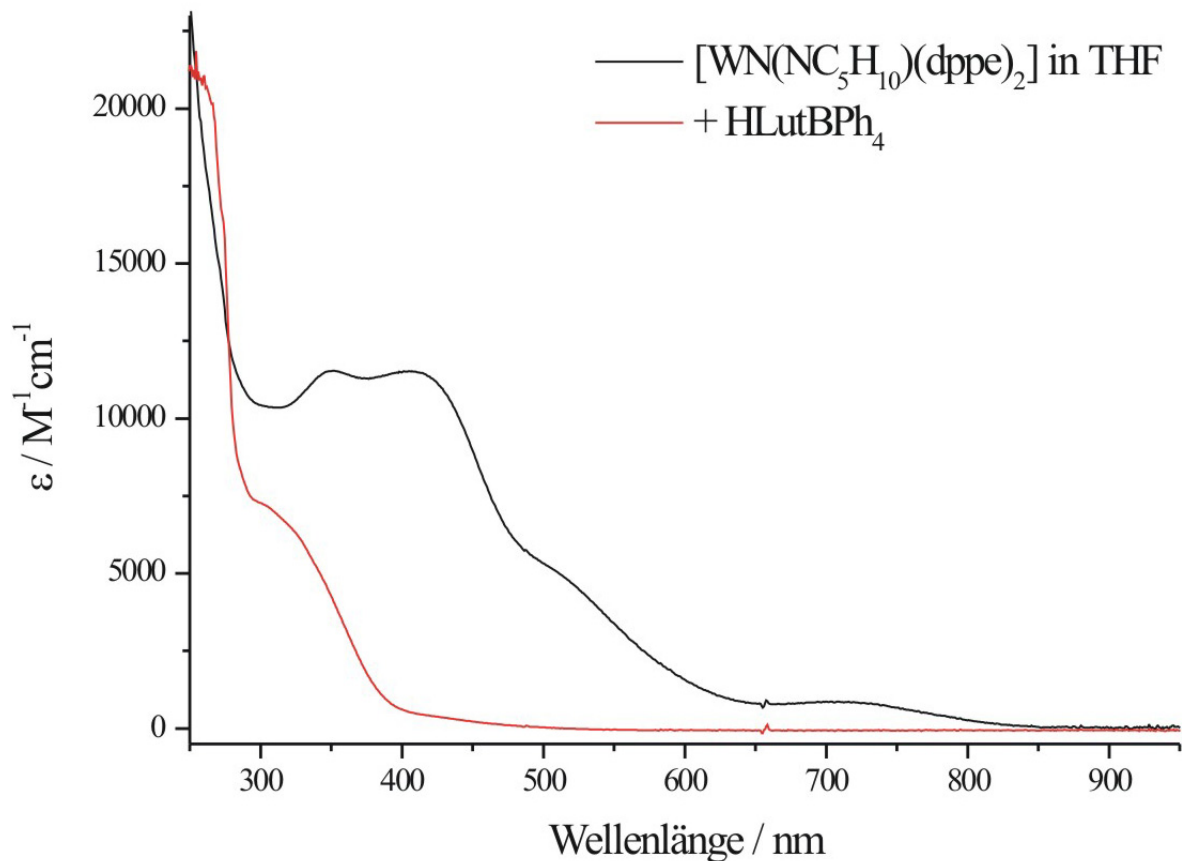


Abbildung 15: UV-Vis-Spektren von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in THF vor und nach Zugabe von  $\text{HLutBPh}_4$ .

Zum einen ist das höher substituierte THF sterisch anspruchsvoller als unsubstituiertes THF und koordiniert somit langsamer an das fünffach koordinierte, bis dahin einfach protonierte  $[\text{MoN}(\text{NHC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]^+$ . Dieser Schritt könnte für die weitere Reaktionsführung von Bedeutung sein. Andererseits wird das Lösungsmittel THF durch Einführung elektronendonierender Alkylgruppen deutlich basischer am Sauerstoff des Ethers und fungiert somit als konkurrierende Base zu dem Metallkomplex. Dies führt zu einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Effekt ist vermutlich der entscheidende im Vergleich dieser Lösungsmittel. Auch ein Versuch in Toluol lieferte eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Vermutlich ist diese jedoch bedingt durch die geringe Löslichkeit der Säure in diesem Lösungsmittel (Abb. 16).

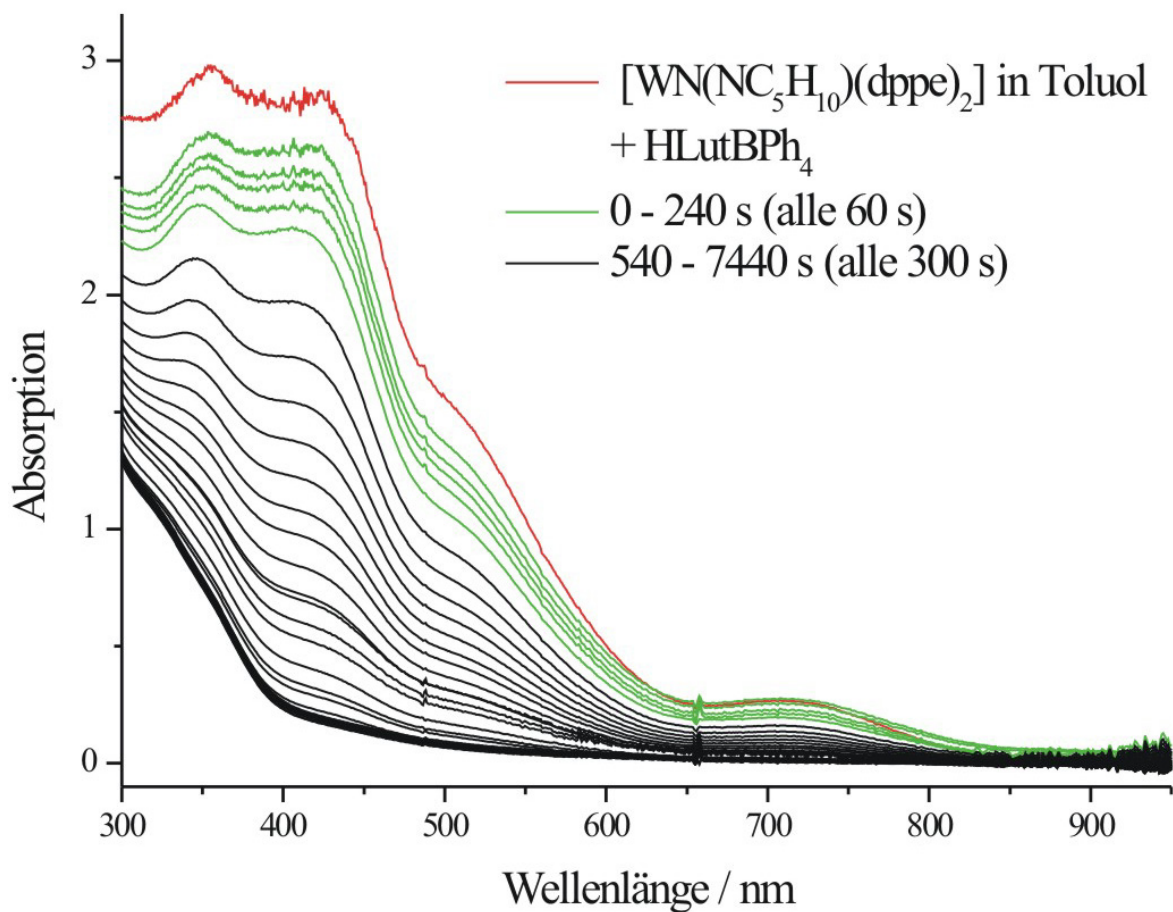
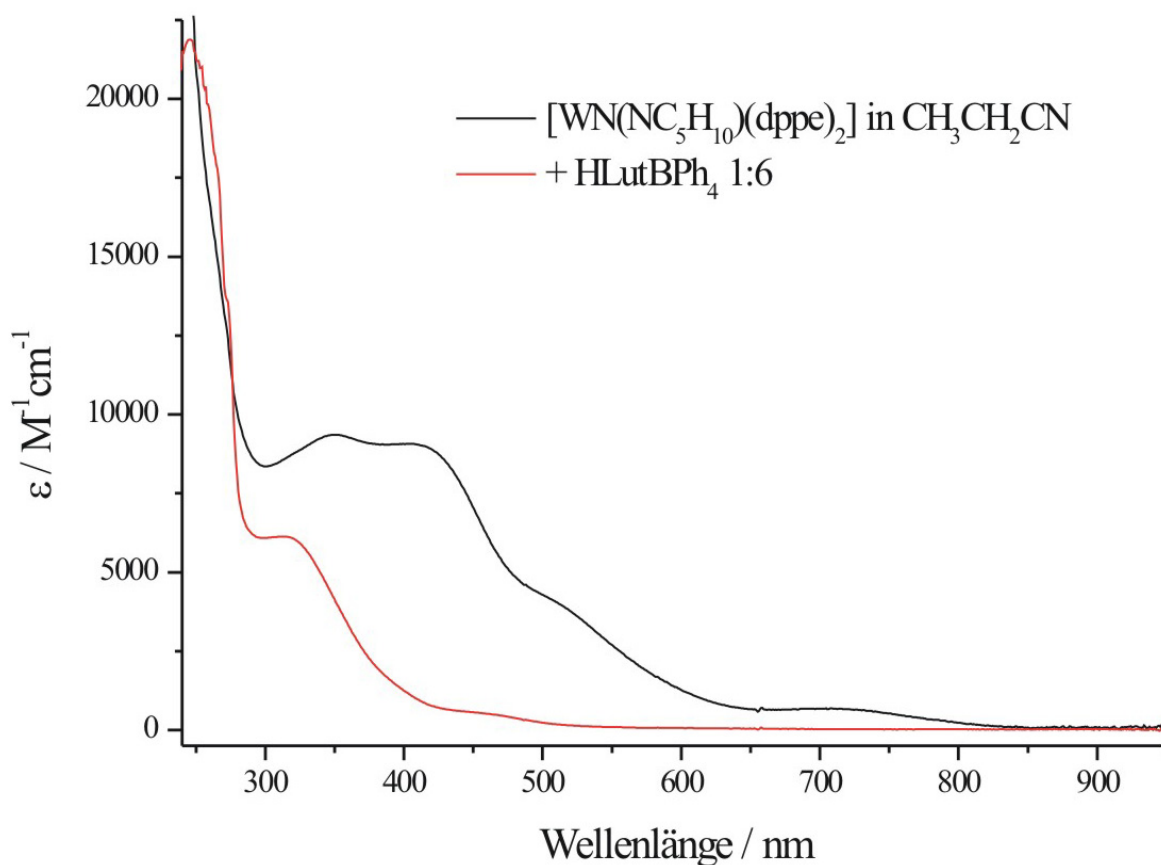


Abbildung 16: UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und  $\text{HLutBPh}_4$  in Toluol.

Im folgenden sollen die von Henderson et al. an dem Molybdän-Komplex  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  durchgeführten Messungen an dem entsprechenden Wolfram-Komplex vorgenommen werden.<sup>45</sup> Dabei wurde der Metallkomplex in unterschiedlichen Nitril-Lösungsmitteln mit Triethylammoniumtetraphenylborat umgesetzt.

### 3.5 Kinetik der N-N-Spaltung

Zunächst wurde versucht, die Reaktion von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  mit  $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$  in Acetonitril an einer Stopped-flow-Apparatur zu verfolgen. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Reaktion auch bei einer Temperatur von  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  zu schnell beendet ist, um sie mit dieser Versuchsanordnung verfolgen zu können. Der Wolfram-Komplex reagiert also wesentlich schneller als der Molybdän-Komplex, welcher von Henderson et al. bei Raumtemperatur untersucht werden konnte.<sup>45</sup> Daraufhin wurde Propionitril als Lösungsmittel verwendet.

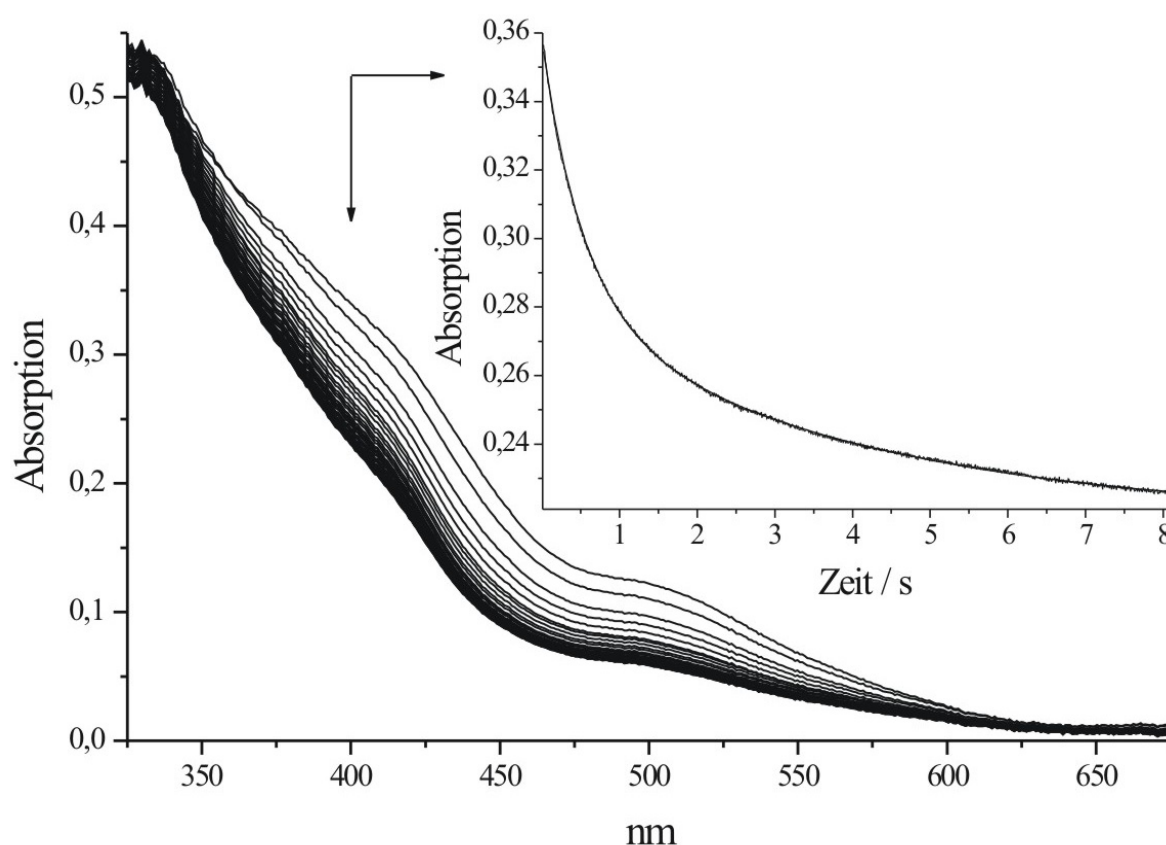


**Abbildung 17:** UV-Vis-Spektren von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in Propionitril vor und nach Zugabe von  $\text{HLutBPh}_4$ .

Abb. 17 zeigt die UV-Spektren vor und nach der Umsetzung mit einer Säure. Man kann gut erkennen, wie die intensiven Signale bei 350 nm, 415 nm und 515 nm verschwinden und im Spektrum des Produktes im Sichtbaren lediglich bei 320 nm ein intensives Signal zu erkennen ist. Eine Zuordnung dieser Bande erfolgt ebenfalls in Kapitel 4. Bei einer Temperatur von  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  war es möglich diese Reaktion auch zeitaufgelöst zu verfolgen. Die Apparatur wurde



so eingestellt, dass nach Durchmischung der Proben eine Konzentration des Metallkomplexes von 0,053 mM und eine Konzentration des Triethylammoniumtetraphenylborates von 0,32 mM vorlag. Mit einem 6-fachen Überschuss an Säure wurde die Unabhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration gewährleistet. Die Protonierung des Komplexes ist als Säure-Base-Reaktion wiederum so schnell, dass sie innerhalb der Totzeit des Gerätes abgeschlossen ist. Die Weiterreaktion dieses protonierten Komplexes kann in Abb. 18 in Intervallen von 0,22 s beobachtet werden.



**Abbildung 18:** UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und  $\text{HLutBPh}_4$  in Propionitril; oben rechts: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsabnahme bei 400 nm.

Die Analyse der Intensitätsabnahme bei 400 nm ergab einen zweiphasigen Zerfall des Intermediates: Einen ersten Schritt mit einer Zerfallsrate von  $k_1 = 1,5 \pm 0,4 \text{ s}^{-1}$ , sowie einen zweiten, langsameren mit  $k_2 = 0,35 \pm 0,08 \text{ s}^{-1}$ . Diese verändern sich auch bei einem 60-fachen Überschuss der Säurekonzentration (3,2 mM) mit Zerfallsraten von  $k_1 = 1,6 \pm 0,4 \text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 0,36 \pm 0,09 \text{ s}^{-1}$  kaum. Henderson et al., welche die Kinetik der entsprechenden Molybdän-Derivate untersuchten, schlugen einen Mechanismus vor, welcher in Abb. 19 zu sehen ist.

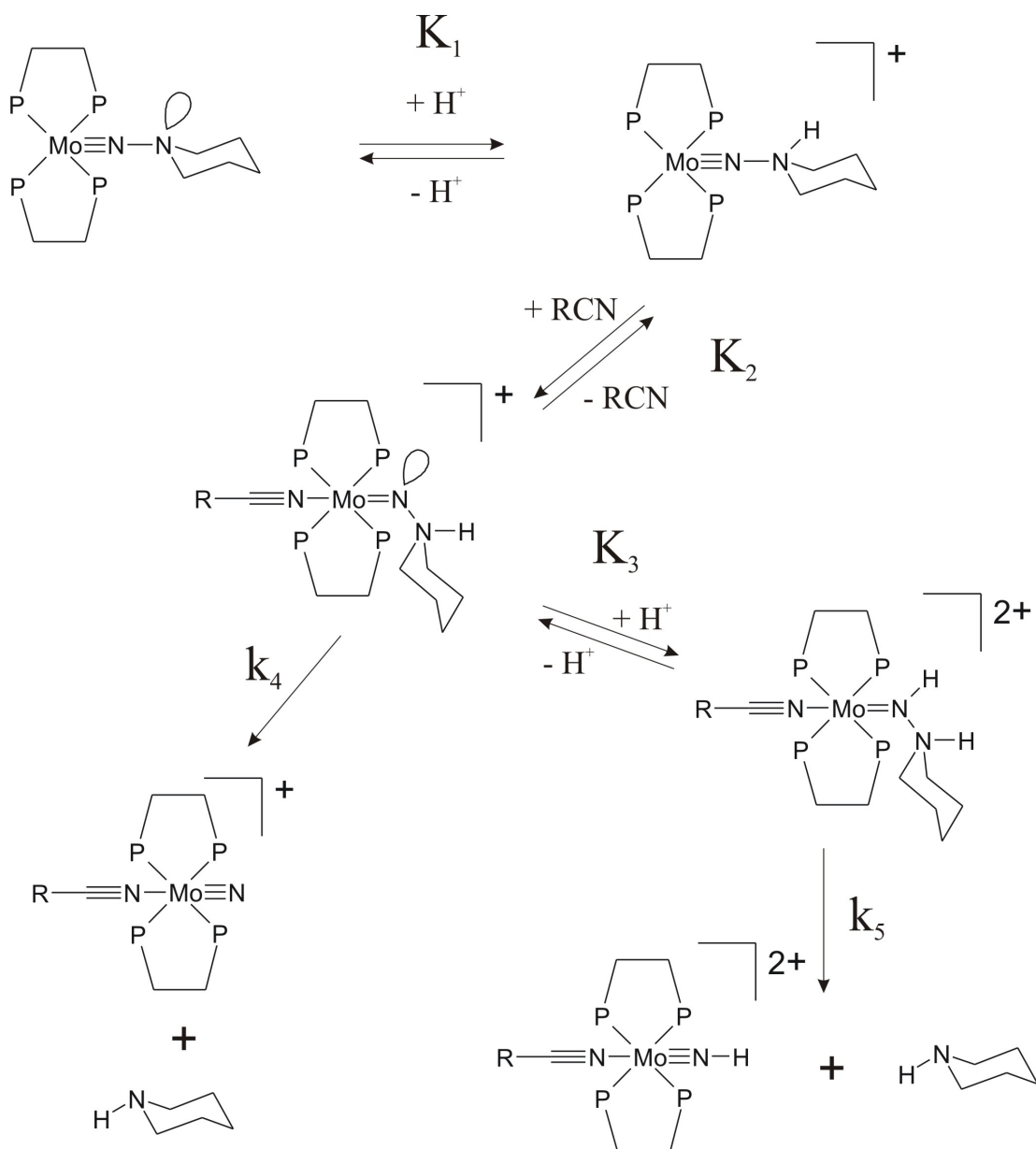


Abbildung 19: Reaktionsmechanismus der N-N-Bindungsspaltung im Molybdän-System nach Henderson et al.<sup>45</sup>

Nach der Protonierung wird demnach zunächst ein Solvens-Molekül angelagert. Dieser Komplex kann nun mit einer Zerfallsrate  $k_4$  direkt in einen Nitrido-Komplex und ein Piperidin zerfallen. Henderson et al. beobachteten zudem eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration.<sup>45</sup> Diese wurde über einen weiteren Reaktionsweg, der eine zweite Protonierung mit anschließendem Zerfall  $k_5$  beinhaltet, erklärt. Gestützt wurde diese Annahme durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit verschiedenen koordinierten Nitril-Liganden, welche zu unterschiedlich basischen

Intermediaten führen. Das sich im Falle des Wolfram-Komplexes keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration finden lässt, kann zwei Gründe haben. Entweder der Zerfall des einfach protonierten Systems ist viel schneller als die weitere Protonierung, oder der einfach protonierte Komplex wird direkt weiter protoniert ohne dass ein gewisser Anteil nach der ersten Protonierung zerfällt. Aufgrund der Tatsache, dass Säure-Base-Reaktionen zu den schnellsten Reaktionen gehören und auch die Wolfram-Komplexe generell etwas basischer als die äquivalenten Molybdän-Komplexe sind, liegt hier mit großer Sicherheit der zweite Fall vor. Somit wird in den Wolfram-Komplexen nur der schnellere Reaktionsweg über die doppelte Protonierung beobachtet. Dies würde auch die um Größenordnungen schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten des Wolfram-Komplexes erklären.

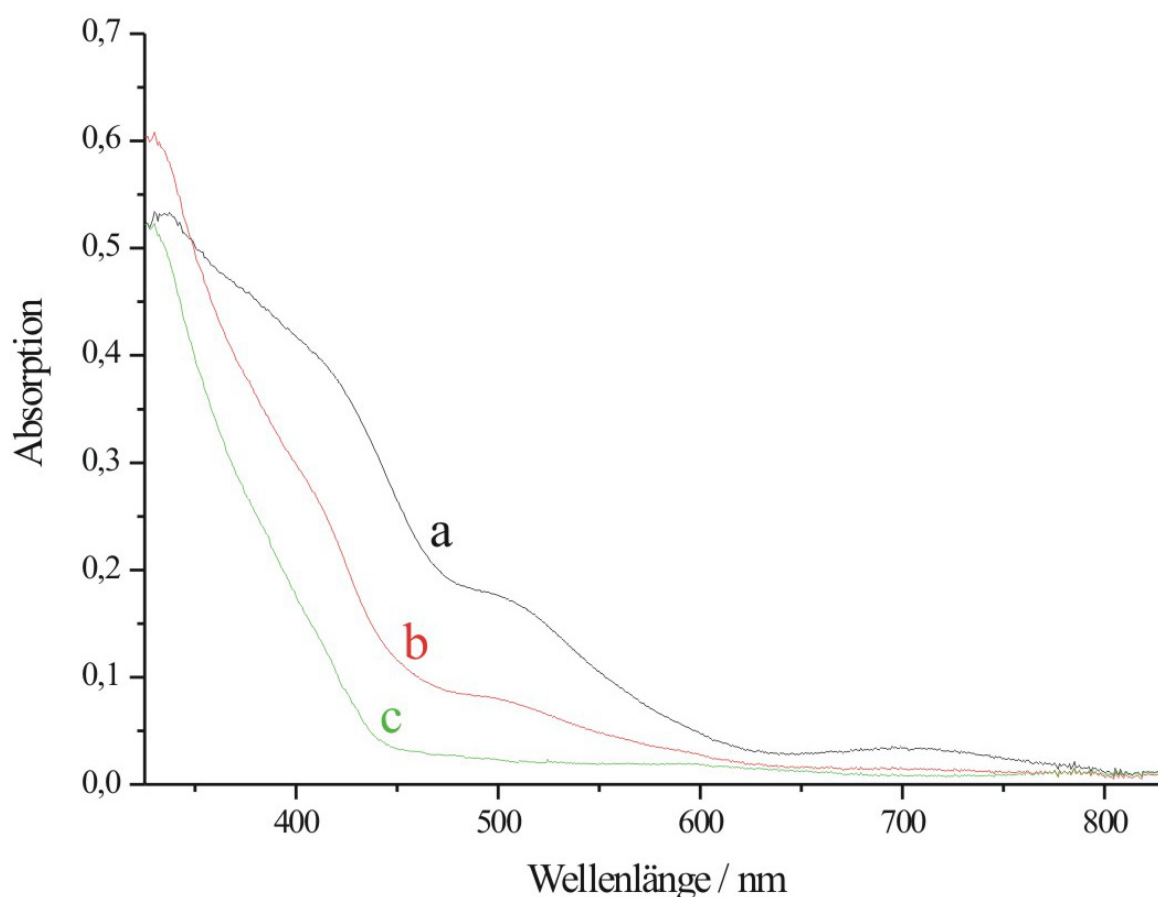
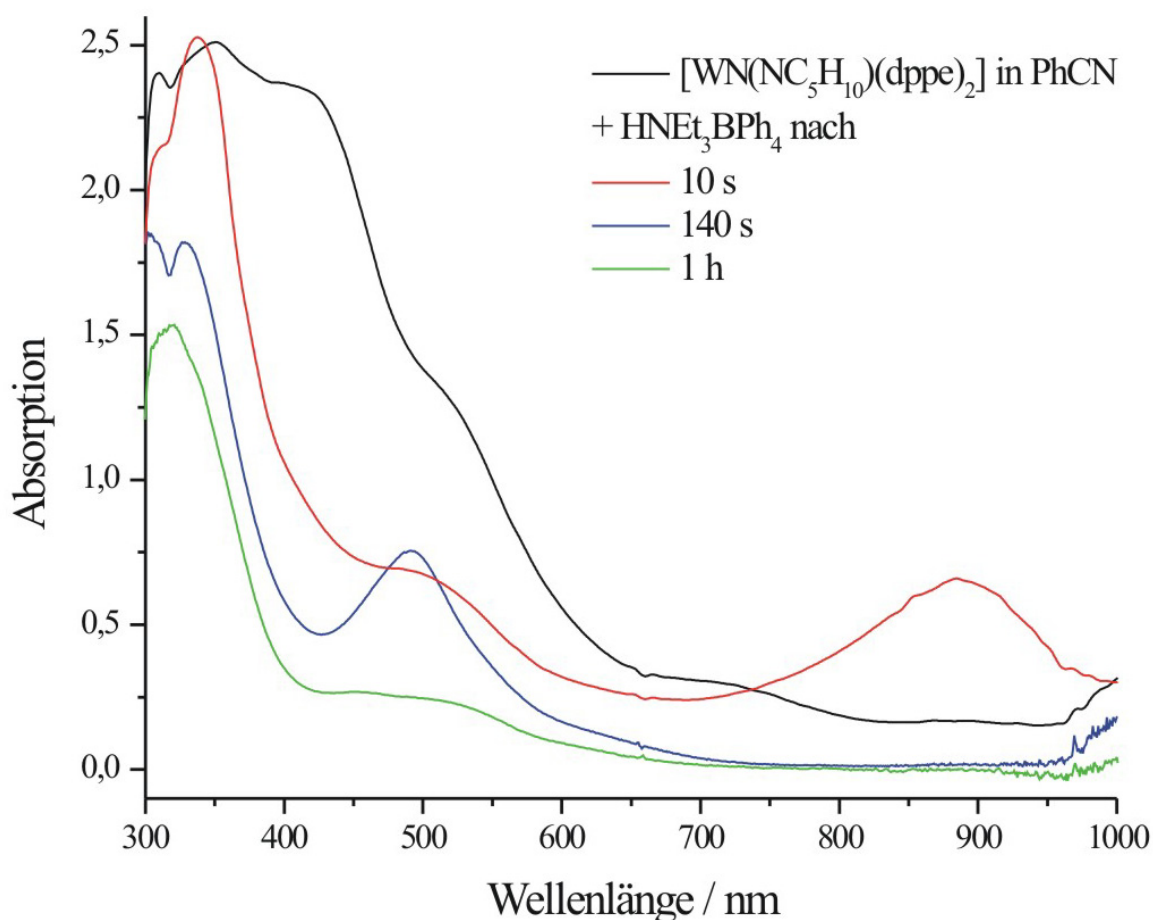


Abbildung 20: Berechnete UV-Vis-Spektren der im Zerfall auftretenden Intermediate.

In Abb. 20 sind die aus der Zerfallsrate berechneten UV-Vis-Spektren zu sehen. Nach der wahrscheinlicheren zweiten Interpretation der Reaktionsfolge zeigt die mit a gekennzeichnete Kurve den protonierten Komplex ohne *trans*-Nitril. Das mit b gekennzeichnete Spektrum

repräsentiert den Komplex mit angelagertem *trans*-Nitril-Liganden und zweiter Protonierung. Schließlich zeigt Kurve c das Spektrum des resultierenden Endproduktes.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsfolge wird bei der Umsetzung des Wolfram-Komplexes mit Lutidiniumtetraphenylborat in Benzonitril deutlich. Zunächst fällt bei dieser Reaktion die wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf. In Abb. 21 sind die UV-Vis-Spektren, aufgenommen bei Raumtemperatur in den angegebenen Zeitabständen, abgebildet. Ganz eindeutig tritt hier ein bei Acetonitril und Propionitril nicht zu beobachtendes Zwischenprodukt auf, das vor allem eine recht intensive niederenergetische Bande bei 900 nm aufweist.



**Abbildung 21: UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und  $\text{HLutBPh}_4$  in Benzonitril.**

Das Auftreten dieser Bande könnte, wie in Abb. 22 zu sehen, durch die Bildung eines Wolfram(0)-Dialkylisodiazen-Komplexes erklärt werden. Die Bildung dieses Komplexes bei dem Benzonitril-kordinierten Komplex resultiert aus der stärkeren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft

dieses Liganden im Vergleich zu den Acetonitril und Propionitril-Liganden. Die zwei Elektronen, die zur Reduktion des Metallzentrums benötigt werden, stammen dabei vom Hydrazidium-Komplex, der gleichzeitig ein Proton abgibt. Somit resultiert eine Spezies, welche wieder über eine Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung verfügt. In Analogie zu literaturbekannten Eisen-Diazen-Komplexen<sup>53</sup> tritt in diesem Intermediat ein niederenergetischer CT-Übergang vom Metallzentrum zum  $\pi^*$ -Orbital des Isodiazen-Liganden auf, der in diesem Fall bei 900 nm liegt. Das Auftreten dieser Spezies erklärt zudem, warum der Zerfall des Komplexes in einen Nitrido-Komplex und ein Molekül Piperidin stark verlangsamt abläuft.

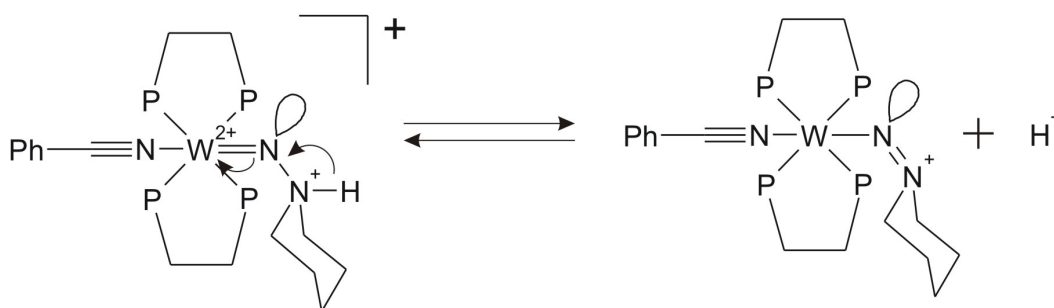


Abbildung 22: Bildung eines Dialkylisodiazen-Komplexes.

Zehn Sekunden nach Zugabe der Säure durchläuft das Signal bei 900 nm sein Maximum. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt diese Bande schnell wieder ab. Gleichzeitig bildet sich bei 500 nm eine Bande aus, die daraufhin ebenfalls, in diesem Fall aber noch wesentlich langsamer, wieder zurückgebildet wird. Eine Stunde nach Beginn der Reaktion kann diese Bande immer noch beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt hat sie jedoch wesentlich an Intensität verloren, während sich nach und nach das Spektrum der Endprodukte, d.h. im wesentlichen des  $[W(N)(NCPh)(dppe)_2]^+$  ausbildet, das nach mehreren Stunden erhalten werden kann. Bei dem Intermediat, welches für die Absorptionsbande bei 500 nm verantwortlich ist, handelt es sich vermutlich um einen Komplex mit abgewinkeltem Dialkyhydrazidium-Liganden, welches über eine sehr lange N-N-Bindung verfügt. Die Spaltung dieser Bindung wird dabei durch den elektronenziehenden Effekt des koordinierten Benzonitrils stark verlangsamt.

Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Reaktionsweise des Komplexes  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  mit Säure in Benzonitril sollte die Bildung der Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, um sicher zu gehen, dass in diesem Fall nicht eine ganz andere Reaktion abläuft. In diesem Fall erfolgte der Nachweis mit Hilfe der  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektroskopie. In Abb. 23 sieht man das Spektrum des  $^{15}\text{N}$ -angereicherten Ausgangsproduktes  $[\text{W}^{15}\text{N}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NC}_5\text{H}_9)(\text{dppe})_2]$  in Benzonitril. Bei -123 ppm erkennt man das Singulett für den Nitril-Stickstoff des Lösungsmittels. Bei -18 ppm erkennt man ein Dublett, das  $\text{N}_\beta$  zugeordnet werden kann. Die Aufspaltung resultiert dabei durch Kopplung mit  $\text{N}_\alpha$ . Das Signal für  $\text{N}_\alpha$  konnte nicht aufgelöst werden, vermutlich aufgrund der Linienverbreiterung durch Kopplung mit  $\text{N}_\beta$  und dem Wolfram-Zentrum.

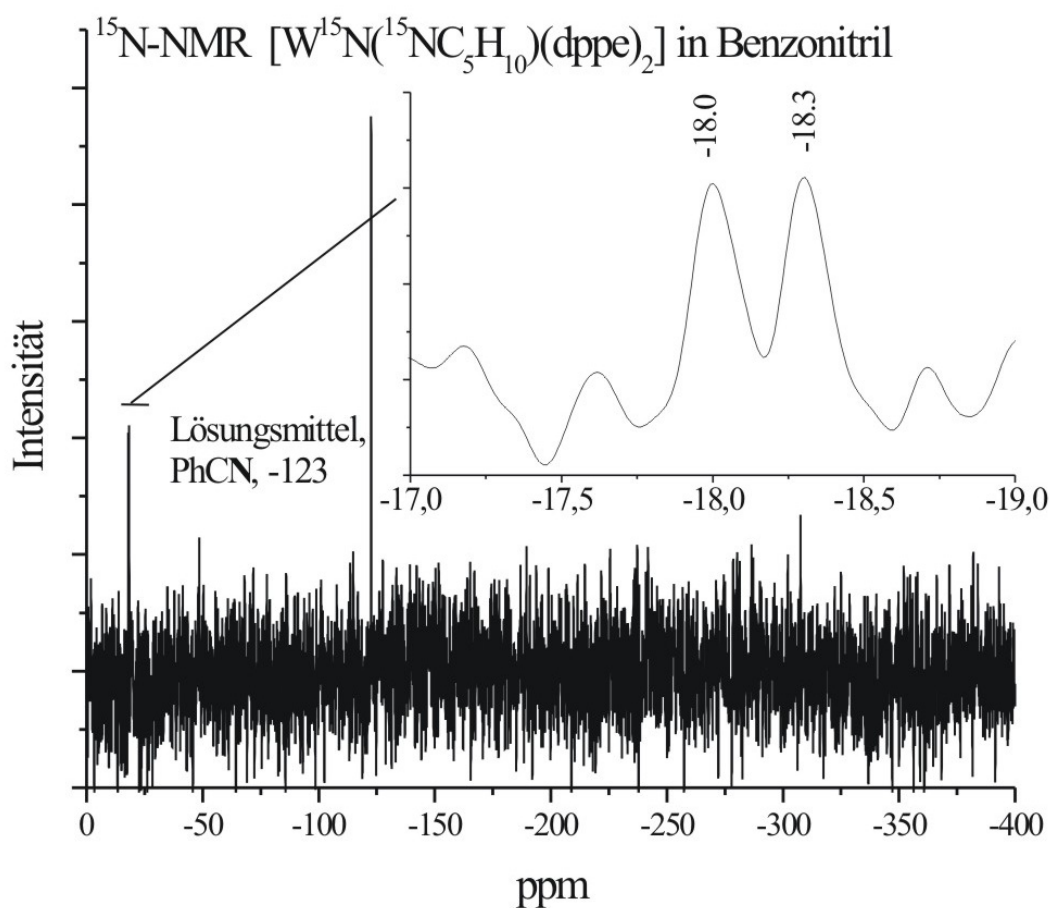


Abbildung 23:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{W}^{15}\text{N}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NC}_5\text{H}_9)(\text{dppe})_2]$  in Benzonitril.

Nach Zugabe von Säure in Form von  $\text{HLutBPh}_4$  wurde wiederum ein  $^{15}\text{N}$ -NMR Spektrum aufgenommen, welches in Abb. 24 zu sehen ist. Das Dublett bei -18 ppm ist hier nicht mehr vorhanden. Stattdessen treten bei -341 ppm und bei -352,8 ppm zwei neue Signale auf. Diese

Signale können Piperidin und dessen protonierter Form Piperidinium zugeordnet werden.<sup>54</sup> Folglich findet ein Zerfall des Hydrazin-Komplexes in Piperidin und einen Nitrido-Komplex bei einer Protonierung in Benzonitril ebenfalls statt. Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal für den Nitrido-Stickstoff kann in diesem Fall ebenfalls nicht aufgelöst werden.

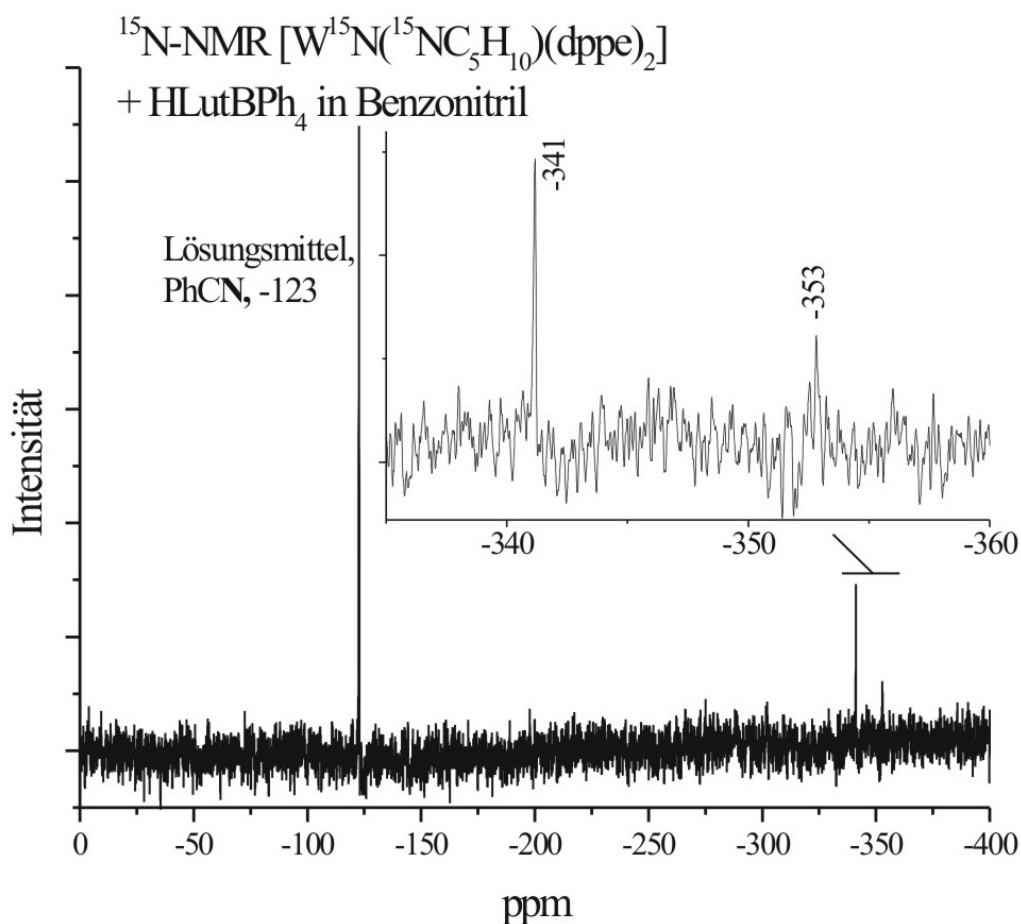


Abbildung 24:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte von  $[\text{W}^{15}\text{N}(\text{}^{15}\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  und HLutBPh<sub>4</sub> in Benzonitril.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Umsetzung des Dialkyhydrazido-Komplexes  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  mit Säure in Nitril-Lösungsmitteln zunächst ein Proton am Hydrazido-Liganden angelagert wird. Anschließend wird in *trans*-Position zum gebildeten Hydrazidium-Liganden in einer schnellen Reaktion ein Lösungsmittelmolekül gebunden. Im Falle von Benzonitril führt die große  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Liganden zur Bildung eines Dialkylisodiazon-Komplexes und weiter zu einer Stabilisierung des Dialkyhydrazidium-Intermediates, das schließlich in einer irreversiblen Spaltung der N-N-Bindung endet. Bei Acetonitril und Propionitril spaltet sich die N-N-Bindung direkt, allerdings mit einer



Reaktionsgeschwindigkeit, welche ebenfalls etwas kleiner ist als die Anlagerung des Lösemittels. Im Vergleich zu den Daten aus einer Umsetzung des analogen Molybdän-Komplexes<sup>45</sup> spricht einiges dafür, dass in den Wolfram-Komplexen eine Zweifach-Protonierung stattfindet, da im allgemeinen die Wolfram-Komplexe basischer sind als die entsprechenden Molybdän-Komplexe.<sup>55,56</sup> Dafür spricht auch die um Größenordnungen höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Wolfram-Komplexe. Diese experimentellen Daten lassen sich auch mit Ergebnissen aus DFT-Rechnungen vergleichen.

Ausgehend von dem vereinfachten Modell **B**  $[\text{Mo}(\text{NN}(\text{CH}_2)_5)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  bei dem die Reste an den Phosphin-Liganden durch H-Atome ersetzt wurden, berechnete K. Horn mit Hilfe von DFT-Rechnungen vier verschiedene Reaktionsverläufe bei der Umsetzung mit Säure.<sup>46,57</sup> Diese sind in Abb. 25 zu sehen.

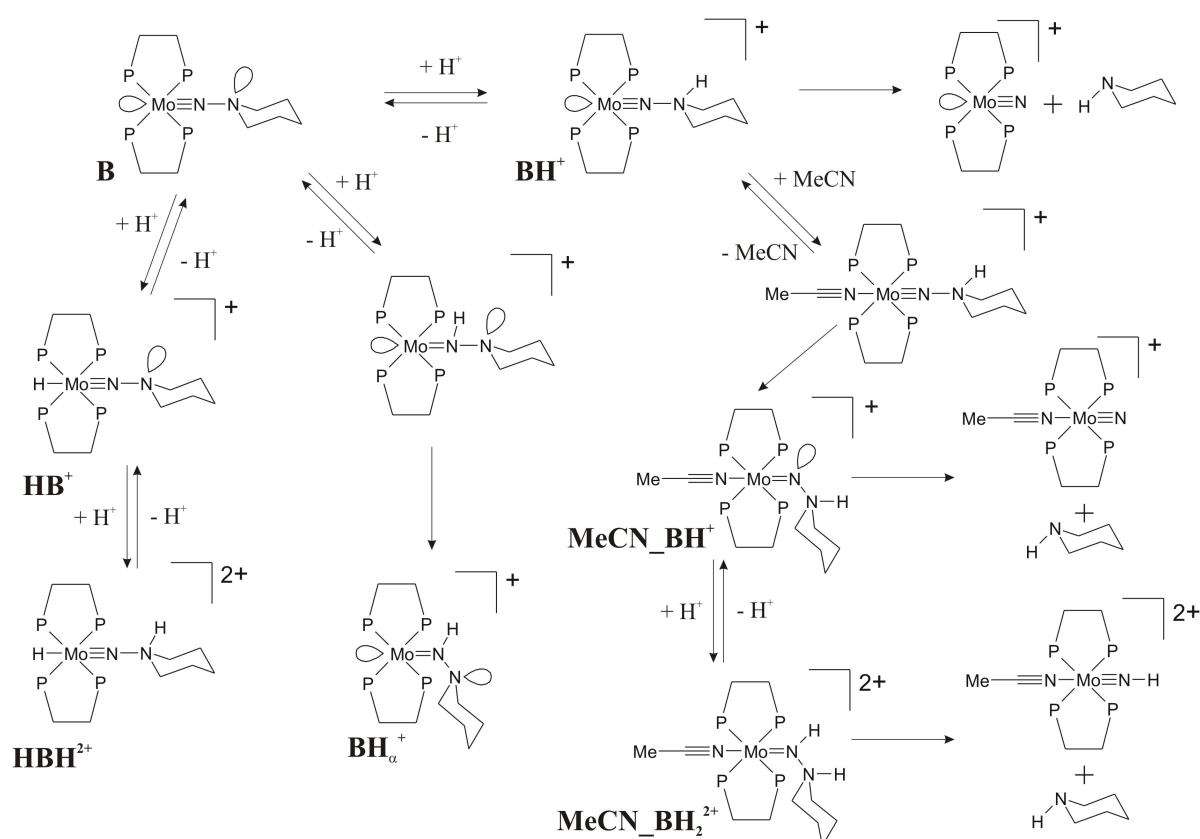


Abbildung 25: Berechnete Reaktionsverläufe am Modell **B**  $[\text{Mo}(\text{NN}(\text{C}_5\text{H}_{10}))(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  mit Protonen.

Dazu gehören a) die Protonierung am Metallzentrum  $\text{HB}^+$ , b) eine Protonierung an  $\text{N}_\alpha$   $\text{BH}_\alpha^+$ , c) eine Protonierung an  $\text{N}_\beta$   $\text{BH}^+$  und schließlich d) der Reaktionsverlauf nach doppelter



Protonierung an  $N_\alpha$  und  $N_\beta$   $\text{MeCN\_BH}_2^{2+}$ . Dabei zeigte sich, dass eine globale Optimierung des an  $N_\beta$  protonierten Komplexes  $\text{BH}^+$  auch ohne koordinierten *trans*-Liganden bereits nach wenigen Schritten zu einer Spaltung der N-N-Bindung führt. Die Energie der daraus resultierenden volloptimierten Moleküle, d.h. eines fünffach koordinierten Nitrido-Komplexes und eines Piperidin-Moleküls liegt um 41 kcal/mol unterhalb des protonierten Moleküls  $\text{BH}^+$ . Zudem zeigt die Hyperfläche der potentiellen Energie keine Aktivierungsbarriere bei der N-N-Spaltung. Somit sollte die N-N-Spaltung auch in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln nach Protonierung ablaufen, wie in sterisch anspruchsvollen Lösungsmitteln wie Tetramethyl-THF zu sehen ist.

Platziert man in *trans*-Position ein Acetonitril, so führt dies über ein Intermediat welches mit 16 kcal/mol energetisch höher liegt. Anschließend reagiert dieses jedoch unter Abwinkelung des Alkylhydrazin-Liganden und der folgenden Spaltung der N-N-Bindung weiter zu den Produkten, wobei ein Energiegewinn von 60 kcal/mol zu den Edukten resultiert. Eine zweite Protonierung führt auch direkt zu einer Spaltung der N-N-Bindung. Somit ist eine Beschleunigung der Reaktion durch doppelte Protonierung nachvollziehbar. Im Falle einer Protonierung an  $N_\alpha$  resultiert der Komplex  $\text{BH}_\alpha^+$ , in dem die Mo-N-N-Einheit stark abgewinkelt ist. Dieser Komplex ist mit 8 kcal/mol gegenüber den Edukten begünstigt. Zwar ist in diesem Komplex die N-N-Bindung stark aufgeweitet, eine N-N-Bindung findet jedoch nicht statt. In diesem Fall kann der Komplex jedoch über eine weitere Protonierung an  $N_\beta$  zum Komplex  $\text{MeCN\_BH}_2^{2+}$  gelangen, der die N-N-Bindung spontan spaltet. Als letzten Fall soll hier die Protonierung direkt am Metall besprochen werden. Hierbei resultiert nach einer mit 26 kcal/mol exothermen Reaktion der stabile Komplex  $\text{HB}^+$ . Dieser spaltet auch nach einer weiteren Protonierung an  $N_\beta$  die N-N-Bindung nicht. Da diese Spezies nach der Reaktion mit Säure jedoch nicht detektiert wird, findet diese Reaktion, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht statt.

### 3.6 Diskussion

Der end-on terminale Reduktionsweg von komplexgebundenem Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus führt über eine schrittweise Protonierung des Distickstoff-Liganden. Auf der Stufe der Hydrazido-Komplexe erfolgt eine Zweielektronen-Reduktion. Aufgrund von Kreuzreaktionen mit den Edukten muss diese Reaktion an Alkylhydrazido-Komplexen vorgenommen werden, will man die entsprechenden Zwischenprodukte isolieren und untersuchen. Der dabei gebildete, fünffach koordinierte Komplex spaltet bei Umsetzung mit Protonen schließlich die labilisierte N-N-Bindung und es bilden sich ein Nitrido-Komplex und ein Amin. Dieser Vorgang nimmt eine Schlüsselposition im Chatt-Zyklus ein und sollte eingehend untersucht werden.

So wurde zunächst die Bildung der Reaktionsprodukte bestimmt. Dazu wurde der Wolfram-Komplex  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in THF mit Triethylammoniumchlorid als Protonenquelle umgesetzt. Aus den flüchtigen Anteilen dieses Ansatzes wurde mit Hilfe gaschromatographischer Messungen gebildetes Piperidin eindeutig nachgewiesen. Zudem konnte so ein Mindestumsatz von 83 % bestimmt werden. In den nicht-flüchtigen Anteilen des Reaktionsansatzes konnte der darin enthaltene Nitrido-Komplex  $[\text{W}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$  durch IR-Spektroskopie identifiziert werden.

Daraufhin wurde untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Lösungsmittel auf den Verlauf der Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Das Fortschreiten der Reaktion wurde dabei durch UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, dass die Reaktion mit Lutidiniumtetraphenylborat in 2,5-Dimethyl-THF wesentlich langsamer abläuft als in THF. Dieser Effekt wird in 2,2,5,5-Tetramethyl-THF noch weiter verstärkt. Dieser Trend kann zwei Gründe haben. Zum einen wird die sterische Hinderung am Sauerstoff des Ethers durch die zusätzlichen Alkylgruppen immer größer. Somit kann das Lösungsmittel nicht mehr so schnell an den fünffach koordinierten Metallkomplex binden. Nach Henderson et al. ist jedoch die Koordination eines Liganden in *trans*-Position zu einem einfach protonierten Hydrazin notwendig zur Spaltung der N-N-Bindung.<sup>45</sup> Zum anderen wird auch die Basizität des Ether-Sauerstoffes durch die zusätzlichen Alkylgruppen deutlich heraufgesetzt, so dass das Lösungsmittel in diesen Fällen zunehmend als konkurrierende Base zu dem Hydrazin-Komplex fungieren kann.

Analog zu den Untersuchungen von Henderson et al. wurde die Reaktion nun in unterschiedlichen Nitril-Lösungsmitteln untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktion in Benzonitril um Größenordnungen langsamer vonstatten geht als es in Acetonitril oder in Propionitril der Fall ist. Es bilden sich in Benzonitril während der Reaktion Intermediate, die in den anderen Lösungsmitteln nicht beobachtet wurden. Bei diesen Intermediaten, die vor allem über sehr intensive niederenergetische Absorptionsbanden verfügen, handelt es sich vermutlich um einen Wolfram-Dialkylisodiazen-Komplex und einen Wolfram-Dialkylhydrazidium-Komplex. Durch die starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Benzonnitrils können diese Intermediate gebildet bzw. stabilisiert werden. Letztlich kommt es aber auch in Benzonitril zu einer N-N-Bindungsspaltung, wie in einem  $^{15}\text{N}$ -NMR-Experiment nachgewiesen werden konnte.

Die Untersuchung der Reaktion in Acetonitril und in Propionitril erfolgte durch Stopped-Flow-Experimente. Im Gegensatz zu den von Henderson et al. durchgeführten Messungen am Molybdän-Komplex  $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  konnten die Messungen am Wolfram-Komplex nicht bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch war. Selbst bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  war eine Messung nicht möglich, so dass die Reaktion in Acetonitril als Lösungsmittel aufgrund dessen Schmelzpunktes nicht untersucht werden konnte. Bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  konnte schließlich die Umsetzung von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  mit Triethylammoniumtetraphenylborat in Propionitril kinetisch verfolgt werden. Demnach erfolgt nach der sehr schnellen Protonierung des Komplexes, die Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 = 1,5 \pm 0,4\text{ s}^{-1}$ . Das dabei generierte Intermediat zerfällt dann, vermutlich nach einer zweiten Protonierung, in die Produkte. Diese Reaktion verläuft mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k_2 = 0,35 \pm 0,08\text{ s}^{-1}$ . Die von Henderson et al. beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Säurekonzentration konnte hier nicht beobachtet werden. Die Säureabhängigkeit wurde in diesem Fall mit dem Auftreten zweier Reaktionskanäle begründet. Der einfach protonierte Komplex kann nach Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls entweder direkt mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit die N-N-Bindung spalten, oder nach einer weiteren Protonierung in einer schnelleren Reaktion. Da die Wolfram-Komplexe im Allgemeinen basischer sind als die entsprechenden Molybdän-Komplexe, wird hier wohl nur die schnellere Reaktion nach der Zweit-Protonierung beobachtet.

Die Ergebnisse lassen sich mit den Erkenntnissen aus DFT-Rechnungen vergleichen. Diese liefert für ein am  $\beta$ -Stickstoff protoniertes System eine spontane Spaltung der N-N-Bindung, auch ohne Koordination eines Lösungsmittels. In Nitrilen zeigt sich eine Abhängigkeit von der Position der Protonierung. Eine Protonierung am  $\beta$ -Stickstoff führt wieder zu einer Spaltung der N-N-Bindung, während eine Protonierung am  $\alpha$ -Stickstoff die Spaltung der N-N-Bindung nur über eine Zweit-Protonierung ermöglicht. Theoretisch wäre auch eine Protonierung am Metallzentrum denkbar. Die Rechnungen ermitteln für diesen Fall einen stabilen Komplex, der die N-N-Bindung nicht spaltet. Da aber dieser Komplex in den Ansätzen nicht detektiert werden konnte, scheint eine solche Protonierung, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht statt zu finden.

Das die am  $\alpha$ -Stickstoff protonierten Komplexe nur dann die N-N-Bindung spalten, wenn eine Zweit-Protonierung erfolgt, steht im Einklang mit der beschleunigenden Wirkung dieses Vorganges. Darüber hinaus können die in der Reaktionsfolge in *trans*-Position koordinierenden Liganden einen entscheidenden Einfluss auf den weiteren Verlauf der Reaktion nehmen, wie man an dem Beispiel mit Benzonitril erkennen kann. Dies kann in einem möglichen Katalysezyklus eine entscheidende Rolle spielen. In Alkyl-Nitrilen verläuft die Reaktion jedoch letztlich ohne Probleme.

## 4. Molybdän- / Wolfram- Nitrido- und Imido-Komplexe

Aus der N-N-Bindungsspaltung resultieren Nitrido- bzw. Imido-Komplexe. Die Untersuchung dieser Spezies ist in Hinblick auf die Stärke der Metall-N-Bindung, die elektronische Struktur, die Basizität des Nitrido-Stickstoffes und letztlich der Reduzierbarkeit dieser Systeme von Interesse. Dabei geht es auch um die Frage, inwieweit sich diese Systeme durch Variation des *trans*-Liganden verändern.

### 4.1 Synthese der Nitrido- und Imido-Komplexe

Zur Synthese von Nitrido- und Imido-Komplexen existieren inzwischen eine Vielzahl an Synthesewegen.<sup>58,59</sup> Für die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe wurden zwei Möglichkeiten verfolgt. Zum einen die in Kap. 3 beschriebene Spaltung der N-N-Bindung in Hydrazido-Komplexen, zum anderen die Zersetzung von Metallazid-Verbindungen. Als Ausgangssubstanzen benötigt man in beiden Fällen die in Kap. 3.1 synthetisierten Distickstoff-Komplexe mit dppe als Co-Ligand bzw. den in Kap. 4.2.1 beschriebenen Weg um den Molybdän-Distickstoff-Komplex mit depe als Co-Ligand zu synthetisieren.<sup>60,61</sup>

Die Synthese der Nitrido-Komplexe erfolgt nach Abb. 26 über die Umsetzung dieser Distickstoff-Komplexe mit Trimethylsilylazid.<sup>61,62,63,64,65</sup> Dabei erhält man Nitrido-Komplexe mit *trans*-Azid-Liganden. Durch Protonierung mit Mineralsäuren und anschließender Deprotonierung kann der *trans*-Ligand ausgetauscht werden. Im Falle des Molybdäns tauscht der *trans*-Ligand direkt bei der Protonierung aus,<sup>62,63,65</sup> während im Falle des Wolframs der *trans*-Ligand zunächst durch ein Methanolat verdrängt wird, wenn man das  $[\text{W}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  mit einem Überschuss an Natriummethanolat versetzt. Durch eine weitere Protonierung wird das Methanolat gegen das Anion der verwendeten Mineralsäure ausgetauscht.<sup>64</sup> Die Synthese eines Komplexes mit neutralem *trans*-Liganden wie Acetonitril ist ebenfalls möglich.<sup>45</sup>

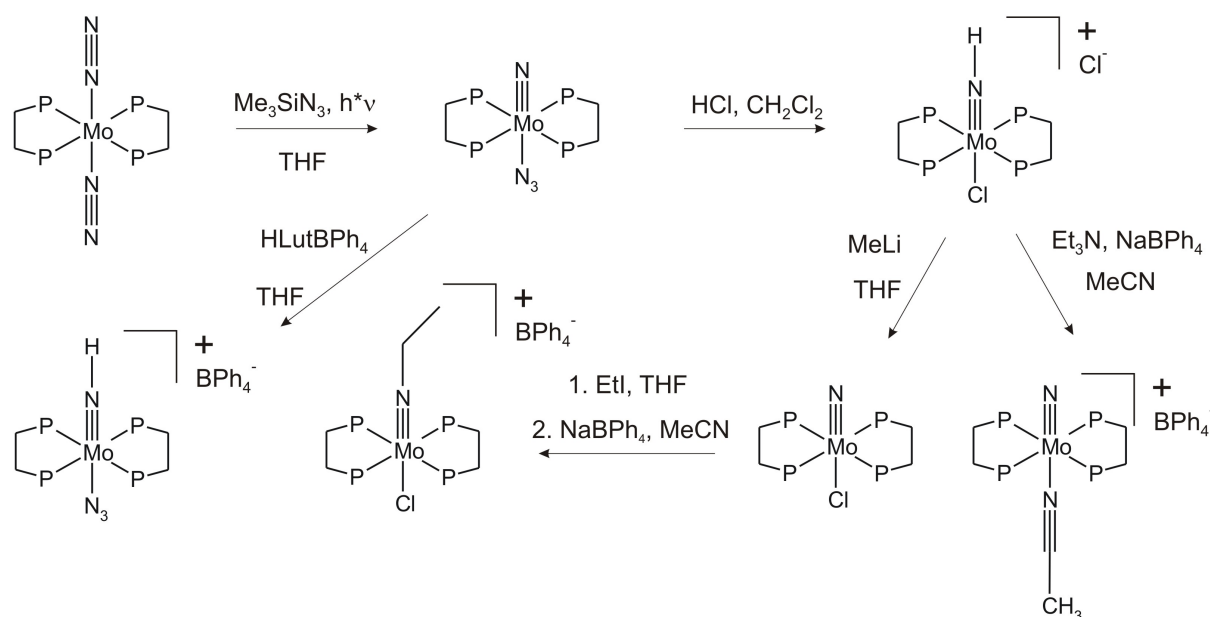


Abbildung 26: Synthese von Molybdän- / Wolfram- Nitrido- und Imido-Komplexen.

Nitrido-*trans*-Chloro-Komplexe können auch über den in Kap. 3 beschriebenen Reaktionsweg erhalten werden. Dieser Reaktionsweg ist vor allem in Hinblick auf die Synthese eines  $^{15}\text{N}$ -substituierten Komplexes von Interesse, da bei der Umsetzung eines Distickstoff-Komplexes mit Trimethylsilylazid zu den Nitrido-Komplexen die an dem Metall verbleibenden Stickstoffe aus dem Azid stammen.

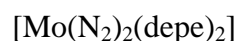
Die Protonierung der Nitrido-Komplexe zu den Imido-Komplexen wurde durch Umsatz mit wasserfreier HCl oder durch den Einsatz von Lutidiniumtetrphenylborat erreicht. Deuterte Komplexe wurden durch Verwendung von DCl bzw. durch Umkristallisation mit Methanol- $d_1$  erhalten.

Alkylimido-Komplexe lassen sich durch Umsetzung der Nitrido-Komplexe mit einfachen Alkylhalogeniden nach einer nucleophilen Substitutionsreaktion erhalten.<sup>28,64,65,66</sup> Alternativ kann auch ein Reaktionsweg besprochen werden, welcher auf der Protonierung eines Acetonitrildistickstoff-Komplexes  $[\text{M}(\text{N}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]$ <sup>67,68</sup> beruht.<sup>26,27,69</sup> Dieser Reaktionsweg stellt die komplette Umkehrung der in Kap. 2 beschriebenen Deprotonierung eines Ethylimido-Komplexes dar.<sup>24,25,28,70,71</sup> Einen Überblick über die Reaktionsweisen der Molybdän-Komplexe gibt Abb. 26.

## 4.2 Synthese des Molybdän-Nitrido-Azido-depe-Komplexes

### 4.2.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$

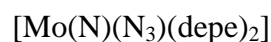
Zu einem etwa  $0.25 \text{ cm}^3$  großem Stück Lithium in 100 ml THF wurden 1,13 ml (1 g, 4,85 mmol) 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (depe) gegeben. Anschließend wurden 430 mg (1,57 mmol) Molybdän(V)chlorid portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde dann über Nacht unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Daraufhin wurden die Lithiumreste abgetrennt und das Gemisch auf ca. 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 50 ml Methanol und Kaltstellen bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde der orange Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten dieser von der Literatur leicht abweichenden Synthese lagen zwischen 60 und 65 % der Theorie (Lit.= 20 - 70 %).<sup>60,61</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Mo}$	42,6 / 8,6 / 9,9
Gefunden:	41,8 / 8,8 / 8,1

### 4.2.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$

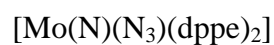
Zu einer Lösung aus 515 mg (0,91 mmol)  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$  in 50 ml THF wurden 0,23 ml (263 mg, 2,28 mmol) Trimethylsilylazid gegeben und 12 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die rotbraune Lösung bis fast zur Trockene eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Nach stehen über Nacht bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde der gelbbraune Feststoff abfiltriert und mit 5 ml Hexan gewaschen. Die Ausbeute betrug 40 - 50 % der Theorie (Lit.= 52 - 88 %).<sup>61,65</sup>



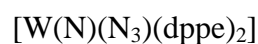
Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Mo}$	42,6 / 8,6 / 9,9
Gefunden:	41,3 / 8,3 / 8,5

### 4.3 Synthese der Molybdän- / Wolfram-Nitrido-Azido-dppe-Komplexe

1 mmol des Distickstoff-Komplexes  $[M(N_2)_2(dppe)_2]$  wurden in 75 ml THF gelöst und mit 0,53 ml (464 mg, 4 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Dann wurde der Ansatz 4 h unter Rühren und Belichtung mit einer 150 W Lampe unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde die dunkelrote Lösung von den flüchtigen Anteilen i. Vak. befreit, und der Rückstand mit 20 ml Diethylether und dann zweimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen. Das Produkt wurde als hellgelbes Pulver erhalten mit einer Ausbeute von 35 - 45 % der Theorie (Lit.= 40 - 50 %).<sup>62,63,64</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $C_{52}H_{48}N_4P_4Mo$	65,8 / 5,1 / 5,9
Gefunden:	65,7 / 6,4 / 5,1



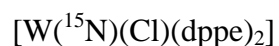
Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $C_{52}H_{48}N_4P_4W$	60,3 / 4,7 / 5,4
Gefunden:	59,5 / 5,2 / 5,9



## 4.4 Synthese des Wolfram Nitrido-Chloro-dppe-Komplexes

 $(^{15}\text{N-Substitution})^{45,52}$ 

Zu einer Lösung aus 80 mg (0.074 mmol) des fünffach koordinierten Hydrazido-Komplexes  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  bzw.  $[\text{W}^{15}\text{N}(^{15}\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in 50 ml THF wurden 21 mg (0,15 mmol) Triethylammoniumchlorid gegeben und der Ansatz wurde 10 min gerührt. Anschließend wurden noch einige Tropfen einer 1,6 M MeLi-Pentan Lösung hinzugefügt. Daraufhin wurde die Lösung auf ca. 20 ml eingengt und mit 30 ml Hexan versetzt. Nach Stehen über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der gelbe Feststoff abfiltriert und mit 5 ml Hexan gewaschen. Die Ausbeuten lagen bei 60 - 70 % der Theorie.



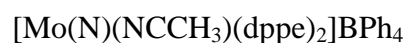
Elementaranalyse: C / H / N

Berechnet:  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{NCIP}_4\text{W}$  60,6 / 4,7 / 1,4

Gefunden: 58,9 / 4,7 / 1,5

4.5 Synthese des Molybdän-Nitrido-Acetonitril-dppe-Komplexes<sup>45</sup>

Eine Lösung aus 150 mg (0,153 mmol)  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  in 10 ml Acetonitril wurde mit 105 mg (0,31 mmol) Natriumtetraphenylborat versetzt. Anschließend wurde diese rote Lösung unter Rühren portionsweise bis zur Gelbfärbung der Lösung mit Triethylamin versetzt. Daraufhin wurde der Ansatz noch eine halbe Stunde gerührt und dann auf ca. 5 ml eingengt. Es wurde filtriert und das Filtrat mit 3 ml Diethylether versetzt. Nach Stehen über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Produkt in Form von voluminösen feinkristallinen Nadeln abgetrennt und mit etwas Diethylether gewaschen. Nach Trocknen i.Vak. wurde eine Ausbeute von 60 % erhalten.



Elementaranalyse:                    C / H / N

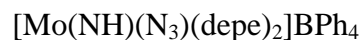
Berechnet:  $\text{C}_{78}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{P}_4\text{BMo}$  73,9 / 5,7 / 2,2

Gefunden:                            74,4 / 7,2 / 2,3

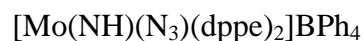
#### 4.6 Umsetzung der Nitrido-Komplexe mit HLutBPh<sub>4</sub>

Da bei diesem Protonierungsreagens das höchstens schwach koordinierende Lutidin enthalten ist, erfolgt bei der Protonierung mit dieser Säure eine Protonierung unter Erhalt des Gegenions Azid. Des Weiteren ergibt die Protonierung mit diesem Substrat Salze, bei denen das Anion Tetraphenylborat keine Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Imido-Wasserstoff ausbildet.

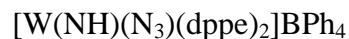
Zu einer Lösung aus 0,25 mmol  $[M(N)(N_3)(diphos)_2]$  in ausreichend (10-15 ml) Methanol wurden 128 mg (0,3 mmol) Lutidiniumtetraphenylborat gegeben. Anschließend wurde die nun rote Lösung noch eine halbe Stunde gerührt. Daraufhin wurde die Lösung eingeeengt und mit wenig Diethylether/Hexan versetzt, bis zur einsetzenden Kristallisation (Methanol: Diethylether: Hexan: 4:2:1). Zur Synthese deuterierter Verbindungen wurden die Lösungen bis zur Trockene eingeeengt, und anschließend mit Methanol-d<sub>1</sub> aufgenommen, gerührt und mit Diethylether/Hexan zur Kristallisation gebracht. Nach Stehen über Nacht bei -40 °C wurde der der Feststoff abgetrennt und i. Vak getrocknet. Die Ausbeuten betragen 50-80 %.



Elementaranalyse:                    C / H / N  
 Berechnet: C<sub>44</sub>H<sub>69</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>BMo 59,7 / 7,9 / 6,3  
 Gefunden:                            59,8 / 8,6 / 6,0



Elementaranalyse:                    C / H / N  
 Berechnet: C<sub>76</sub>H<sub>69</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>BMo 71,9 / 5,5 / 4,4  
 Gefunden:                            70,9 / 6,2 / 3,9



Elementaranalyse:                    C / H / N  
 Berechnet: C<sub>76</sub>H<sub>69</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>BW 67,3 / 5,1 / 4,1  
 Gefunden:                            67,9 / 6,0 / 3,5

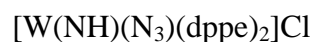
#### 4.7 Umsetzung der Nitrido-Komplexe mit HCl

Eine Protonierung des Molybdän-Komplexes mit HCl führt, vermutlich aufgrund der geringeren Überlappung der beteiligten Orbitale beim Molybdän im Vergleich zum Wolfram, direkt zu einem Austausch des *trans*-Liganden. So erhält man hier durch eine Protonierung mit HCl den Komplex  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ . Mit Wolfram erhält man unter Erhalt des *trans*-Liganden den Komplex  $[\text{W}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ . Zur Synthese des deuterierten Komplexes wurde DCl verwendet. In diesen Fällen erhält man Chlorid als Gegenion.

Eine Lösung aus 0,45 mmol  $[\text{M}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  in 20 ml Dichlormethan wurde bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  eingefroren. Anschließend wurden ca. 250 ml (10,4 mmol) gasförmiges, wasserfreies Hydrogenchlorid darauf ausgefroren. Der Ansatz wurde auf Raumtemperatur gebracht, wobei er sobald als möglich gerührt wurde. Daraufhin wurde die tief rote Lösung von den leicht flüchtigen Anteilen befreit, in wenig Methanol gelöst (Deuterierter Ansatz: Methanol- $\text{d}_1$ ) und mit Diethylether und Pentan bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Nach Kristallisation über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der erhaltene Feststoff abgetrennt und i. Vak getrocknet. Die Ausbeute lag bei 55-65 % der Theorie (Lit.= 80 - 90 %).<sup>62,64</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{NCl}_2\text{P}_4\text{Mo}$	63,8 / 5,1 / 1,4
Gefunden:	63,1 / 6,0 / 1,5



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{ClP}_4\text{W}$	58,2 / 4,6 / 5,2
Gefunden:	54,8 / 5,2 / 4,4

4.8 Synthese des Alkylimido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 

Da eine direkte Umsetzung des Nitrido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  mit dem Alkylierungsmittel EtI nicht das gewünschte Ergebnis lieferte, wurde der *trans*-Azid-Ligand durch Protonierung mit HCl (s.o.) und anschließende Deprotonierung mit Triethylamin gegen Chlorid ausgetauscht. Anschließend wurden 120 mg (0,127 mmol) des erhaltenen  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$  in 15 ml THF gelöst und mit einigen Tropfen EtI versetzt. Daraufhin wurde der Ansatz 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz i. Vak. von allen leichtflüchtigen Anteilen befreit und mit 30 ml Acetonitril versetzt. Schließlich wurden noch 50 mg (0,15 mmol) Natriumtetraphenylborat zugesetzt. Nach einigen Tagen bildeten sich tiefrote plättchenförmige Kristalle, welche einen Dichroismus aufweisen. Die Ausbeute betrug 55 % der Theorie.



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{82}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{BClP}_4\text{Mo}$	71,8 / 5,8 / 3,1
Gefunden:	71,6 / 5,9 / 2,8

#### 4.8.1. Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Die Kristalle wurden einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen.  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  bildet monokline Kristalle der Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Elementarzelle sind 4 Moleküle enthalten. Die Struktur des Moleküls ist Abb. 27 zu entnehmen.

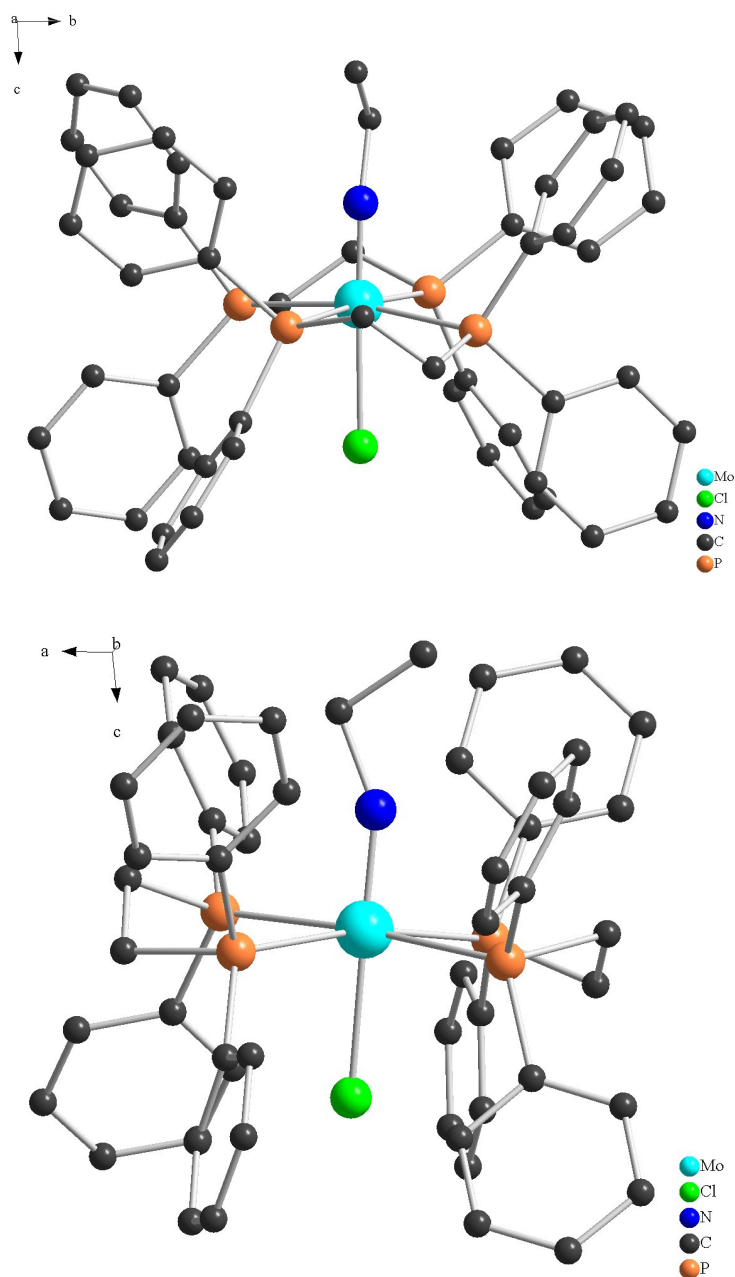


Abbildung 27: Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Dabei wurden zur besseren Übersicht sowohl das Gegenion Tetraphenylborat als auch das Kristallsolvens Acetonitril nicht mit abgebildet. Darüber hinaus wurden auch keine Protonen mit abgebildet. Schließlich wird auch von der Ethylgruppe an dem Imido-Stickstoff, welche fehlgeordnet ist, nur eine Anordnung gezeigt.

Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengefasst. Weitere Angaben bezüglich der Strukturbestimmung, Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang.

<b>[Mo(NEt)Cl(dppe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>*2CH<sub>3</sub>CN</b>			
$\Delta$ Mo-N	1,732 Å	$\sphericalangle$ N-Mo-Cl	178,19°
$\Delta$ N-C <sub><math>\alpha</math></sub>	1,502 Å	$\sphericalangle$ Mo-N-C <sub><math>\alpha</math></sub>	157,4°
$\Delta$ C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub>	1,527 Å	$\sphericalangle$ N-C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub>	103,5°
$\Delta$ Mo-Cl	2,441 Å	$\sphericalangle$ Ring P-Mo-P	79,93°
$\sphericalangle$ $\Delta$ Mo-P	2,540 Å	$\sphericalangle$ Offen P-Mo-P	99,652°
		$\sphericalangle$ N-Mo-P	93,74°

**Tabelle 1: Wichtige Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von [Mo(NEt)Cl(dppe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>\*2CH<sub>3</sub>CN**

Die Struktur ist vergleichbar mit der von Seino et al. veröffentlichten Struktur des analogen Wolfram-Komplexes [W(NEt)(Cl)(dppe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.<sup>26</sup> Zum Vergleich seien hier nur der Wolfram-Stickstoff-Abstand von 1,734 Å und der Wolfram-Chloro Abstand von 2,471 Å genannt. Der Molybdän-Stickstoff-Kohlenstoff-Winkel beträgt 157,4°. Bei einer Molybdän-Stickstoff-Dreifachbindung sollte dieser 180° betragen, allerdings wird der Winkel durch die weitere Methylgruppe am Kohlenstoff verzerrt. So beträgt der Molybdän-Stickstoff-Kohlenstoff-Winkel in dem Methylimido-Komplex [Mo(NMe)(Cl)(dppe)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> 177,7°.<sup>66</sup> Dies und der kurze Metall-Stickstoff-Abstand belegen somit die Existenz der Dreifachbindung.

## 4.9. Schwingungsspektroskopie

In diesem Kapitel geht es vor allem darum, bei welcher Energie sich die Metall-N-Schwingung findet, und wie sich diese Lage durch eine Protonierung am Nitrido-Stickstoff verändert. Mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse gestützt auf den Daten aus DFT-Rechnungen sollen diese dann zu einer Bestimmung der Kraftkonstanten führen. Darüber hinaus ist natürlich auch von Interesse, welche Faktoren diese Bindungsstärke stärker beeinflussen und welche weniger stark. Zu diesen Faktoren gehören die Metallzentren, die äquatorialen und die *trans*-ständigen Liganden, sowie bei den Imido-Komplexen die Gegenionen.

In Abb. 28 sind die IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  und dem analogen Molybdän-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  zu sehen. Dabei ist der Bereich von  $850\text{ cm}^{-1}$  bis  $1050\text{ cm}^{-1}$  auf der rechten Seite nochmals vergrößert abgebildet.

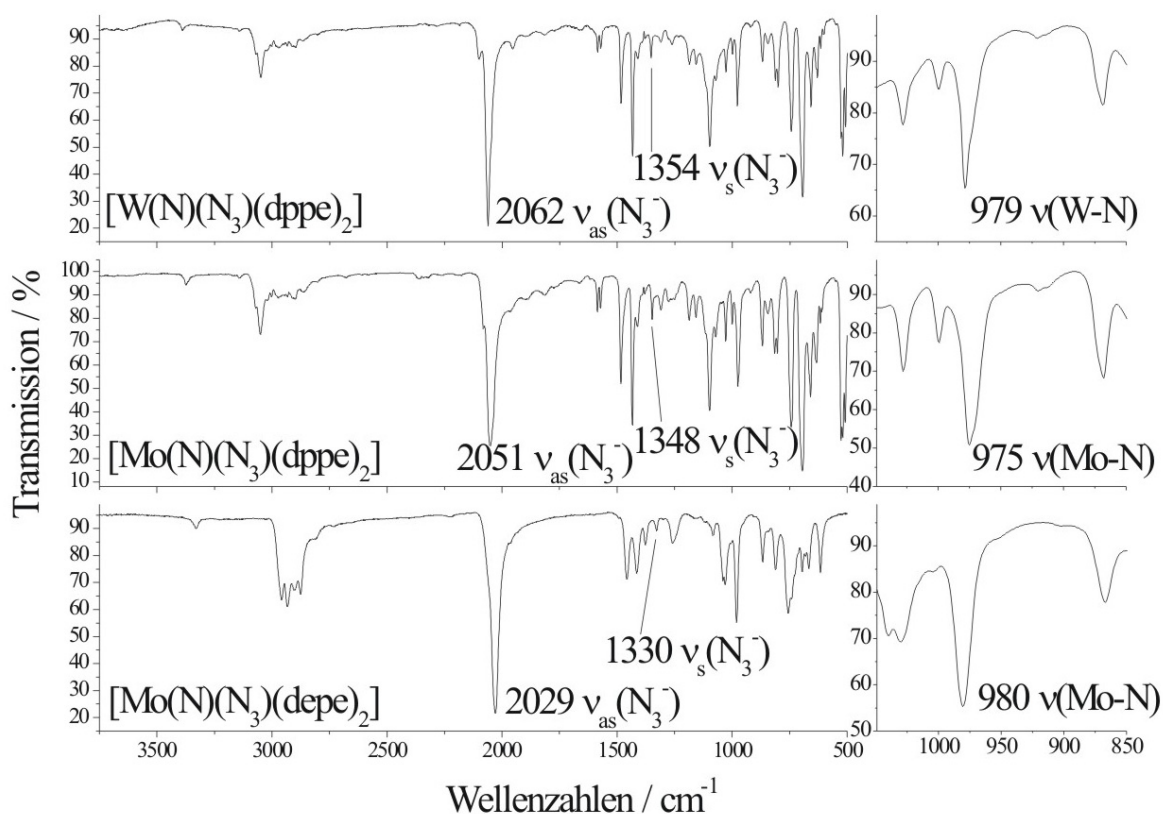


Abbildung 28: IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .

Wie zu erwarten, zeigen die beiden Komplexe annähernd dieselben Schwingungsspektren. Von Interesse ist in diesen Spektren zunächst die Metall-N-Bande, welche sich im Falle des



Wolfram-Komplexes bei  $979\text{ cm}^{-1}$  und im Falle des Molybdän-Komplexes bei  $975\text{ cm}^{-1}$  findet. Darüber hinaus werden die Schwingungsspektren dominiert durch die Bande der antisymmetrischen N-N-Streckschwingung des koordinierten Azid-Liganden. Diese findet sich im Wolfram-Komplex bei  $2062\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische Variante dieser Schwingung findet man hier bei  $1354\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund des symmetrieverbotenen Charakters dieser Schwingung ist diese nur von geringer Intensität. Im Molybdän-Komplex findet man beide Schwingungen verschoben zu niedrigeren Wellenzahlen. Die antisymmetrische Azid-Schwingung liegt hier bei  $2051\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische bei  $1348\text{ cm}^{-1}$ .

Wie im folgenden noch zu sehen sein wird, kann die Lage dieser Azid-Schwingungen mit der Elektronendichte korreliert werden, die der Azid-Ligand an das Metallzentrum doniert. Je mehr Elektronendichte verschoben wird, umso höher liegen die Azid-Schwingungen. Also erhält das Wolfram-Zentrum hier mehr Elektronendichte vom *trans*-Liganden Azid als das Molybdän. Gleichzeitig bindet es den Nitrido-Stickstoff etwas stärker als das Molybdän-Zentrum, wie man an der etwas höheren Lage der Metall-N-Schwingungsfrequenz ablesen kann.

In Abb. 28 unten ist das IR-Spektrum des Molybdän-Nitrido-Komplexes mit verändertem äquatorialem Liganden (depe) abgebildet. Man erkennt deutlich die veränderte Struktur in den C-H- und C-C-Schwingungsbereichen. Neben den Veränderungen, die durch die unterschiedlichen Ligandenschwingungen hervorgerufen werden, hat der Austausch der äquatorialen Liganden auch Einfluss auf die Lage der Metall-N-Schwingung und auf die Azid-Schwingungen. So befindet sich die Metall-N-Schwingung hier verschoben zu höherer Energie bei  $980\text{ cm}^{-1}$ . Die Azid-Schwingungen sind zu niedriger Energie verschoben und befinden sich bei  $2029\text{ cm}^{-1}$  für die antisymmetrische und bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische Variante. Somit führt der Austausch des dppe-Liganden gegen den stärkeren  $\sigma$ -Donor- und schwächeren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden depe dazu, dass der *trans*-Ligand Azid nicht mehr so viel Elektronendichte auf das Metallzentrum doniert. Dies führt zu der erkennbaren Erniedrigung der Azid-Schwingungen.

In Abb. 29 sind IR-Spektren mit Chlorid als *trans*-Liganden zu sehen. Im Vergleich zu dem analogen System in Abb. 28 oben, erkennt man natürlich deutlich das Fehlen der Azid-Banden, wodurch deren Zuordnung noch einmal gestützt wird. Darüber hinaus ergibt sich durch den Austausch des *trans*-Liganden keine wesentliche Veränderung der Lage der

Metall-N-Schwingung, die bei  $978\text{ cm}^{-1}$  liegt. Durch  $^{15}\text{N}$ -Substitution dieses Komplexes konnte die Zuordnung dieser Schwingungsbande zur Metall-Stickstoff-Streckschwingung eindeutig belegt werden. Als einzige isotopensensitive Bande wird diese um rund  $30\text{ cm}^{-1}$  auf  $947\text{ cm}^{-1}$  verschoben.

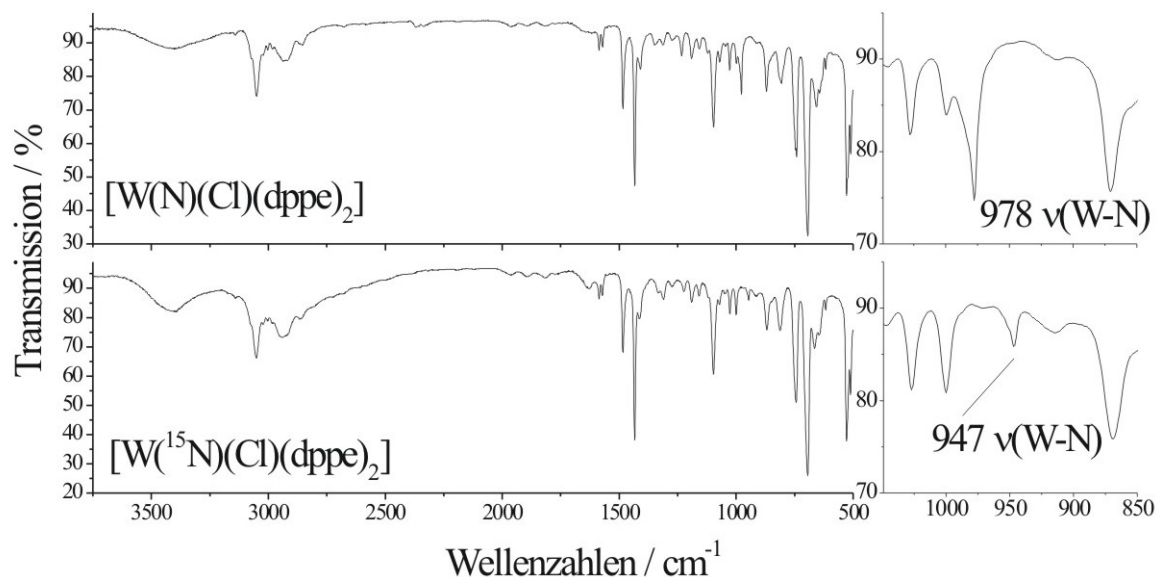


Abbildung 29: IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{W}(^{15}\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$ .

Durch Protonierung mit HCl erhält man aus diesen Komplexen die Imido-Komplexe mit Chlorid als Gegenion. In Abb. 30 ist das IR-Spektrum eines solchen Komplexes zusammen mit dem Deuterium-substituierten aufgetragen.

Betrachtet man die N-H-Schwingung im Bereich von  $2400\text{ cm}^{-1}$  bis  $2900\text{ cm}^{-1}$  genauer, so erkennt man mehrere scharfe Banden, welche auf die Wechselwirkung dieser Schwingung mit dem Gegenion, dem Chlorid, schließen lassen. Gekoppelt über das Imido-Proton scheinen diese Wechselwirkungen auch Einfluss auf die Metall-N-Schwingung zu nehmen, da diese bei  $946\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten erscheint. Im deuterierten Komplex fallen die Intensitäten dieser Signale deutlich geringer aus. Die N-D-Schwingung liegt im Bereich zwischen  $1750\text{ cm}^{-1}$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Die Wolfram-Stickstoff-Schwingung ist hier verschoben auf  $916\text{ cm}^{-1}$ .

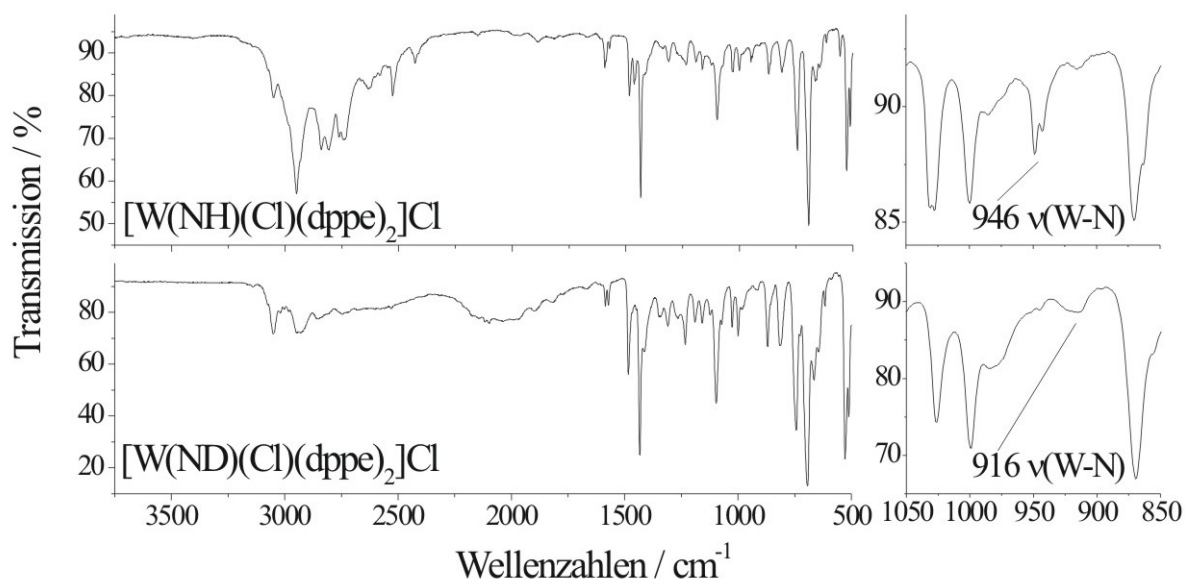


Abbildung 30: IR-Spektren von  $[W(NH)(Cl)(dppe)_2]Cl$  und  $[W(ND)(Cl)(dppe)_2]Cl$ .

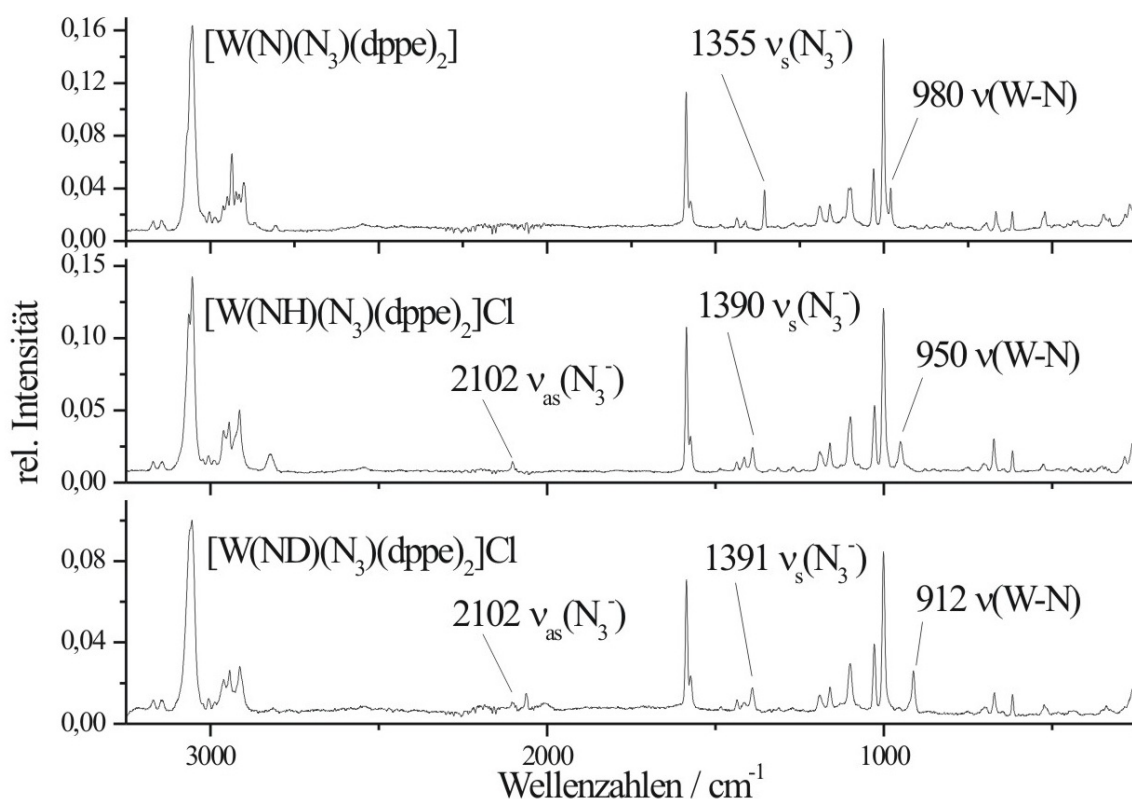
Die Lage dieser Schwingungen wird auch in den *trans*-Azid Systemen bestätigt. In Abb. 31 sind die Raman-Spektren der Imido-Komplexe mit *trans*-Azid Liganden und Chlorid als Gegenion gezeigt. Darüber hinaus ist auch das Raman-Spektrum des dazugehörigen Nitrido-Komplexes mit abgebildet.

Dieses zeigt, wie auch schon im bereits abgebildeten IR-Spektrum in Abb. 28 oben, die Metall-N Bande um  $980\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische Azid Bande ist hier bei  $1355\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls gut zu erkennen, während die symmetrieverbotene antisymmetrische Variante hier nicht zu sehen ist.

Wie bereits bei den *trans*-Chloro-Komplexen zu beobachten war, verschiebt sich die Metall-N-Schwingung bei der Protonierung mit HCl um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  auf hier  $950\text{ cm}^{-1}$ . Im Fall des deuterierten Komplexes erfolgt eine Verschiebung auf  $912\text{ cm}^{-1}$ .

Die Schwingungen des Azid-Liganden reagieren ebenfalls sensitiv auf eine Protonierung des Nitrido-Stickstoffes. So erkennt man die symmetrische Azid-Bande im protonierten wie im deuterierten Fall bei  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrieverbotene antisymmetrische Bande kann bei  $2102\text{ cm}^{-1}$  noch schwach erkannt werden. Wie an der Verschiebung der Azid-Schwingungen zu höheren Wellenzahlen zu sehen ist, doniert der Azid-Ligand in diesen protonierten Systemen offenbar mehr Elektronendichte an das Metall. Der durch Protonierung entstehende

Imido-Ligand doniert weniger Elektronendichte an das Metall, was durch den *trans*-ständigen Azid-Liganden zum Teil ausgeglichen wird.



**Abbildung 31: Raman-Spektren von  $[\text{W}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$ ,  $[\text{W}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{W}(\text{ND})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ .**

Der elektronenziehende Effekt durch die Protonierung sollte allerdings auch einen Einfluss auf die Lage der Metall-N-Schwingung aufweisen. Bisher wird jedoch lediglich eine Verschiebung dieser Bande beobachtet, wie sie sich auch mit der Erhöhung der Masse am Stickstoff erklären ließe. So liegt die Schwingung bei den protonierten Systemen ungefähr dort, wo sie auch schon bei dem <sup>15</sup>N-substituierten Komplex zu beobachten war. Der Grund für diese unzureichende Verschiebung der Metall-Stickstoff-Schwingung durch die Protonierung ist in der Wechselwirkung des Imido-Protons mit dem Gegenion zu suchen. Dies wird durch die Spektren in Abb. 32 zweifelsfrei belegt.

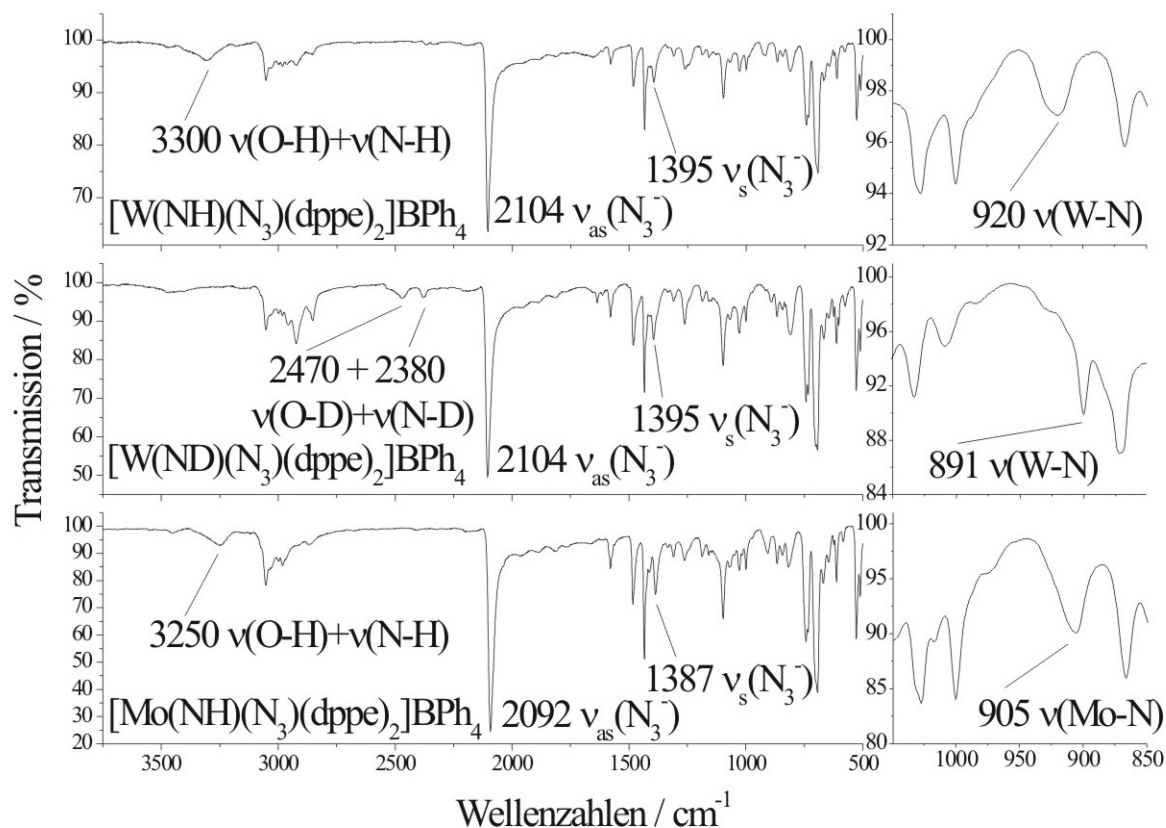


Abbildung 32: IR-Spektren von  $[\text{W}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ ,  $[\text{W}(\text{ND})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  und  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ .

In diesem Falle liegt Tetraphenylborat als Gegenion vor, welches nicht in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen zum Imido-Proton auszubilden. Hier tritt im obigen IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{W}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  die Metall-Stickstoff-Streckschwingung bei  $920\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei einer Deuterium-Substitution zeigt diese Bande einen Isotopenshift von etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  auf  $891\text{ cm}^{-1}$  und hat somit die gleiche Größenordnung wie eine  $^{15}\text{N}$ -Substitution beim Nitrido-Komplex. Die Azid-Schwingungen zeigen wie erwartet keine wesentliche Veränderung ihrer Energie bei einem Wechsel des Gegenions und treten bei  $2104\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1395\text{ cm}^{-1}$  auf. Die N-H-Schwingung kann bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  erkannt werden. Allerdings ist dieser Bande noch ein Anteil an O-H-Schwingung beigemischt. Dieses stammt aus Methanol, welches als Kristallsolvens mit in der Probe enthalten ist. Alle Versuche diese Produkte ohne Methanol zu kristallisieren oder zu fällen resultierten in öligen Substanzen. So erkennt man auch bei dem Deuterium-substituierten Komplex zwei Banden bei  $2470\text{ cm}^{-1}$  und  $2380\text{ cm}^{-1}$ . Diese können der N-D bzw. der O-D-Schwingung zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich.

Im Molybdän-Komplex tauchen die Banden alle leicht verschoben auf. So befindet sich die Molybdän-Stickstoff-Schwingung hier bei  $905\text{ cm}^{-1}$ . Die Azid-Banden sind im Vergleich zu den Wolfram-Systemen zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben, wie es bereits bei den Nitrido-Komplexen zu beobachten war. So liegt die symmetrische N-N-Schwingung des Azid-Liganden in diesem Komplex bei  $1387\text{ cm}^{-1}$ , während die antisymmetrische Schwingung bei  $2092\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist. Die N-H- und O-H-Schwingungen werden hier bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Ein vergleichbares Bild erhält man aus den Komplexen mit *depe* als äquatorialen Liganden. Die IR-Spektren der Imido-Komplexe sind in Abb. 33 zu sehen.

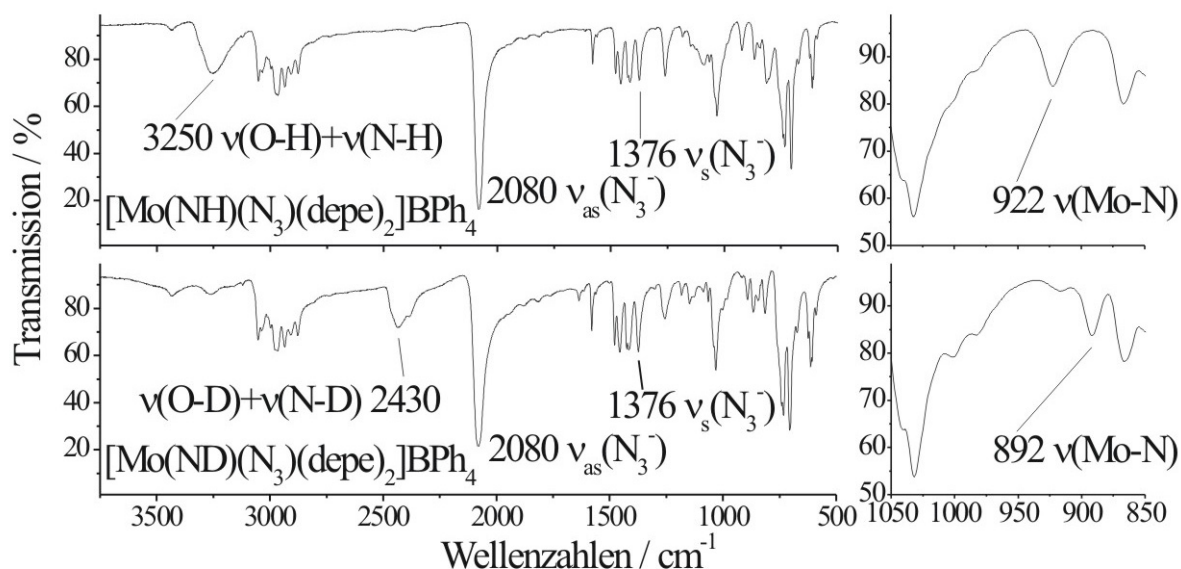
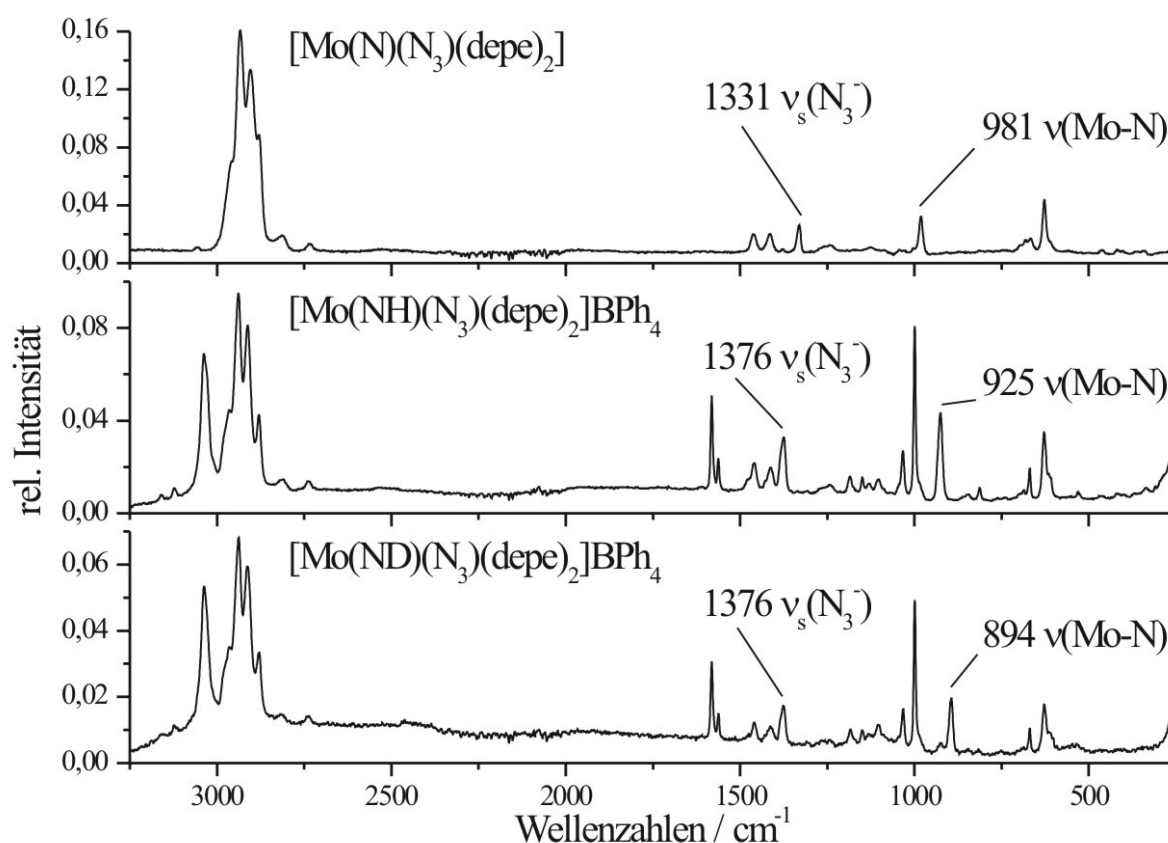


Abbildung 33: IR-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  und  $[\text{Mo}(\text{ND})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ .

Mit  $922\text{ cm}^{-1}$  ist die Lage Metall-N-Schwingung energetisch etwas höher als im vergleichbaren *dpe* Komplex von Abb. 32 unten. Die weitere Verschiebung dieser Bande durch Deuterium-Substitution auf  $892\text{ cm}^{-1}$  beträgt wiederum  $30\text{ cm}^{-1}$ . Die N-N-Schwingungsbanden des Azid-Liganden liegen, vergleichbar mit den Nitrido-Systemen, mit  $1376\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische und mit  $2080\text{ cm}^{-1}$  für die antisymmetrische energetisch etwas tiefer als im *dpe*-System. Die N-H-Streckschwingung kann zusammen mit der O-H-Schwingung bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, während sich die kombinierte N-D-/O-D-Schwingung bei  $2430\text{ cm}^{-1}$  befindet.

In Abb. 34 sind die Raman-Spektren dieser Verbindungen zu sehen, zusammen mit dem Raman-Spektrum des dazugehörigen Nitrido-Komplexes. In diesem erkennt man die Molybdän-Stickstoff-Schwingung, wie bereits in dessen IR-Spektrum in Abb. 28 unten, bei rund  $980\text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische Azid-Schwingung liegt bei  $1331\text{ cm}^{-1}$ . Durch den elektronischen Effekt der Protonierung wird diese auf  $1376\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Schließlich finden sich die Metal-Stickstoff-Schwingung der Imido-Komplexe hier in den Raman-Spektren bei  $925\text{ cm}^{-1}$  für den protonierten und  $894\text{ cm}^{-1}$  für den deuterierten Komplex.



**Abbildung 34:** Raman-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  und  $[\text{Mo}(\text{ND})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ .

Zusätzlich zu den Verschiebungen kann man bei dieser Auftragung auch deutlich zusätzliche Banden in den Raman-Spektren der Imido-Komplexe erkennen. Dies sind vor allem zwei intensive Banden bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1032\text{ cm}^{-1}$  sowie zwei Banden bei  $1563\text{ cm}^{-1}$  und  $1581\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind alle dem Gegenion Tetraphenylborat zuzuordnen, welches im Nitrido-Komplex natürlich nicht enthalten ist.

In Abb. 35 sieht man neben den Raman-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  das Spektrum des Alkylimido-Komplexes



$[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ . Die beiden obigen Spektren, die nur zum Vergleich mit abgebildet wurden, zeigen die Metall-Stickstoff Schwingung sowie die symmetrische Azid-Schwingung an den bereits bekannten Positionen. Im Alkylimido-Komplex mit Chlorid in *trans*-Position zum Imido-Liganden fehlt natürlich die Azid-Bande. Dafür weist dieser bei  $1230\text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande auf, welche der C-N-Streckschwingung des Imido-Liganden zugeordnet werden kann.

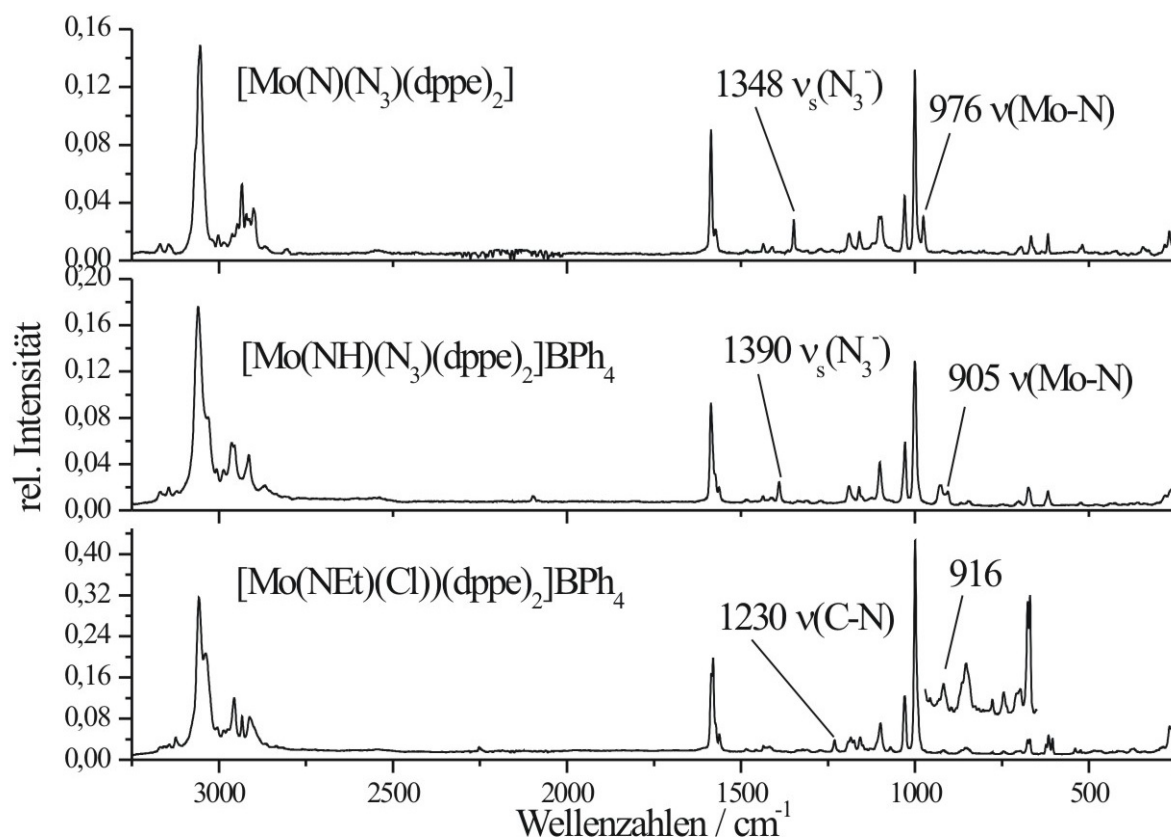


Abbildung 35: Raman-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]$ ,  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  und  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ .

Die Metall-N-Schwingung ist in diesen Systemen aufgrund der starken Kopplung an die C-N-Schwingung und damit der Beimischung von weiteren C-C-Schwingungen oft sehr schwer zu detektieren. So kann zum einen die Intensität über mehrere Schwingungen verteilt werden, zum anderen kann die energetische Lage durch die Beimischungen stark verschoben werden.<sup>59</sup> Somit ist die hervorgehobene Bande bei  $916\text{ cm}^{-1}$  nicht mit absoluter Sicherheit der Metall-Stickstoff-Schwingung zuzuordnen.



Der Austausch von Azid gegen Chlorid brachte in den aufgenommen Spektren keine wesentlichen Unterschiede in der Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz. Der Austausch gegen ein System mit einem neutralen *trans*-Liganden wie Acetonitril, welches darüber hinaus im Gegensatz zu Chlorid oder Azid auch als  $\pi$ -Akzeptor-Ligand fungiert, sollte hingegen größere Unterschiede liefern. Ein IR-Spektrum des Nitrido-*trans*-Acetonitril-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  ist in Abb. 36 oben zu sehen. Bei  $2270\text{ cm}^{-1}$  und  $2248\text{ cm}^{-1}$  sind schwache Banden zu erkennen, welche der C-N-Streckschwingung des Acetonitrils zuzuordnen sind. Bei  $1016\text{ cm}^{-1}$  sieht man zwischen den zwei bekannten Banden, welche den aromatischen Systemen zuzuordnen sind, eine Schulter bei  $1016\text{ cm}^{-1}$ .

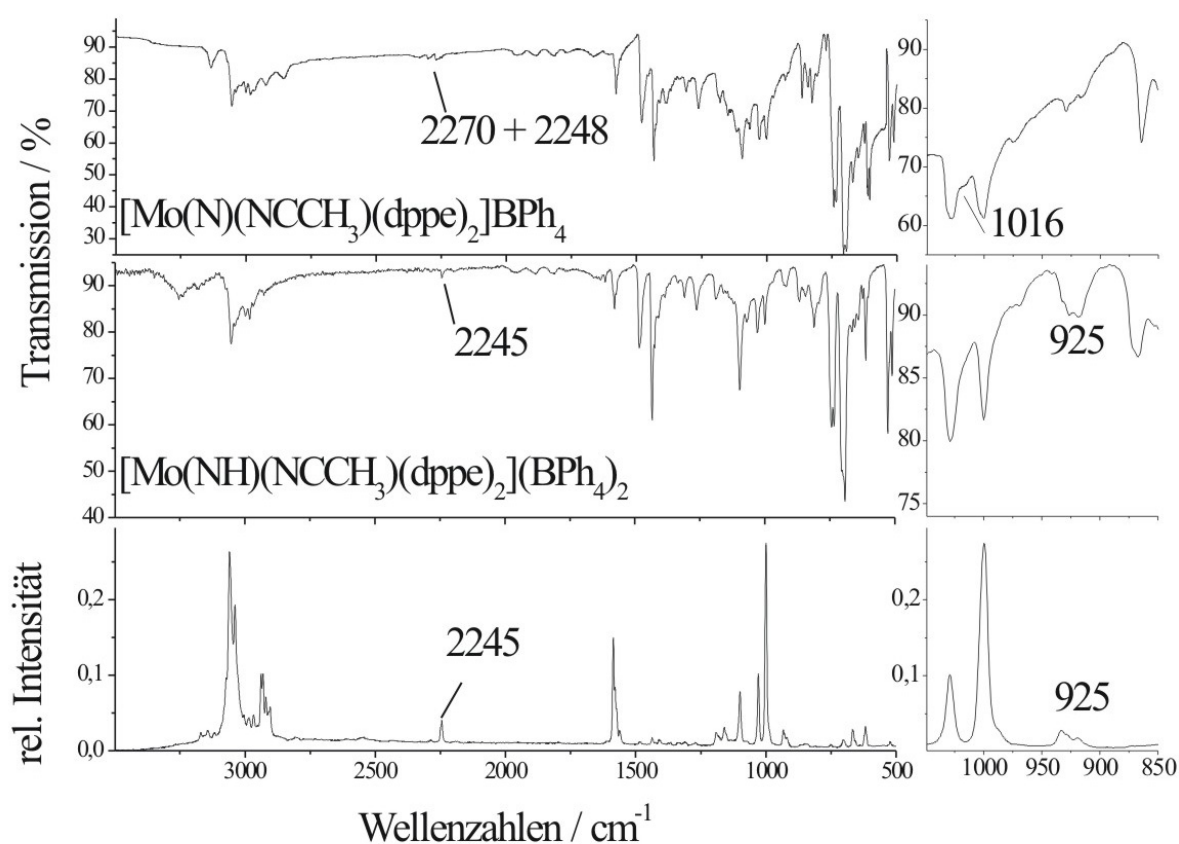


Abbildung 36: IR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  sowie IR- und Raman-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)_2$ .

Diese wird der Metall-Stickstoff-Streckschwingung zugeordnet. Somit wird die Metall-Stickstoff-Bindung durch das Acetonitril in *trans*-Position verstärkt. Die Protonierung dieses Komplexes gelang aufgrund der verminderten Basizität nur im großen Überschuss der Säure. Die Isolierung des protonierten Komplexes als reine Substanz war nicht möglich. Allerdings konnten sowohl IR- als auch Raman-Spektren von dem Komplex mit

Lutidiniumtetraphenylborat vermengt aufgenommen werden. Diese sind ebenfalls in Abb. 36 zu sehen. Bei  $2245\text{ cm}^{-1}$  erkennt man wiederum die C-N-Streckschwingung des Acetonitrils. Bei  $925\text{ cm}^{-1}$  kann die Metall-Stickstoff-Schwingung beobachtet werden, die nur geringfügig höher liegt als im gleichen System mit Chlorid-Liganden in *trans*-Position.

Die Ergebnisse aus den IR- und Raman-Spektren sind in Tab. 2 noch einmal dargestellt.

	M-N	N-H	sym N <sub>3</sub>	a.sym N <sub>3</sub>
[Mo(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]	975	---	1348	2051
[W(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]	979	---	1354	2062
[W(N)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]	978	---	---	---
[W( <sup>15</sup> N)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]	947	---	---	---
[Mo(N)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]	980	---	1330	2029
[Mo(N)(NCCH <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	1016	---	---	---
[W(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	950	2500-3000	1390	2093
[W(ND)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	912	1750-2250	1391	2093
[Mo(NH)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	950	2500-3000	---	---
[Mo(ND)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	910	1750-2250	---	---
[W(NH)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	946	2350-3100	---	---
[W(ND)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl	916	1800-2250	---	---
[Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	905	3250	1387	2092
[Mo(NEt)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	916	C-N: 1230	-	-
[W(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	920	3300	1395	2104
[W(ND)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	891	2470	1395	2104
[Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	924	3250	1376	2080
[Mo(ND)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	893	2430	1376	2080
[Mo(NH)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	925	3150-3350	---	---

Tabelle 2: Metall-N, N-H sowie symmetrische und antisymmetrische N-N-Schwingung des Azid-Liganden in unterschiedlichen Verbindungen

Zusammenfassend kann man sagen, dass in den Nitrido-Systemen mit anionischen *trans*-Liganden die Metall-Stickstoff-Schwingung um  $980\text{ cm}^{-1}$  liegt. Diese wird durch <sup>15</sup>N-Substitution um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Weder der Austausch des Metallzentrums noch eine veränderte äquatoriale Ligandierung nehmen einen wesentlichen Einfluss auf die Lage dieser Schwingung. Hingegen wird durch Einsatz von Acetonitril in *trans*-Position die Lage der Metall-Stickstoff-Schwingung zu höherer Energie verschoben.

In den Spektren der Imido-Komplexe wird die Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz bei einer Deuterium-Substitution um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  verschoben. In den Komplexen des Molybdäns

liegt diese Schwingung rund ca.  $15\text{ cm}^{-1}$  niedriger als in den Komplexen des Wolframs. Hingegen scheint der Austausch von Chlorid und Azid keine größeren Auswirkungen zu haben. Dafür wird die Frequenz der Metall-Stickstoff-Schwingung im *trans*-Nitril-Komplex energetisch angehoben. Der Austausch der äquatorialen Liganden vom Arylphosphin dppe zum Alkylphosphin depe verursacht in dieser Schwingungsfrequenz eine Änderung um  $20\text{ cm}^{-1}$ . Einen unerwarteten Einfluss auf die Schwingungsfrequenz nimmt das Gegenion. Beeinflusst durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Gegenion und dem Imido-Proton, liegen die Metall-Stickstoff-Schwingungen in diesen Komplexen um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  höher als in Komplexen mit Tetraphenylborat als Gegenion. Als Referenzsystem für die Normalkoordinatenanalyse wird der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  gewählt, der eine Metall-Stickstoff Schwingungsfrequenz von  $924\text{ cm}^{-1}$  aufweist, die sich im deuterierten Fall auf  $893\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Die N-H Schwingung liegt hier bei  $3250\text{ cm}^{-1}$ , während man die N-D-Schwingung bei  $2430\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

## 4.10 DFT-Rechnungen

## 4.10.1 Geometrie-Optimierungen

Der Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit Daten aus DFT-Rechnungen erlaubt eine einfachere Interpretation sowie die Berechnung relevanter physikalischer Größen wie beispielsweise der Metall-Stickstoff-Kraftkonstante mit Hilfe der QCB-NCA-Methode.<sup>20,21,72</sup> Um die Rechenzeit im überschaubaren Rahmen zu halten wurden die Komplexe vereinfacht. Die an den Phosphinen gebundenen Phenyl- bzw. Ethyl-Reste wurden durch Wasserstoffe ersetzt. Die erhaltenen Modellsysteme mit *trans*-Azid  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ , mit *trans*-Chlorid  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{Cl})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  sowie mit *trans*-Acetonitril  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  und  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$  wurden Geometrie-optimiert. Darüber hinaus wurde noch eine Geometrie-Optimierung für das *trans*-Azid Modell  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  im Triplett-Zustand durchgeführt. Die wichtigsten der erhaltenen internen Koordinaten der Struktur für den entsprechenden Singulett-Zustand werden in Tab. 3 mit den verfügbaren Daten aus Kristallstrukturen von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]^{73}$  und  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]^{74}$  verglichen.

	$[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)-(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$	$[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]^{73}$	$[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]^{74}$
Mo - N	1.711 Å	1.790 Å	1.692 Å
Mo - $\alpha$	2.295 Å	2.20 Å	2.468 Å
$\alpha$ - $\beta$	1.230 Å	1.23 Å	1.138 Å
$\beta$ - $\gamma$	1.195 Å	1.16 Å	1.172 Å
$\emptyset$ Mo - P	2.560 Å	2.504 Å	2.493 Å
$\sphericalangle$ N - Mo - $\alpha$	179.6°	175.5°	178.5°
$\sphericalangle$ Mo - $\alpha$ - $\beta$	174.6°	167.1°	134.7°
$\sphericalangle$ $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$	179.9°	179.0°	177.9°
$\emptyset$ $\sphericalangle$ N - Mo - P	96.0°	90.2°	96.6°
$\emptyset$ $\sphericalangle$ ring P-Mo-P	79.8°	79.5°	79.5°
$\emptyset$ $\sphericalangle$ offen P-Mo-P	99.0°	100.6°	99.0°

Tabelle 3: Vergleich berechneter und kristallographisch ermittelter interner Koordinaten eines Molybdän-Nitrido-*trans*-Azid-Systems

Auffälligster Unterschied zwischen der berechneten und den Kristallstrukturen ist der Winkel, in dem das Azid zum Molekül steht. Aus der Rechnung erhält man hier eine näherungsweise

lineare Anordnung mit  $\sphericalangle \text{Mo-}\alpha\text{-}\beta = 174.6^\circ$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  stehen hier für die Stickstoffatome des Azid-Liganden. Während die Struktur des dppe-Komplexes dieses Ergebnis mit  $167.1^\circ$  noch zu stützen scheint, ist das Azid im depe-Komplex mit  $134.7^\circ$  deutlich abgewinkelt. Durch Verwendung dieses Winkels statt des berechneten in der optimierten Geometrie wurde ein energetischer Unterschied dieser Strukturen von lediglich 3,6 kJ/mol erhalten. Der energetische Unterschied ist also sehr klein, allerdings führt der abgewinkelte Azid-Ligand zu einer verringerten Symmetrie in diesem System. So werden über unterschiedlich große Wechselwirkungen mit den eigentlich entarteten  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen des Molybdäns diese energetisch aufgespalten. Auch die Beimischung der Azid-Orbitale zu den Molekül-Orbitalen kann dadurch unterschiedlich gewichtet sein, was auch zu unterschiedlich intensiven Elektronenübergängen führen kann.

Ansonsten werden die Ergebnisse aus den Kristallstrukturen durch die Rechnung relativ gut wiedergegeben. So liegen die berechneten Werte für die Metall-Stickstoff-Abstände sowohl zum Azid als auch zum Nitrid in den Rechnungen zwischen den Werten aus den Kristallstrukturen. Die Metall-Phosphor-Abstände werden etwas zu lang berechnet. Dafür stimmen die berechneten Phosphor-Metall-Phosphor-Winkel wieder recht gut überein.

Der Nitrido-*trans*-Azido-Komplex wurde auch im Triplett-Zustand Geometrie-optimiert. Da bei einer freien Optimierung ein dissoziativer Zustand in Bezug auf die Phosphin-Liganden populiert wird, mussten die Nitrido-Metall-Phosphin-Winkel sowie die Metall-Phosphin-Abstände fixiert werden. Auf diese Weise konnte der Triplett-Zustand optimiert werden, welcher aus dem HOMO-LUMO Übergang resultiert. Dies kann z.B. an der Spindichtevertielung abgelesen werden, welche in dem optimierten Modell für das Metall 1,48 und den Nitrido-Stickstoff 0,45 beträgt. Die Metall-N-Bindung ist im Vergleich zum Singulett Zustand um  $0,81 \text{ \AA}$  aufgrund der Population eines  $\pi^*$ -Orbitals verlängert. Der Azid-Ligand winkelt bei der Berechnung des Triplett-Zustandes ab. Zudem wird auch die Metall-Azid-Bindung von  $2,295 \text{ \AA}$  auf  $2,403 \text{ \AA}$  deutlich erweitert. Die Strukturen sind in Abb. 37 zu sehen.

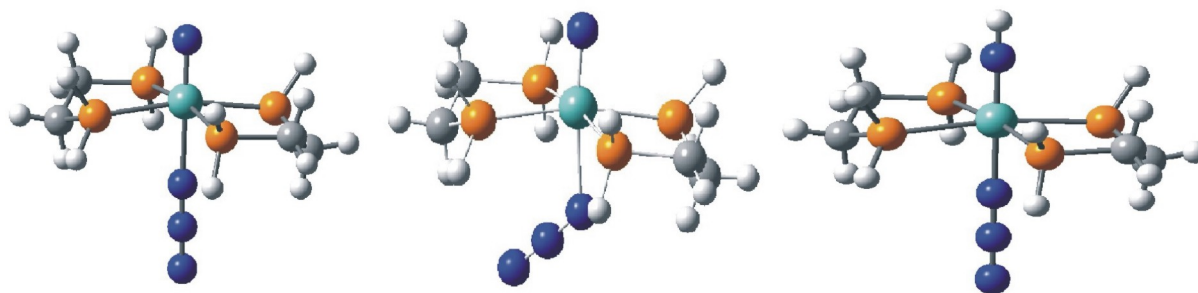


Abbildung 37: Optimierte Strukturen von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  im Grundzustand (links), im Triplett-Zustand (mitte) und von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  (rechts).

Darüber hinaus ist auch die optimierte Struktur des Imido-*trans*-Azido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  zu sehen. Auch hier ergibt die Rechnung eine lineare Anordnung des Azid-Liganden mit der Metall-Stickstoff-Einheit. Da keine Einkristallstrukturdaten zu Imido-Komplexen mit *trans*-Azid-Liganden vorliegen, ist hier kein Vergleich möglich. Immerhin deuten Strukturdaten von Komplexen mit *trans*-ständigen Halogen-Liganden auf eine lineare Ausrichtung des Imido-Protons, wie sie auch berechnet wurde, hin.<sup>73,74</sup> Diese wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Gegenion Chlorid etwas verzerrt auf  $160,1^\circ$ . Eine Wechselwirkung zwischen dem Imido-Proton und dem Gegenion konnte auch schon in den IR-Spektren abgelesen werden. Darüber hinaus liefern die Kristallstrukturdaten von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  gute Übereinstimmungen mit der berechneten Struktur, wie der Tab. 4 entnommen werden kann.

	$[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})-(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$	$[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}^{74}$
N - H	1,024 Å	1,050 Å
Mo - N	1,742 Å	1,721 Å
Mo - Cl	2,570 Å	2,535 Å
Ø Mo - P	2,573 Å	2,502 Å
∠ H - N - Mo	$179,9^\circ$	$160,1^\circ$
∠ N - Mo - Cl	$179,9^\circ$	$173,7^\circ$
Ø ∠ N - Mo - P	$98,8^\circ$	$95,3^\circ$
Ø ∠ ring P-Mo-P	$79,8^\circ$	$79,9^\circ$
Ø ∠ offen P-Mo-P	$97,5^\circ$	$99,2^\circ$

Tabelle 4: Vergleich berechneter und kristallographisch ermittelter interner Koordinaten eines Molybdän-Imido-*trans*-Azid-Systems

Ein Vergleich der optimierten Strukturen untereinander erfolgt in der Tab. 5. In den *trans*-Azid-Komplexen ergibt sich durch die Protonierung eine Verlängerung des

Metall-N-Abstandes um 0,052 Å auf 1,763 Å. Dafür verkürzt sich der Metall-Azid-Abstand deutlich um 0,236 Å auf 2,059 Å. Die anderen Größen bleiben von der Protonierung weitgehend unbeeinflusst.

{Mo} = Mo(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	{Mo}- NN <sub>3</sub>	{Mo}- NN <sub>3</sub> <sup>3(n→π*)</sup>	{Mo}- NHN <sub>3</sub> <sup>+</sup>	{Mo}- NCl	{Mo}- NHCl <sup>+</sup>	{Mo}- NNCCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	{Mo}- NHNCCCH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>
N - H	---	---	1,021	---	1,024	---	1,024
Mo - N	1,711	1,792	1,763	1,701	1,742	1,690	1,729
Mo - α	2,295	2,403	2,059	2,781	2,570	2,629	2,353
α - β	1,230	1,233	1,233	---	---	1,174	1,174
β - γ	1,195	1,199	1,181	---	---	1,464	1,462
∅ Mo - P	2,560	2,56(fix)	2,590	2,551	2,573	2,572	2,593
✧ H - N - Mo	---	---	179,7	---	179,9	---	179,6
✧ N - Mo - α	179,6	173,8	179,8	179,9	179,9	178,8	179,7
✧ Mo - α - β	174,6	127,1	179,1	---	---	178,1	179,8
✧ α - β - γ	179,9	179,1	179,9	---	---	179,7	179,9
∅ ✧ N - Mo - P	96,0	96,0 (fix)	94,5	99,3	98,8	94,2	95,8
∅ ✧ ring P-Mo-P	79,8	80,6	79,6	79,8	79,8	79,4	79,4
∅ ✧ offen P-Mo-P	99,0	98,2	99,8	97,2	97,5	100,0	99,5

Tabelle 5: Vergleich interner Koordinaten unterschiedlicherer Geometrie-Optimierter Strukturen

Im Nitrido-*trans*-Chlorid-Komplex erhält man aus der Rechnung mit 1,701 Å eine etwas kürzere Metall-Stickstoff-Bindung als im *trans*-Azid-Komplex. Das Chlorid weist einen Abstand von 2,781 Å zum Metallzentrum auf. Durch die Protonierung am Nitrido-Stickstoff rückt der *trans*-Ligand auch in diesem Fall deutlich um 0,211 Å auf 2,57 Å an das Metallzentrum heran. Der Metall-Stickstoff-Abstand verändert sich hier um 0,041 Å auf 1,742 Å.

Im Nitrido-Komplex mit *trans*-Nitril-Liganden wird die Metall-Stickstoff-Bindung mit 1,69 Å noch einmal kürzer berechnet als in den *trans*-anionischen Systemen. Dies korreliert auch mit der beobachteten Erhöhung der entsprechenden Schwingungsfrequenz im IR-Spektrum auf 1016 cm<sup>-1</sup>. Der *trans*-Ligand weist einen Abstand von 2,629 Å auf. Auch in diesem Fall wird durch die Protonierung der Nitrido-Funktion zum Imid der *trans*-Ligand stärker am Metall gebunden. In diesem Fall weist er noch einen Abstand von 2,353 Å auf. Der Metall-N-Abstand zum Imido-Liganden wird hierbei um 0,39 Å auf 1,729 Å verlängert. In allen Komplexen wird der Metall-Phosphor-Abstand auf etwas über 2,55 Å berechnet. Durch die Protonierung wird dieser Abstand in allen drei Fällen etwas größer.

#### 4.10.2 Normalkoordinatenanalyse

Die erhaltenen, optimierten Strukturen wurden einer DFT-Frequenzanalyse unterzogen. Für den Modellkomplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  wurde eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von  $1049\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Damit liegt die berechnete Frequenz energetisch höher als die experimentell gefundenen  $980\text{ cm}^{-1}$ . Die Frequenzanalyse liefert zudem eine  $f$  Matrix, mit deren Hilfe man über die Anpassung an die experimentellen Daten nach der QCB-NCA-Methode die jeweiligen Kraftkonstanten erhalten kann. Für die Metall-Stickstoff-Bindung ergab dies eine Kraftkonstante von  $7,065\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Für einen entsprechenden  $^{15}\text{N}$ -Komplex, für den die Frequenzanalyse eine Schwingungsfrequenz von  $1019\text{ cm}^{-1}$  ergeben hatte, erhält man mit dieser Kraftkonstante eine Frequenz von  $951\text{ cm}^{-1}$ , vergleichbar mit dem experimentell bestimmten Wert für den Wolfram-*trans*-Chloro-Komplex, der eine Metall-N-Schwingungsfrequenz von  $947\text{ cm}^{-1}$  aufweist.

Wie später noch gezeigt wird, weist der elektronisch angeregte Zustand eine entsprechende Schwingungsfrequenz von  $810\text{ cm}^{-1}$  auf. Setzt man dies als Frequenz in der Normalkoordinatenanalyse des Grundzustandes ein, so erhält man als Kraftkonstante für die Metall-Stickstoff-Bindung im elektronisch angeregten Zustand einen Näherungswert von  $4,9\text{ mdyn}/\text{Å}$ .

Die Frequenzanalyse des optimierten Imido-Modells  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  lieferte eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von  $964\text{ cm}^{-1}$ . Diese liegt somit energetisch ebenfalls höher als experimentell bei den Systemen mit Tetraphenylborat als Gegenion zu beobachten war. Die Stickstoff-Wasserstoff-Schwingung wird hier ebenfalls mit  $3586\text{ cm}^{-1}$  etwas zu hoch berechnet. Der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium an der Imido-Position ergibt in diesem Fall eine Frequenz von  $2639\text{ cm}^{-1}$ , die Metall-Stickstoff-Schwingung liegt bei  $932\text{ cm}^{-1}$ . Zwar sind die absoluten Ergebnisse in diesem Fall wiederum zu hoch, jedoch stimmen die Tendenzen relativ gut mit den experimentellen überein. So ergibt der Deuteriumaustausch eine Veränderung der Metall-Stickstoff-Schwingung von  $32\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Isotopenshift liegt in den experimentellen Untersuchungen bei  $31\text{ cm}^{-1}$ . Nach Anpassung an die experimentellen Daten in der Normalkoordinatenanalyse wurde eine Kraftkonstante für die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung von  $5,848\text{ mdyn}/\text{Å}$  erhalten. Für die Metall-Stickstoff-Bindung ergab sich ein Wert von  $6,7\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Somit wird die Metall-Stickstoff-Bindung durch die Protonierung am Nitrido-Stickstoff nur um  $0,365\text{ mdyn}/\text{Å}$



geschwächt. Dies ist auch nicht verwunderlich, da sich an dem generellen Bindungsmodus nichts Wesentliches geändert hat. Eine Übersicht über die erhaltenen Daten wird in Tab. 6 gegeben.

$[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)-(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$	Exp	B3LYP	NCA	f (NCA)
<b>Mo-N</b>	980 $\text{cm}^{-1}$	1049 $\text{cm}^{-1}$	980 $\text{cm}^{-1}$	7,065 mdyn/Å
<b>Mo-<sup>15</sup>N</b>	947 $\text{cm}^{-1}$ *	1019 $\text{cm}^{-1}$	951 $\text{cm}^{-1}$	
<b>Mo-N (<sup>1</sup>E exc. St.)</b>	810 $\text{cm}^{-1}$	---	810 $\text{cm}^{-1}$	4,9 mdyne/Å
$[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)-(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$	Exp	B3LYP	NCA	f (NCA)
<b>N-H</b>	3250 $\text{cm}^{-1}$	3586 $\text{cm}^{-1}$	3261 $\text{cm}^{-1}$	5,848 mdyn/Å
<b>N-D</b>	2430 $\text{cm}^{-1}$	2639 $\text{cm}^{-1}$	2402 $\text{cm}^{-1}$	
<b>Mo-NH</b>	924 $\text{cm}^{-1}$	964 $\text{cm}^{-1}$	924 $\text{cm}^{-1}$	6,700 mdyn/Å
<b>Mo-ND</b>	893 $\text{cm}^{-1}$	932 $\text{cm}^{-1}$	892 $\text{cm}^{-1}$	

\* Gilt für den Wolfram-dppe-trans-Chloro-Komplex

**Tabelle 6: Schwingungsfrequenzen und berechnete Kraftkonstanten von Nitrido- und Imido-Komplexen**

Neben der Normalkoordinatenanalyse der *trans*-Azid-Systeme wurden auch Frequenzanalysen an den *trans*-Nitril-Modellen vorgenommen. Für den Nitrido-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  wurde eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von 1088  $\text{cm}^{-1}$  erhalten. Diese ist etwa 40  $\text{cm}^{-1}$  energiereicher als die entsprechende Frequenz aus der Analyse des *trans*-anionischen Modells. Übertragen auf die experimentell ermittelten Frequenzen wird somit die Interpretation der Schwingungsbande bei 1016  $\text{cm}^{-1}$  als Metall-Stickstoff-Schwingung im IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  unterstützt. Für den entsprechenden Imido-Komplex wurde hingegen eine Schwingungsfrequenz von 913  $\text{cm}^{-1}$  berechnet. Verglichen mit der experimentellen Befunden erscheint hier die entsprechende Bande mit 925  $\text{cm}^{-1}$  energetisch etwas zu hoch.

### 4.10.3 Elektronische Struktur der *trans*-Azid-Komplexe

#### 4.10.3.1 Die elektronische Struktur von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$

Das Molekül-Orbital-Diagramm aus den DFT-Rechnungen des Modellkomplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  ist in Abb. 38 zu sehen. Daneben sind auch die Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale mit abgebildet. Die Ladungsanteile zu diesen Orbitalen können Tab. 7 entnommen werden.

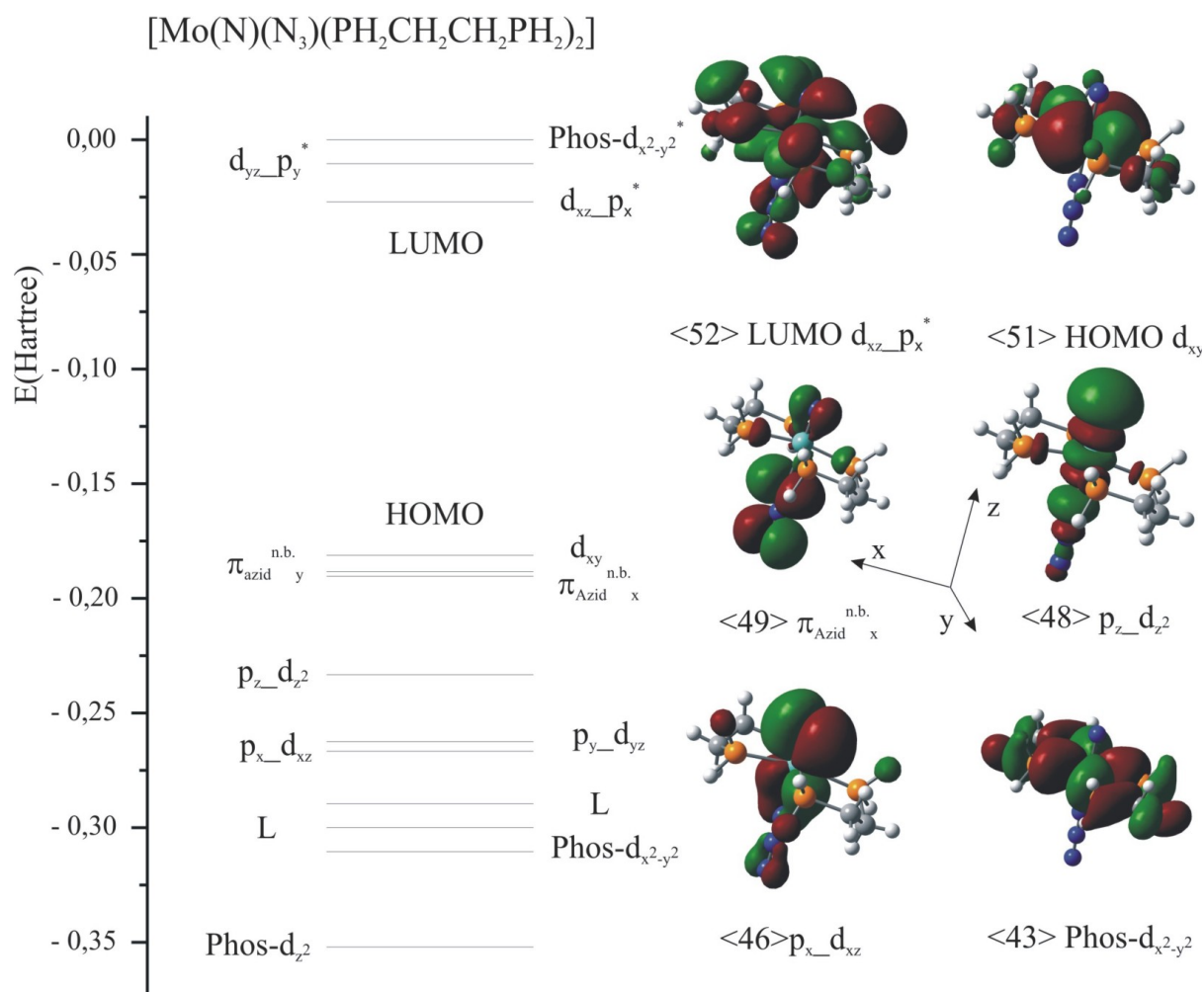


Abbildung 38: MO-Schema von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$  und einige Konturdarstellungen wichtiger Orbitale.

[Mo(N)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]								
Orbital	Nr.	Energie (Hartree)	Ladungsanteile					
			%Mo	%Mo d-Orbitale	%Mo p-Orbitale	%N <sub>nitrid</sub>	%N <sub>azid</sub>	%P
Mo(p/d)	<57>	0,01381	29	3	26	4	1	26
Mo(p/d)	<56>	0,00937	17	4	13	0	4	36
Mo(p/d)	<55>	0,00528	29	4	25	8	2	21
Phos <sub>x</sub> -d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> *	<54>	0,00116	30	30	0	0	0	50
d <sub>yz</sub> -p <sub>y</sub>	<53>	- 0,01118	39	14	25	9	7	31
d <sub>xz</sub> -p <sub>x</sub>	<52>	- 0,02648	40	7	32	5	5	25
d <sub>xy</sub>	<51>	- 0,18063	66	65	0	0	1	6
π <sub>azid</sub> <sup>n.b.</sup> <sub>y</sub>	<50>	- 0,18895	2	1	1	5	84	7
π <sub>azid</sub> <sup>n.b.</sup> <sub>x</sub>	<49>	- 0,19046	2	1	1	4	84	8
p <sub>z</sub> -d <sub>z<sup>2</sup></sub>	<48>	- 0,23219	29	19	5	56	10	4
p <sub>y</sub> -d <sub>yz</sub>	<47>	- 0,26225	44	43	1	42	5	3
p <sub>x</sub> -d <sub>xz</sub>	<46>	-0,26770	47	45	2	39	4	2
Phos-d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	<43>	- 0,31054	21	21	0	0	0	46
Phos-d <sub>z<sup>2</sup></sub>	<42>	- 0,35294	20	15	0	3	16	39
σ <sub>azid</sub>	<37>	- 0,36456	2	1	0	0	79	9

**Tabelle 7: Ladungsanteile der Molekül-Orbitale im Nitrido-Komplex [Mo(N)(N<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

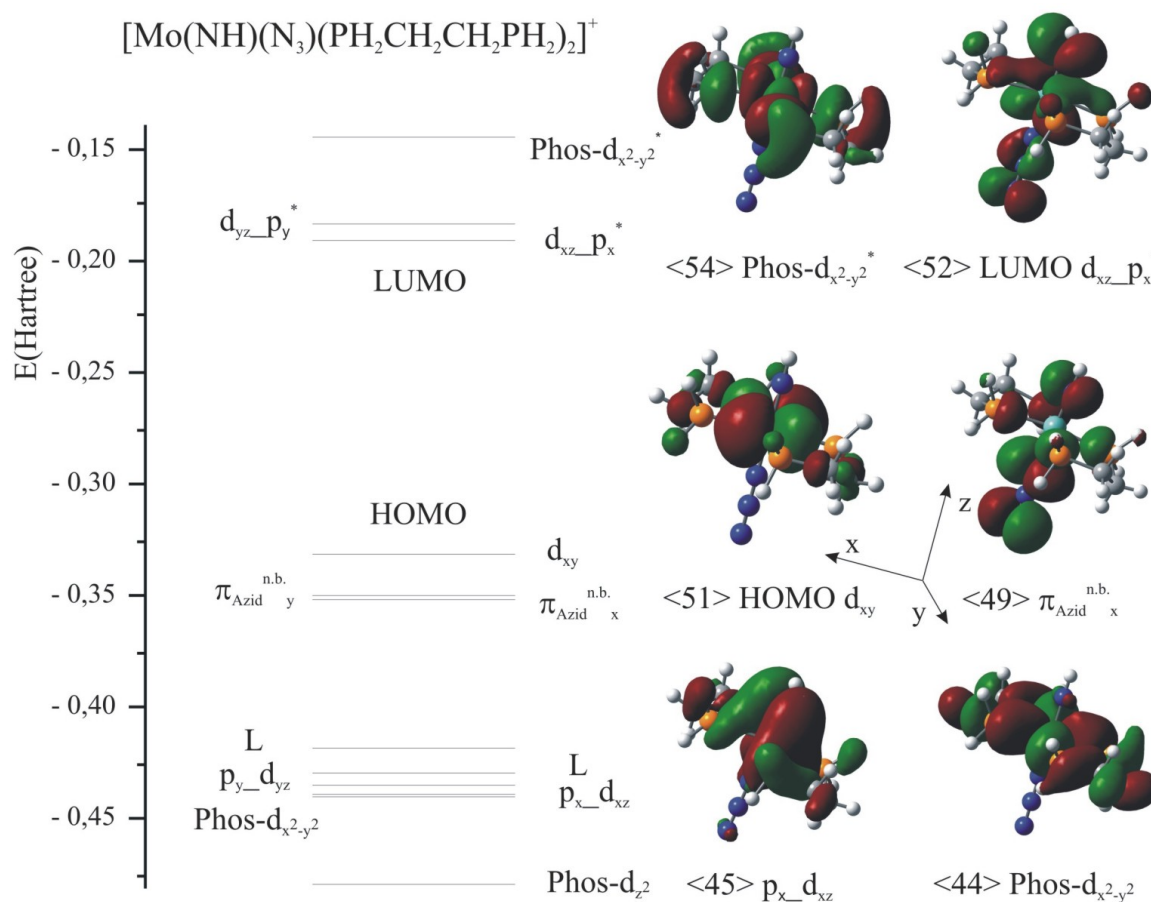
Das höchste besetzte Orbital kann als nicht-bindendes d<sub>xy</sub>-Orbital identifiziert werden. Darunter befinden sich in y- bzw. x- Ausrichtung die entarteten, in bezug auf das Metallzentrum nicht-bindenden π<sub>Azid</sub>-Orbitale, π<sub>azid</sub><sup>n.b.</sup><sub>y</sub> und π<sub>azid</sub><sup>n.b.</sup><sub>x</sub>. Es folgen die Orbitale, welche die Metall-Nitrid Dreifachbindung bilden. Dies sind zum einen das σ-bindende Orbital p<sub>z</sub>-d<sub>z<sup>2</sup></sub> ≡ σ und zum anderen das entartete Paar π-bindender Orbitale p<sub>y</sub>-d<sub>yz</sub> ≡ π<sub>y</sub> und p<sub>x</sub>-d<sub>xz</sub> ≡ π<sub>x</sub>. Energetisch darunter befinden sich zwei reine Ligand-Orbitale, gefolgt von bindenden Kombinationen des d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> - bzw. des d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals mit den äquatorialen Phosphin-Liganden, Phos-d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> und Phos-d<sub>z<sup>2</sup></sub>.

Die untersten unbesetzten Orbitale werden von den zwei Metall-Nitrid π-antibindenden Orbitalen d<sub>xz</sub>-p<sub>x</sub> ≡ π<sub>x</sub><sup>\*</sup> und d<sub>yz</sub>-p<sub>y</sub> ≡ π<sub>y</sub><sup>\*</sup> gebildet. Wie man sieht, ist hier die Entartung der

Orbitale aufgrund der unterschiedlichen Bißwinkel des Diphosphin-Liganden aufgehoben. Diese Aufhebung der Entartung wird durch den im realen System  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})]$  abgewinkelten Azid-Liganden vermutlich noch verstärkt. Weiterhin ergeben die Berechnungen der Ladungsverteilung einen Molybdän-p-Orbitalanteil von 32 % für das  $\pi_x^*$ - bzw. 25 % für das  $\pi_y^*$ -Orbital. Diese Faktoren werden bei der Auswertung der optischen Spektren noch eine Rolle spielen. Über den antibindenden Metall-Nitrid  $\pi$ -Orbitalen befindet sich die antibindende Kombination des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit Orbitalen des äquatorialen Phosphin-Liganden,  $\text{Phos}_{d_{x^2-y^2}}$ . Für die energetisch nächst höherem Orbitale ergibt die Rechnung drei nicht weiter spezifizierbare Orbitale, welche allerdings über einen gewissen Anteil an Molybdän-d- und p-Orbitalcharakter verfügen.

4.10.3.2 Die elektronische Struktur von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ 

Der Abb. 39 können das MO-Schema und die Konturdarstellungen der wichtigsten Orbitale des Imido-Modells  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  entnommen werden. Die Ladungsbeiträge zu den Orbitalen finden sich in Tab. 8. Auch in diesem Fall entspricht das HOMO des Moleküls dem nicht-bindenden  $d_{xy}$ -Orbital. Darunter befinden sich wiederum die entarteten  $\pi$ -Orbitale des Azid-Liganden  $\pi_{\text{azid}}^{\text{n.b.}}{}_y$  und  $\pi_{\text{azid}}^{\text{n.b.}}{}_x$ , welche nicht-bindend in Bezug auf das Metallzentrum sind.



[Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>									
Orbital	Nr.	Energie (Hartree)	Ladungsanteile						
			%Mo	%Mo d-Orb.	%Mo p-Orb.	%N <sub>imid</sub>	%H <sub>imid</sub>	%N <sub>azid</sub>	%P
Phos-d <sub>x2-y2</sub> *	<54>	- 0,14433	36	36	0	0	0	0	55
d <sub>yz</sub> -p <sub>y</sub>	<53>	- 0,18359	47	45	2	24	0	17	8
d <sub>xz</sub> -p <sub>x</sub>	<52>	- 0,19083	46	41	5	24	0	15	9
d <sub>xy</sub>	<51>	- 0,33160	77	77	0	0	0	0	5
π <sub>azid</sub> <sup>n.b.</sup> <sub>y</sub>	<50>	- 0,34906	0	0	0	10	0	70	16
π <sub>azid</sub> <sup>n.b.</sup> <sub>x</sub>	<49>	- 0,35117	0	0	0	11	0	73	14
P <sub>y</sub> -d <sub>yz</sub>	<46>	- 0,43433	31	29	2	53	0	4	5
P <sub>x</sub> -d <sub>xz</sub>	<45>	- 0,43951	29	24	5	46	0	1	12
Phos-d <sub>x2-y2</sub>	<44>	- 0,44003	26	26	0	1	0	0	38
Phos- d <sub>z2</sub>	<43>	- 0,47940	20	10	1	3	1	4	42
σ <sub>azid</sub>	<36>	- 0,51511	5	1	4	8	1	72	4
σ <sub>N-H</sub>	<32>	- 0,55750	14	5	9	34	6	37	2

Tabelle 8: Ladungsanteile der Molekül-Orbitale im Imido-Komplex [Mo(NH)(N<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Als erster größerer Unterschied im Vergleich zu dem MO-Schema des Nitrido-Systems fällt auf, dass die bindenden Orbitale in ihren relativen Energien tiefer liegen. Vor allem das σ-bindende Orbital wird stark abgesenkt und es folgen nach zwei reinen Ligand-Orbitalen zunächst die π-bindenden Orbitale p<sub>y</sub>-d<sub>yz</sub> ≡ π<sub>y</sub> und p<sub>x</sub>-d<sub>xz</sub> ≡ π<sub>x</sub>. Darunter befinden sich wiederum zwei Metall-Phosphin-bindende Orbitale, Phos-d<sub>x2-y2</sub> und Phos-d<sub>z2</sub>. Das LUMO entspricht auch in diesem Fall der antibindenden Kombination des Molybdän-d<sub>xz</sub>-Orbitals mit dem Nitrido p<sub>x</sub>-Orbital. Die entsprechende Kombination in y-Richtung bildet das LUMO+1. Hier liegen diese Orbitale energetisch wieder dichter beieinander und auch der Molybdän-p-Orbitalanteil fällt hier mit lediglich 5 bzw. 2 % deutlich geringer aus als im Nitrido-Komplex. Durch die Protonierung wurden diese Orbitale in ihrer Energie soweit abgesenkt, dass sie mit den höher liegenden Molybdän-p-Orbitalen kaum noch mischen. Das nächst höhere Orbital ist schließlich wieder die antibindende Kombination der zwischen dem d<sub>x2-y2</sub>-Orbital und den Phosphin-Ligand-Orbitalen.

## 4.10.4 NPA-Analyse

Für die optimierten Modellkomplexe wurden auch die NPA-Ladungen (natural population analysis) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt.

Atom / group	{Mo}- NN <sub>3</sub>	{Mo}- NHN <sub>3</sub> <sup>+</sup>	{Mo}- NCl	{Mo}- NHCl <sup>+</sup>	{Mo}N- NCCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	{Mo}NH- NCCH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>
<b>Mo</b>	- 0,28	- 0,03	- 0,29	- 0,08	- 0,20	0,05
<b>N<sup>3-</sup> / NH<sup>2-</sup></b>	- 0,34	- 0,16	- 0,33	- 0,11	- 0,27	-0,03
<b>N<sub>3</sub><sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup> / CH<sub>3</sub>CN</b>	- 0,7	- 0,44	- 0,66	- 0,48	0,10	0,19
<b>(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	1,32	1,63	1,28	1,67	1,37	1,79

Tabelle 9: NPA-Ladungen

In nullter Näherung müsste das Metallzentrum in den Komplexen mit einer d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration eine Formalladung von +4 aufweisen. Durch die elektronendonierenden Eigenschaften der gebundenen Liganden ergibt sich aus der Ladungsanalyse jedoch eine neutrale bis leicht negative Ladung. Das Molybdän trägt im Nitrido-*trans*-Azid-Komplex eine Ladung von -0,28. Durch die Protonierung am Nitrido-Stickstoff erhöht sich diese auf -0,03. Der Nitrido-Ligand, normalerweise mit einer Formalladung von -3, doniert -2,66 Ladungseinheiten auf das Metall und trägt so noch eine Ladung von -0,34. Nach der Protonierung zum Imido-Komplex resultiert natürlich nur noch eine formale Ladung von -2. Zudem überträgt der Imido-Ligand im Vergleich zum Nitrido-Ligand mit -1,84 auch weniger negative Ladung auf das Metall. Nach der Protonierung müsste das Metallzentrum also mehr positive Ladung tragen als vorher (-1,84 - (-2,66) = +0,82). Beobachtet wird jedoch lediglich eine Zunahme von +0,25 Ladungseinheiten. Die restliche Ladung wird von den äquatorialen- und dem *trans*-Liganden ausgeglichen. So donieren die Phosphin-Liganden in diesem System vor der Protonierung -1,32 Einheiten und danach -1,63 Einheiten, erkennbar an den resultierenden Ladungen des Liganden. Der Azid-Ligand gibt -0,3 Einheiten vor und -0,56 Einheiten nach der Protonierung an das Metallzentrum ab. Die geringere verbleibende negative Ladung auf dem Azido-Liganden im protonierten System ist auch in den Schwingungsspektren an der Zunahme der symmetrischen und antisymmetrischen N-N-Schwingungsfrequenzen um 40-50 cm<sup>-1</sup> ersichtlich.

Für die *trans*-Chloro-Komplexe werden vergleichbare NPA-Ladungen erhalten. Der Chloro-Ligand doniert mit -0,34 Ladungseinheiten im Nitrido-Komplex etwas stärker als das Azid.

Im Gegenzug übertragen die Phosphin-Liganden mit - 1,28 Einheiten etwas weniger. Nach der Protonierung zum Imido-System kann der Chloro-Ligand zusätzlich lediglich - 0,18 Einheiten auf das Metall verschieben. Dieser Effekt wird wiederum durch die Phosphin-Liganden ausgeglichen, die dafür - 0,39 zusätzliche Einheiten abgeben. Hingegen doniert der Imido-Ligand in diesem *trans*-Chloro System etwas stärker als im *trans*-Azido-Komplex.

Die NPA-Ladungen in den *trans*-Nitril-Komplexen sind aufgrund der positiven Gesamtladung des Komplexes insgesamt positiver. So doniert der Nitrido-Ligand in diesem System sogar - 2,73 Einheiten an das Metallzentrum, die äquatorialen Phosphin Liganden - 1,37 und das eigentlich neutrale *trans*-Acetonitril liefert noch - 0,1 Einheiten an das Molybdän. Dadurch resultiert eine Ladung von - 0,2 für das Metallzentrum. Durch die Protonierung am Nitrido-Stickstoff zum Imido-Liganden überträgt dieses - 1,97 Ladungseinheiten. Allerdings verbleibt trotzdem ein Rest an positiver Ladung von + 0,05 Einheiten auf dem Metallzentrum. Während die Phosphin-Liganden noch - 1,79 Einheiten auf das Zentrum übertragen, ist vor allem der *trans*-ständige Nitril-Ligand mit einer Ladungsübertrag von nur - 0,19 Einheiten nicht in der Lage, die positive Ladung am Metall effektiv zu kompensieren. Wie später noch zu sehen sein wird, äußert sich dies in einer stark verminderten Basizität des Nitrido-Stickstoffes in den *trans*-Nitril Komplexen.



## 4.11 Optische Spektroskopie

### 4.11.1 Nitrido-Komplexe

Abb. 40 zeigt das UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  gelöst in THF.

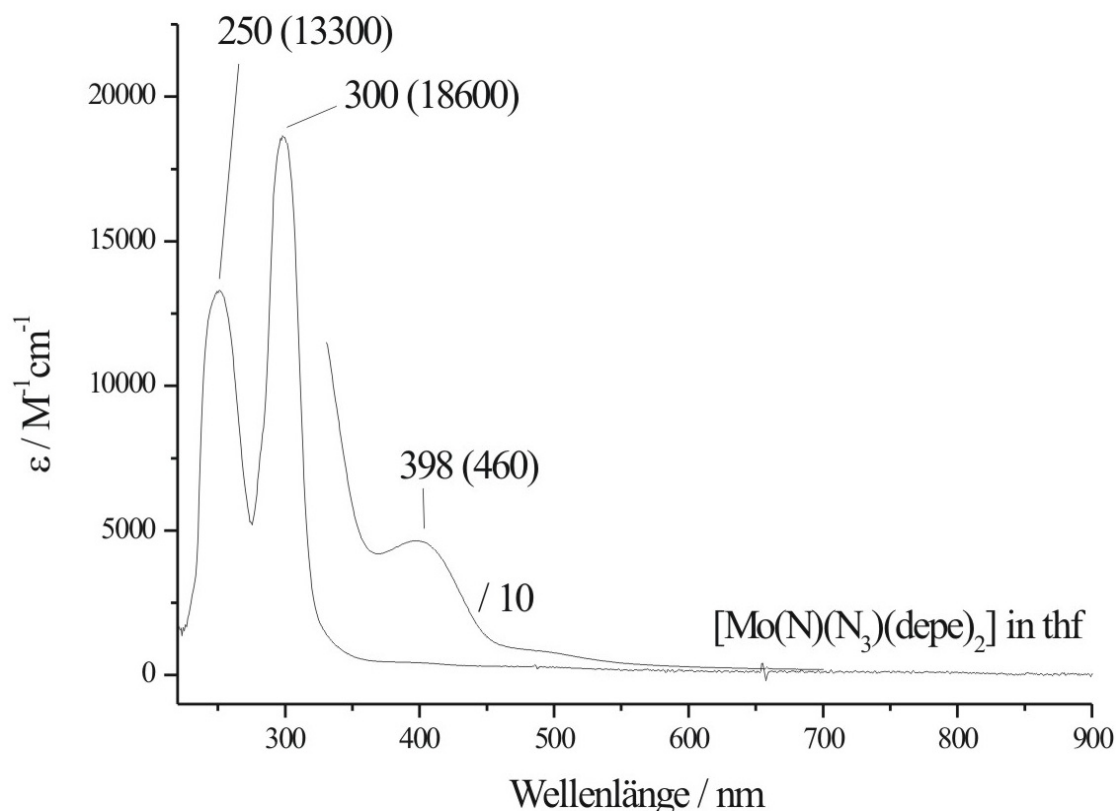


Abbildung 40: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  in THF.

Bei 250 nm und 300 nm erkennt man zwei Banden mit einer Intensität von  $\epsilon = 13300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und  $\epsilon = 18600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Im niederenergetischen Bereich erkennt man eine schwächere Absorptionsbande bei 398 nm. Diese kann dem HOMO-LUMO- und somit dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Für einen Ligandenfeldübergang weist diese Bande mit  $\epsilon = 460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  eine unerwartet hohe Intensität auf. Hierfür sind zwei Faktoren verantwortlich. Zum einen wird die Symmetrie des Moleküls durch den abgewinkelten Azid-Liganden verringert, das Azid zeigt durch die Abwinklung eine unterschiedliche Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Molybdäns. Auf diese Weise spalten die eigentlich entarteten  $\pi^*$ -Orbitale leicht auf. Zudem führt dies zu unterschiedlichen Beträgen in der

Zusammensetzung der Orbitale, was zu unterschiedlich intensiven Übergängen führt. Auf diese Weise wird die Absorptionsbande bei 400 nm durch einen der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge dominiert. Zum anderen ergaben die DFT-Rechnungen für die Ladungsanteile des  $\pi^*$ -Orbitals einen Molybdän-p-Orbitalanteil von 32 %. Dies führt zu einer Aufweichung des Paritätsverbotes für diesen Übergang. Darüber hinaus wurde auch eine TD-DFT-Rechnung an dem Modellkomplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)]$  durchgeführt. Die berechnete Energie für diesen Übergang ergab mit 401 nm eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Verpresst zwischen zwei Saphir Platten, liefert die Substanz die in Abb. 41 gezeigten Absorptionsspektren.

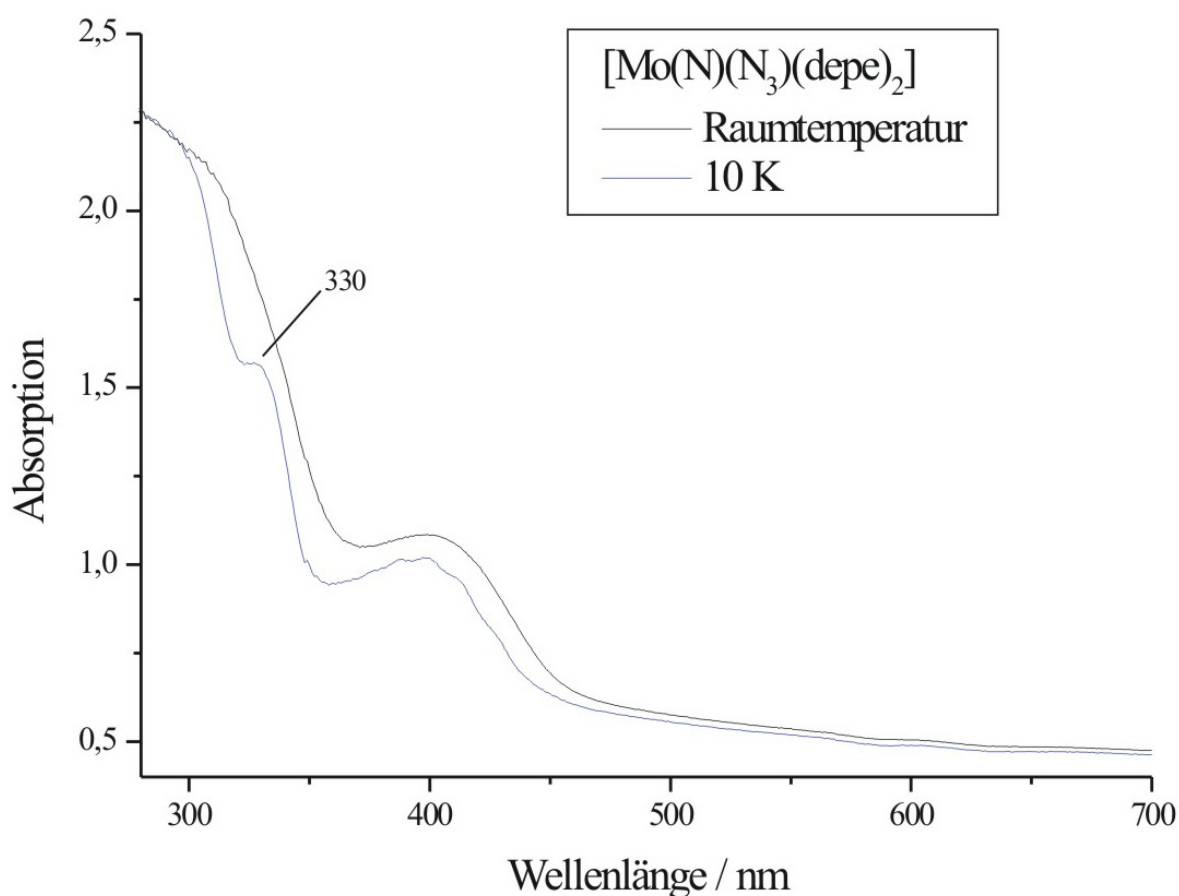


Abbildung 41: UV-Vis-Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  verpresst zwischen Saphir-Platten.

Bei Raumtemperatur erkennt man wiederum den HOMO-LUMO-Übergang bei ca. 400 nm. Auf 10 K abgekühlt erkennt man bei 330 nm eine zusätzliche Bande, welche in den Lösungsmittel-Spektren nicht zu sehen war. Diese kann anhand von Literaturdaten von analogen Oxo-Komplexen als  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang interpretiert werden.<sup>75</sup> Darüberhinaus

kann man nun auf der Absorptionsbande des  $n \rightarrow \pi^*$  Überganges eine Schwingungsfineinstruktur erkennen. Diese soll im folgenden Kapitel eingehender untersucht werden.

#### 4.11.2 Progressionsanalyse im Absorptions- und Emissionsspektrum von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der beobachteten Absorptionsbande um einen Übergang aus einem nicht-bindenden Orbital in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung nimmt durch diesen Übergang also drastisch ab. Somit ist an den elektronischen Übergang eine Anregung der Metall-Stickstoff-Schwingung gekoppelt, die sich im Spektrum durch die Ausbildung der beobachteten Progressionsbanden äußert. Dieser Zusammenhang ist im Konfigurationskoordinatendiagramm in Abb. 42 schematisch dargestellt.

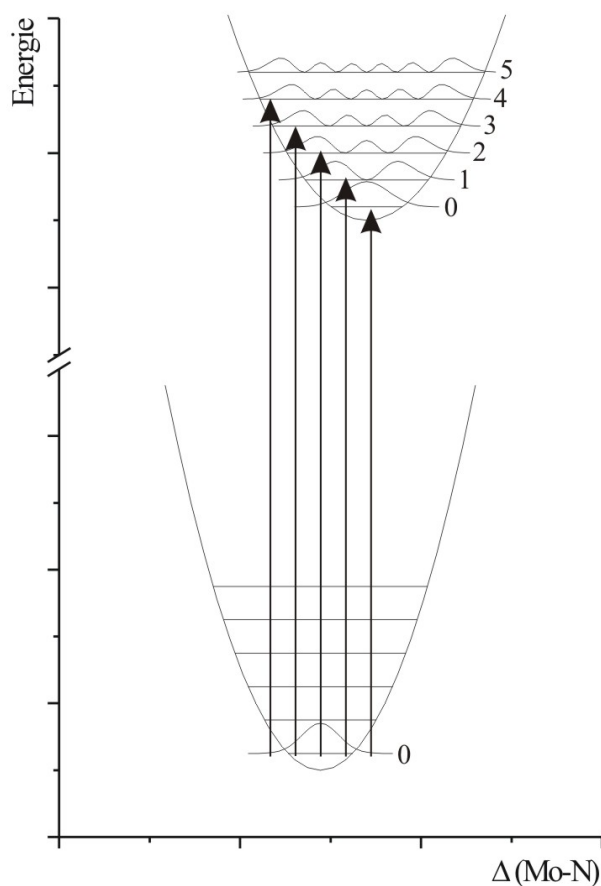


Abbildung 42: Schematische Darstellung eines Absorptionsvorganges.

Auf der x-Achse ist der Metall-N-Abstand aufgetragen. Die beteiligten elektronischen Zustände sind -idealisiert- als parabelförmige Potentialtöpfe zu sehen und darin die einzelnen Energieniveaus der Metall-Stickstoff-Schwingung. Die Anregung erfolgt nun aus dem elektronischen und Vibrations-Grundzustand. Dabei ist der elektronische Übergang nach dem Franck-Condon-Prinzip schneller als die -im Vergleich zu den Elektronen- schweren Atomkerne darauf reagieren können. In dem gezeigten Schema äußert sich dies in einem vertikalen Übergang.

Neben den Schwingungsniveaus sind auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $\psi^2$  mit eingezeichnet. Im Schwingungsgrundzustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Gleichgewichtsabstand der Kerne konzentriert. Aus diesem Zustand erfolgt nun der Übergang. Bei gleichem Kernabstand sind nun die Übergänge am wahrscheinlichsten, bei denen sich das Molekül auch in den entsprechenden Schwingungszuständen befindet. Als Maß für diese Größe dient das Schwingungs-Überlappungsintegral  $\langle \chi_j | \chi_i \rangle$  bzw. dessen Quadrat, der sogenannte Franck-Condon-Faktor  $|\langle \chi_j | \chi_i \rangle|^2$ . Dieser ist proportional zu den einzelnen Übergangsintensitäten. Je nach der Verteilung der Intensitäten auf die entsprechenden Übergänge kann nun auf die Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes bei dem Übergang geschlossen werden. So wird bei einer großen Veränderung des Gleichgewichtsabstandes proportional mehr Intensität auf die Übergänge in die höheren Schwingungszustände entfallen, während bei einer nur sehr geringen Veränderung des Gleichgewichtsabstandes vor allem der Übergang in den Schwingungsgrundzustand viel Intensität erhält. Mathematisch entspricht dies einer Poisson-Verteilung mit

$$\left| \langle \chi_j | \chi_0 \rangle \right|^2 = e^{-S} \frac{S^j}{j!}.$$

Dabei ist S der sogenannte Huang-Rhys-Faktor, welcher angibt, in welchen Schwingungszustand der Übergang hauptsächlich erfolgt. Setzt man die Intensitäten der einzelnen Übergänge ins Verhältnis, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\frac{I_{0 \rightarrow j}}{I_{0 \rightarrow j-1}} = \frac{S}{j} \quad \text{und} \quad \frac{I_{0 \rightarrow j}}{I_{0 \rightarrow 0}} = \frac{S^j}{j!}.$$

Anhand dieser Gleichungen wurde das Absorptionsprofil genauer untersucht. Die Intensitäten der einzelnen Übergänge wurde durch eine Anpassung der Bandenform mit Hilfe des Programmes PeakFit<sup>®</sup> erhalten. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abb. 43 zu sehen.

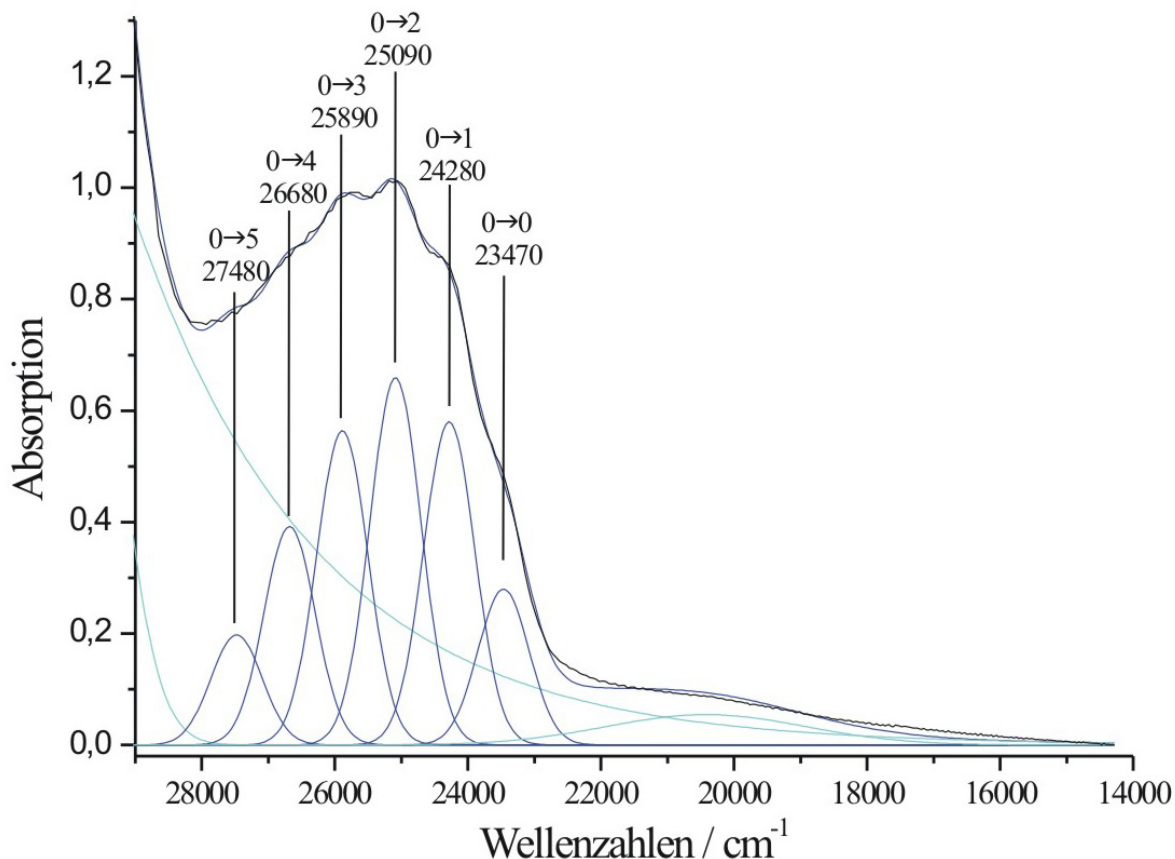


Abbildung 43: Absorptionsprofil von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  bei 10 K mit angefitzter Linienform.

Aus diesen Daten wurde ein Huang-Rhys-Faktor von  $S = 2,15$  erhalten. Mit der Gleichung

$$Sh\nu = \tilde{k} \Delta(\Delta Mo - N)^2$$

kann nun auch die relative Verschiebung der Potentiale gegeneinander berechnet werden. Die Kraftkonstante  $\tilde{k}$  für die Metall-Stickstoff-Bindung im angeregten Zustand wurde dazu durch Einsetzen der Schwingungsfrequenz von  $810 \text{ cm}^{-1}$  in die Normalkoordinatenanalyse für den Grundzustand auf  $\tilde{k} = 4,9 \text{ mdyn/\AA}$  abgeschätzt. Somit wurde ein Unterschied des Gleichgewichtsabstandes von  $\Delta(\Delta Mo-N) = 0,12 \text{ \AA}$  erhalten. Der Metall-Stickstoff Abstand

wurde bei der Struktur-Optimierung für den Grundzustand auf 1,711 Å und für den eingeschränkt optimierten Triplett-Zustand auf 1,792 Å berechnet. Damit beträgt der Unterschied hier 0,08 Å und liegt somit im Bereich der experimentellen Befunde.

Der elektronisch angeregte Zustand kann nun, wie in Abb. 44 gezeigt, auf zwei Arten weiter reagieren. Nach einer strahlungslosen Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Singulett-Zustandes erfolgt der Übergang zurück in den elektronischen Grundzustand. Die Regeln für die Intensitätsverteilungen der Übergänge in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes sind analog denen der Absorption. Somit entsteht eine Linienform, bei der die Übergänge in die jeweiligen Schwingungsgrundzustände übereinander liegen sollten. Ansonsten dürften die Lumineszenzbanden sich von dort weiter in den niederenergetischen Bereich erstrecken mit einem Energieunterschied, der der Schwingung im Grundzustand entspricht.

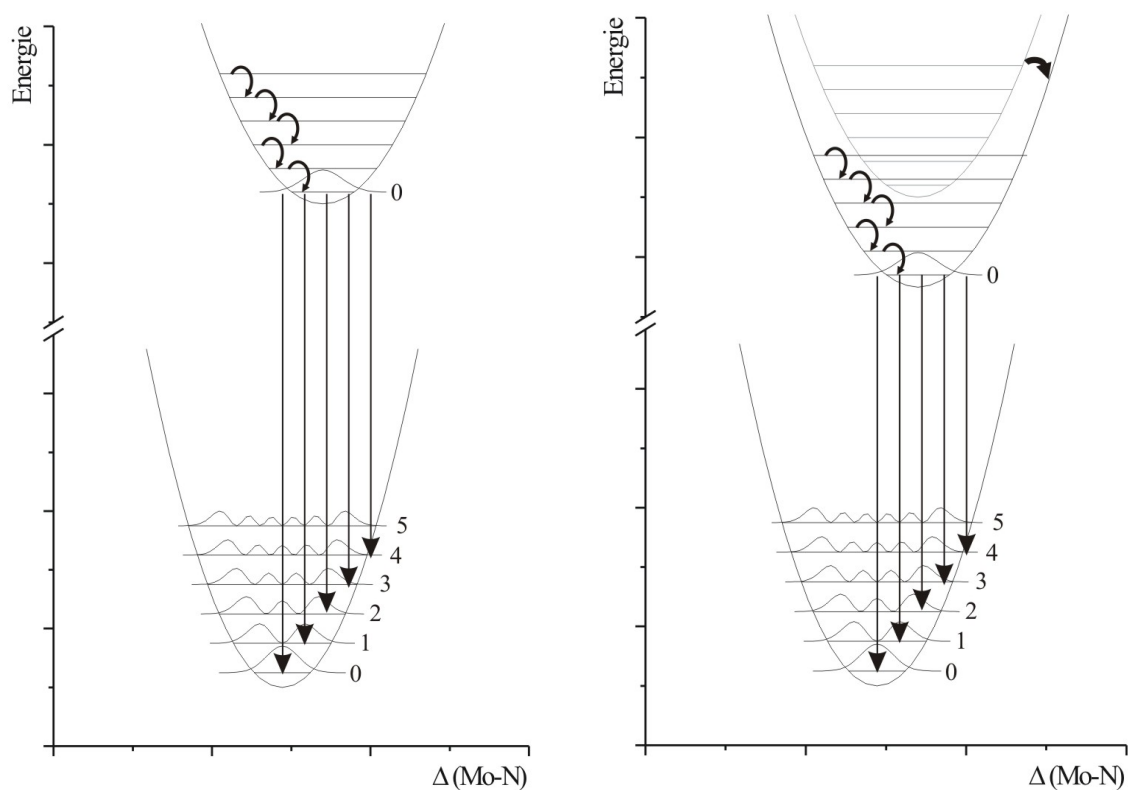


Abbildung 44: Schematische Darstellung einer Fluoreszenz (links) und einer Phosphoreszenz (rechts).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass der elektronisch angeregte Singulett-Zustand ein Intersystem-crossing (ISC) zum Triplett-Zustand erfährt und dass aus diesem -wiederum nach Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand- der Rückfall in den elektronischen Grundzustand erfolgt. Dieser als Phosphoreszenz bezeichnete Vorgang führt zu einer längeren Lebensdauer des angeregten Zustandes, zum anderen fallen bei der Phosphoreszenz und der Absorption die  $0 \leftrightarrow 0$  Banden nicht mehr übereinander. Vielmehr unterscheiden sie sich energetisch um den Betrag, um den die Schwingungsgrundzustände des elektronisch angeregten Singulett- und Triplett-Zustandes sich voneinander unterscheiden. Abb. 45 zeigt das Ergebnis der Lumineszenzmessungen, die an diesem Komplex vorgenommen wurden. Man erkennt sehr deutlich, dass die Lumineszenz dieser Verbindung temperaturabhängig ist. Des Weiteren sind bei ausreichend tiefen Temperaturen auch Progressionsbanden auf der Lumineszenz erkennbar.

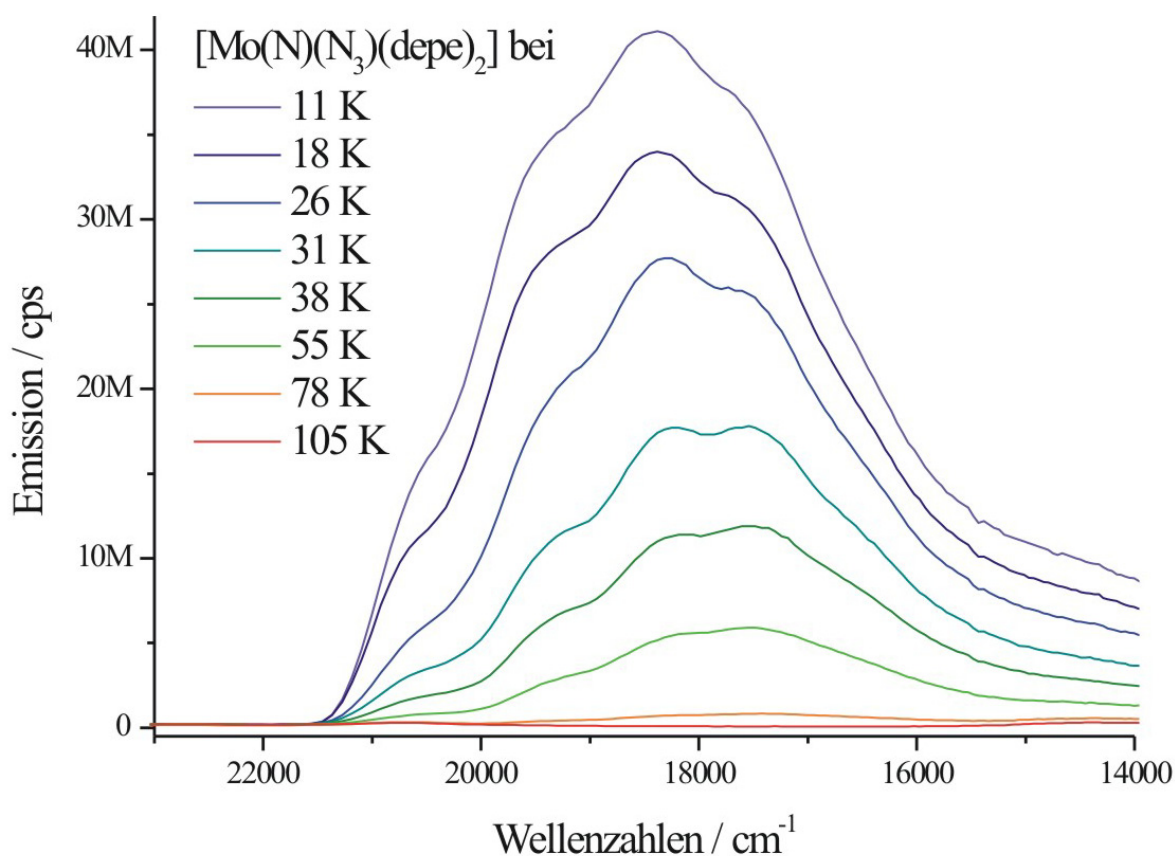


Abbildung 45: Temperaturabhängige Lumineszenz von [Mo(N)(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>].

Diese wurden analog zu dem Absorptionsspektrum ausgewertet. Die energetischen Unterschiede der Progressionsbanden betragen im Mittel  $980\text{ cm}^{-1}$  und entsprechen somit, wie erwartet, der Frequenz der Metall-Stickstoff-Schwingung im elektronischen Grundzustand.

Die Auswertung der Intensitätsverteilung (Abb. 46) führt zu einem Huang-Rhys-Faktor von  $S = 2,25$ . Mit einer berechneten Kraftkonstante  $k$  von  $7,065\text{ mdyn/\AA}$  ergibt dies eine relative Verschiebung des Metall-Stickstoff-Überganges von  $\Delta(\Delta\text{Mo-N}) = 0,11\text{ \AA}$ . Geht man davon aus, dass die Potentiale des angeregten Singulett- und Triplett-Zustandes den gleichen Metall-Stickstoff-Abstand aufweisen, so erhält man also aus der Absorption und der Lumineszenz dieselben Ergebnisse. Aus dem energetischen Unterschied der  $0 \rightarrow 0$  Übergänge in Absorption und Lumineszenz erhält man einen Energieunterschied der elektronisch angeregten Zustände von  $3030\text{ cm}^{-1}$ .

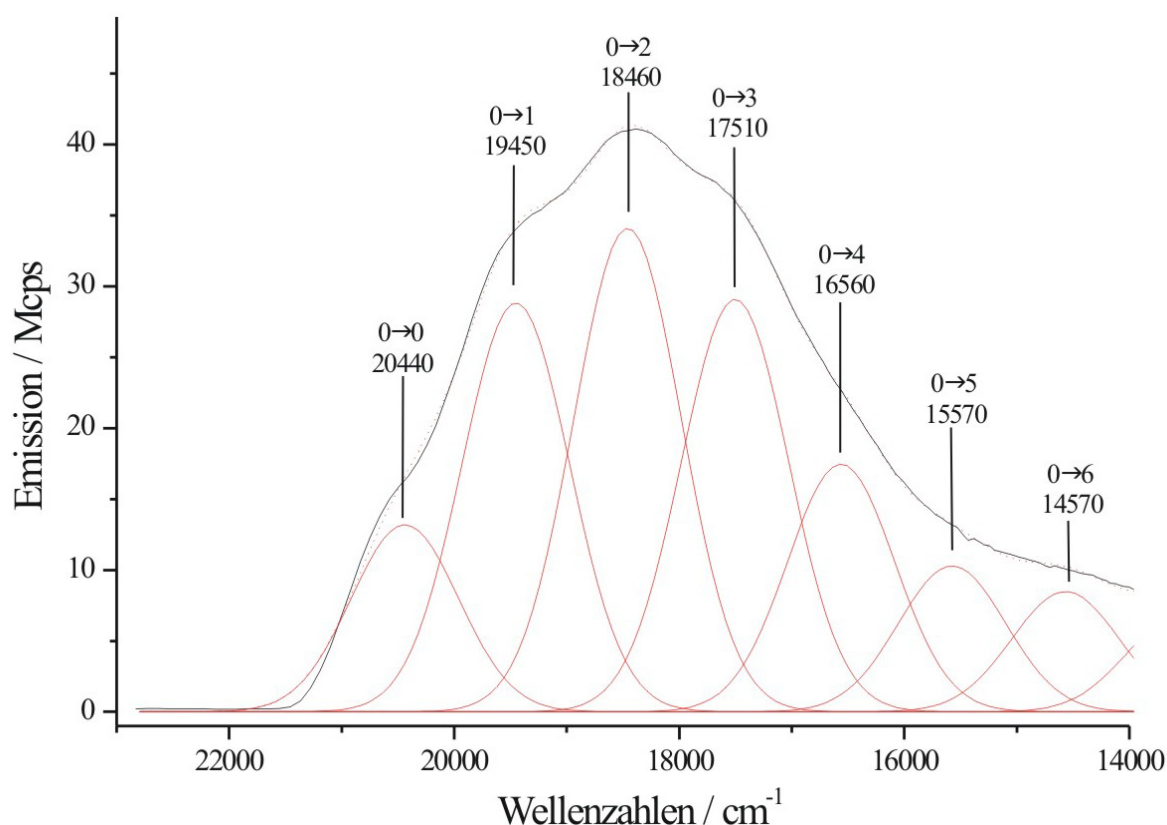


Abbildung 46: Lumineszenzprofil von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  bei 10 K mit angefitzter Linienform

Verglichen mit dem theoretischen Wert von  $9548\text{ cm}^{-1}$ , den man bei einem  $\text{Mo}^{4+}$ -Zentrum mit der Formel  $6B+2C$  mit  $B=682\text{ cm}^{-1}$  und  $C=2B$  für eine solche Aufspaltung erhält, zeigt sich



hier der kovalente Charakter dieser Bindung sehr deutlich.<sup>76,77</sup> In Abb. 47 sind das Absorptions- und das Emissionsspektrum nochmals nebeneinander aufgetragen. Man erkennt nun auch den "Absorptionsfuß" um  $20500\text{ cm}^{-1}$ , der wohl der Absorption in den Triplett-Zustand zuzuordnen ist. Die geringe Intensität liegt dabei in dem spin-verbotenen Charakter dieses Überganges begründet.

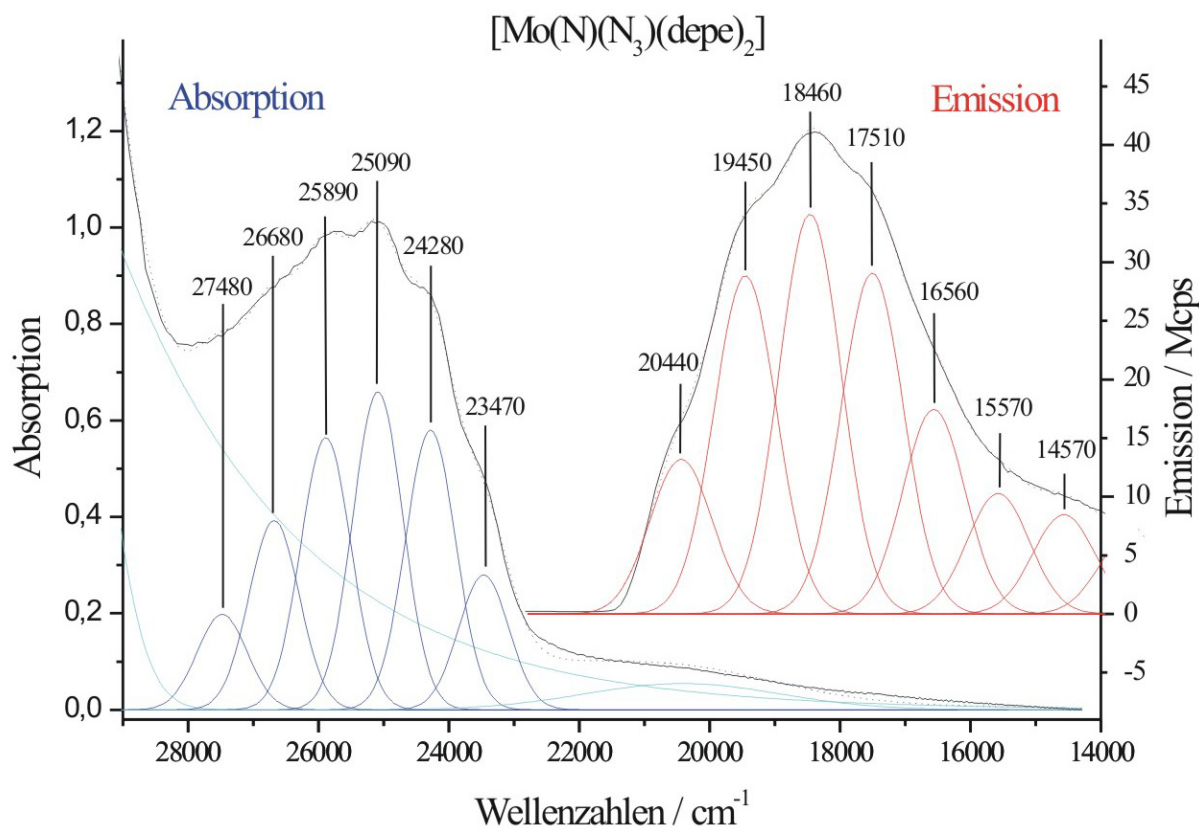


Abbildung 47: Absorptions- und Lumineszenzspektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .

In Abb. 48 sind die Ergebnisse dieser Analyse nochmals graphisch zusammengefasst.

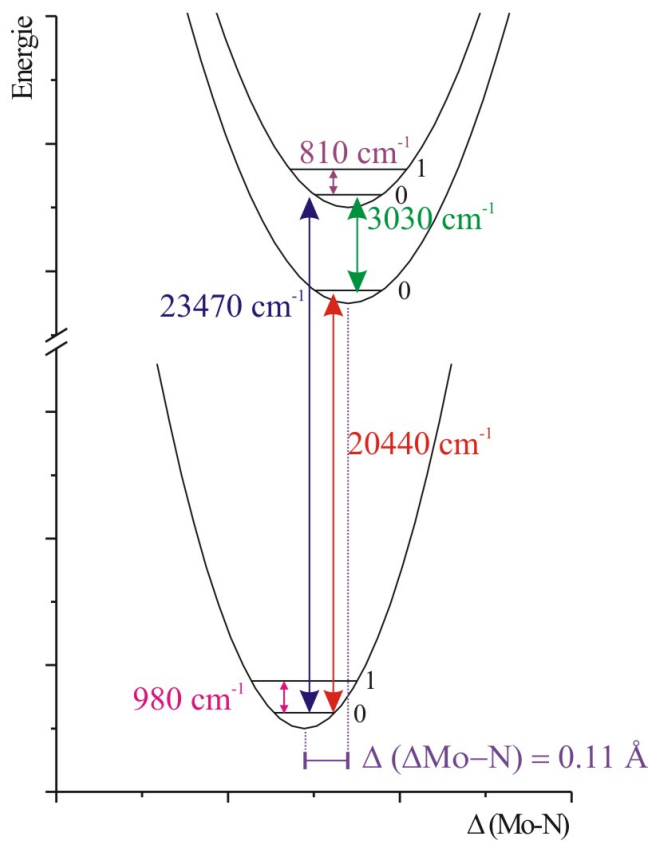


Abbildung 48: Graphische Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektronischen Übergängen von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .

### 4.11.3 Imido-Komplexe

Das Absorptionsspektrum von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  in einer Dichlormethan-Lösung ist in Abb. 49 zu sehen.

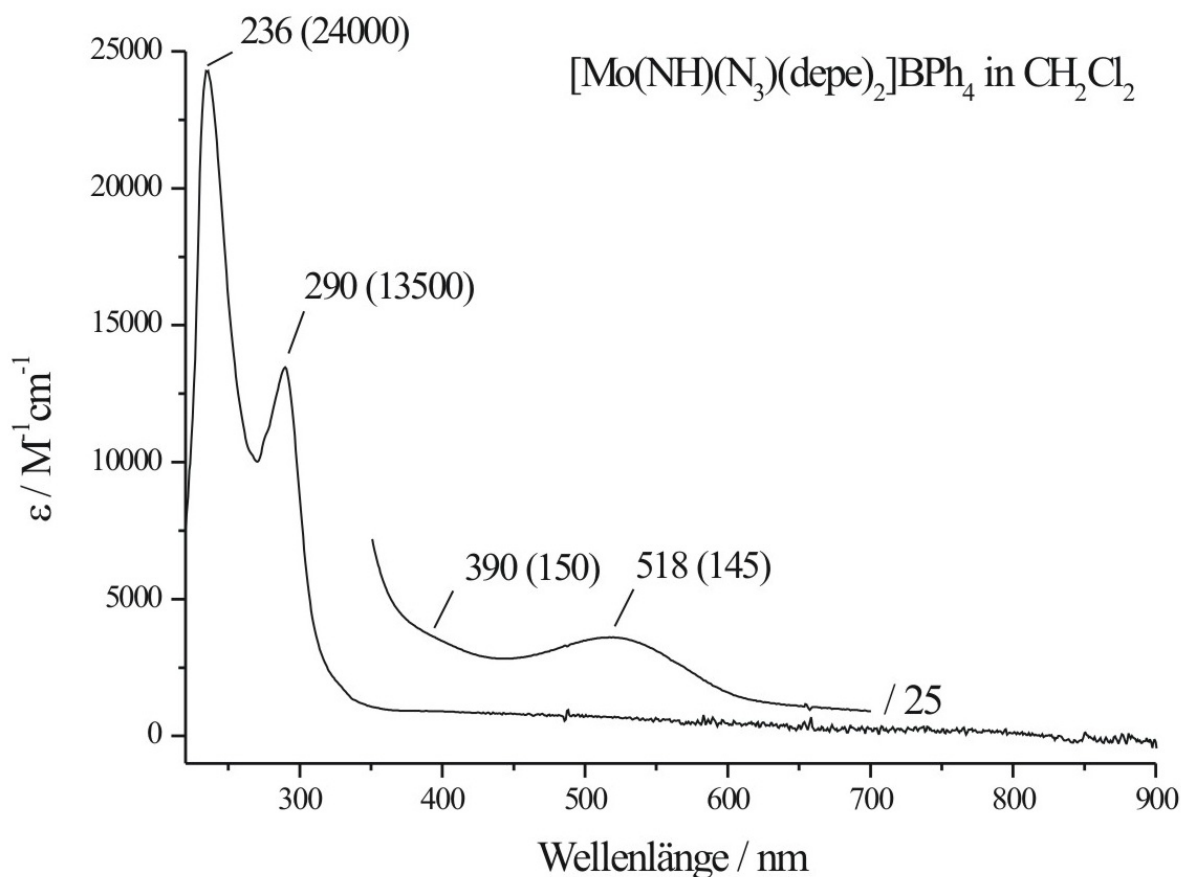


Abbildung 49: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Wie auch schon im Nitrido-Komplex kann man zwei intensive Banden erkennen, die im Vergleich mit 236 nm und 290 nm zu etwas höheren Energien verschoben sind. Zudem sind deren Intensitäten mit  $\epsilon = 24000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  und  $\epsilon = 13500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  vertauscht.

Der HOMO-LUMO-Übergang, der nach dem MO-Schema in Abb. 39 ebenfalls einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang entspricht, findet sich hier zu tieferer Energie verschoben bei 518 nm. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den am System  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  durchgeführten TD-DFT-Rechnungen, welche für diesen Übergang eine Energie von 523 nm ergaben. Die Intensität dieser Absorptionsbande liegt mit  $\epsilon = 145 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  im Rahmen eines

normalen Ligandenfeldüberganges. Während im Nitrido-Komplex größere Molybdän-p-Orbitalanteile im LUMO mitverantwortlich sind für die hohe Intensität des HOMO-LUMO Überganges, liegen hier im Imido-System lediglich 5 % Molybdän-p-Orbitalanteil vor. Über einen weiteren Effekt durch den *trans*-Azid-Liganden kann hier aufgrund nicht verfügbarer Kristallstrukturdaten keine Aussage getroffen werden. Allerdings lassen sich Lage und Intensität dieses Überganges mit den Daten anderer *trans*-anionischer Systeme vergleichen. So liegt der entsprechende Übergang im *trans*-Chloro-System bei 525 nm mit  $\epsilon = 120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>55</sup> Der Versuch, analog zu dem Nitrido-Komplex durch Verpressen der Substanz zwischen Saphir Platten und Abkühlen auf 10 K, höher aufgelöste Absorptionsspektren zu erhalten, lieferte leider keine entsprechenden Ergebnisse.

Bei 390 nm ( $\epsilon = 150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) erkennt man schwach den Übergang aus dem  $d_{xy}$ -Orbital in das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital.<sup>75</sup>

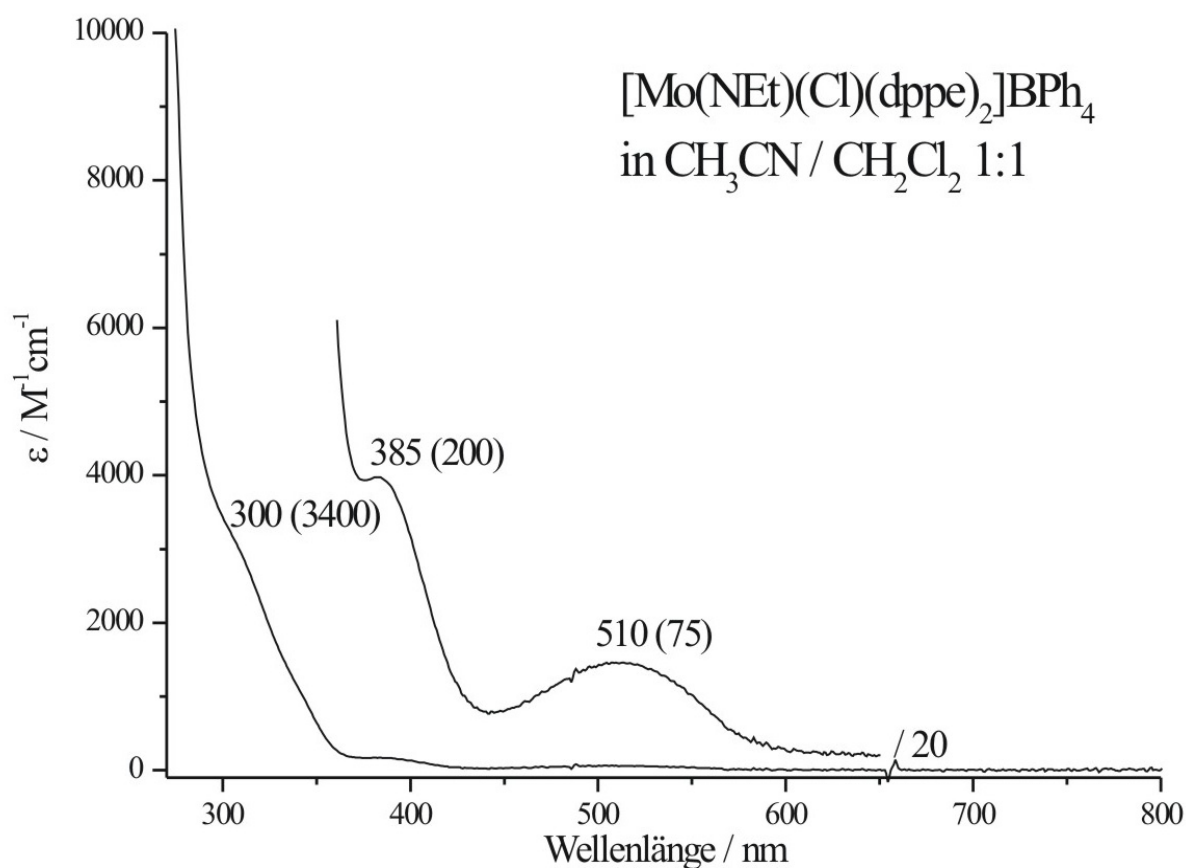


Abbildung 50: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Schließlich wurden noch Absorptionsspektren vom Alkylimido-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  aufgenommen. Bei der Diskussion des in Abb. 50 gezeigten Spektrums ist zunächst zu beachten, dass hier mit Chlor ein anderer *trans*-Ligand sowie mit dppe ein anderer äquatorialer Ligand vorliegt als im obig diskutierten Imido-Komplex. In diesem Komplex ist die Absorptionsbande bei 290 nm, vermutlich aufgrund des veränderten *trans*-Liganden, nicht mehr zu beobachten. Hingegen zeigt dieses Spektrum bei 300 nm eine neue Bande mit einer Intensität von  $3400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Diese ist eindeutig der veränderten äquatorialen Ligandierung zuzuschreiben, handelt es sich doch um einen literaturbekannten Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang, an dem die d-Orbitale des Phosphors beteiligt sind. Entsprechend sind diese Übergänge auch in den UV-Spektren nach der N-N-Bindungsspaltung von  $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$  in Abb. 15 und Abb. 17 zu sehen. In Alkylphosphin-Systemen wie dem depe ist diese Bande zu höherer Energie verschoben.<sup>78,79</sup>

Den Übergang aus dem  $d_{xy}$ -Orbital in das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital erkennt man hier bei 385 nm ( $\epsilon = 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Bei 510 nm kann schließlich der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet werden und weist damit eine vergleichbare Energie wie in dem einfachen Imido-System  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$  auf. Die Intensität des Überganges beträgt hier mit  $\epsilon = 75 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  jedoch nur noch etwa die Hälfte. Dieser Übergang wird in Abb. 51 genauer betrachtet. Die Substanz wurde hier zwischen zwei Saphir-Platten verpresst und auf 10 K abgekühlt. Man erkennt auf der Absorptionsbande eine schwach aufgelöste Schwingungsstruktur. Die Bandenform wurde wiederum mit Hilfe des Programmes PeakFit<sup>®</sup> angepasst und ergab hier für die Progression eine Frequenz von etwa  $510 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses liegt energetisch in dem Bereich einer Molybdän-Stickstoff-Kohlenstoff- Deformationsschwingung.

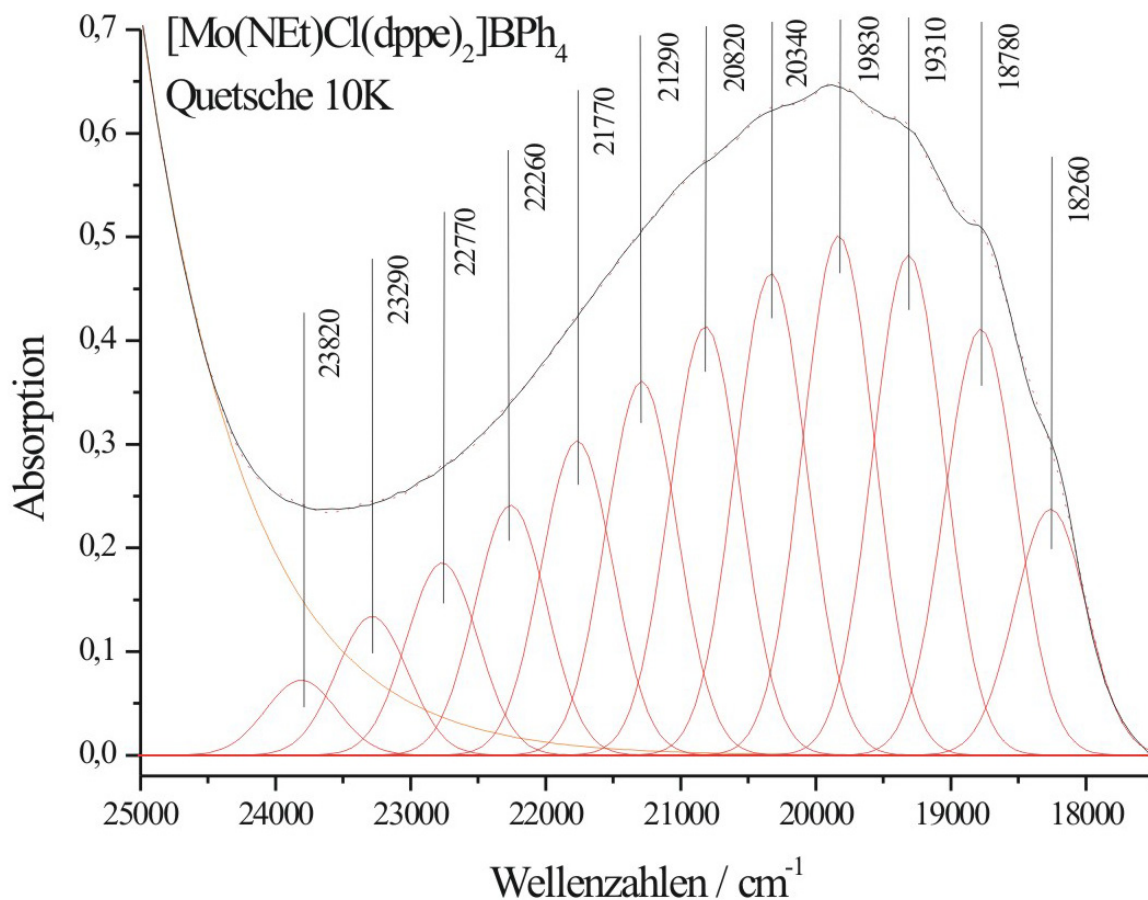


Abbildung 51: Absorptionsprofil von  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  verpresst zwischen Saphir-Platten bei 10 K.

Wie schon in den Absorptionsspektren des Nitrido-Komplexes ist es auch in diesem Fall erstaunlich, dass eine Auflösung der Progressionsbanden beobachtet werden kann, da sich hier die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge überlagern sollten.

Dies wurde anhand der erhaltenen Kristalle dieser Substanz genauer untersucht. Unter polarisiertem Licht erscheinen diese, je nach Ausrichtung ihrer Achsen, einmal heller und einmal dunkler. Nach Kontrolle dieser Absorption wurden die Flächen des betrachteten Kristalls indiziert. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 52 dargestellt.

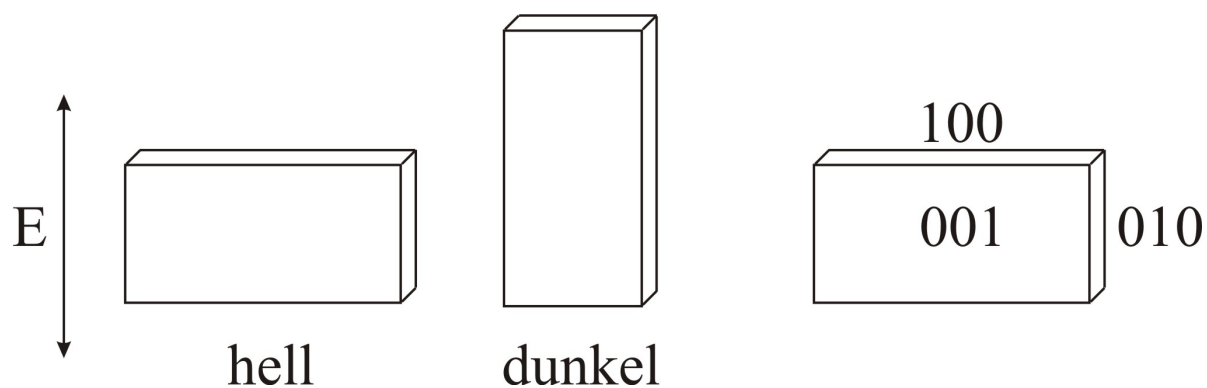


Abbildung 52: Verhalten der  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppf})_2]$ -Kristalle unter polarisiertem-Licht und entsprechend indizierte Flächen.

Die Ebene des Kristalls entspricht also der a-b-Ebene. Ist das Licht entlang der a-Achse polarisiert, erscheint der Kristall heller als wenn das Licht parallel zur b-Achse polarisiert ist.

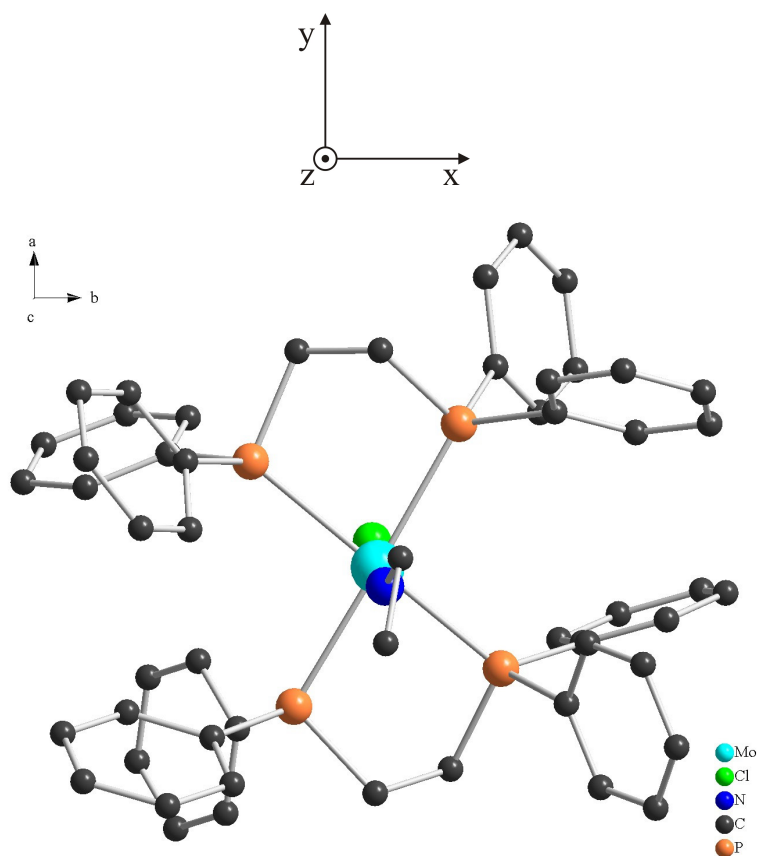


Abbildung 53: Ausrichtung des  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppf})_2]\text{BPh}_4$ -Moleküls bei Aufsicht auf die Kristallebene.

Abb.53 gibt noch einmal die Aufsicht auf das Molekül, wie es in der Kristallebene ausgerichtet ist. Die a-Achse entspricht also der y-Achse des Moleküls, während die b-Achse entlang der x-Achse verläuft.

Nimmt man ein Absorptionsspektrum von dem Kristall auf und gibt eine Polarisation vor, so ergeben sich die in Abb. 54 gezeigten Spektren. Bei einer Polarisation parallel zur a-Achse ist nur eine schwache Absorption zu erkennen, die aufgrund der Orientierung des Kristalls dem  $n \rightarrow \pi_y^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Der entsprechende  $n \rightarrow \pi_x^*$ -Übergang zeigt bei einer vorgegebenen Polarisation des Lichtes entlang der b-Achse im Vergleich eine deutlich stärkere Intensität. Auf den Absorptionsbanden sind zudem Progressionsbanden zu sehen.

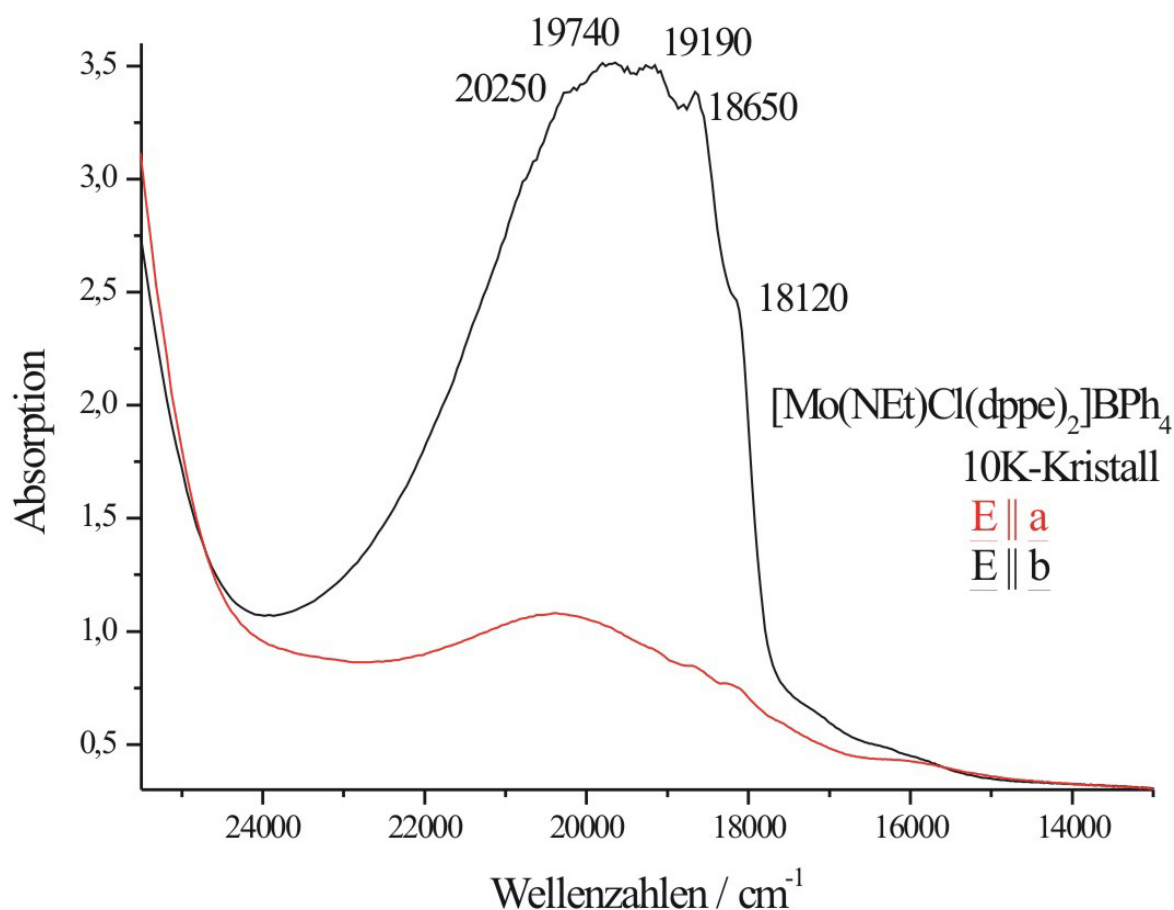


Abbildung 54: Polarisierte Absorptionsspektren von [Mo(NEt)(Cl)(dppe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>-Kristallen.

Bei einer Messung des Absorptionsspektrums mit statistisch orientierten Molekülen wird das Spektrum schliesslich durch den intensiveren  $n \rightarrow \pi_x^*$ -Übergang dominiert und man erkennt auch hier Progressionsbanden. Der Grund für die unterschiedlichen Intensitäten ist unklar.



Vermutlich spielt der leicht angewinkelte Ethylrest am Imido-Stickstoff eine Rolle. Denkbar wäre aber auch, dass der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von einem energetisch etwas höher liegenden Metall-Phosphin-Charge-Transfer-Übergang Intensität erhält.

#### 4.11.4 *trans*-Nitril-Komplexe

In Abb. 55 ist das Absorptionsspektrum des Nitrido-*trans*-Nitril-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  zu sehen. Bei 330 nm ( $\epsilon = 4100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) erkennt man den für ein dppe-System typischen Übergang vom Metall in die Phosphin-Liganden.

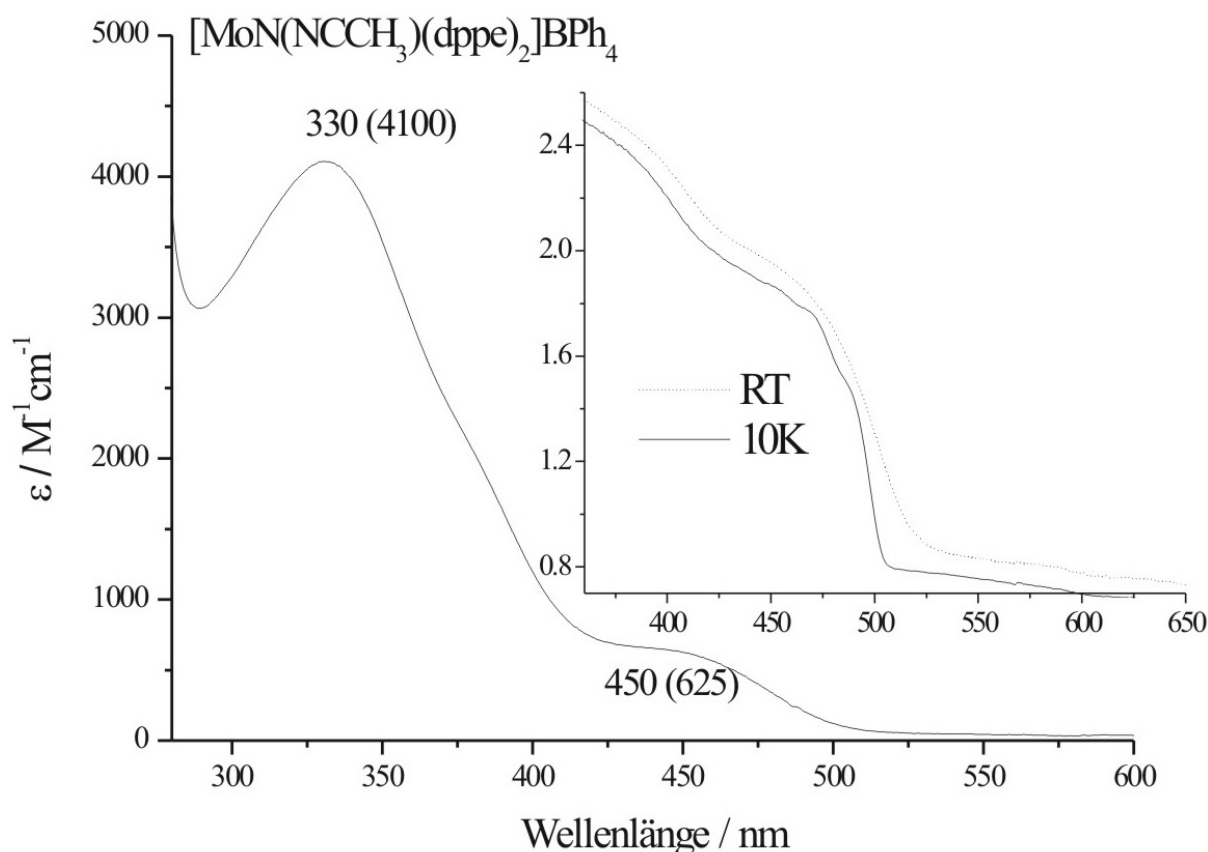


Abbildung 55: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Einschub: Substanz verpresst zwischen Saphir-Platten.

Im Vergleich zu den Nitrido-Komplexen mit anionischen *trans*-Liganden ist der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu niedrigerer Energie verschoben und findet sich in diesem System bei 450 nm. Er verfügt dabei über eine recht hohe Intensität. ( $\epsilon = 625 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Auch in diesem

Fall zeigen die TD-DFT-Rechnungen mit 437 nm für diesen Übergang eine recht gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten. In der rechten oberen Ecke von Abb. 55 ist das UV-Spektrum der reinen Substanz verpresst zwischen zwei Saphir Platten, abgebildet. Auch hier erkennt man nach dem Abkühlen auf 10 K das Auftreten von Progressionsbanden, allerdings ist in diesem Fall die Auflösung für eine weitere Analyse nicht ausreichend.

#### 4.11.5 Bestimmung der Basizität des *trans*-Nitril-Komplexes

Abb. 56 zeigt das UV-Vis-Spektrum des Nitrido-*trans*-Nitril-Komplexes gelöst in Acetonitril nach Zusatz unterschiedlicher Mengen an Säure in Form des Salzes Lutidiniumtetraphenylborat.

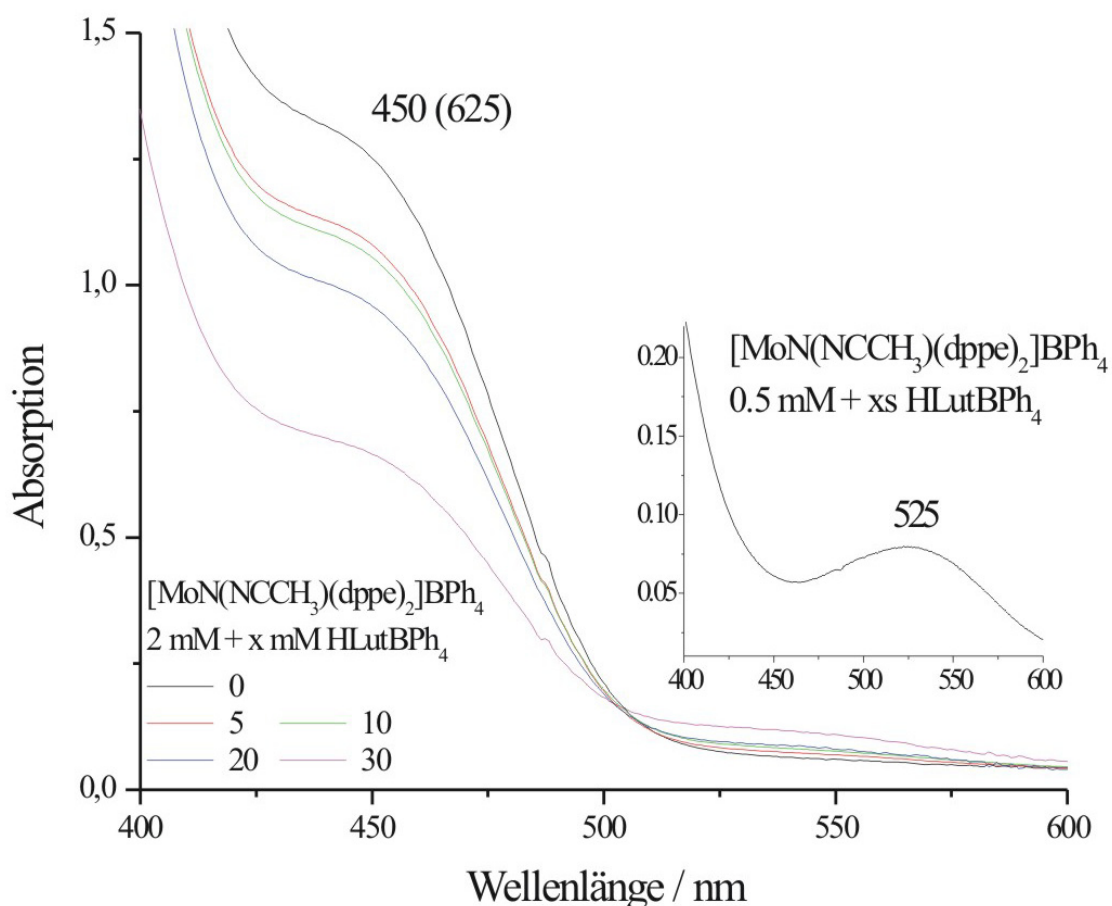


Abbildung 56: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Säurekonzentrationen; Einschub: In großem Säure-Überschuß ergibt sich das Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)_2$ .

Die Bande bei 450 nm nimmt durch die Zugabe von Säure ab. Bei einem großen Überschuss an Säure, wie in dem Einschub von Abb. 56 zu sehen, ist sie gänzlich verschwunden. Dafür tritt bei 525 nm eine Absorptionsbande auf, die dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Imido-Komplexes zugeordnet werden kann. Die für diesen Komplex mit Hilfe der TD-DFT berechnete Energie liegt bei 596 nm und zeigt somit eine deutliche Abweichung.

Korreliert man die Intensität der Absorptionsbande bei 450 nm mit der Konzentration an noch vorliegendem unprotonierten Nitrido-Komplex, so kann mit Hilfe der Formel aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\begin{aligned} \Delta pK_S &= pK_S \{ [Mo(NH)(NCCH_3)(dppe)_2]^{2+} \} - pK_S \{ HLut^+ \} \\ &= \log \left( \frac{c([Mo(NH)(NCCH_3)(dppe)_2]^{2+}) c(Lut)}{c(HLut^+) c([Mo(N)(NCCH_3)(dppe)_2]^+)} \right) \end{aligned}$$

der Unterschied der Säurestärken von Lutidinium und dem Imido-Komplex  $[Mo(NH)(NCCH_3)(dppe)_2]^{2+}$  in Acetonitril bestimmt werden. Im Mittel ergab sich hier ein Wert von  $\Delta pK_S = -1,7$ . Bei einer Säurestärke des Lutidiniums von  $pK_S\{HLut^+\} = 6,7$  in wässriger Lösung ergibt sich somit für den Imido-Komplex ein Wert von  $pK_S\{[Mo(NH)(NCCH_3)(dppe)_2]^{2+}\} = 5$ .<sup>80</sup> Im Vergleich dazu zeigen die Systeme mit *trans*-anionischen Liganden nach Henderson et. al. eine wesentlich höhere Basizität, die sich in den wesentlich höheren  $pK_S$ -Werten der Imido-Komplexe äußert. So wurde für den *trans*-Fluoro-Komplex sogar ein Wert von  $pK_S\{[Mo(NH)F(dppe)_2]^+\} = 12,7$  bestimmt.<sup>55</sup> Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Ladungsanalyse. So führt die zusätzliche positive Gesamtladung der Nitril-Komplexe in Verbindung mit der geringeren Fähigkeit des Nitril-Liganden, eine weitere positive Ladung zu kompensieren, zu der verringerten Basizität am Nitrido-Stickstoff. Allerdings ist eine Protonierung auch mit einer vergleichsweise schwachen Säure wie dem verwendeten Lutidinium durchaus noch möglich. Während beim Übergang von anionischen zu neutralen *trans*-Liganden also die Basizität des Nitrido-Stickstoffes drastisch abnimmt, sollte im Gegenzug die Reduktion dieser Komplexe deutlich leichter fallen.

## 4.12 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Systeme wurden mit Hilfe von Zyklovoltammogrammen bestimmt. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril oder DMF, und als Leitelektrolyten wurden Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat oder Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet. Es zeigte sich, dass die Reduktionspotentiale der Nitrido-Komplexe mit *trans*-anionischen Liganden unter diesen Bedingungen nicht innerhalb des Stabilitätsbereiches der Lösungsmittel bzw. der Leitelektrolyten liegen und sich somit deutlich unter - 2,4 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  befinden müssen. Hingegen weisen die entsprechenden Imido-Systeme in protonierter oder auch alkylierter Form ein weniger negatives Reduktionspotential auf. Pickett et al. bestimmten den Reduktionspeak von  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  auf - 2,21 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .<sup>24</sup> Zudem stellten sie fest, dass bei diesem Potential unter Abgabe des *trans*-Liganden ein weiteres Elektron übertragen wird und der fünffach koordinierte Komplex  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]$  resultiert, wie er auch in dem in Abb. 3 gezeigten Chatt-Zyklus zu sehen ist. In protischen Systemen, wie auch in den protonierten Imido-Komplexen der Fall, erfolgt ein anderer Reaktionsweg. Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  zeigt den Reduktionspeak bei vergleichbaren - 2,09 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Statt nun den *trans*-Liganden zu verlieren, wird das resultierende Intermediat  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$  zum Amido-Komplex protoniert, welcher bei diesem Potential wiederum direkt weiter reduziert wird zum ebenfalls aus dem Chatt-Zyklus bekannten Komplex  $[\text{Mo}(\text{NH}_2)(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$ .

Wie bereits angedeutet sollte auch der Austausch der anionischen *trans*-Liganden gegen neutrales Acetonitril zu einer leichteren Reduzierbarkeit der Komplexe führen. Während die Reduktionspotentiale der Nitrido-Komplexe mit *trans*-anionischen Liganden kleiner als - 2,4 V sind, zeigt das Zyklovoltammogramm von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^+$  in Abb. 57 den Reduktionspeak bei - 1,53 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Darüber hinaus können noch zwei irreversible Oxidationen bei + 65 mV und bei + 540 mV vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  beobachtet werden.

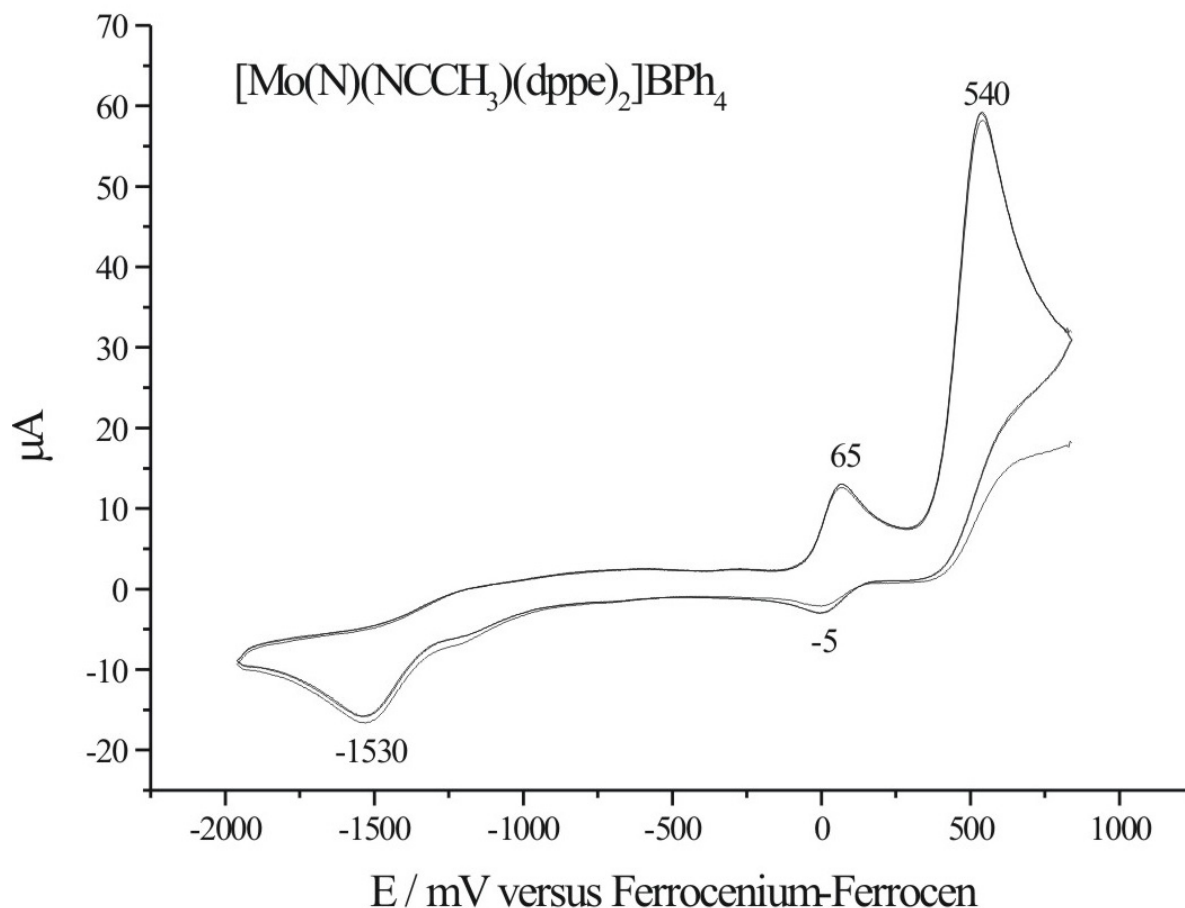


Abbildung 57: Zyklovoltammogramm von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ .

Der Effekt des neutralen *trans*-Liganden auf das Reduktionspotential übertrifft sogar den Effekt, der durch die Alkylierung des Nitrido-Stickstoffes hervorgerufen wird. Die Auswirkungen beider Maßnahmen können aus dem Reduktionspotential des Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{NCCH}_3)(\text{depe})_2]^{2+}$  abgeschätzt werden. Dieser Komplex verfügt über eine Alkylphosphin-Ligandierung in äquatorialer Position, die das Reduktionspotential im Vergleich zu den Arylphosphinen absenkt. Durch die Alkylierung am Nitrido-Stickstoff und durch das Acetonitril in *trans*-Position resultiert für diesen Komplex ein Reduktionspotential, das mit  $E_p^{\text{red}} = -1,5 \text{ V}$  wieder vergleichbar ist mit dem Nitrido-dppe-*trans*-Nitril System.<sup>69</sup>

	$E_p^{\text{red}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
$[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^+$	- 1,53 V
$[\text{Mo}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$	< - 2,4 V
$[\text{Mo}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$	- 2,09 V
$[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$	- 2,21 V
$[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{NCCH}_3)(\text{depe})_2]^{2+}$	- 1,5 V

Tabelle 10: Reduktionspotentiale einiger Molybdän-Nitrido- und Imido-Komplexe

Die Lagen der Reduktionspotentiale in den Zyklovoltammogrammen für die einzelnen Komplexe sind in Tab. 10 noch einmal zusammengefasst.

#### 4.14 Diskussion

Nitrido- und Imido-Komplexe spielen im Chatt-Zyklus eine wichtige Rolle. Nach der Spaltung der N-N-Bindung muss der resultierende Nitrido-Komplex mit einer stabilen Metall-Stickstoff-Dreifachbindung schrittweise weiter protoniert und reduziert werden, um schließlich zur Bildung eines Ammoniak-Moleküls und dem Abschluss des Katalysezyklus zu gelangen. Dabei stellen vor allem die stark negativen Reduktionspotentiale der Imido-Komplexe von bis zu  $-2,3 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  ein größeres Problem dar.<sup>24</sup> Zur Lösung der Probleme ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Struktur der beteiligten Systeme und deren Variationsmöglichkeiten unverzichtbar. Dazu wurden in diesem Kapitel die spektroskopischen Eigenschaften von Molybdän- und Wolfram-Nitrido- sowie Imido-Komplexen mit Phosphin-Liganden in äquatorialer Position eingehend untersucht. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden mit Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen zur elektronischen Struktur der Systeme ergänzt. Durch Variation der äquatorialen und vor allem der *trans*-Liganden konnte deren Einfluss auf die Eigenschaften der Systeme bestimmt werden. Dabei spielte speziell der Einfluss auf die Basizität und die Reduzierbarkeit der Systeme eine wichtige Rolle.

Zunächst sollen jedoch die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften betrachtet werden. In den Nitrido-Komplexen mit *trans*-anionischen Liganden ist die Metall-N-Schwingung bei rund  $980 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Im  $^{15}\text{N}$ -isotopensubstituierten Komplex wird diese Schwingung um  $33 \text{ cm}^{-1}$  auf  $947 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Daraus ergab sich mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse eine Metall-N-Kraftkonstante von  $7,065 \text{ mdyn}/\text{Å}$ . Aus der Progressionsanalyse des optischen Spektrums von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  wurde eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von  $810 \text{ cm}^{-1}$  für den elektronisch angeregten Zustand erhalten. Daraus wurde eine Kraftkonstante von  $4,9 \text{ mdyn}/\text{Å}$  abgeschätzt. Somit wird die Metall-Stickstoff-Bindung durch den Elektronenübergang deutlich geschwächt. Da der Elektronenübergang in diesem Fall aus einem nicht-bindenden Orbital in ein Metall-Stickstoff-antibindendes Orbital erfolgt, lässt sich dies auch sehr leicht nachvollziehen, schließlich verringert sich die Bindungsordnung dabei von 3 auf 2,5.

Hingegen verringert sich die Stärke der Metall-N-Bindung durch eine Protonierung zum Imido-Komplex kaum. So erhält man für Systeme mit *trans*-anionischen Liganden eine entsprechende Schwingungsfrequenz von etwa  $925 \text{ cm}^{-1}$ . Durch eine Deuterium-Substitution

wird die Masse der N-H-Einheit um eins angehoben und man erhält, analog zu der  $^{15}\text{N}$ -Substitution im Nitrido-Komplex, einen Isotopenshift von  $30\text{ cm}^{-1}$  auf  $895\text{ cm}^{-1}$ . Aus der Normalkoordinatenanalyse erhält man für die Imido-Systeme eine Metall-N-Kraftkonstante von  $6,7\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Dieser geringe Einfluss der Protonierung auf die Stärke der Metall-N-Bindung ist ebenfalls leicht nachvollziehbar, da hier keine wesentlichen strukturellen Veränderungen an der Metall-N-Dreifachbindung auftreten. Die N-H-Schwingung in diesen Systemen kann bei ca.  $3250\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Durch einen Deuteriumaustausch erhält man diese Schwingung bei  $2430\text{ cm}^{-1}$ . Daraus resultiert eine Kraftkonstante von  $5,848\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Leider waren die Systeme nicht ohne Alkohol als Kristallsolvens isolierbar, so dass die Bestimmung der N-H Schwingungsfrequenz durch die O-H-Schwingungen erschwert wird. Einen unerwarteten Einfluß können die Gegenionen auf diese Schwingungen haben. So zeigen die Schwingungsspektren mit Chlorid als Gegenion eine Struktur auf der N-H-Schwingung, die auf Wechselwirkungen zwischen dem Gegenion und dem Imido-Proton schließen lassen. Auch die Metall-N-Schwingung wird durch diese Wechselwirkung beeinflusst und liegt in diesen Systemen um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  höher als in Systemen mit Tetraphenylborat als Gegenion. Dies mag auch erklären, warum über die Metall-N-Schwingung in diesen Systemen in der Literatur keine Aussagen getroffen wurden.<sup>64,65</sup> In dem alkylierten Imido-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  findet sich die C-N-Streckschwingung bei  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $916\text{ cm}^{-1}$  erkennt man ein schwaches Signal, das der Metall-N-Streckschwingung zugeordnet werden könnte. Letzte Sicherheit würde hier jedoch nur eine  $^{15}\text{N}$ -Substitution liefern, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vorgenommen wurde. Probleme bei der Bestimmung dieser Schwingungsfrequenz sind ebenfalls literaturbekannt. Diese werden auf die Mischung dieser Metall-Stickstoff-Schwingung mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Schwingungen zurückgeführt.<sup>59</sup>

Im *trans*-Nitril-System  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  wird eine Bande bei  $1016\text{ cm}^{-1}$  der Metall-Stickstoff-Schwingung zugeschrieben. Die Bindung des Nitrido-Liganden an das Metallzentrum ist also in diesen Systemen etwas stärker als in den *trans*-anionischen Systemen. Die Schwingungsspektren des entsprechenden Imido-Komplexes zeigen die Metall-N-Schwingung bei  $925\text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich mit der berechneten Frequenz und mit den *trans*-anionischen Komplexen würde hier eine etwas höhere Schwingungsfrequenz erwarten lassen.



Darüber hinaus wurden die optischen Eigenschaften dieser Systeme untersucht und mit Hilfe von DFT-Rechnungen interpretiert. Die mittels TD-DFT-Rechnungen bestimmten Übergangsenergien werden in Tab. 11 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

<b>TD-DFT: [Mo(N)(N<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]</b>		<b>[Mo(N)(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>]</b>
Zuordnung	Energie (Oszillatorenstärke)	Experiment
$d_{xy} \rightarrow d_{xz\_p_x}$	401 nm (f = 0.0247)	398 nm ( $\epsilon = 460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	392 nm (f=0.0001)	330 nm
$d_{xy} \rightarrow d_{yz\_p_y}$	370 nm (f=0.0002)	-
<b>TD-DFT: [Mo(NH)(N<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>		<b>[Mo(NH)(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>
Zuordnung	Energie (Oszillatorenstärke)	Experiment
$d_{xy} \rightarrow d_{xz\_p_x}$	523 nm (f = 0.0014)	518 nm ( $\epsilon = 145 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$d_{xy} \rightarrow d_{yz\_p_y}$	492 nm (f = 0)	-
$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	391 nm (f = 0)	390 nm ( $\epsilon = 150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>TD-DFT: [Mo(N)(NCCH<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>		<b>[Mo(N)(NCCH<sub>3</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>
Zuordnung	Energie (Oszillatorenstärke)	Experiment
$d_{xy} \rightarrow d_{xz\_p_x}$	437 nm (f = 0.0123)	450 nm ( $\epsilon = 625 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$d_{xy} \rightarrow d_{yz\_p_y}$	406 nm (f = 0.003)	-
$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	392 nm (f = 0)	-
<b>TD-DFT: [Mo(NH)(NCCH<sub>3</sub>)(PH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>		<b>[Mo(NH)(NCCH<sub>3</sub>)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>
Zuordnung	Energie (Oszillatorenstärke)	Experiment
$d_{xy} \rightarrow d_{xz\_p_x}$	597 nm ( f = 0.001 )	525 nm
$d_{xy} \rightarrow d_{yz\_p_y}$	556 nm (f = 0)	-
$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$	380 nm (f = 0)	-

**Tabelle 11: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Übergangsenergien**

Das UV-Vis-Spektrum des Nitrido-Komplexes [Mo(N)(N<sub>3</sub>)(depe)<sub>2</sub>] zeigt den  $d_{xy} \rightarrow d_{xz\_p_x}$ -Übergang ( $n \rightarrow \pi_x^*$ ) bei 398 nm. Dieser ist für einen Ligandenfeldübergang mit  $\epsilon = 460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  recht intensiv, was mit Hilfe der DFT-Rechnungen einem hohen Molybdän-p-Orbitalanteil des LUMO zuzuschreiben ist. Zudem ergeben TD-DFT-Rechnungen mit 401 nm für diesen Übergang eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Darüber hinaus ergeben die Rechnungen, die an einem Komplex mit linear gebundenem Azid-Liganden vorgenommen wurden, einen energetischen Unterschied zwischen den elektronisch angeregten Zuständen ( $n \rightarrow \pi_x^*$ ) und ( $n \rightarrow \pi_y^*$ ) von etwas über  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Durch den abgewinkelten Azid-Liganden wird zum einen die energetische Aufspaltung der Zustände noch verstärkt. Zum anderen trägt die verminderte Symmetrie zu einer veränderten Intensität der einzelnen Übergänge bei, so dass die beobachtete Absorptionsbande bei 398 nm nur dem  $n \rightarrow \pi_x^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Durch Abkühlen

der Substanz auf 10 K konnte ein schwingungsaufgelöstes Spektrum dieser Absorptionsbande erhalten werden. Dieses ergab eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz für den angeregten Zustand von  $810\text{ cm}^{-1}$ , aus der eine Kraftkonstante von  $4,9\text{ mdyn/\AA}$  ermittelt wurde. Aus dem Intensitätsprofil wurde ein Huang-Rhys-Faktor von  $S = 2,15$  bestimmt. Aus diesen Daten resultierte ein Unterschied in der Gleichgewichtslage zwischen dem Metallzentrum und dem Nitrido-Ligand beim Übergang vom Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand von  $0,12\text{ \AA}$ . Die an diesem Komplex durchgeführten Lumineszenzmessungen zeigen ebenfalls Progressionsbanden. In diesem Fall entspricht die Frequenz mit  $980\text{ cm}^{-1}$  den bereits aus IR- und Raman-Messungen erhaltenen Ergebnissen für die Metall-N-Schwingung im elektronischen Grundzustand. Die Ergebnisse aus der weiteren Analyse sind mit einem Huang-Rhys-Faktor von  $S = 2,25$  und einem Unterschied in der Gleichgewichtslage von  $0,11\text{ \AA}$  vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Absorption. Bemerkenswert ist der energetische Unterschied zwischen den  $0\leftrightarrow 0$ -Übergängen von  $3030\text{ cm}^{-1}$ . Die beteiligten elektronisch angeregten Zustände können also nicht identisch sein. Vielmehr erfolgt zunächst die Absorption in einen Singulett-Zustand. Dieser vollzieht dann ein ISC in einen Triplett-Zustand, aus dem schließlich die Lumineszenz erfolgt. Der energetische Unterschied dieser beiden angeregten Zustände ist entsprechend durch die  $3030\text{ cm}^{-1}$  gegeben. Im Absorptionsspektrum ist darüber hinaus noch eine schwache Bande erkennbar, die ihrer energetischen Lage nach dem spin-verbotenen Übergang in den Triplett-Zustand zugeordnet werden kann. Alle Versuche den entsprechenden Wolfram-Komplex zu synthetisieren schlugen fehl.<sup>65</sup> Im Absorptionsspektrum dieser Substanz müsste die Absorption in den Triplett-Zustand aufgrund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung entsprechend mehr Intensität aufweisen.

Die an dem Molybdän-Nitrido-System erhaltenen Ergebnisse können mit Untersuchungen an Molybdän- und Wolfram-Oxo-Komplexen verglichen werden.<sup>75,76,81</sup> Da Re et al. untersuchten Molybdän-Oxo-*trans*-Chloro-Komplexe  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})\text{L}_4]^+$  mit unterschiedlichen äquatorialen Liganden ( $\text{L} = \text{CNBu}^t, \text{PMe}_3, 1/2\text{ dmpe}$ ).<sup>76</sup> Durch die unterschiedlichen Liganden in äquatorialer Position nimmt die Symmetrie der entsprechenden Komplexe ausgehend von  $\text{C}_{4v}$  in  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})(\text{NCBu}^t)_4]^+$  zu  $\text{C}_{2v}$  in  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_4]^+$  und in  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]^+$  sukzessive ab. Die  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergänge liegen im Spektrum des Komplexes mit  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie übereinander, während in den Absorptionsspektren der Komplexe mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie die  $n\rightarrow\pi_x^*$  und  $n\rightarrow\pi_y^*$ -Übergänge energetisch unterschiedlich sind. In diesen Fällen gelang die Beobachtung von Progressionsbanden nur mit Hilfe von polarisierter

Einkristallabsorptionsspektroskopie bei tiefen Temperaturen. Entsprechend lässt sich die fehlende zweite Absorption im Spektrum des Nitrido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  nur durch den abgewinkelten Azid-Liganden erklären. Darüber hinaus zeigen die Oxo-Komplexe erstaunliche Parallelen zu dem Nitrido-Komplex. Die Metall-Oxo-Schwingung findet man im Bereich von  $950 \text{ cm}^{-1}$ . Im elektronisch angeregten Zustand tritt diese bei rund  $800 \text{ cm}^{-1}$  auf. Somit wird auch hier die Metall-Ligand-Bindung durch die elektronische Anregung stark geschwächt. Die Franck-Condon-Analyse ergab analog zu dem Nitrido-Komplex eine Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes um  $0.09 \text{ \AA}$ .

Neben dieser Absorptionsbande bei  $398 \text{ nm}$  konnte in dem Festkörperspektrum auch eine Bande bei  $330 \text{ nm}$  beobachtet werden, die durch den Vergleich mit analogen Molybdän-Oxo-Komplexen dem  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang zugeordnet werden kann.<sup>75</sup> Die TD-DFT-Rechnungen hatten für diesen Übergang eine Energie von  $392 \text{ nm}$  ergeben.

Im Spektrum des protonierten Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]^+$  sinken die  $\pi^*$ -Orbitale in ihrer relativen Energie ab, so dass der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu niedrigeren Energien verschoben wird (auf  $518 \text{ nm}$ ). Zudem entspricht die Intensität des Überganges mit  $\epsilon = 145 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  der eines normalen Ligandenfeldüberganges. Die  $\pi^*$ -Orbitale sind in ihrer Energie soweit abgesunken, dass sie kaum noch Beimischungen der energetisch höher liegenden Molybdän-p-Orbitale enthalten (  $2 \%$  bzw.  $5 \%$ ). Dadurch wird das Paritätsverbot nicht mehr durch d-p-Mischung umgangen, wie dies im Nitrido-System der Fall ist. Die TD-DFT-Rechnungen ergaben mit einer berechneten Energie von  $523 \text{ nm}$  für den  $n \rightarrow \pi_x^*$  Übergang wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Der energetische Unterschied in den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen wird hier auf  $1200 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die Energie für den  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang wird mit  $391 \text{ nm}$  ebenfalls korrekt berechnet.

Betrachtet man das UV-Vis-Spektrum des Alkylimido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  erkennt man den  $n \rightarrow \pi_x^*$  Übergang bei  $510 \text{ nm}$ . Dieser zeigt sich also nach veränderter *trans*- und äquatorialer Ligandierung, sowie dem Austausch des Imido-Protons gegen eine Ethylgruppe in seiner energetischen Lage kaum beeinflusst. Die Intensität dieses Überganges beträgt gerade noch die Hälfte ( $\epsilon = 75 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). In diesem Fall kann der  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang bei  $385 \text{ nm}$  mit  $\epsilon = 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Hinzu kommt bei  $300 \text{ nm}$  eine CT-Bande, die für Systeme mit dppe Liganden typisch ist.<sup>78,79</sup>

Bei tiefen Temperaturen zeigen die Festkörperabsorptionsspektren des Alkylimido-Komplexes, analog zum Nitrido-*trans*-Azid-Komplex, eine Progression auf der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. Die Frequenz könnte dabei mit  $510 \text{ cm}^{-1}$  einer Mo-N-C-Deformationsschwingung entsprechen. Die  $n \rightarrow \pi_x^*$  und  $n \rightarrow \pi_y^*$ -Übergänge weisen unterschiedliche Intensitäten auf, so dass die beobachteten Progressionsbanden im Absorptionsspektrum dem intensiveren  $n \rightarrow \pi_x^*$ -Übergang zugeordnet werden können. Der Grund für diese unterschiedlichen Intensitäten bleibt jedoch unklar.

Das UV-Vis-Spektrum des Nitrido-Komplexes mit *trans*-Nitril Liganden  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^+$  wird dominiert durch die Charge-Transfer-Bande in die aromatischen Phosphin-Liganden bei 330 nm. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist hier verschoben auf 450 nm und verfügt mit  $\epsilon = 625 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  über eine hohe Intensität. Durch Protonierung zum Imido-System  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^{2+}$  wird diese Bande verschoben auf 525 nm. Die TD-DFT-Rechnungen hätten hier eine größere Verschiebung erwarten lassen. Wird der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Nitrido-System mit 437 nm bei etwas zu hoher Energie berechnet, so fällt die berechnete Energie für den Imido-Komplex mit 596 nm zu niedrig aus.

Aus den verbleibenden Anteilen an unprotoniertem Nitrido-Komplex - erkennbar an der Bande bei 425 nm - bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen konnte für den Imido-Komplex eine Säurekonstante abgeleitet werden. Nach Umrechnung auf wässrige Systeme wurde so der Wert  $\text{pK}_S\{[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^{2+}\} = 5$  erhalten. Im Vergleich zu den *trans*-anionischen Nitrido-Komplexen ist die Basizität des Nitrido-Stickstoffes mit einem *trans*-Nitril-Ligand also deutlich verringert.<sup>55</sup> Jedoch konnte gezeigt werden, dass es weiterhin möglich ist, den Nitrido-Komplex mit einer relativ schwachen Säure wie Lutidiniumtetraphenylborat in den Imido-Komplex zu überführen.

Neben den Protonierungsschritten kommt es im Chatt-Zyklus ganz wesentlich auch auf die Reduzierbarkeit der beteiligten Systeme an. Durch den *trans*-Nitril-Liganden sollte die Reduzierbarkeit des Molybdän-Nitrido-Komplexes in erheblichem Maße erleichtert werden. Während die Nitrido-Komplexe mit *trans*-anionischen Liganden Reduktionspotentiale aufweisen, welche ausserhalb des Stabilitätsbereiches gängiger Lösungsmittel und Leitelektrolyten liegen ( $E_p^{\text{Red}} < -2,4 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ ), konnte für den *trans*-Nitril-Komplex ein Reduktionspeak von  $E_p^{\text{Red}} = -1,53 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  erhalten werden. Dieser Trend sollte sich auch auf die Imido-Komplexe übertragen lassen. Mit *trans*-anionischen Liganden sind diese

im Bereich von - 2 V bis - 2,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  reduzierbar.<sup>24</sup> Entsprechend sollte hier durch den Einsatz von *trans*-Nitril-Liganden ein Reduktionspotential resultieren, welches im Bereich des beispielweise im Schrock-Zyklus eingesetzten Reduktionsmittels Decamethylchromocen liegt ( $E_{1/2} \{[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Cr}]^+ / [(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Cr}]\} = -1,2 \text{ V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).<sup>82,83</sup> Die entsprechende Verbindung mit dppe als Co-Ligand konnte nicht synthetisiert werden. Jedoch zeigt das literaturbekannte depe System  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{NCCH}_3)(\text{depe})_2]^{2+}$  einen Reduktionspeak bei - 1,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .<sup>69</sup> Dabei ist zu beachten, dass die Alkylphosphine im Vergleich zu den Arylphosphinen zu einem negativeren Reduktionspotential des Komplexes führen.

Die hier angeführten Ergebnisse legen also die Verwendung eines Ligandensystems nahe, bei dem in *trans*-Position zu dem Stickstoff ein Nitril-Ligand fixiert ist. Zwar wird so auf der Stufe des Nitrids der Nitrido-Ligand stärker an das Metallzentrum gebunden und die Protonierung erschwert, dafür ist das System dann auf der Stufe des Imido-Komplexes leichter reduzierbar. Im nächsten Kapitel soll nun untersucht werden, welcher Einfluss aus einer zusätzlichen positiven Ladung im Komplex resultiert, in dem die Ligandsphäre unverändert bleibt. Dazu wurden analoge Komplexe mit Rhenium als Metallzentrum synthetisiert und untersucht.



## 5. Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexe

Die Eigenschaften der Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)-Komplexe sollen nun mit denen der Rhenium(V) Analoga verglichen werden. Dabei spielt vor allem die veränderte Ladungsbilanz dieser Komplexe mit einer zusätzlichen positiven Ladung eine entscheidende Rolle. So sind die Rhenium(V)-Nitrido-Komplexe nur mit konzentrierten Mineralsäuren protonierbar.<sup>84</sup> Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Abnahme der Basizität des Molybdän-Nitrids, welches in *trans*-Position einen neutral-Liganden trägt. Zudem kann bei den Rheniumnitriden ein Reduktionspotential bestimmt werden.<sup>85,86</sup> Bei diesen und ähnlichen Komplexen führt der Austausch des anionischen *trans*-Liganden gegen einen neutral-Liganden wie Acetonitril zu einer Verringerung des Reduktionspotentials um 0,6 V.<sup>87</sup> Rhenium-Alkylimide sollten ebenfalls leicht reduzierbar sein. Deren Zweielektronen-reduzierte Spezies, die Amidorhenium(III)-Komplexe sind darüber hinaus stabil und eindeutig charakterisierbar. So entsteht ein solcher Komplex als Nebenprodukt bei der in Abb. 58 gezeigten Synthese eines Rhenium-Phenylimido-Komplexes in Ethanol. Als Reduktionsmittel fungiert bei dieser Reaktion das Lösungsmittel.<sup>88</sup>

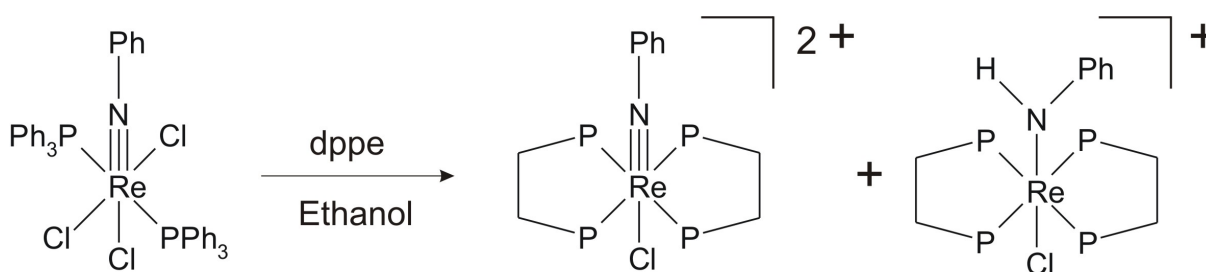


Abbildung 58: Bildung eines Amidorhenium(III)-Komplexes.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass bei diesem Komplex keine Protonen in  $\alpha$ -Position vorhanden sind. Allerdings sollten die einfach alkylierten Komplexe aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Reduktionspotentiale ebenfalls in entsprechende Amido-Komplexe überführbar sein. Dies soll anhand der Bestimmung des Reduktionspotentials eines entsprechenden Alkylimids weiter untersucht werden.

Die Synthese der benötigten Rhenium-Nitrido- und Alkylimido-Systeme erfolgt nach dem in Abb. 59 gezeigten Weg. So erhält man aus Natriumperrhenat nach Umsetzung mit Triphenylphosphin und Salzsäure in Ethanol die Zweielektronen-reduzierte Spezies

*trans*-Trichlorooxobis(triphenylphosphin)rhenium(V). Die Nitrido-Funktion wird dann durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in Ethanol in Anwesenheit von Triphenylphosphin eingeführt. Durch den Einsatz eines Hydrochlorid-Phenylhydrazin-Adduktes liegt bei der Reaktion ein saures Medium vor. Dabei erfolgt nach einer Kondensationsreaktion des Phenylhydrazins ein N-N-Bindungsbruch zum Nitrido-Komplex. Die bei dem Einsatz dieses asymmetrischen Hydrazins ebenfalls denkbare Reaktion zum Phenylimido-Komplex erfolgt höchstens als Nebenreaktion. Anschließend erfolgt mit dem Diphos-Liganden eine Ligandaustauschreaktion zu dem gewünschten Endprodukt, dem  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{diphos})_2]^+$ . Dieses zeigt nur eine sehr geringe Basizität und eine entsprechend geringe Nucleophilie am Nitrido-Stickstoff und kann nur mit sehr starken Elektrophilen wie z.B. Trimethyloxonium alkyliert werden.<sup>84</sup> Dieser Syntheseweg zu den Alkyimiden verlief nicht in gewünschter Art, so dass der ebenfalls abgebildete Syntheseweg über das Methylimidotranchlorobis(triphenylphosphin)-rhenium(V) besprochen wurde. Dieses erhält man durch Umsetzung des Oxo-Komplexes mit dem symmetrischen Dimethylhydrazin. Die Reaktionssequenz ist dann analog zu den Nitrido-Komplexen.

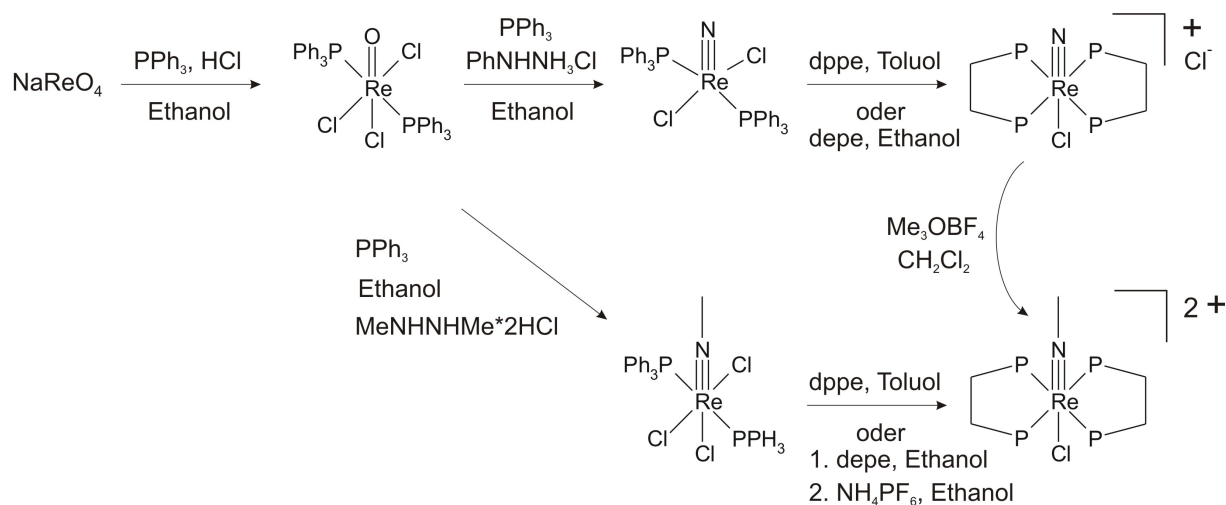


Abbildung 59: Synthese-Übersicht von Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexen.

Von den Alkyimido-Substanzen mit  $\text{dppe}$  als Co-Liganden konnten aufgrund dessen geringer Löslichkeit nur verunreinigte Proben dargestellt werden.



## 5.1 Darstellung der Rhenium-Nitrido-Komplexe

### 5.1.1 Synthese von *trans*-Trichlorooxobis(triphenylphosphin)rhenium(V)

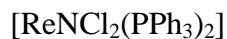
Eine Lösung aus 1,65 g (6,04 mmol) Natriumperrhenat und 9 g Triphenylphosphin in 100 ml Ethanol wurde mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Der Ansatz wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten betragen 80 - 95 % der Theorie (Lit.= 78 %).<sup>89</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Re}$	51,9 / 3,6 / 0,0
Gefunden:	49,3 / 3,3 / 0,0

### 5.1.2 Synthese von Dichloronitridobis(triphenylphosphin)rhenium(V)

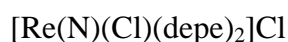
Zu einer Lösung aus 2,29 g (2,71 mmol) *trans*-Trichlorooxobis(triphenylphosphin)-rhenium(V) und 1,5 g (5,72 mmol) Triphenylphosphin in 40 ml Ethanol wurden 0,4 g (2,77 mmol) Phenylhydrazinhydrochlorid gelöst in 10 ml Ethanol gegeben. Anschließend wurden 2 ml destilliertes Wasser zugegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene orange-braune Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten betragen 55 - 83 % der Theorie (Lit.= 85 %).<sup>90</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NCl}_2\text{P}_2\text{Re}$	54,3 / 3,8 / 1,8
Gefunden:	54,2 / 4,0 / 1,5

### 5.1.3.1 Synthese von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$

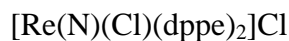
Zu einer Lösung aus 0,8 g (1,01 mmol) Dichloronitridobis(triphenylphosphin)rhenium(V) in 60 ml Ethanol wurden 1,25 g (6,06 mmol) 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan gegeben. Der Ansatz wurde 2,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf ca. 5 ml eingengt und mit 80 ml Diethylether versetzt. Nach stehen über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie (Lit.= 85 %).<sup>84</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{NCl}_2\text{P}_4\text{Re}$	35,1 / 7,1 / 2,1
Gefunden:	37,0 / 7,7 / 1,8

### 5.1.3.2 Synthese von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

Die Synthese des dppe-Komplexes verläuft analog zu der oben beschriebenen Synthese mit depe. In diesem Fall dient, abweichend von der Vorschrift, Toluol anstelle von Benzol als Lösungsmittel. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 5 ml, wurde diese über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Die Ausbeute betrug 46 % der Theorie (Lit.= 70 %).<sup>85</sup>



Elementaranalyse:	C / H / N
Berechnet: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{NCl}_2\text{P}_4\text{Re}$	58,5 / 4,5 / 1,3
Gefunden:	58,9 / 4,8 / 1,2

Aus der Mutterlauge konnten noch dunkelbraune Kristalle gewonnen werden, welche einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Es stellte sich heraus, dass es sich hierbei um die reduzierte Spezies  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$  mit einem Molekül Toluol handelt.

### 5.1.3.3 Die Kristallstruktur von $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

Der Komplex  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$  fiel bei der Synthese von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  als Nebenprodukt in Form von Kristallen an, welche einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen wurden.

Die erhaltene Struktur wird in Abb. 60 wiedergegeben. Zur besseren Übersicht wurden das Toluol und alle Wassertstoffe nicht mit abgebildet. Wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 12 zusammengestellt. Weitere Informationen bezüglich Strukturbestimmung, Atomkoordinaten sowie der isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

Die Substanz  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und enthält 4 Formeleinheiten in einer Elementarzelle.

Die Metall-Chlor-Abstände betragen  $2,4282 \text{ \AA}$ , die Metall-Phosphor-Abstände betragen im Schnitt  $2,4227 \text{ \AA}$ . Die Phosphor-Rhenium-Phosphor Winkel weisen im Ring  $80,12^\circ$  und offen  $99,88^\circ$  auf. Diese Struktur zeigt keine nennenswerten Unterschiede zu den bereits bekannten Strukturen des Komplexes  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$ , welche jedoch ein anderes Kristallsolvens aufweisen.<sup>88,91,92,93</sup>

$[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	
$\Delta \text{ Re-Cl}$	$2,4282 \text{ \AA}$
$\Delta \text{ Re-P(1)}$	$2,4210 \text{ \AA}$
$\Delta \text{ Re-P(2)}$	$2,4243 \text{ \AA}$
$\sphericalangle_{\text{Ring}} \text{ P-Re-P}$	$80,12^\circ$
$\sphericalangle_{\text{Offen}} \text{ Re-Cl}$	$99,88^\circ$
$\sphericalangle \text{ Cl-Re-Cl}$	$180^\circ$

Tabelle 12: Wichtige Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

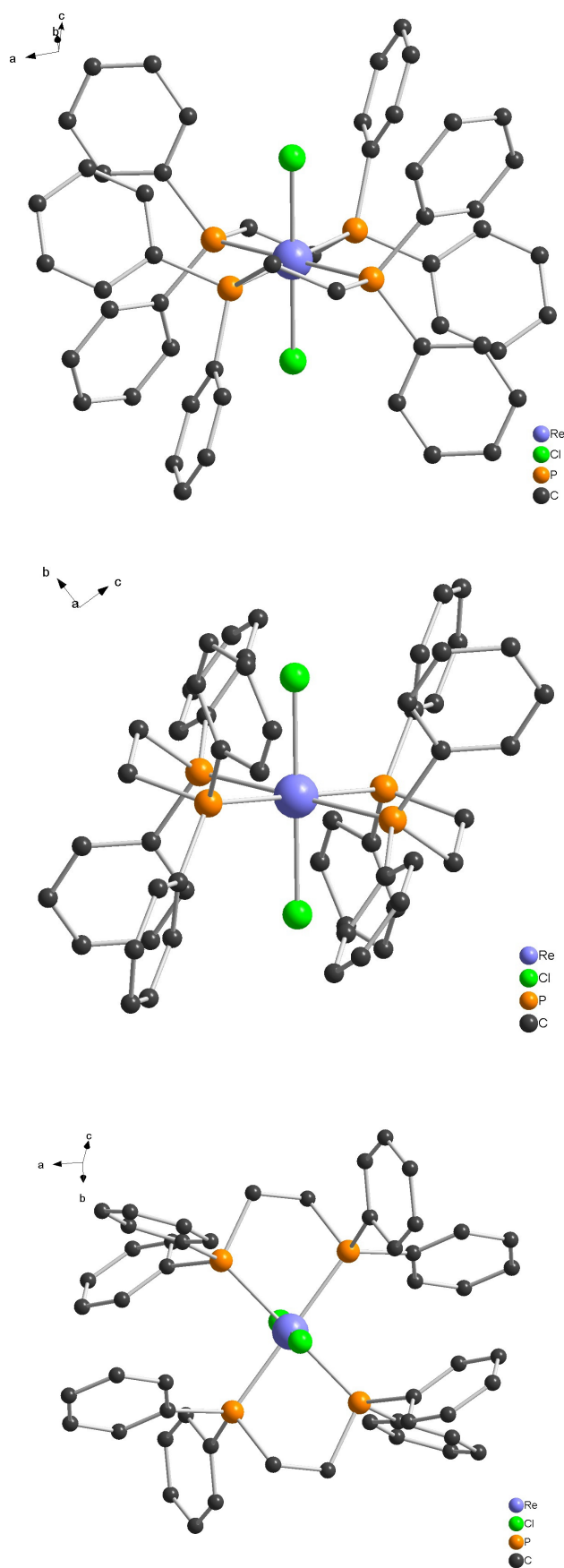


Abbildung 60: Kristallstruktur von  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ .

## 5.2 Darstellung der Rhenium-Methylimido-Komplexe

### 5.2.1 Synthese von Methylimidotrchlorobis(triphenylphosphin)rhenium(V)

Eine Lösung aus 2,29 g (2,71 mmol) *trans*-Trichlorooxobis(triphenylphosphin)rhenium(V) und 1,5 g Triphenylphosphin in 40 ml Ethanol wurde mit einer Lösung aus 0,38 g (2,77 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid in 10 ml Ethanol versetzt. Der Ansatz wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf ca. 5 ml eingengt. Nach Kaltstellen über Nacht wurde der Niederschlag abgetrennt und zwei mal mit je 15 ml Toluol gewaschen. Es wurden 1,26 g eines grau-blauen Feststoffs erhalten. Die Ausbeute betrug 55 % (Lit.= 91 %) <sup>94</sup>



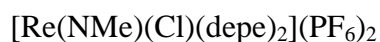
Elementaranalyse: C / H / N

Berechnet: C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>NCl<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re 52,5 / 3,9 / 1,7

Gefunden: 50,6 / 4,5 / 1,1

### 5.2.2 Synthese von [Re(NMe)(Cl)(depe)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Zu einer Lösung aus 500 mg (0,59 mmol) Methylimidochlorobis(triphenylphosphin)rhenium(V) in 45 ml Ethanol wurden 1,07 g (5,19 mmol) 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan gegeben und 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert und zwei mal mit je 5 ml Ethanol gewaschen wurde. Anschließend wurde der Feststoff in warmen Ethanol gelöst und mit 285 mg (1,75 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Nach Abkühlen bildete sich ein Niederschlag, welcher abfiltriert und wiederum mit Ethanol gewaschen wurde. Die Ausbeute beträgt 48 %.



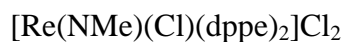
Elementaranalyse: C / H / N

Berechnet: C<sub>21</sub>H<sub>51</sub>NCIF<sub>12</sub>P<sub>6</sub>Re 26,5 / 5,4 / 1,5

Gefunden: 30,7 / 6,6 / 1,0

### 5.2.3 Synthese von $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$

Bei der Synthese des dppe-Komplexes wurde als Lösungsmittel Toluol verwendet. Bei einem Einsatz von 500 mg (0,59 mmol) Methylimidochlorobis(triphenylphosphin)-rhenium(V) und 1,64 g (4,12 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurde nach 2 d Erhitzen unter Rückfluss ein gelber, schwerlöslicher Feststoff erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte auch keine Umkristallisation durchgeführt werden. Dies erklärt auch die schlechte Elementaranalyse. Die Ausbeute beträgt 35 %.



Elementaranalyse:                    C / H / N

Berechnet:  $\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{NCl}_3\text{P}_4\text{Re}$  56,9 / 4,6 / 1,3

Gefunden:                            56,8 / 5,1 / 0,4

## 5.3 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektren von  $[\text{Re}(\text{N})\text{Cl}(\text{depe})_2]\text{Cl}$  und dem alkylierten  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$  sind in Abb. 61 und Abb. 62 zu sehen.

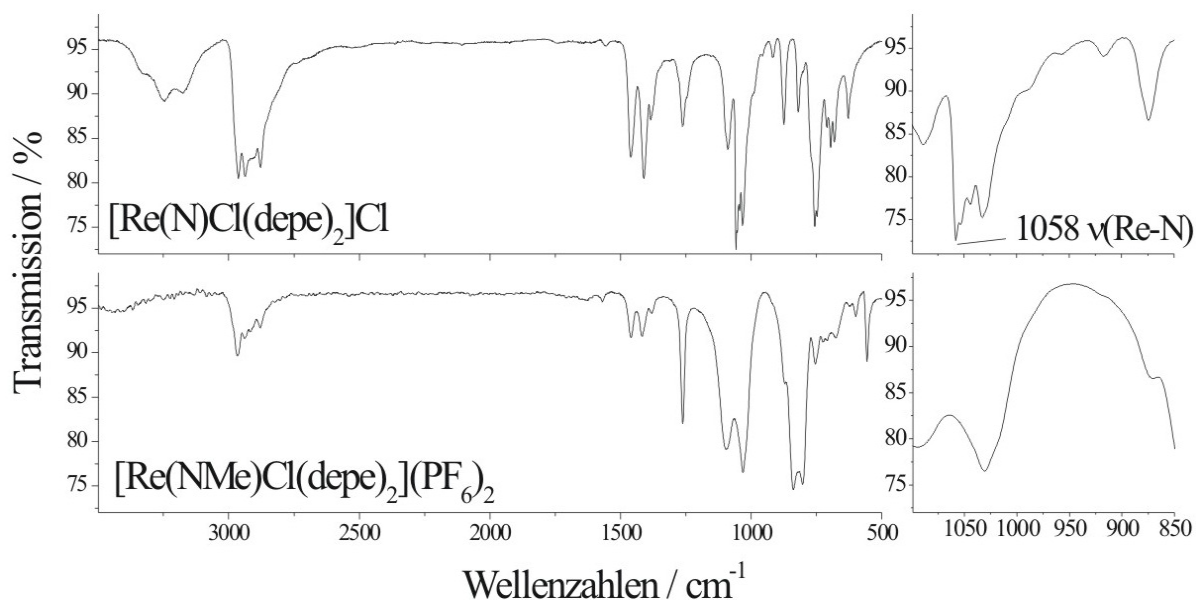


Abbildung 61: IR-Spektren von  $[\text{Re}(\text{N})\text{Cl}(\text{depe})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ .

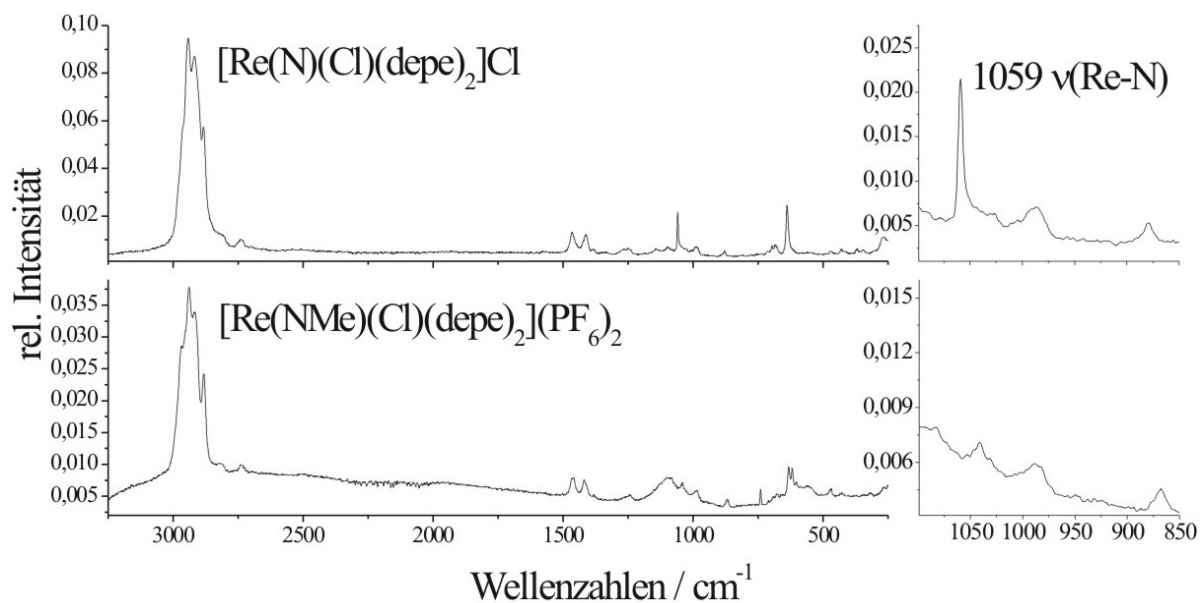


Abbildung 62: Raman-Spektren von  $[\text{Re}(\text{N})\text{Cl}(\text{depe})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ .

In den Spektren des Nitrido-Komplexes erkennt man die Metall-Stickstoff-Schwingungsbande bei  $1058\text{ cm}^{-1}$ . Sie liegt damit energetisch etwas höher als in den Molybdän- und Wolfram-Systemen. Die Spektren des alkylierten Komplexes entsprechen im wesentlichen denen des Nitrido-Komplexes. Natürlich muss sich die Position der Metall-Stickstoff-Schwingungsbande in diesem System verändern und so liegt die Bande bei  $1058\text{ cm}^{-1}$  hier nicht mehr vor. Eine eindeutige Zuordnung der Metall-Stickstoff und der N-C-Schwingung ist, wie bereits bei den Molybdän-Komplexen, nicht möglich.

Die entsprechenden Spektren der dppe-Systeme sind in Abb. 63 und Abb. 64 zu sehen. Zum Vergleich ist bei den IR-Spektren auch das Spektrum des kristallin angefallenen Nebenproduktes  $[\text{Re}(\text{Cl}_2)(\text{dppe})_2]$  aufgetragen.

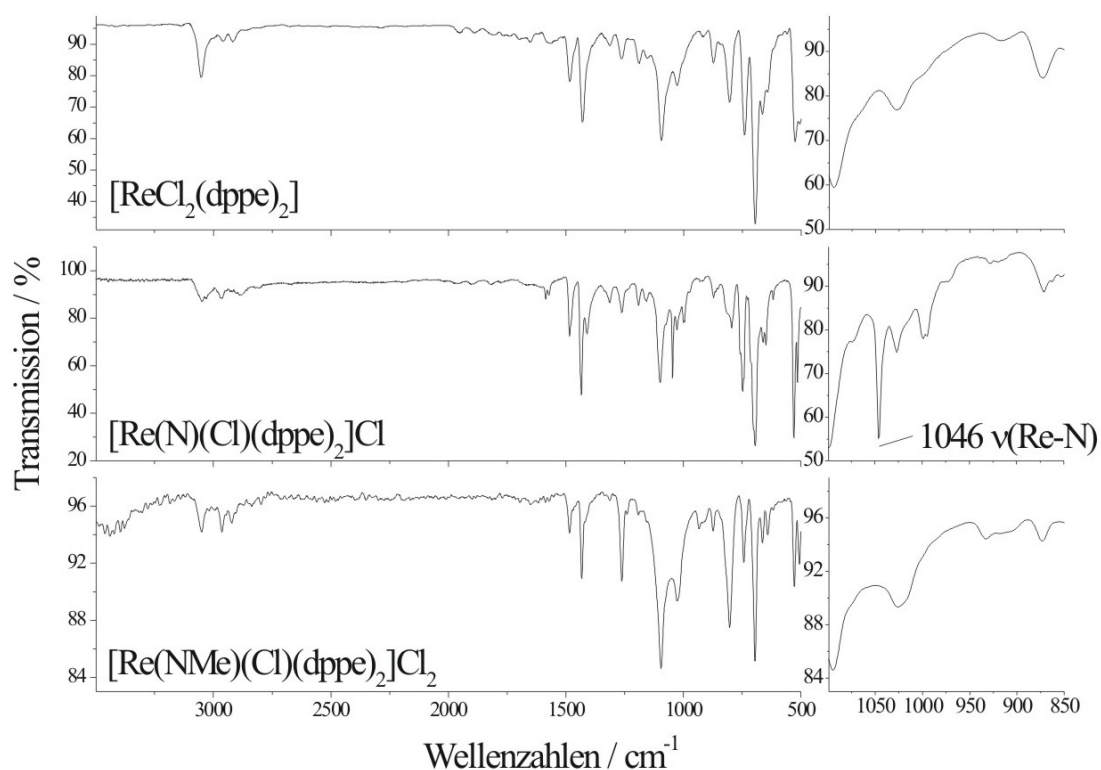


Abbildung 63: IR-Spektren von  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ .



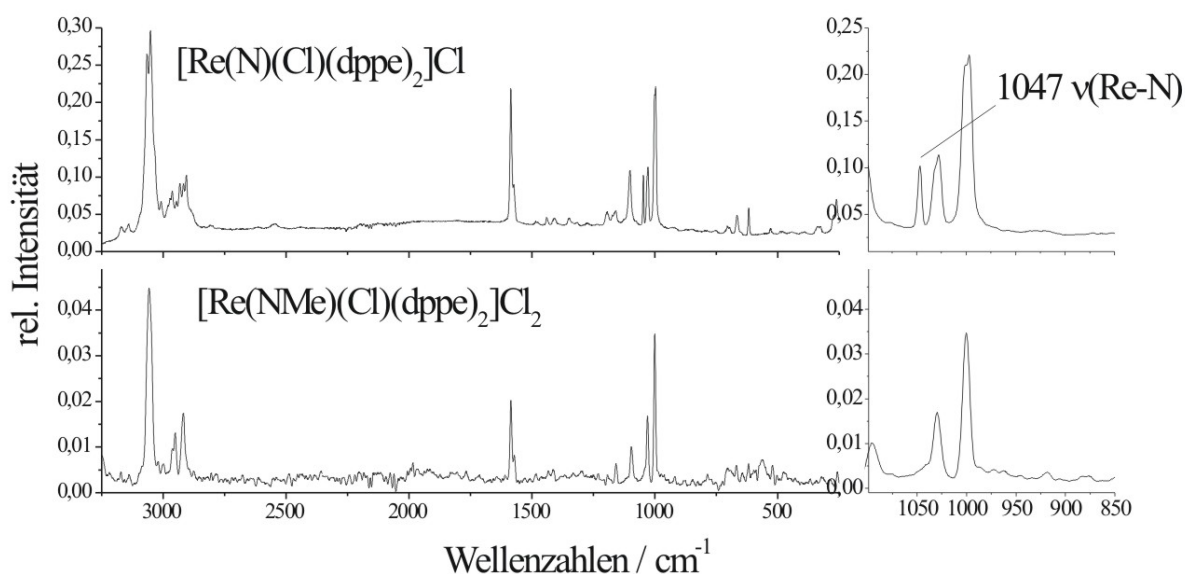


Abbildung 64: Raman-Spektren von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ .

Durch Vergleich der drei Spektren miteinander ist die Zuordnung der Schwingungsbande bei  $1046\text{ cm}^{-1}$  zur Metall-Stickstoff Schwingung eindeutig. Diese Position findet sich auch in dem Raman-Spektrum wieder. Diese Schwingung ist im Vergleich zu den depe-Systemen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies erscheint auch sinnvoll, da das Phenylphosphin im Vergleich zu dem Alkylphosphin über bessere Akzeptoreigenschaften verfügt und somit weniger Ladungsdichte in den bindenden Orbitalen verbleibt. Auch der Vergleich mit Literaturdaten zeigt hier gute Übereinstimmungen. Im System  $[\text{Re}(\text{N})\text{Cl}(\text{dmpe})_2]^+$  findet sich die Metall-N-Schwingung bei  $1059\text{ cm}^{-1}$ <sup>84,95</sup> und in Arylphosphin-Systemen wird diese bei  $1043\text{ cm}^{-1}$  angegeben.<sup>85</sup> Wie schon bei den depe-Systemen angesprochen, lässt sich auch hier beim alkylierten System weder die Metall-N-Schwingung noch die Stickstoff-Kohlenstoff-Schwingung eindeutig zuordnen. Auch dies ist literaturbekannt.<sup>59,84</sup>

## 5.4 Optische Spektroskopie

In Abb. 65 ist das Absorptionsspektrum von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  in wässriger Lösung zu sehen.

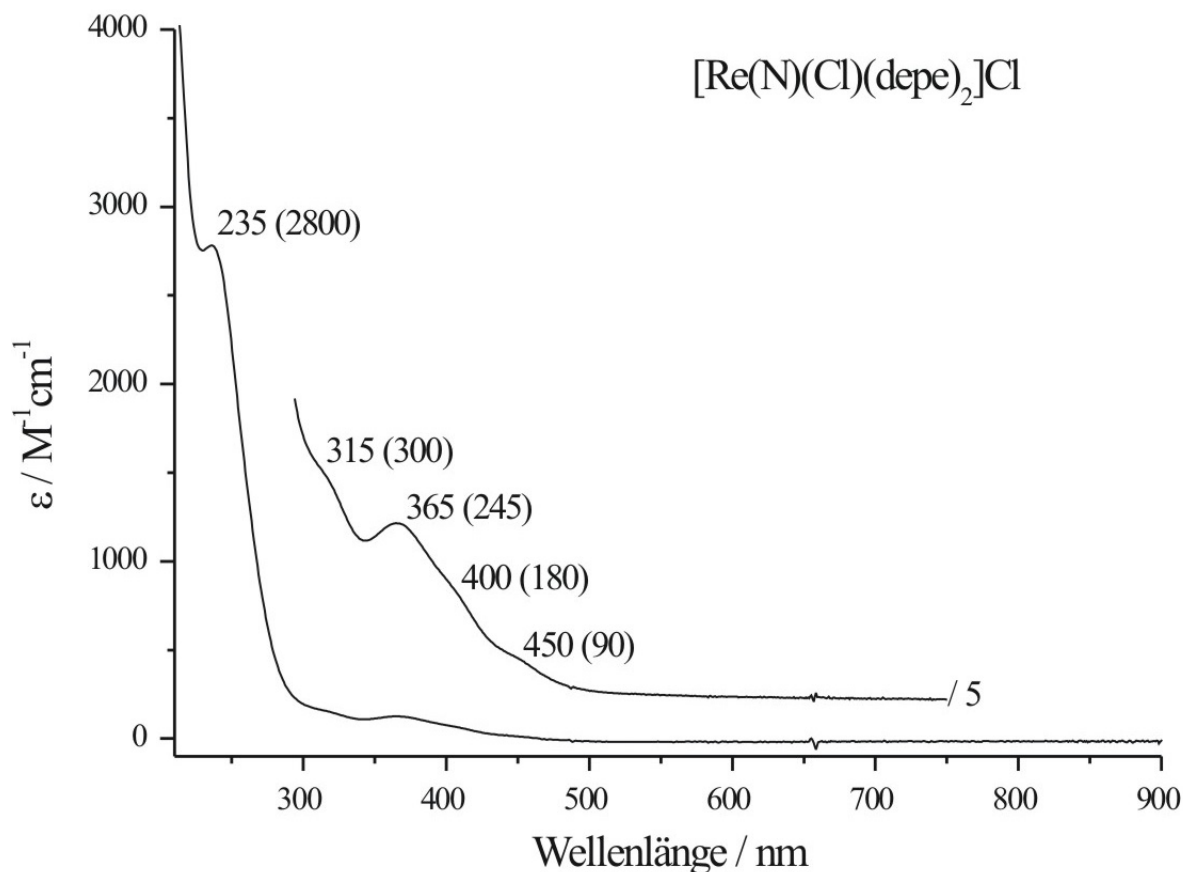


Abbildung 65: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

Man erkennt deutlich eine Bande bei 365 nm mit einem Koeffizienten von  $245 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Bei 400 nm befindet sich eine Absorptionsschulter mit  $\epsilon = 180 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Aufgrund der Lage und Intensität lassen sich diese Banden als  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge deuten. In diesem Fall ist die Entartung der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale in x und y Richtung um  $2400 \text{ cm}^{-1}$  aufgehoben. Der Absorptionsfuß bei 450 nm kann analog zu dem Molybdän-Nitrido-Komplex durch den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den Triplett-Zustand erklärt werden. Mit  $\epsilon = 90 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  hat dieser für einen spin-verbotenen Übergang recht viel Intensität. Dies kann durch die Spin-Bahn-Kopplung im Rhenium-Komplex erklärt werden. Eine entsprechende Absorption kann auch in Wolfram-Oxo-Komplexen wie  $[\text{W}(\text{O})(\text{I})(\text{dppe})_2]^+$  beobachtet werden.<sup>75</sup>

Bei 315 nm erkennt man eine weitere Absorptionsbande mit einem Absorptionskoeffizienten von  $\varepsilon = 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Molybdän-Systemen kann diese Bande dem  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang zugeordnet werden. Schließlich erkennt man bei 235 nm ( $\varepsilon = 2800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) noch einen intensiven CT-Übergang.

Aus Literaturdaten werden diese Positionen im analogen Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]^+$  im wesentlichen bestätigt. Der CT-Übergang findet sich hier etwas ins rote verschoben bei 257 nm ( $\varepsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) mit einer vergleichbaren Intensität. Vermutlich aufgrund dieser Verschiebung konnte der  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang in diesem Komplex nicht beobachtet werden. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang befindet sich in diesem System bei vergleichbaren 362 nm und einer Intensität von  $\varepsilon = 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Weder die Aufspaltung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges noch der Absorptionsfuß fanden in der Literatur Erwähnung. Jedoch wurde gezeigt, dass dieser Komplex eine Lumineszenz bei 507 nm zeigt und dabei eine Progression mit einer Schwingungsfrequenz von  $1060 \text{ cm}^{-1}$  aufweist.<sup>95</sup> Somit besitzen diese Komplexe eine große Ähnlichkeit mit dem bereits besprochenen Molybdän-Komplex.

Darüber hinaus wurde die Basizität dieses Systems untersucht. Zunächst wurde versucht einen protonierten Imido-Komplex zu synthetisieren. Dazu wurde trockenes Chlorwasserstoffgas auf dem Nitrido-Komplex bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgefroren. Beim Auftauen zu flüssigem Chlorwasserstoff bildete sich der gewünschte Imido-Komplex, erkennbar an der Rotfärbung der Substanz. Allerdings bildete sich nach dem Verdampfen des Chlorwasserstoffes die gelbe Farbe des Nitrido-Komplexes zurück. Das IR-Spektrum dieser Substanz glich dem in Abb. 61 gezeigten des eingesetzten Eduktes. In wässrigen Lösungen mit niedrigem pH-Wert ist es jedoch möglich, den Imido-Komplex zu untersuchen. So wurden UV-Spektren von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  in konzentrierter Salzsäure aufgenommen, welche in Abb. 66 zu sehen sind. Das sich bildende  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]^{2+}$  zeigt eine neue, sehr intensive Bande bei 306 nm ( $\varepsilon = 1950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), welche in der Literatur an dem analogen System  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]^{2+}$  einem Ligand-Metall-CT Übergang zugeordnet wird. Dies wird vor allem durch die Abhängigkeit dieser Absorptionsbande vom *trans*-Liganden verifiziert.<sup>84</sup> Im niederenergetischen Bereich finden sich wieder zwei Absorptionsbanden bei 410 nm und 440 nm, welche dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen sind. Die Aufspaltung der  $\pi^*$ -Orbitale beträgt hier also nur etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensitäten sind mit Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 100$  bzw  $110 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  etwas geringer als im Nitrido-Komplex. Dies stellt wiederum eine Parallele zu den Molybdän-Systemen dar. Bei 510 nm erkennt man darüber hinaus noch eine sehr

schwache Absorption, welche wiederum dem spin-verbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den Triplett-Zustand zugeordnet wird.

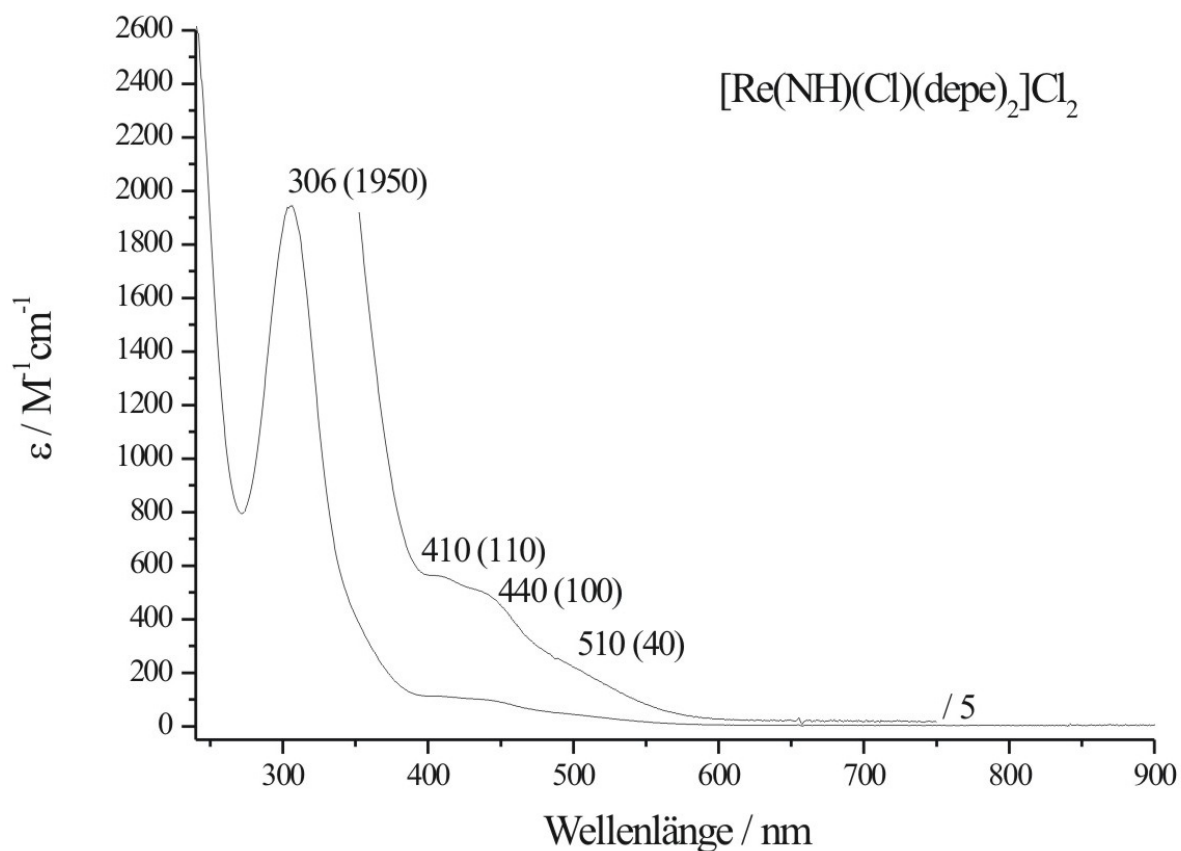


Abbildung 66: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  in konz.  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ :  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}_2$ .

Im Zusammenhang mit der Basizität des Nitrido-Stickstoffes machten Sullivan et al. noch eine interessante Entdeckung. Sie zeigten, dass der elektronisch angeregte Zustand sich um Größenordnungen basischer verhält, als das System im Grundzustand.<sup>84</sup>

Der Methylimido-Komplex wurde ebenfalls auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht. Mit dem protonierten System vergleichbar erkennt man in den optischen Spektren in Abb. 67 deutlich die  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden bei 400 und 440 nm. Der Singulett-Triplett-Übergang kann hier kaum beobachtet werden. Die Lage des LMCT-Überganges in diesem System ist, im Vergleich zum protonierten System um unerwartete 46 nm verschoben, bei 260 nm zu finden.

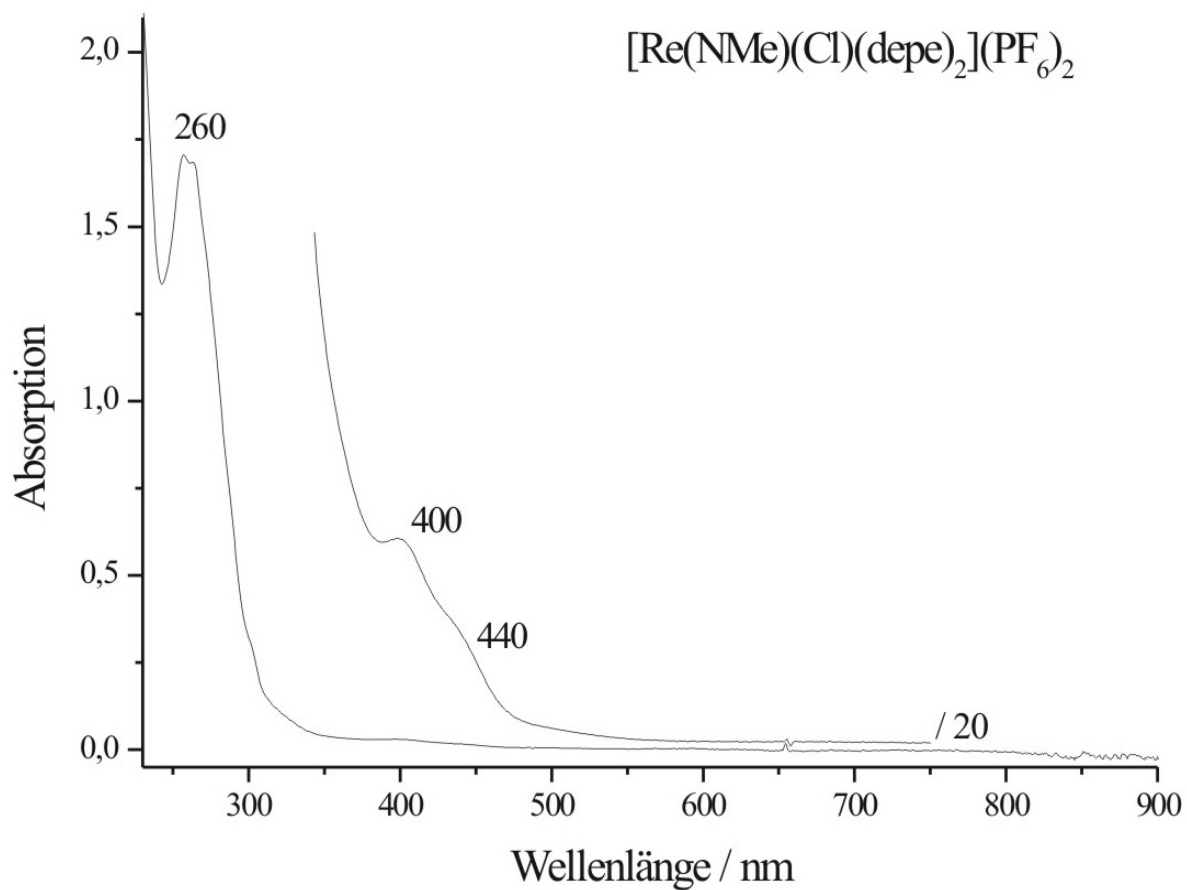
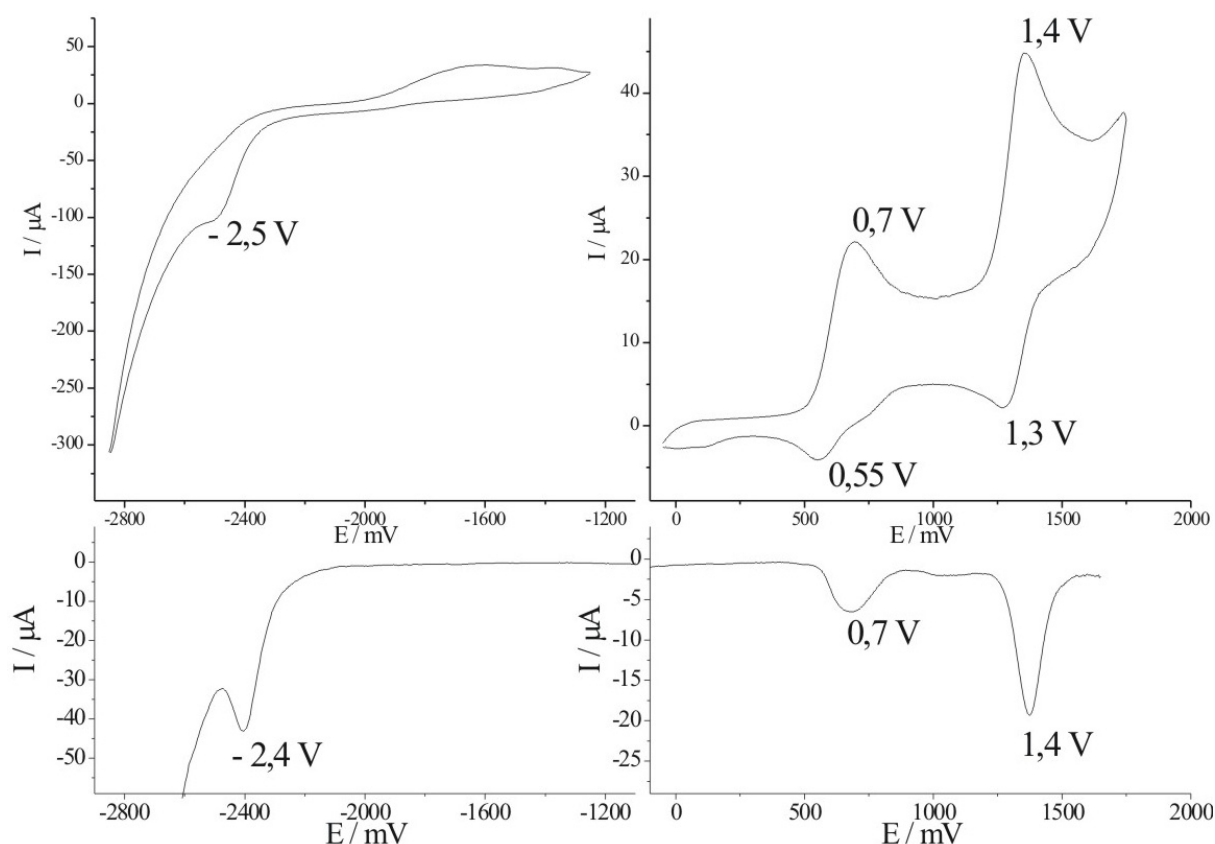


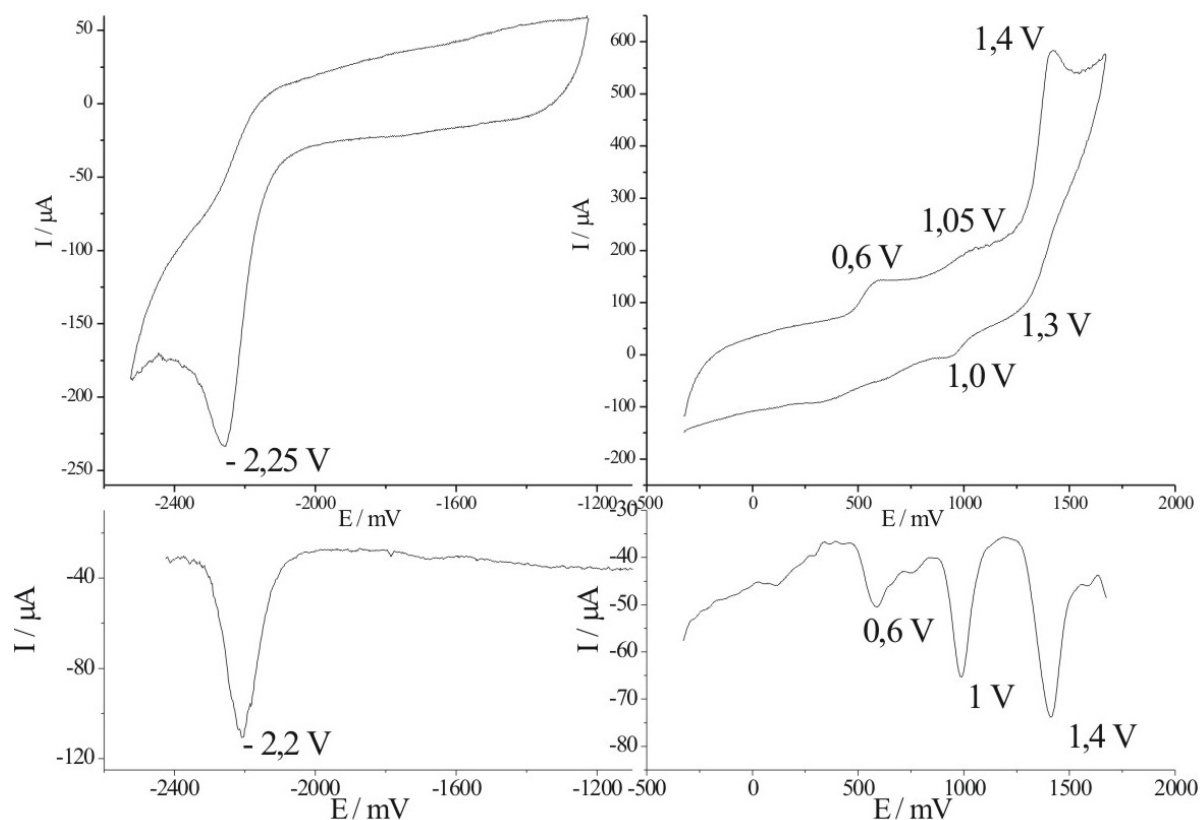
Abbildung 67: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 5.5 Elektrochemische Untersuchungen



**Abbildung 68: Zyklovoltammogramme (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramme von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .**

Zunächst wurden Zyklovoltammogramme und Differenz-Puls-Voltammogramme von den Rhenium-Nitrido-Komplexen aufgenommen. Die Ergebnisse für den Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  sind in Abb. 68 sehen. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zyklovoltammogramme zu sehen, im unteren Teil die dazugehörigen Differentiellen-Puls-Voltammogramme als reduktive Scans. Die Angaben der Potentiale beziehen sich dabei auf die Lage bezüglich des Redoxpotentials von Ferrocenium/Ferrocen. Die Abbildungen zeigen dabei jeweils den Bereich, in dem die Substanz Redox aktiv ist. So erkennt man im linken Teil der Voltammogramme bei - 2,4 V bzw. - 2,5 V eine irreversible Reduktion des Systems. Im rechten Teil erkennt man quasireversible Oxidationen, welche in den reduktiven DPV's auch anhand ihrer Rückreaktionen bei + 0,7 V und + 1,4 V zu erkennen sind. Das Signal bei 1,4 V kann dem Gegenion Chlorid zugeordnet werden ( $E_{1/2} \{2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-\} = 1.4 \text{ vs. NHE}$ ;  $E_{1/2} \{\text{Fc}^+/\text{Fc}\} = 0,4 \text{ V vs. NHE}$  .<sup>83</sup>), und ist entsprechend auch in den Voltammogrammen von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  zu finden (Abb. 69).



**Abbildung 69: Zykelvoltammogramme (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramme von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .**

Im Voltammogramm dieses dppe Komplexes finden darüber hinaus noch Redoxvorgänge bei + 1 V und + 0,6 V statt. Der wichtige Reduktionspeak findet sich in diesem Falle bei - 2,2 V und liegt damit um ca. 250 mV höher als im System mit depe. Diese Daten werden auch in der Literatur gefunden.<sup>86</sup> Interessant ist hierbei auch, dass bei einem Austausch des Chlorid-Liganden gegen neutrales Acetonitril zum Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^{2+}$  eine Erhöhung des Reduktionspotentials auf - 1,67 V resultiert. Somit ist der Effekt durch den Austausch des *trans*-Liganden im Rhenium-Komplex nicht so groß wie beim Molybdän-Komplex, bei dem sich eine Verschiebung von über 900 mV ergibt.

Abschließend sollte nun noch untersucht werden, welchen Effekt eine Alkylierung am Nitrid zum Alkylimid auf das Redoxpotential hat. Dazu konnte aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}(\text{dppe})_2]^{2+}$  nur der analoge depe-Komplex  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$  untersucht werden. Das Ergebnis ist in Abb. 70 zu sehen. Man erkennt hier, vor allem im DPV, mehrere Reduktionsvorgänge. Dabei wird der Vorgang bei - 0.3 V der Reduktion des eigentlichen Komplexes zugeschrieben. Die weiteren Signale

entspringen der Reduktion von Folgeprodukten. Dies steht im Einklang mit der Literatur, in der das System  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{Cl})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$  untersucht wurde.<sup>96</sup> Dieser zeigt im Vergleich ein sehr ähnliches elektrochemisches Verhalten, wie Tab. 13 entnommen werden kann. Die Art der Folgereduktionen konnte nicht geklärt werden. Allerdings zeigt dieses deutlich verringerte Reduktionspotential im Vergleich zu dem Nitrido-Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})]^{2+}$ , dass die Reduktion durch eine Alkylierung am Nitrido-Stickstoff viel leichter abläuft, so dass sogar Ethanol in der Lage ist, den Komplex  $[\text{Re}(\text{NPh})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^{2+}$  zum Amido-Komplex  $[\text{Re}(\text{NHPh})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  zu reduzieren.

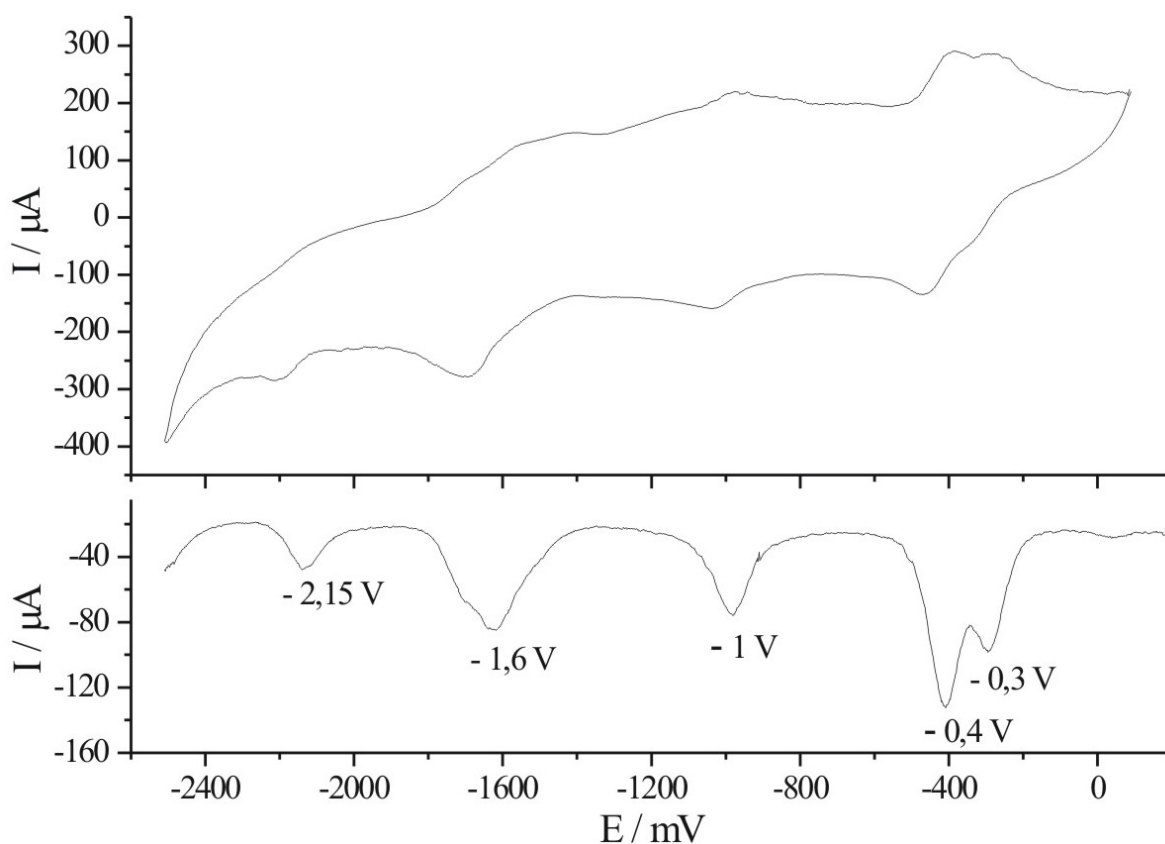


Abbildung 70: Zyklovoltammogramm (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramm von  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

$[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$	- 0,3 V / - 0,4 V	- 1,0 V	- 1,6 V	- 2,15 V
$[\text{Re}(\text{NPh})(\text{Cl})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$	- 0,35 V	- 1,25 V	- 1,49 V	- 1,76 V

Tabelle 13: Vergleich der Reduktionssignale unterschiedlicher Rhenium-Alkylimido-Komplexe



## 5.6 Diskussion

Versucht man den in Abb. 3 gezeigten Chatt-Zyklus auf ein System mit Rhenium als Zentralatom zu übertragen, so zeigt schon der Distickstoff-Komplex entscheidende Unterschiede zu den Systemen mit Molybdän oder Wolfram. Im Vergleich zu diesen bildet Rhenium einen Monodistickstoff-Komplex in der Oxidationsstufe +I, wie das  $[\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}(\text{dppe})_2]$ . Der entscheidende Unterschied ist jedoch, dass dieser Komplex bei der Umsetzung mit Brönstedt-Säuren am Metallzentrum protoniert wird.<sup>35</sup> Diese Reaktionsweise ist im Sinne des Chatt-Zyklus natürlich unproduktiv. Verhindert man die Reaktion mit dem Rhenium durch sterische Anforderungen, wie beispielsweise mit entsprechenden Lewis-Säuren, so reagieren diese mit dem Distickstoff-Ligand.<sup>37,38,39</sup> Sollte man das Metallzentrum also durch geeignete Ligandensphäre vor dem Angriff des Protons schützen können, wäre eine dem Molybdän- und Wolfram-Systemen analoge Chemie denkbar. Bisher konnten die ersten Schritte im Chatt-Zyklus jedoch nicht an entsprechenden Rhenium-Komplexen untersucht werden. Allerdings lassen sich, wie gezeigt, die Rhenium-Nitrido- und Imido-Stufen sehr wohl darstellen und untersuchen. Hinzu kommt, dass mit der Zweielektronen-reduzierten Amido-Spezies  $[\text{Re}(\text{NHPH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  bereits ein Komplex isoliert werden konnte, welcher den nächsten Schritt im Verlauf des Chatt-Zyklus darstellt.<sup>88</sup> Somit eignen sich diese Komplexe sehr gut als Referenzsystem zu den entsprechenden Stufen mit Molybdän oder Wolfram.

Die Metall-Stickstoff-Schwingung in den Rhenium-Nitrido-Komplexen ist im Vergleich zu den Molybdän- und Wolfram-Analoga zu höherer Energie verschoben. Dabei zeigt die Lage der Schwingung hier auch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des äquatorialen Liganden. In dem Komplex mit *depe* als Co-Liganden findet man diese Schwingung bei  $1059\text{ cm}^{-1}$ , während sie im Komplex mit *dppe* bei  $1046\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Die besseren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des *dppe*-Liganden wirken schwächend auf die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung.

Für eine Isolierung protonierter Imido-Komplexe erwies sich der Nitrido-Ligand als nicht basisch genug. Darüber hinaus zeigen die Schwingungsspektren der synthetisierten Alkylimido-Komplexe keine eindeutig identifizierbaren Metall-Stickstoff-Schwingungen. Es kann lediglich festgestellt werden, dass die Metall-Nitrido-Schwingungen in den Spektren der Alkylimide nicht mehr auftreten. Auch hier gilt, wie auch für den Molybdän-Imido-Komplex,

dass wohl nur eine  $^{15}\text{N}$ -Substitution in Verbindung mit einer Normalkoordinatenanalyse Sicherheit über die energetische Lage der Metall-Stickstoff-Schwingung und somit der Stärke der Bindung geben kann.

Im optischen Spektrum des Nitrido-Komplexes  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  sind mehrere Ligandenfeldübergänge zu erkennen. So können beide Komponenten des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei 400 nm und 365 nm beobachtet werden. Darüber hinaus ist auch der entsprechende spin-verbotene Übergang in den Triplett-Zustand bei 450 nm zu identifizieren. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung verfügt dieser über relativ viel Intensität für einen spin-verbotenen Übergang. Bei 313 nm kann schliesslich der  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang beobachtet werden. Die energetischen Lagen dieser Banden entsprechen damit zum großen Teil denen im Molybdän-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ . Darüber hinaus erhielten Neyhart et al. in Lumineszenzmessungen am analogen Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dmpe})_2]^+$  eine Emissionsbande bei 507 nm mit einer Schwingungsfineinstruktur von  $1060 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>95</sup> Dies entspricht der Energie der Metall-N-Schwingung im Grundzustand. Lebensdauermessungen ergaben einen Wert von 300-2000 ns. Dies spricht für eine Emission aus einem Triplett-Zustand. Auch in diesem Komplex ist die Intensität des Überganges in den zweiten Schwingungszustand am größten. Daraus ergibt sich eine ähnlich großen Verschiebung des Gleichgewichtszustandes vom elektronischen Grundzustand zum angeregten Zustand wie im Molybdän-Nitrido-Komplex.

Durch Lösen des Nitrido-Komplexes in konzentrierter Salzsäure kann man den protonierten Komplex  $[\text{Re}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]^{2+}$  generieren.<sup>84</sup> Die daran gemessenen UV-Vis-Spektren zeigen die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zu niedrigerer Energie verschoben bei 440 nm und 410 nm. Zudem erkennt man bei 510 nm einen Absorptionsfuß, der wiederum dem Übergang in den Triplett-Zustand zugeordnet werden kann. Diese Absorptionsbanden lassen sich auch in dem synthetisierten Methylimido-Komplex  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2]^{2+}$  beobachten. Unterschiede zeigen sich jedoch hier in einer Ligand-Metall-Charge-Transfer Bande, die im protonierten System bei 306 nm und im alkylierten System bei 260 nm beobachtet wird.

Schließlich wurden durch Zyklovoltammogramme und Differenz-Puls-Voltammogramme die Reduktionspotentiale der erhaltenen Komplexe bestimmt. Während die Reduktionspotentiale der Molybdän- und Wolfram-Nitrido-Komplexe für eine Bestimmung in gängigen Lösungsmitteln und Elektrolyten zu negativ sind, sind die entsprechenden Potentiale der Rhenium-Komplexe durchaus messbar. So ergibt sich für den depe-Komplex

$[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]^+$  ein Reduktionspeak im Zyklovoltammogramm von - 2,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Dieser liegt im entsprechenden dppe-Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  bei - 2,25 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Der Austausch der depe-Liganden gegen die dppe-Liganden führt also in diesem Fall zu einem Reduktionspotential, welches um etwa 250 mV positiver ist. Überträgt man dies auf die Molybdän-Systeme, bei denen das Reduktionspotential des *trans*-Nitril-Imido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{NCCH}_3)(\text{depe})_2]^{2+}$  zu - 1,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  bestimmt wurde,<sup>69</sup> kann man für den entsprechenden dppe-Komplex ein Reduktionspotential von - 1,2 V bis - 1,3 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  abschätzen.

Das Reduktionspotential von  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  wird von der Literatur bestätigt.<sup>86</sup> Darüber hinaus bestimmten Yam et al. auch das Reduktionspotential des *trans*-Acetonitril-Komplexes  $[\text{Re}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^{2+}$  auf - 1,67 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Damit wird das Reduktionspotential in diesem System durch den Austausch eines *trans*-anionischen Liganden gegen Acetonitril um 0,6 V angehoben. In den Molybdän-Systemen beträgt dieser Effekt hingegen über 0,9 V. Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^+$  weist einen Reduktionspeak bei - 1,53 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  auf, während die entsprechenden Komplexe mit anionischen *trans*-Liganden über Reduktionspotentiale verfügen müssen, welche negativer als - 2,4 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  sind.

Eine Alkylierung am Nitrido-Stickstoff zum Alkylimido-Komplex  $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^{2+}$  führt zu einer drastischen Erhöhung des Reduktionspotentials um etwa 2 V. Für diese Verbindung wurde ein Reduktionspeak von - 0,3 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  bestimmt. Hier zeigt sich erneut, dass die Reduzierbarkeit der Imido-Systeme und die Basizität des zugrundeliegenden Nitrido-Stickstoffs entgegengesetzt sind. Im Falle der Rhenium-Komplexe kann der protonierte Imido-Komplex nur in konzentrierten wässrigen Säuren erhalten werden. Dafür fällt die Reduktion des entsprechenden Alkylimido-Komplexes recht leicht. Hingegen lassen sich die einfachen Molybdän- und Wolfram-Nitrido-Komplexe sehr gut protonieren. Dafür weisen die Alkylimido-Komplexe mit - 2 V bis - 2,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  stark negative Reduktionspotentiale auf. Der Einsatz von Molybdän- oder Wolfram-Komplexen mit *trans*-Nitril-Liganden stellt hier einen Zwischenweg dar. So lässt sich der Nitrido-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^+$  auch mit relativ schwachen Säuren noch protonieren, während das Reduktionspotential des entsprechenden Imido-Komplexes schon recht moderat sein sollte.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ist die Fortführung einer Reihe von Untersuchungen an Modellkomplexen, die im *end-on* terminalen Reduktionsweg von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus eine Rolle spielen.<sup>20,21,22</sup> Nachdem es in den vorangegangenen Untersuchungen um die schrittweise Reduktion des Distickstoff-Liganden und dem daraus resultierenden Abbau der N-N-Dreifachbindung zu einer Einfachbindung ging, setzt diese Arbeit bei der Spaltung dieser N-N-Bindung ein. Diese Spaltung muss anhand alkylierter Komplexe untersucht werden, da die protonierten Spezies  $[M(NNH_2)Br(dppe)_2]Br$  während der Reduktion zu den benötigten fünffach koordinierten Komplexen  $[M(NNH_2)(dppe)_2]$  Kreuzreaktionen mit den Edukten eingehen.

Die zweifach reduzierten Dialkylhydrazido-Spezies  $[MoN(NC_5H_{10})(dppe)_2]$  und  $[WN(NC_5H_{10})(dppe)_2]$  wurden synthetisiert und unter unterschiedlichen Bedingungen mit Protonenquellen umgesetzt. Aus einer Reaktion des Wolfram-Komplexes in THF mit Triethylammoniumchlorid konnten die dabei gebildeten Reaktionsprodukte als Piperidin und als Nitrido-Komplex  $[W(N)(Cl)(dppe)_2]$  identifiziert werden. Diese Reaktion verläuft jedoch zu schnell für eine kinetische Untersuchung mit einer Stopped-Flow-Apparatur.<sup>45</sup> Die Reaktion wurde daher in Propionitril mit Triethylammoniumtetraphenylborat als Protonenquelle untersucht. Bei  $-70\text{ °C}$  konnte ein zweiphasiger Zerfall mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 1,5 \pm 0,4\text{ s}^{-1}$  und  $k_2 = 0,35 \pm 0,08\text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Dabei repräsentiert die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an den bereits protonierten Komplex, während  $k_2$  den eigentlichen Bindungsbruch nach einer weiteren Protonierung repräsentiert. Der Einfluss des koordinierenden *trans*-Liganden zeigt sich sehr deutlich bei einer Reaktionsführung in Benzonitril. In diesem Fall bilden sich intermediär vermutlich Dialkylisodiazen- und Dialkylhydrazidium-Komplexe, die sich durch das Auftreten niederenergetischer Absorptionsbanden äußern. Auf diese Weise wird auch die Reaktion in Benzonitril stark verlangsamt. Durch  $^{15}N$ -NMR-Experimente konnte jedoch nachgewiesen werden, dass letztlich die N-N-Bindung auch in diesem Lösungsmittel gespalten wird.

Durch temperaturabhängige Messungen an dem Molybdän-Komplex sind noch genauere Informationen über den Reaktionsablauf zu erhalten. Mit Hilfe solcher Messungen können wichtige thermodynamische Daten wie die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Zudem

könnten druckabhängige Messungen detaillierte Informationen über eine mögliche Mehrfachprotonierung und über die Solvenskoordination liefern.

Aus der Spaltung der N-N-Bindung resultiert ein Nitrido-Komplex, welcher über eine sehr starke Metall-Stickstoff-Bindung verfügt. Der Abbau dieser Bindung wird im weiteren Verlauf des Chatt-Zyklus vollzogen. So wurden im zweiten Teil dieser Arbeit die Eigenschaften dieser Bindung und ihrer zugrunde liegenden elektronischen Strukturen untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss unterschiedlicher Metallzentren und unterschiedlicher Ligandierung auf diese Eigenschaften bestimmt.

Dazu wurden die entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Nitrido-Komplexe mit unterschiedlichen äquatorialen Liganden *depe* und *dppe* synthetisiert. Darüber hinaus erfolgte eine Variation der *trans*-Position mit Azido-, Chloro- und Nitril-Liganden. Schließlich wurden die Nitrido-Komplexe noch mit unterschiedlichen Protonenquellen umgesetzt und somit Imido-Komplexe mit den unterschiedlichen Gegenionen Chlorid und Tetraphenylborat generiert.

Zunächst wurden die erhaltenen Substanzen mit *trans*-anionischen Liganden betrachtet. Die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme zeigen für die Nitrido-Komplexe eine Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz von rund  $980\text{ cm}^{-1}$ . Diese Lage zeigt kaum Veränderungen gegenüber dem Austausch des Metallzentrums (Mo/W), der äquatorialen Liganden (*depe*/*dppe*) oder auch des *trans*-Azid-Liganden gegen *trans*-Chlorid. Durch  $^{15}\text{N}$ -Substitution verschiebt sich die Lage dieser Schwingung in  $[\text{W}(^{15}\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$  auf  $947\text{ cm}^{-1}$ . Durch eine Normalkoordinatenanalyse, die sich auf Ergebnisse aus DFT-Rechnungen stützt (QCB-NCA), wurde für diese Bindung eine Kraftkonstante von  $7,065\text{ mdyn}/\text{Å}$  erhalten. In Imido-Komplexen wird die Metall-Stickstoff-Schwingung auf  $920\text{ cm}^{-1}$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Art des Gegenions. Wie man an der Struktur der N-H-Schwingung sehen kann, treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Imido-Proton und dem Gegenion Chlorid auf. In diesen Fällen liegt die Metall-Stickstoff-Schwingung bei ungefähr  $950\text{ cm}^{-1}$ . In Komplexen mit Tetraphenylborat als Gegenion beobachtet man die Metall-N-Schwingung im Bereich von  $920\text{ cm}^{-1}$  bis  $925\text{ cm}^{-1}$ . Die Normalkoordinatenanalyse ergab mit diesen Werten eine Kraftkonstante von  $6,7\text{ mdyn}/\text{Å}$ . Damit verändert sich die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung durch eine Protonierung kaum. Durch einen Deuteriumaustausch wird die Metall-

Stickstoff-Schwingung um weitere  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu niedriger Energie verschoben. Dies liegt folglich im Bereich der  $^{15}\text{N}$ -Substitution bei den Nitrido-Komplexen und spiegelt die Massenzunahme der N-H-Einheit durch den Deuteriumaustausch wider.

Die optischen Spektren von  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  zeigen den  $d_{xy}(\text{nb}) \rightarrow d_{xz} p_x(\pi^*_x)$ -Übergang bei 398 nm. Etwas zu niedriger Energie verschoben ist der entsprechende spin-verbotene Übergang in den Triplet-Zustand zu erkennen. Durch Abkühlen der Probe auf 10 K wird auf der Absorptionsbande bei 398 nm eine Schwingungsfinestruktur sichtbar. Die Schwingungsfrequenz von  $810 \text{ cm}^{-1}$  ist dabei der Metall-Stickstoff-Schwingung im elektronisch angeregten Zustand zuzuordnen. Setzt man diesen Wert in die Normalkoordinatenanalyse des entsprechenden Grundzustandes ein, kann eine Metall-N-Kraftkonstante für den elektronisch angeregten Zustand von  $4,9 \text{ mdyn}/\text{Å}$  abgeschätzt werden. Die Stärke der Metall-N-Bindung nimmt also durch die elektronische Anregung stark ab. Dies äußert sich auch in der aus einer Franck-Condon-Analyse erhaltenen Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes um  $0,12 \text{ Å}$ .

Ebenfalls an diesem Komplex durchgeführte Lumineszenzmessungen zeigen eine temperaturabhängige Emissionbande bei 540 nm. Diese zeigt ebenfalls eine Progression, die mit  $980 \text{ cm}^{-1}$  der bereits in IR- und Raman-Spektren bestimmten Metall-Stickstoff-Schwingungsfrequenz im Grundzustand entspricht. Die Ergebnisse aus der Franck-Condon-Analyse der Lumineszenz decken sich im Wesentlichen mit denen aus der Absorption, allerdings liegen die  $0 \leftrightarrow 0$  Übergänge im Absorptionsspektrum und im Emissionsspektrum nicht übereinander. Die energetische Differenz von  $3030 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Unterschied zwischen den elektronisch angeregten Singulett- und Triplet-Zuständen.

Im optischen Spektrum des Imido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$  ist die Bande des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges zu niedrigeren Wellenzahlen auf 518 nm verschoben. Darüber hinaus nimmt die Intensität dieses Überganges mit  $\epsilon = 145 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  deutlich ab.

Durch den Austausch der *trans*-anionischen Liganden gegen Acetonitril erhält man Komplexe mit zusätzlicher positiver Ladung. Dies und die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Nitrils führen zu deutlich veränderten Eigenschaften der Komplexe. So liegt in dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  eine stärkere Metall-Stickstoff-Bindung vor, wie an der zu höherer Energie verschobenen Metall-Stickstoff-Schwingung bei  $1016 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen ist.

Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang findet sich hier bei 450 nm. Die Protonierung des Nitrido-Stickstoffes hat hier einen deutlichen Einfluss auf die Metall-Stickstoff-Schwingung, die auf  $925 \text{ cm}^{-1}$  verschoben wird. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang findet sich in diesem System bei 525 nm.

Darüber hinaus hat die Einführung des Nitrils in *trans*-Position wichtige Folgen für die Basizität des Nitrido-Stickstoffes und die Reduzierbarkeit dieser Systeme. Für den *trans*-Nitril-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]^{2+}$  wurde ein  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 5,0 erhalten. Damit ist die Basenstärke am Nitrido-Stickstoff schon deutlich verringert im Vergleich zu *trans*-anionischen Systemen, bei denen die entsprechenden  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte auf etwa 10 bestimmt wurden.<sup>55</sup> Im Gegenzug erhöht sich das Reduktionspotential. Die *trans*-anionischen Systeme verfügen über Reduktionspotentiale, welche negativer als -2,4 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  sind, während für den Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$  ein Reduktionspotential von -1,53 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  ermittelt werden konnte. Wendet man diesen Effekt auf die Imido-Systeme mit *trans*-anionischen Liganden an, deren Reduktionspotentiale im Bereich von -2 V bis -2,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  liegen,<sup>24</sup> so erhält man für die *trans*-Nitril-Systeme Potentiale, die schon von relativ milden Reduktionsmitteln erreicht werden.<sup>97</sup>

Dieses Wechselspiel zwischen Basizität des Nitrido-Stickstoffes und der Reduzierbarkeit der Systeme spielt im letzten Teil dieser Arbeit eine große Rolle. Es wurden Rhenium-Nitrido-Komplexe synthetisiert, welche zu den Wolfram- und Molybdän-Komplexen analog sind. Allerdings weisen diese Rhenium(V)-Komplexe naturgemäß eine zusätzliche positive Ladung auf. Aus den Schwingungsspektren konnte die Metall-N-Schwingung für den *depe*-Komplex  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  bei  $1058 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. In dem *dppe*-Komplex findet sich diese zu niedriger Energie verschoben bei  $1047 \text{ cm}^{-1}$ . Folglich ist die Metall-N-Bindung in diesen Systemen auch stärker als in den Molybdän- oder Wolfram-Komplexen. Im optischen Spektrum des  $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$  können die beiden  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei 400 nm und bei 365 nm beobachtet werden. Darüber hinaus erkennt man bei 450 nm eine Absorption, die dem spin-verbotenen Übergang in den Triplett-Zustand zugeordnet wird. Im Imido-Komplex liegt der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang wieder zu niedriger Energie verschoben, bei 440 nm und 410 nm. Der Übergang in den Triplett-Zustand kann hier bei 510 nm beobachtet werden.

Die Basenstärke am Nitrido-Stickstoff ist in diesen Rhenium-Komplexen drastisch verringert. So lassen sich diese Systeme nur mit konzentrierten Mineralsäuren in die Imido-Komplexe überführen. Hingegen sind die Reduktionspotentiale zu positiveren Potentialen verschoben.



So findet sich im Komplex mit äquatorialem depe der Reduktionspeak bei - 2,5 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Diese Lage ist im dppe-Komplex um 250 mV zu höheren Potentialen verschoben. Einen erstaunlichen Effekt hat eine Alkylierung des Nitrido-Stickstoffes auf das Reduktionspotential, das dadurch um über 2 V auf - 0,3 V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  verschoben wird. Infolgedessen wird die Reduktion einer solchen Spezies auch problemlos möglich, wie auch die Existenz des von Suing et al. strukturell charakterisierten Komplexes  $[\text{Re}(\text{NHPH})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]^+$  zeigt.<sup>88</sup>

Diese Spezies konnte bisher mit Molybdän- oder Wolfram-Systemen nicht isoliert werden. Dies liegt zum einen an den extremen Reduktionspotentialen, zum anderen an den mehrfach erwähnten Kreuzreaktionen. So bleibt die Synthese eines Alkylimido-Komplexes ohne acide Protonen, wie dem  $[\text{Mo}(\text{N}t\text{-Bu})(\text{Cl})(\text{depe})_2]^+$  und dessen Reduktion das nächste Ziel in der Untersuchung des Chatt-Zyklus.

Das abschließende Ziel bleibt die Synthese eines Komplexes, der die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak katalysiert, ohne durch Nebenreaktionen abgebaut zu werden. Aus dieser und den vorangegangenen Arbeiten konnten Informationen erhalten werden, die wesentlich zu einer Realisierung dieses Ziels beitragen. Ein an einer Oberfläche fixierter Molybdän-Komplex mit zyklischen äquatorialen Phosphin-Liganden und fester *trans*-Nitril-Ligandierung, wie er in Abb. 71 dargestellt ist, erfüllt alle Anforderungen, die dabei an einen solchen Komplex gestellt werden. So ist er durch das stabile Ligandgerüst vor der irreversiblen Abdissoziation der Liganden geschützt. Die räumliche Trennung der Komplexe durch Fixierung an einer Oberfläche verhindert unerwünschte Kreuzreaktionen. Zudem steigert der *trans*-Nitril-Ligand die Aktivierung des Distickstoffes<sup>33</sup> und fördert die Reduzierbarkeit des Imido-Intermediates. Dieses System sollte also die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak mit geeigneten Reduktionsmitteln und Protonenquellen erfolgreich katalysieren.

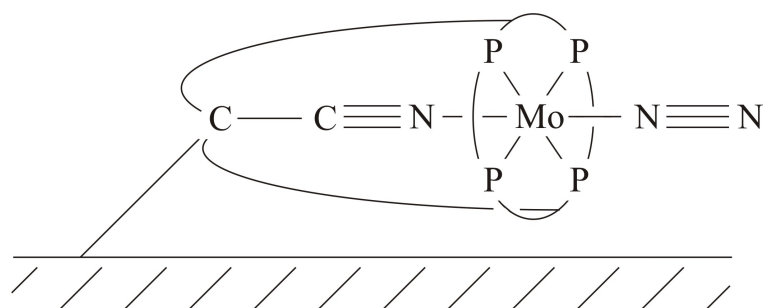


Abbildung 71: Katalysator für den Chatt-Zyklus.



## 7. Geräte und Methoden

### 7.1 Synthese und Probenvorbereitung

Soweit nicht anders erwähnt wurden alle Synthesen unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0, Argon 4.6) mit Hilfe von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Lagerung und Probenvorbereitung erfolgten in Handschuhboxen der Firma M. Braun (Labmaster 130). Lösungsmittel im Reinheitsgrad p.a. wurden unter Argonatmosphäre durch Destillation über Trocknungsmitteln auf folgende Weise absolutiert:

- Diethylether, THF, DMTHF und TMTHF über Lithiumaluminiumhydrid
- Benzol, Hexan, Dichlormethan Acetonitril, Propionitril und Benzonitril über Calciumhydrid
- Toluol über Natrium
- Ethanol mit Natrium
- Methanol mit Magnesium
- Aceton über Calciumsulfat.

Alle übrigen Chemikalien wurden in der handelsüblichen Qualität eingesetzt.

Zur Reinheitsüberprüfung wurden C/H/N-Analysen der Substanzen abgefüllt in Zinn-Behältern der Firma Elementar an einem Euro Vector Euro EA durchgeführt. Halogenwertbestimmungen erfolgten nach Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silberchlorid mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung. Dazu wurde der Potentiograph E536 der Firma Metrohm (Filderstadt) verwendet.

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Dazu wurden die Substanzen mit KBr bei  $10\text{ t/cm}^2$  verpresst.

Mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker Rheinstetten wurden FT-Ramanspektren im Messbereich von 20 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein 350 mW-NdYAG-Laser der Firma Adlas (Lübeck) mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm.

UV/Vis-Spektren von Lösungen wurden in Quarzküvetten ( $d=10\text{mm}$ ) an einem Specord S100-Spektrometer der Firma Analytik Jena mit einer Auflösung von 1 nm aufgenommen.

Optische Absorptionsspektren im Festkörper als Kristall oder verpresst zwischen zwei Saphir-Fenstern wurden mit einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian Darmstadt mit einer Auflösung von 0,5 nm aufgenommen. Für polarisierte Messungen wurde einfache Polarisationsfolie verwendet.

Kinetische Untersuchungen anhand der Stopped-Flow-Methode wurden mit einem modifiziertem Bio-Logic Stopped-Flow-Modul  $\mu\text{SFM-20}$  aufgenommen. Dieses wurde mit einem J&M TIDAS Hochgeschwindigkeitsdioden-Spektrometer und sowohl einer Deuterium als auch einer Wolfram-Lampe als Lichtquelle betrieben. Für die Auswertung der Daten kamen die Programme Bio-Kine V 4.23 und Specfit/32 zum Einsatz.

Emissionsspektren wurden mit Hilfe eines SPEX Fluorolog Systems, welches mit einem optischen Helium-Kryostaten ausgestattet ist, bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm aufgenommen.

$^{15}\text{N}$ -NMR Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von 400,13 MHz aufgenommen. Als Referenz diente Nitromethan als substituierender Standard ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta(^{15}\text{N}) = 0$  ppm).

Zyklovoltammogramme wurden an einem EG und G PAR Model 273A Potentiostaten mit Hilfe einer Platin-Knopf-Arbeits Elektrode, einer Platin-Stab-Gegenelektrode und einer Silber-Stab-Referenzelektrode aufgenommen. Gesteuert wurde der Aufbau mit der EG und G PAR M270 software. Als interner Standard diente das Halbstufenpotential von Ferrocenium-Ferrocen. Die Messungen wurden in einer Handschuhbox unter Argon 5.0 aufgenommen.

Die Einkristallstrukturdaten des Molybdän-Alkylimido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  wurden mit dem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97, die Strukturverfeinerung wurde mit SHELXL-97 gegen F2 vorgenommen. Alle nicht H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Die C-Atome am Imido-Stickstoff sind fehlgeordnet und wurden mit einem Split-Modell verfeinert.

Die Strukturdatenmessung des Rhenium-Dichloro-Komplexes  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$  erfolgte an einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer Fr 590 der Firma Enraf-Nonius. In diesem Fall wurden sowohl das Programm SIR-97 als auch das Programm SHELXS-97 zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendet.

## 7.2. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Um Rechenleistung einzusparen wurden die berechneten Komplexe im Vergleich zu den realen vereinfacht. Dazu wurden bei den enthaltenen dppe- bzw. depe-Liganden die Phenyl- bzw. die Ethylreste an den Phosphinen durch Wasserstoffe ersetzt. Die erhalten Modelle wurden einer Geometrie-Optimierung unterworfen. Dazu wurden "spin-restricted" DFT-Rechnungen unter der Verwendung von Beckes drei Parameter Hybrid Funktional zusammen mit dem Korrelations-Funktional nach Lee, Yang und Parr (B3LYP) durchgeführt.<sup>98</sup> Als Basissatz diente LANL2DZ. Dieser enthält Dunning/Huzinga doppel- $\zeta$  Basisfunktionen (D95)<sup>99</sup> für die Metalle der ersten Übergangsreihe und Los Alamos effektive Kernpotenziale plus DZ-Funktionen für alle anderen Atome.<sup>100,101,102</sup> Mit Hilfe des NBO-Formalismus (**n**atural **b**ond **o**rbital) wurden die NPA Ladungen (**n**atural **p**opulation **a**nalysis) bestimmt.<sup>103,104,105,106</sup> Die Übergangsenergien wurden mit Hilfe der zeitabhängigen DFT berechnet (TD-DFT).

Für alle Rechnungen wurden die in GAUSSIAN98 implementierten Prozeduren verwendet.<sup>107</sup> Die Darstellung der Molekülstrukturen sowie der Wellenfunktionen erfolgte mit dem Programm GAUSSVIEW. Für eine Normalkoordinatenanalyse nach QCB-NCA (**q**uantum **c**hemical **b**ased **n**ormal **c**oordinate **a**nalysis)<sup>20,21,72</sup> wurde die  $f$  Matrix in internen Koordinaten aus der GAUSSIAN98 Ausgabedatei mit Hilfe des Programmes REDONG extrahiert.<sup>108</sup>

Die Normalkoordinatenanalyse wurde mit Hilfe des QCPE Programmes von Peterson und McIntosh durchgeführt. Es beinhaltet die Lösung der Säkulargleichung  $GFL = \Lambda L$  durch die Diagonalisierungsprozedur nach Miyazawa.<sup>109</sup> Die Rechnungen basieren auf dem allgemeinen Valenzkraftfeld GVFF (**g**eneral **v**alence **f**orce **f**ield) und die Kraftkonstanten wurden mit der nicht-linearen Optimierungsroutine des Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead verfeinert.<sup>110</sup>

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Kim, J.; Rees, D.C. *Science* **1992**, 257, 1677.
- [2] Kim, J.; Rees, D.C. *Nature* **1992**, 360, 553.
- [3] Einsle, O.; Tezcan, F.A.; Andrade, S.L.A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, D.C. *Science* **2002**, 297, 1696.
- [4] Yang, T.C.; Maeser, N.K.; Laryukhin, M.; Lee, H.I.; Dean, D.R.; Seefeldt, L.C.; Hoffman, B.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12804.
- [5] Howard, J.B.; Rees, D.C. *Annu. Rev. Biochem.* **1995**, 95, 1115.
- [6] Burgess, B.K.; Lowe, D.J. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- [7] Müller, A.; Jostes, R.; Krickemeyer, E.; Bögge, H. *Naturwissenschaften* **1987**, 74, 388.
- [8] Arnold, W.; Rump, A.; Klipp, W.; Priefer, U.B.; Pühler, A. *J. Mol. Biol.* **1988**, 203, 715.
- [9] Pickett, C.J.; Talarmin, J. *Nature* **1985**, 317, 652.
- [10] Chatt, J.; Pearman, A.J.; Richards, R.L. *Nature* **1975**, 253, 39.
- [11] Yandulov, D.V.; Schrock, R.R. *Science* **2003**, 301, 76.
- [12] Studt, F.; Tuczek, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5639.
- [13] Nelson, D.; Cox, M. *Lehninger Biochemie*, 3. Auflage, **2001**.
- [14] Thorneley, R.N.F.; Lowe, D.J. in : *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: Spiro, T.G.), John Wiley, **1985**.
- [15] Lee, H.-I.; Benton, P.M.C.; Laryukhin, M.; Igarashi, R.Y.; Dean, D.R.; Seefeldt, L.C.; Hoffman, B.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5604.
- [16] Hinnemann, B.; Norskov, J.K. *Topics in Catalysis* **2006**, 37, 55.
- [17] Franke, O.; Wiesler, B.E.; Lehnert, N.; Tuczek, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2395.
- [18] Studt, F.; Morello, L.; Lehnert, N.; Fryzuk, M.D.; Tuczek, F. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 520.
- [19] Tuczek, F.; Lehnert, N. *Angew. Chem.* **1998**, 120, 2780.
- [20] Lehnert, N.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1659.
- [21] Lehnert, N.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1671.
- [22] Horn, K.H.; Lehnert, N.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1076.
- [23] Horn, K.H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Mersmann, K.; Nähter, C.; Peters, G.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3016.
- [24] Alias, Y.; Ibrahim, S.K.; Queiros, M.A.; Fonseca, A.; Talarmin, J.; Volant, F.; Pickett, C.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4807.
- [25] Sivasankar, C.; Tuczek, F. *J.C.S. Dalton Trans.* **2006**, 28, 3396.
- [26] Seino, H.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 163.

- [27] Field, L.D; Neale, G.J.; Turner, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 2394.
- [28] Fairhurst, S.A.; Hugghes, D.L., Ibrahim, S.K.; Abasq, M.L.; Talarmin, J.; Queiros, M.A.; Fonseca, A.; Pickett, C.J. *J.C.S. Dalton Trans.* **1995**, 1973.
- [29] Atkinson, L.K.; Mawby, A.H., *J.C.S. Chem. Comm.* **1971**, 157.
- [30] George, T.A.; Seibold, C.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6859.
- [31] Fonseca, A.M.; Ibrahim, S.K.; Pickett, C.J.; Queiros, M.A. *Portugalia Electrochimica Acta* **1997**, *15*, 281.
- [32] Kaul, B.B.; Hayes, R.K.; George, T.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2002.
- [33] Habeck, C.M.; Lehnert, N.; Näther, C.; Tuzcek, F. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337C*, 11.
- [34] Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Leigh, G.J. *Chem. Comm.* **1969**, 687.
- [35] Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Leigh, G.J. *J.C.S. Dalton Trans.* **1973**, *6*, 612.
- [36] Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Gunz, H.P.; Leigh, G.J.; Sanders, J.R. *Chem. Comm.* **1970**, 90.
- [37] Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Leigh, G.J.; Richards, R.L. *Chem. Comm.* **1970**, 955.
- [38] Chatt, J.; Fay, R.C.; Richards, R.L. *J.C.S. (A) Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 702.
- [39] Chatt, J.; Crabtree, R.H.; Richards, R.L. *J.C.S. Chem. Comm.* **1972**, 534.
- [40] Yandulov, D.V.; Schrock, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252.
- [41] Yandulov, D.V.; Schrock, R.R.; Rheingold, A.L.; Ceccarelli, C.; Davis, W.M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- [42] Yandulov, D.V.; Schrock, R.R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103.
- [43] Greco, G.E.; Schrock, R.R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861.
- [44] O'Donoghue, M.B.; Davis, W.M.; Schrock, R.R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5149.
- [45] Henderson, R.A.; Leigh, G.J.; Pickett, C.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425.
- [46] Mersmann, K.; Horn, K.H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Studt, F.; Paulat, F.; Peters, G.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031.
- [47] Mersmann, K.; Hauser, A.; Lehnert, N.; Tuzcek, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5044.
- [48] George, T.A.; Noble, M.E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1678.
- [49] Dilworth, J.R.; Richards, R.L. *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 119.
- [50] Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G.J.; Terreros, F.P. *J.C.S. Dalton Trans.* **1980**, 1408.
- [51] Pickett, C.J.; Leigh, G.J. *J.C.S. Chem. Comm.* **1981**, 1033.
- [52] Hussain, W.; Leigh, G.J.; Pickett, C.J. *J.C.S. Chem. Comm.* **1982**, 747.
- [53] Lehnert, N.; Wiesler, B.; Tuzcek, F.; Hennige, A.; Sellmann, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8869.
- [54] Duthaler, R. O.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3882.



- [55] Henderson, R.A.; Davies, G.; Dilworth, J.R.; Thorneley, R.N.F.  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 40.
- [56] Henderson, R.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 51.
- [57] Horn, K.H. Dissertation, Kiel, Christian-Albrechts Universität, **2004**.
- [58] Eikey, R.A.; Abu-Omar, M.M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 83.
- [59] Wigley, D.E. *Progress in Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239.
- [60] Hussain, W.; Leigh, G.J.; Ali, H.M.; Pickett, C.J.; Rankin, D.A.  
*J.C.S. Dalton Trans.* **1984**, 1703.
- [61] Cugny, J.; Schmalle, H.W.; Fox, T.; Blacque, O.; Alfonso, M.; Berke, H.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 540.
- [62] Chatt, J.; Dilworth, J.R. *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 983.
- [63] Chatt, J.; Dilworth, J.R. *J. Indian. Chem. Soc.* **1977**, 54, 13.
- [64] Bevan, P.C.; Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Henderson, R.A.; Leigh, G.J.  
*J.C.S. Dalton Trans.* **1982**, 821.
- [65] Hughes, D.L.; Mohammed, M.Y.; Pickett, C.J. *J.C.S. Dalton Trans.* **1990**, 2013.
- [66] Hughes, D.L.; Lowe, D.J.; Mohammed, M.Y.; Pickett, C.J.; Pinhal, N.M.  
*J.C.S. Dalton Trans.* **1990**, 2021.
- [67] Chatt, J.; Leigh, G.J.; Neukomm, H.; Pickett, C.J.; Stanley, D.R.  
*J.C.S. Dalton Trans.* **1980**, 121.
- [68] Tatsumi, T.; Hidai, M.; Uchida, Y. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2530.
- [69] Sivasankar, C.; Böres, N.; Perters, G.; Habeck, C.M.; Studt, F.; Tucek, F.  
*Organometallics* **2005**, 24, 5393.
- [70] Hughes, D.L.; Ibrahim, S.K.; Macdonald, C.J.; Ali, H.M.; Pickett, C.J.  
*J.C.S. Chem. Comm.* **1992**, 1762.
- [71] Henderson, R.A., Ibrahim, S.K., Pickett, C.J. *J.C.S. Dalton Trans.* **1993**, 392.
- [72] Studt, F.; MacKay, B.A.; Fryzuk, M.D.; Tucek, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 280.
- [73] Dilworth, J.R.; Dahlstrom, P.L.; Hyde, J.R.; Zubieta, J. *Inorg. Chim Acta* **1983**, 71, 21.
- [74] Cugny, J.; Schmalle, H.W.; Fox, T.; Blacque, O.; Alfonso, M.; Berke, H.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 540.
- [75] Bendix, J.; Bøgevig, A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5992.
- [76] Da Re, R.E.; Hopkins, M.D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6973.
- [77] Griffith, J.S. *The Theory of Transition-Metal-Ions*; Cambridge University Press:  
Cambridge, U.K., **1971**.
- [78] George, T.A.; Busby, D.C.; Iske, S.D.A., Jr. *Inor. Organomet. Photochem.* **1978**, 147.

- [79] Bossard, G.E.; Busby, D.C.; Chang, M.; George, T.A.; Iske, S.D.A., Jr.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1001.
- [80] Kaljurand, I.; Kütt, A.; Sooväli, L.; Rodima, T.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I.A.  
*J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019.
- [81] Isovitsch, R.A.; Beadle, A.S.; Fronczek, F.R.; Maverick, A.W.  
*Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4258.
- [82] Robbins, J.L.; Edelstein, N.; Spencer, B.; Smart, J.C.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882.
- [83] Handbook of Chemistry and Physics, 67th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- [84] Neyhart, G.A.; Nielsen, S.; Sullivan, B.P. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4214.
- [85] Yam, V.W.W.; Tam, K.K.; Cheng, M.C.; Peng, S.M.; Wang, Y.  
*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1717.
- [86] Yam, V.W.W.; Tam, K.K.; Cheung, K.K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1125.
- [87] Yam, V.W.W.; Pui, Y.L.; Wong, K.M.C.; Cheung, K.K.  
*Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 721.
- [88] Suing, A.L.; Dewan, C.R.; White, P.S.; Thorp, H.H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6080.
- [89] Chatt, J.; Rowe, G.A. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4019.
- [90] Sullivan, B.; Brewer, J.; Gray, H. *Inorg. Synth.* **1992**, *38*, 146.
- [91] Lewis, D.J.; Luck, R.L. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1424.
- [92] Salih, T.A.; Duarte, M.T.; Frausto da Silva, J.J.R.; Galvao, A.M.;  
Guedes da Silva, M.F.C.; Hichcock, P.B.; Hughes, D.L.; Pickett, C.J.; Pombeiro, A.J.L.;  
Richards, R.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3015.
- [93] Eglin, J.L.; Smith, L.T.; Valente, E.J.; Zubkowski, J.D.  
*Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 151.
- [94] Chatt, J.; Dilworth, J.R.; Leigh, G.J. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2239.
- [95] Neyhart, G.A.; Seward, K.J.; Boaz, J.; Sullivan, B.P., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4486.
- [96] Bakir, M.; McKenzie, J.A.M.; Sullivan, B.P. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *254*, 9.
- [97] Conelly, N.G.; Geiger, W.E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [98] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [99] Dunning, T.H., Jr.; Hay, P.J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaefer, H.F., III, Ed.;  
Plenum: New York, **1976**.
- [100] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [101] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [102] Wadt, W.R.; Hay, P.J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

- [103] Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- [104] Rives, A.B.; Weinhold, F. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1980**, *14*, 201.
- [105] Reed, A.E.; Weinstock, R.B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [106] Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [108] Allouche, A.; Pourcin, J. *Spectrochim. Acta* **1993**, *49A*, 571.
- [109] Miyazawa, T.J. *Chem. Phys.* **1958**, *29*, 246.
- [110] Nelder, J.A.; Mead, R. *Comput. J.* **1965**, *7*, 308.



## 9. Anhang

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Nitrogenase-Komplex mit zentralem MoFe-Protein (grau - magenta), daran gebundenen Fe-Proteinen (grün-blau) sowie den enthaltenen Cofaktoren.....	6
Abb. 2	Eisen-Molybdän-Cofaktor.....	7
Abb. 3	Chatt-Zyklus.....	11
Abb. 4	Kreuzreaktion zwischen reduziertem Hydrazido-Komplex und dem Edukt.....	12
Abb. 5	Kreuzreaktion zwischen reduziertem Imido-Komplex und dem Edukt.....	13
Abb. 6	Deprotonierung alkylierter Imido-Komplexe am $\alpha$ -Kohlenstoff.....	13
Abb. 7	Synthese von Alkylimiden aus Nitril-Komplexen.....	14
Abb. 8	Schrock-Zyklus.....	17
Abb. 9	Reaktionsschema zur N-N-Bindungsspaltung und Synthese von $^{15}\text{N}$ -substituierten Komplexen.....	21
Abb. 10	Synthese der Molybdän-/ Wolfram-Distickstoff-Komplexe.....	22
Abb. 11	UV-Vis Spektren von $[\text{MoN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ und $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ .....	28
Abb. 12	Gaschromatographische Bestimmung des bei der N-N-Bindungsspaltung entstandenen Piperidins.....	29
Abb. 13	Quantitative Bestimmung des Piperidins.....	30
Abb. 14	UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ mit HLutBPh <sub>4</sub> in TMTHF.....	31
Abb. 15	UV-Vis-Spektren von $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ in THF vor und nach Zugabe von HLutBPh <sub>4</sub> .....	32
Abb. 16	UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ und HLutBPh <sub>4</sub> in Toluol.....	33
Abb. 17	UV-Vis-Spektren von $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ in Propionitril vor und nach Zugabe von HLutBPh <sub>4</sub> .....	34
Abb. 18	UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen $[\text{WN}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ und HLutBPh <sub>4</sub> in Propionitril; oben rechts: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsabnahme bei 400 nm.....	35
Abb. 19	Reaktionsmechanismus der N-N-Bindungsspaltung im Molybdän-System nach Henderson et al.....	36

Abb. 20	Berechnete UV-Vis-Spektren der im Zerfall auftretenden Intermediate.....	37
Abb. 21	UV-Vis spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen [WN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] und HLutBPh <sub>4</sub> in Benzonitril.....	38
Abb. 22	Bildung eines Dialkylisodiazan-Komplexes.....	39
Abb. 23	<sup>15</sup> N-NMR-Spektrum von [W <sup>15</sup> N( <sup>15</sup> NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] in Benzonitril.....	40
Abb. 24	<sup>15</sup> N-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte von [W <sup>15</sup> N( <sup>15</sup> NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] und HLutBPh <sub>4</sub> in Benzonitril.....	41
Abb. 25	Berechnete Reaktionsverläufe am Modell B [MoN(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] mit Protonen.....	42
Abb. 26	Synthese von Molybdän-/ Wolfram-Nitrido- und Imido-Komplexen.....	48
Abb. 27	Kristallstruktur von [Mo(NEt)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> *2CH <sub>3</sub> CN.....	56
Abb. 28	IR-Spektren von [W(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ], [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ] und [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ].....	58
Abb. 29	IR-Spektren von [W(N)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ] und [W( <sup>15</sup> N)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ].....	60
Abb. 30	IR-Spektren von [W(NH)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl und [W(ND)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]Cl.....	61
Abb. 31	Raman-Spektren von [W(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ], [W(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]Cl und [W(ND)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]Cl.....	62
Abb. 32	IR-Spektren von [W(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> , [W(ND)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> und [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> .....	63
Abb. 33	IR-Spektren von [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> und [Mo(ND)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> .....	64
Abb. 34	Raman-Spektren von [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ], [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> und [Mo(ND)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> .....	65
Abb. 35	Raman-Spektren von [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ], [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> und [Mo(NEt)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> .....	66
Abb. 36	IR-Spektrum von [Mo(NCCH <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> sowie IR- und Raman-Spektren von [Mo(NH)(NCCH <sub>3</sub> )(dppe) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	67
Abb. 37	Optimierte Strukturen von [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] im Grundzustand (links), im Triplett-Zustand (mitte) und von [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> (rechts).....	72
Abb. 38	MO-Schema von [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] und einige Konturdarstellungen wichtiger Orbitale.....	76
Abb. 39	MO-Schema von [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> und einige Konturdarstellungen wichtiger Orbitale.....	79
Abb. 40	UV-Vis-Spektrum von [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(depe) <sub>2</sub> ] in THF.....	83

Abb. 41 UV-Vis-Spektren von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ verpresst zwischen Saphir-Platten.....	84
Abb. 42 Schematische Darstellung eines Absorptionsvorganges.....	85
Abb. 43 Absorptionsprofil von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ bei 10 K mit angefitteter Linienform.....	87
Abb. 44 Schematische Darstellung einer Fluoreszenz und einer Phosphoreszenz.....	88
Abb. 45 Temperaturabhängige Lumineszenz von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .....	89
Abb. 46 Lumineszenzprofil von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ bei 10 K mit angefitteter Linienform.....	90
Abb. 47 Absorptions- und Lumineszenzspektren von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .....	91
Abb. 48 Graphische Zusammenfassung der Ergebnisse aus den elektronischen Übergängen von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]$ .....	92
Abb. 49 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{N}_3)(\text{depe})_2]\text{BPh}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	93
Abb. 50 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	94
Abb. 51 Absorptionsprofil von $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ verpresst zwischen Saphir-Platten bei 10 K.....	96
Abb. 52 Verhalten der $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]$ -Kristalle unter polarisiertem-Licht und entsprechend indizierte Flächen.....	97
Abb. 53 Ausrichtung des $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ -Moleküls bei Aufsicht auf die Kristallebene.....	97
Abb. 54 Polarisierte Absorptionsspektren von $[\text{Mo}(\text{NEt})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ -Kristallen.....	98
Abb. 55 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Einschub: Substanz verpresst zwischen Saphir-Platten.....	99
Abb. 56 UV-Vis-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ bei verschiedenen Säure-Konzentrationen; Einschub: In großem Säure-Überschuß ergibt sich das Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NH})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)_2$ .....	100
Abb. 57 Zyklovoltammogramm von $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ .....	103
Abb. 58 Bildung eines Amidorhenium(III)-Komplexes.....	113
Abb. 59 Synthese-Übersicht von Rhenium-Nitrido- und Imido-Komplexen.....	114
Abb. 60 Kristallstruktur von $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ .....	118
Abb. 61 IR-Spektren von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	121
Abb. 62 Raman-Spektren von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ ....	121
Abb. 63 IR-Spektren von von $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2]$ , $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ .....	122

---

Abb. 64	Raman-Spektren von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ .....	123
Abb. 65	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ in $\text{H}_2\text{O}$ .....	124
Abb. 66	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ in konz. $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ : $[\text{Re}(\text{NH})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}_2$ .....	126
Abb. 67	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	127
Abb. 68	Zyklovoltammogramme (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramme von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .....	128
Abb. 69	Zyklovoltammogramme (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramme von $[\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .....	129
Abb. 70	Zyklovoltammogramm (oben) und Differenz-Puls-Voltammogramm von $[\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})(\text{depe})_2]\text{Cl}$ ; Angaben bezüglich $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .....	130



## 9.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Wichtige Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von [Mo(NEt)Cl(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> *2CH <sub>3</sub> CN.....	57
Tab. 2	Metall-N, N-H sowie symmetrische und antisymmetrische N-N-Schwingung des Azid-Liganden in unterschiedlichen Verbindungen.....	68
Tab. 3	Vergleich berechneter und kristallographisch ermittelter interner Koordinaten eines Molybdän-Nitrido- <i>trans</i> -Azid-Systems.....	70
Tab. 4	Vergleich berechneter und kristallographisch ermittelter interner Koordinaten eines Molybdän-Imido- <i>trans</i> -Azid-Systems.....	72
Tab. 5	Vergleich interner Koordinaten unterschiedlicherer Geometrie-Optimierter- Strukturen.....	73
Tab. 6	Schwingungsfrequenzen und berechnete Kraftkonstanten von Nitrido- und Imido-Komplexen.....	75
Tab. 7	Ladungsanteile der Molekülorbitale im Nitrido-Komplex [Mo(N)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].....	78
Tab. 8	Ladungsanteile der Molekülorbitale im Imido-Komplex [Mo(NH)(N <sub>3</sub> )(PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .....	80
Tab. 9	NPA-Ladungen.....	81
Tab. 10	Reduktionspotentiale einiger Molybdän-Nitrido- und Imido-Komplexe.....	104
Tab. 11	Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Übergangsenergien.....	107
Tab. 12	Wichtige Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von [ReCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ]*2CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	117
Tab. 13	Vergleich der Reduktionssignale unterschiedlicher Rhenium-Alkylimido- Komplexe.....	130

## 9.3 Kristallographischer Anhang

### 9.3.1 [Mo(NEt)(Cl)(dppe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>\*2CH<sub>3</sub>CN

Table 1.

Identification code	[Mo(NEt)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub> *2CH <sub>3</sub> CN	
Empirical formula	C <sub>82</sub> H <sub>79</sub> BClMoN <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	1372.56	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 15.3299(12) Å	α = 90°.
	b = 21.5840(11) Å	β = 96.387(9)°.
	c = 21.3439(16) Å	γ = 90°.
Volume	7018.4(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.299 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.363 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2864	
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.14 to 27.01°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -23 ≤ k ≤ 27, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	48449	
Independent reflections	15159 [R(int) = 0.0432]	
Completeness to theta = 27.01°	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15159 / 0 / 845	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0955	
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1019	
Extinction coefficient	0.0024(2)	
Largest diff. peak and hole	0.618 and -0.675 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The carbon atoms of the amide ligand are disordered and were refined using a split model.

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	4990(1)	4071(1)	2241(1)	16(1)
Cl(1)	4703(1)	4069(1)	1093(1)	27(1)
N(1)	5206(2)	4049(1)	3055(1)	44(1)
C(91)	5682(3)	4042(2)	3706(2)	29(1)
C(92)	4978(4)	3913(3)	4133(2)	54(1)
C(91')	4942(4)	3961(3)	3709(3)	28(1)
C(92')	5809(5)	4085(4)	4127(3)	50(2)
P(1)	3912(1)	4975(1)	2197(1)	19(1)
P(2)	3553(1)	3483(1)	2254(1)	21(1)
C(1)	2804(2)	4634(1)	2136(1)	29(1)
C(2)	2813(2)	4053(1)	2545(1)	27(1)
C(3)	3809(1)	5543(1)	1556(1)	22(1)
C(4)	4141(2)	6140(1)	1655(1)	27(1)
C(5)	4071(2)	6565(1)	1165(1)	38(1)
C(6)	3682(2)	6396(1)	578(1)	41(1)
C(7)	3374(2)	5801(1)	470(1)	37(1)
C(8)	3433(2)	5375(1)	955(1)	31(1)
C(9)	3921(2)	5467(1)	2897(1)	23(1)
C(10)	4622(2)	5457(1)	3365(1)	27(1)
C(11)	4617(2)	5826(1)	3899(1)	34(1)
C(12)	3918(2)	6216(1)	3960(1)	35(1)
C(13)	3230(2)	6248(1)	3487(1)	36(1)
C(14)	3229(2)	5874(1)	2960(1)	30(1)
C(15)	2963(2)	3192(1)	1522(1)	27(1)
C(16)	2055(2)	3254(1)	1393(1)	37(1)
C(17)	1625(2)	2988(2)	856(1)	50(1)
C(18)	2080(2)	2654(2)	450(1)	50(1)
C(19)	2979(2)	2586(1)	570(1)	45(1)
C(20)	3417(2)	2863(1)	1104(1)	34(1)
C(21)	3454(1)	2817(1)	2774(1)	25(1)
C(22)	3667(2)	2230(1)	2568(1)	33(1)
C(23)	3597(2)	1714(1)	2947(2)	43(1)
C(24)	3293(2)	1780(2)	3527(2)	52(1)
C(25)	3075(2)	2358(2)	3733(1)	48(1)
C(26)	3165(2)	2880(1)	3364(1)	32(1)
P(3)	6385(1)	4673(1)	2135(1)	19(1)
P(4)	6021(1)	3187(1)	2068(1)	20(1)
C(31)	7270(1)	4100(1)	2256(1)	27(1)
C(32)	7022(2)	3544(1)	1830(1)	28(1)
C(33)	6583(1)	5053(1)	1396(1)	23(1)
C(34)	7428(2)	5134(1)	1232(1)	31(1)
C(35)	7566(2)	5472(1)	696(1)	36(1)
C(36)	6872(2)	5734(1)	325(1)	35(1)
C(37)	6033(2)	5656(1)	483(1)	35(1)
C(38)	5888(2)	5316(1)	1013(1)	30(1)
C(39)	6705(1)	5282(1)	2710(1)	21(1)
C(40)	7193(2)	5161(1)	3287(1)	28(1)
C(41)	7414(2)	5640(1)	3707(1)	36(1)
C(42)	7156(2)	6237(1)	3562(1)	37(1)

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(43)	6657(2)	6361(1)	2993(1)	35(1)
C(44)	6437(2)	5885(1)	2571(1)	28(1)
C(45)	5753(1)	2580(1)	1480(1)	24(1)
C(46)	5704(2)	2726(1)	839(1)	34(1)
C(47)	5438(2)	2282(1)	390(1)	43(1)
C(48)	5213(2)	1692(1)	567(1)	41(1)
C(49)	5257(2)	1544(1)	1200(1)	37(1)
C(50)	5533(2)	1986(1)	1657(1)	29(1)
C(51)	6401(2)	2745(1)	2775(1)	25(1)
C(52)	5800(2)	2607(1)	3197(1)	31(1)
C(53)	6037(2)	2229(1)	3714(1)	40(1)
C(54)	6877(2)	1996(1)	3815(1)	49(1)
C(55)	7475(2)	2134(2)	3406(2)	55(1)
C(56)	7249(2)	2509(1)	2886(1)	43(1)
B(1)	4813(2)	-873(1)	1715(1)	20(1)
C(61)	5002(1)	-301(1)	2223(1)	21(1)
C(62)	5656(2)	147(1)	2203(1)	27(1)
C(63)	5817(2)	605(1)	2665(1)	37(1)
C(64)	5321(2)	632(1)	3165(1)	38(1)
C(65)	4663(2)	199(1)	3200(1)	37(1)
C(66)	4515(2)	-258(1)	2741(1)	29(1)
C(67)	3878(1)	-782(1)	1265(1)	22(1)
C(68)	3647(2)	-1215(1)	787(1)	28(1)
C(69)	2870(2)	-1177(1)	383(1)	35(1)
C(70)	2297(2)	-696(1)	445(1)	36(1)
C(71)	2502(2)	-256(1)	904(1)	32(1)
C(72)	3286(1)	-299(1)	1306(1)	25(1)
C(73)	5577(1)	-907(1)	1231(1)	23(1)
C(74)	5618(2)	-446(1)	768(1)	27(1)
C(75)	6237(2)	-451(1)	339(1)	34(1)
C(76)	6847(2)	-925(1)	353(1)	37(1)
C(77)	6826(2)	-1389(1)	800(1)	36(1)
C(78)	6198(2)	-1379(1)	1226(1)	28(1)
C(79)	4792(1)	-1504(1)	2143(1)	21(1)
C(80)	5476(2)	-1624(1)	2622(1)	27(1)
C(81)	5480(2)	-2138(1)	3014(1)	33(1)
C(82)	4791(2)	-2558(1)	2945(1)	35(1)
C(83)	4103(2)	-2454(1)	2484(1)	31(1)
C(84)	4113(1)	-1941(1)	2089(1)	24(1)
N(2)	2933(3)	2066(3)	5487(2)	108(2)
C(93)	3490(3)	2388(2)	5375(2)	77(1)
C(94)	4213(3)	2788(3)	5230(3)	102(2)
N(3)	5098(5)	1160(4)	4785(2)	178(3)
C(95)	4698(4)	975(3)	5157(2)	94(2)
C(96)	4199(4)	808(3)	5645(3)	121(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-N(1)	1.732(2)	Mo(1)-Cl(1)	2.4413(5)
Mo(1)-P(2)	2.5446(6)	Mo(1)-P(4)	2.5309(6)
Mo(1)-P(1)	2.5503(6)	Mo(1)-P(3)	2.5342(6)
N(1)-Mo(1)-Cl(1)	178.19(7)	P(4)-Mo(1)-P(2)	100.389(19)
N(1)-Mo(1)-P(4)	94.16(8)	P(3)-Mo(1)-P(2)	175.396(18)
Cl(1)-Mo(1)-P(4)	84.136(19)	N(1)-Mo(1)-P(1)	96.28(8)
N(1)-Mo(1)-P(3)	91.98(10)	Cl(1)-Mo(1)-P(1)	85.434(19)
Cl(1)-Mo(1)-P(3)	88.31(2)	P(4)-Mo(1)-P(1)	169.538(18)
P(4)-Mo(1)-P(3)	79.978(19)	P(3)-Mo(1)-P(1)	98.915(19)
N(1)-Mo(1)-P(2)	92.57(10)	P(2)-Mo(1)-P(1)	79.880(19)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	87.16(2)		
N(1)-C(91)	1.496(4)	C(91)-C(92)	1.513(6)
N(1)-C(91')	1.508(6)	C(91')-C(92')	1.540(9)
N(1)-C(91)-C(92)	104.8(3)	N(1)-C(91')-C(92')	102.2(5)
P(1)-C(3)	1.830(2)	C(11)-C(12)	1.382(4)
P(1)-C(9)	1.833(2)	C(12)-C(13)	1.378(4)
P(1)-C(1)	1.842(2)	C(13)-C(14)	1.384(3)
P(2)-C(15)	1.828(2)	C(15)-C(20)	1.386(3)
P(2)-C(2)	1.829(2)	C(15)-C(16)	1.394(3)
P(2)-C(21)	1.833(2)	C(16)-C(17)	1.382(4)
C(1)-C(2)	1.526(3)	C(17)-C(18)	1.376(5)
C(3)-C(8)	1.394(3)	C(18)-C(19)	1.382(4)
C(3)-C(4)	1.394(3)	C(19)-C(20)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)	C(21)-C(26)	1.387(3)
C(5)-C(6)	1.375(4)	C(21)-C(22)	1.390(3)
C(6)-C(7)	1.379(4)	C(22)-C(23)	1.388(4)
C(7)-C(8)	1.379(3)	C(23)-C(24)	1.377(5)
C(9)-C(10)	1.383(3)	C(24)-C(25)	1.375(5)
C(9)-C(14)	1.395(3)	C(25)-C(26)	1.391(4)
C(10)-C(11)	1.390(3)		
C(3)-P(1)-C(9)	102.30(10)	C(12)-C(11)-C(10)	120.1(2)
C(3)-P(1)-C(1)	102.26(10)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(2)
C(9)-P(1)-C(1)	102.22(11)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0(2)
C(15)-P(2)-C(2)	104.68(11)	C(13)-C(14)-C(9)	120.8(2)
C(15)-P(2)-C(21)	100.47(10)	C(20)-C(15)-C(16)	118.9(2)
C(2)-P(2)-C(21)	103.11(10)	C(20)-C(15)-P(2)	119.27(18)
C(2)-C(1)-P(1)	109.71(16)	C(16)-C(15)-P(2)	121.63(19)
C(1)-C(2)-P(2)	109.04(15)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(8)-C(3)-C(4)	119.0(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.8(3)
C(8)-C(3)-P(1)	120.45(17)	C(17)-C(18)-C(19)	120.2(3)
C(4)-C(3)-P(1)	120.45(16)	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(2)	C(15)-C(20)-C(19)	121.0(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(2)	C(26)-C(21)-C(22)	119.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)	C(26)-C(21)-P(2)	121.87(19)
C(6)-C(7)-C(8)	120.2(2)	C(22)-C(21)-P(2)	119.00(18)
C(7)-C(8)-C(3)	120.3(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7(3)
C(10)-C(9)-C(14)	118.6(2)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(3)
C(10)-C(9)-P(1)	120.92(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(3)
C(14)-C(9)-P(1)	120.45(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(2)	C(21)-C(26)-C(25)	119.7(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

P(3)-C(39)	1.829(2)	C(41)-C(42)	1.374(4)
P(3)-C(31)	1.832(2)	C(42)-C(43)	1.388(4)
P(3)-C(33)	1.832(2)	C(43)-C(44)	1.382(3)
P(4)-C(51)	1.825(2)	C(45)-C(50)	1.390(3)
P(4)-C(45)	1.829(2)	C(45)-C(46)	1.398(3)
P(4)-C(32)	1.839(2)	C(46)-C(47)	1.383(3)
C(31)-C(32)	1.528(3)	C(47)-C(48)	1.383(4)
C(33)-C(38)	1.389(3)	C(48)-C(49)	1.382(4)
C(33)-C(34)	1.389(3)	C(49)-C(50)	1.394(3)
C(34)-C(35)	1.393(3)	C(51)-C(52)	1.390(3)
C(35)-C(36)	1.374(4)	C(51)-C(56)	1.392(3)
C(36)-C(37)	1.375(4)	C(52)-C(53)	1.387(3)
C(37)-C(38)	1.388(3)	C(53)-C(54)	1.376(4)
C(39)-C(44)	1.387(3)	C(54)-C(55)	1.368(5)
C(39)-C(40)	1.392(3)	C(55)-C(56)	1.388(4)
C(40)-C(41)	1.384(3)	C(41)-C(40)-C(39)	120.1(2)
C(39)-P(3)-C(31)	104.52(10)	C(42)-C(41)-C(40)	120.7(2)
C(39)-P(3)-C(33)	101.42(10)	C(41)-C(42)-C(43)	119.6(2)
C(31)-P(3)-C(33)	103.47(11)	C(44)-C(43)-C(42)	119.9(2)
C(51)-P(4)-C(45)	102.67(10)	C(43)-C(44)-C(39)	120.8(2)
C(51)-P(4)-C(32)	104.38(11)	C(50)-C(45)-C(46)	118.9(2)
C(45)-P(4)-C(32)	103.92(10)	C(50)-C(45)-P(4)	121.24(17)
C(32)-C(31)-P(3)	108.30(15)	C(46)-C(45)-P(4)	119.65(18)
C(31)-C(32)-P(4)	108.95(16)	C(47)-C(46)-C(45)	120.2(2)
C(38)-C(33)-C(34)	118.4(2)	C(46)-C(47)-C(48)	120.8(2)
C(38)-C(33)-P(3)	119.94(17)	C(49)-C(48)-C(47)	119.5(2)
C(34)-C(33)-P(3)	121.45(17)	C(48)-C(49)-C(50)	120.2(2)
C(33)-C(34)-C(35)	120.3(2)	C(45)-C(50)-C(49)	120.4(2)
C(36)-C(35)-C(34)	120.6(2)	C(52)-C(51)-C(56)	119.0(2)
C(35)-C(36)-C(37)	119.6(2)	C(52)-C(51)-P(4)	118.34(17)
C(36)-C(37)-C(38)	120.2(2)	C(56)-C(51)-P(4)	122.5(2)
C(37)-C(38)-C(33)	120.9(2)	C(53)-C(52)-C(51)	120.5(2)
C(44)-C(39)-C(40)	118.8(2)	C(54)-C(53)-C(52)	119.8(3)
C(44)-C(39)-P(3)	118.64(16)	C(55)-C(54)-C(53)	120.2(2)
C(40)-C(39)-P(3)	122.53(17)	C(54)-C(55)-C(56)	120.8(3)
C(55)-C(56)-C(51)	119.6(3)		
B(1)-C(79)	1.642(3)	C(70)-C(71)	1.376(4)
B(1)-C(67)	1.645(3)	C(71)-C(72)	1.399(3)
B(1)-C(73)	1.647(3)	C(73)-C(78)	1.396(3)
B(1)-C(61)	1.648(3)	C(73)-C(74)	1.409(3)
C(61)-C(62)	1.397(3)	C(74)-C(75)	1.390(3)
C(61)-C(66)	1.404(3)	C(75)-C(76)	1.384(4)
C(62)-C(63)	1.398(3)	C(76)-C(77)	1.386(4)
C(63)-C(64)	1.378(4)	C(77)-C(78)	1.396(3)
C(64)-C(65)	1.383(4)	C(79)-C(84)	1.401(3)
C(65)-C(66)	1.393(3)	C(79)-C(80)	1.405(3)
C(67)-C(72)	1.393(3)	C(80)-C(81)	1.388(3)
C(67)-C(68)	1.400(3)	C(81)-C(82)	1.386(4)
C(68)-C(69)	1.393(3)	C(82)-C(83)	1.378(4)
C(69)-C(70)	1.376(4)	C(83)-C(84)	1.393(3)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

C(79)-B(1)-C(67)	110.70(17)	C(69)-C(70)-C(71)	119.5(2)
C(79)-B(1)-C(73)	111.77(17)	C(70)-C(71)-C(72)	120.2(2)
C(67)-B(1)-C(73)	105.90(16)	C(67)-C(72)-C(71)	122.2(2)
C(79)-B(1)-C(61)	105.59(16)	C(78)-C(73)-C(74)	115.3(2)
C(67)-B(1)-C(61)	111.87(17)	C(78)-C(73)-B(1)	124.8(2)
C(73)-B(1)-C(61)	111.13(17)	C(74)-C(73)-B(1)	119.86(19)
C(62)-C(61)-C(66)	115.1(2)	C(75)-C(74)-C(73)	122.8(2)
C(62)-C(61)-B(1)	124.97(19)	C(76)-C(75)-C(74)	120.1(2)
C(66)-C(61)-B(1)	119.81(19)	C(75)-C(76)-C(77)	118.8(2)
C(61)-C(62)-C(63)	122.5(2)	C(76)-C(77)-C(78)	120.4(2)
C(64)-C(63)-C(62)	120.5(2)	C(73)-C(78)-C(77)	122.5(2)
C(63)-C(64)-C(65)	118.8(2)	C(84)-C(79)-C(80)	115.0(2)
C(64)-C(65)-C(66)	120.2(2)	C(84)-C(79)-B(1)	124.99(19)
C(65)-C(66)-C(61)	122.8(2)	C(80)-C(79)-B(1)	119.99(18)
C(72)-C(67)-C(68)	115.5(2)	C(81)-C(80)-C(79)	122.7(2)
C(72)-C(67)-B(1)	125.79(19)	C(82)-C(81)-C(80)	120.3(2)
C(68)-C(67)-B(1)	118.7(2)	C(83)-C(82)-C(81)	118.9(2)
C(69)-C(68)-C(67)	122.8(2)	C(82)-C(83)-C(84)	120.1(2)
C(70)-C(69)-C(68)	119.7(2)	C(83)-C(84)-C(79)	123.0(2)
N(2)-C(93)	1.147(6)	N(3)-C(95)	1.129(7)
C(93)-C(94)	1.465(7)	C(95)-C(96)	1.407(7)
N(2)-C(93)-C(94)	178.7(6)	N(3)-C(95)-C(96)	174.1(8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mo(1)	20(1)	14(1)	15(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Cl(1)	36(1)	26(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	91(2)	17(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	17(1)
C(91)	30(2)	31(2)	26(2)	2(2)	3(2)	3(2)
C(92)	59(3)	71(4)	33(3)	5(2)	14(2)	-11(3)
C(91')	40(4)	28(3)	16(3)	5(2)	4(2)	-1(3)
C(92')	51(4)	76(6)	22(3)	4(3)	-8(3)	-10(4)
P(1)	21(1)	15(1)	21(1)	2(1)	4(1)	2(1)
P(2)	21(1)	16(1)	26(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(1)	24(1)	19(1)	44(1)	5(1)	5(1)	2(1)
C(2)	25(1)	19(1)	40(1)	3(1)	13(1)	2(1)
C(3)	23(1)	19(1)	25(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(4)	36(1)	21(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(5)	61(2)	22(1)	33(1)	3(1)	15(1)	-4(1)
C(6)	61(2)	33(1)	30(1)	12(1)	12(1)	7(1)
C(8)	38(1)	26(1)	27(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(9)	30(1)	18(1)	22(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C(10)	32(1)	21(1)	28(1)	-2(1)	7(1)	2(1)
C(11)	44(1)	27(1)	30(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
C(12)	57(2)	23(1)	28(1)	-4(1)	17(1)	0(1)
C(13)	47(2)	27(1)	38(1)	0(1)	19(1)	11(1)
C(14)	35(1)	27(1)	28(1)	3(1)	8(1)	9(1)
C(15)	26(1)	21(1)	32(1)	4(1)	1(1)	-4(1)
C(16)	28(1)	38(2)	44(1)	9(1)	-1(1)	-4(1)
C(17)	38(2)	60(2)	48(2)	15(1)	-14(1)	-15(1)
C(18)	58(2)	56(2)	31(1)	9(1)	-11(1)	-28(2)
C(19)	57(2)	44(2)	34(1)	-7(1)	3(1)	-18(1)
C(20)	33(1)	34(1)	34(1)	-5(1)	1(1)	-7(1)
C(21)	18(1)	22(1)	34(1)	6(1)	2(1)	-1(1)
C(22)	28(1)	22(1)	49(1)	5(1)	6(1)	0(1)
C(23)	31(1)	21(1)	74(2)	11(1)	-5(1)	-2(1)
C(24)	49(2)	39(2)	66(2)	30(1)	-3(1)	-9(1)
C(25)	49(2)	52(2)	43(2)	21(1)	6(1)	-10(1)
C(26)	31(1)	34(1)	32(1)	8(1)	5(1)	-4(1)
P(3)	18(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
P(4)	21(1)	16(1)	23(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(31)	20(1)	19(1)	40(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(32)	24(1)	21(1)	40(1)	-4(1)	7(1)	2(1)
C(33)	25(1)	20(1)	25(1)	-5(1)	5(1)	-5(1)
C(34)	26(1)	34(1)	34(1)	-5(1)	5(1)	-6(1)
C(35)	35(1)	39(2)	37(1)	-5(1)	16(1)	-13(1)
C(36)	50(2)	30(1)	25(1)	-3(1)	11(1)	-12(1)
C(37)	41(1)	34(1)	28(1)	5(1)	2(1)	-3(1)
C(38)	29(1)	32(1)	28(1)	4(1)	5(1)	-1(1)
C(39)	18(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(40)	30(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	7(1)
C(41)	37(1)	42(2)	27(1)	-10(1)	-4(1)	7(1)
C(42)	41(1)	34(1)	35(1)	-16(1)	2(1)	-4(1)



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(43)	46(2)	20(1)	39(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
C(44)	32(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(45)	25(1)	20(1)	28(1)	-6(1)	6(1)	2(1)
C(46)	50(2)	27(1)	29(1)	-7(1)	17(1)	-8(1)
C(47)	63(2)	39(2)	29(1)	-13(1)	16(1)	-11(1)
C(48)	53(2)	32(1)	38(1)	-18(1)	11(1)	-9(1)
C(49)	45(2)	22(1)	44(1)	-7(1)	4(1)	-4(1)
C(50)	35(1)	20(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(51)	30(1)	17(1)	28(1)	-4(1)	-5(1)	3(1)
C(52)	37(1)	24(1)	30(1)	4(1)	-5(1)	0(1)
C(53)	63(2)	25(1)	31(1)	5(1)	-6(1)	-3(1)
C(54)	80(2)	26(1)	35(1)	0(1)	-22(1)	16(1)
C(55)	59(2)	49(2)	53(2)	-5(1)	-20(2)	30(2)
C(56)	40(2)	45(2)	42(1)	-3(1)	-5(1)	18(1)
B(1)	19(1)	18(1)	25(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(61)	18(1)	16(1)	29(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(62)	24(1)	20(1)	37(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
C(63)	34(1)	20(1)	53(2)	-1(1)	-11(1)	-6(1)
C(64)	41(1)	24(1)	45(1)	-13(1)	-12(1)	6(1)
C(65)	40(1)	33(1)	37(1)	-10(1)	5(1)	5(1)
C(66)	27(1)	24(1)	36(1)	-7(1)	7(1)	-3(1)
C(67)	21(1)	23(1)	22(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(68)	29(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
C(69)	37(1)	43(2)	23(1)	-4(1)	-1(1)	-9(1)
C(70)	23(1)	56(2)	27(1)	6(1)	0(1)	-2(1)
C(71)	26(1)	43(2)	29(1)	5(1)	7(1)	8(1)
C(72)	23(1)	27(1)	25(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(73)	21(1)	21(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(74)	24(1)	27(1)	31(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(75)	34(1)	40(2)	29(1)	1(1)	8(1)	-11(1)
C(76)	31(1)	48(2)	35(1)	-9(1)	17(1)	-9(1)
C(77)	29(1)	36(1)	43(1)	-8(1)	12(1)	3(1)
C(78)	26(1)	25(1)	34(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(79)	20(1)	17(1)	25(1)	-4(1)	8(1)	-1(1)
C(80)	26(1)	23(1)	33(1)	3(1)	0(1)	-6(1)
C(81)	32(1)	30(1)	36(1)	6(1)	-1(1)	2(1)
C(82)	43(1)	22(1)	43(1)	10(1)	13(1)	-1(1)
C(83)	32(1)	18(1)	44(1)	1(1)	10(1)	-5(1)
C(84)	22(1)	19(1)	31(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
N(2)	89(3)	153(5)	77(2)	17(3)	-1(2)	-33(3)
C(93)	74(3)	95(3)	59(2)	2(2)	-7(2)	0(3)
C(94)	86(3)	96(4)	119(4)	4(3)	-16(3)	-18(3)
N(3)	177(6)	277(9)	84(3)	-21(4)	30(4)	-105(6)
C(95)	95(4)	107(4)	78(3)	5(3)	2(3)	-43(3)
C(96)	107(4)	115(5)	146(5)	51(4)	36(4)	2(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(91A)	5967	4446	3810	35
H(91B)	6135	3714	3747	35
H(92A)	5244	3900	4572	81
H(92B)	4700	3513	4019	81
H(92C)	4535	4241	4083	81
H(91C)	4727	3535	3769	34
H(91D)	4482	4261	3797	34
H(92D)	5715	4041	4571	76
H(92E)	6011	4506	4051	76
H(92F)	6253	3786	4024	76
H(1A)	2385	4939	2277	35
H(1B)	2610	4527	1691	35
H(2A)	2213	3879	2527	32
H(2B)	3014	4159	2989	32
H(4)	4416	6256	2059	32
H(5)	4292	6973	1234	45
H(6)	3625	6691	245	49
H(7)	3120	5684	61	44
H(8)	3217	4967	879	37
H(10)	5110	5196	3321	32
H(11)	5095	5809	4222	40
H(12)	3911	6463	4328	42
H(13)	2757	6525	3522	43
H(14)	2750	5895	2637	36
H(16)	1734	3479	1673	44
H(17)	1008	3037	766	60
H(18)	1775	2469	85	60
H(19)	3295	2353	292	54
H(20)	4037	2827	1184	41
H(22)	3862	2183	2164	39
H(23)	3758	1317	2807	51
H(24)	3233	1427	3784	62
H(25)	2860	2401	4132	57
H(26)	3029	3279	3515	39
H(31A)	7827	4283	2150	32
H(31B)	7351	3968	2703	32
H(32A)	7506	3239	1867	34
H(32B)	6918	3681	1385	34
H(34)	7913	4958	1486	37
H(35)	8145	5523	586	44
H(36)	6971	5966	-38	41
H(37)	5552	5836	227	41
H(38)	5306	5262	1116	35
H(40)	7373	4750	3393	33
H(41)	7748	5554	4099	43
H(42)	7319	6564	3850	44
H(43)	6467	6771	2893	42
H(44)	6098	5972	2181	34
H(46)	5853	3130	711	41

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(47)	5409	2384	-45	51
H(48)	5030	1390	256	49
H(49)	5099	1141	1324	44
H(50)	5570	1879	2091	35
H(52)	5223	2773	3131	37
H(53)	5621	2132	3997	48
H(54)	7040	1739	4170	59
H(55)	8053	1971	3480	67
H(56)	7671	2604	2606	51
H(62)	6006	141	1862	33
H(63)	6271	899	2635	44
H(64)	5429	942	3479	46
H(65)	4311	214	3539	44
H(66)	4065	-554	2779	35
H(68)	4037	-1549	735	34
H(69)	2736	-1483	66	41
H(70)	1765	-668	172	43
H(71)	2110	78	948	39
H(72)	3418	12	1617	30
H(74)	5204	-116	749	33
H(75)	6241	-129	36	41
H(76)	7273	-931	62	45
H(77)	7242	-1717	816	43
H(78)	6193	-1706	1523	34
H(80)	5954	-1343	2681	33
H(81)	5958	-2203	3330	40
H(82)	4793	-2910	3211	42
H(83)	3622	-2734	2435	37
H(84)	3636	-1884	1770	29
H(94A)	4518	2953	5623	153
H(94B)	3980	3132	4962	153
H(94C)	4625	2547	5009	153
H(96A)	4565	837	6051	181
H(96B)	3988	382	5579	181
H(96C)	3697	1089	5645	181

9.3.2  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6$ 

Table 1.

Identification code	$[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6$	
Empirical formula	C <sub>59</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Re	
Formula weight	1146.02	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 28.2468(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.1675(10) Å	$\beta = 105.589(10)^\circ$ .
	c = 13.1526(10) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	5069.9(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.501 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.667 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2316	
Crystal size	0.9 x 0.4 x 0.1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.14 to 24.98°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 33, 0 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	4541	
Independent reflections	4452 [R(int) = 0.0256]	
Completeness to theta = 24.98°	99.8 %	
Absorption correction	PSI-Scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4452 / 0 / 301	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0543	
R indices (all data)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0584	
Largest diff. peak and hole	0.807 and -0.904 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mers1a.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Re	2500	2500	5000	31(1)
Cl	2522(1)	1140(1)	6135(1)	43(1)
P(1)	2925(1)	1505(1)	4033(1)	37(1)
P(2)	1804(1)	1696(1)	3840(1)	37(1)
C(1)	2548(1)	429(2)	3691(2)	43(1)
C(2)	2026(1)	727(2)	3131(2)	43(1)
C(3)	3544(1)	1054(2)	4667(2)	44(1)
C(4)	3656(1)	757(3)	5713(3)	58(1)
C(5)	4127(2)	505(3)	6251(3)	75(1)
C(6)	4500(2)	549(3)	5761(4)	80(1)
C(7)	4397(2)	825(3)	4739(4)	78(1)
C(8)	3924(1)	1072(3)	4179(3)	64(1)
C(9)	2999(1)	1909(2)	2759(2)	41(1)
C(10)	2882(2)	1353(3)	1855(3)	62(1)
C(11)	2975(2)	1680(3)	931(3)	77(1)
C(12)	3180(2)	2544(3)	892(3)	74(1)
C(13)	3301(2)	3093(2)	1792(3)	62(1)
C(14)	3205(1)	2787(2)	2707(3)	49(1)
C(15)	1397(1)	1101(2)	4513(2)	43(1)
C(16)	1026(1)	1600(3)	4783(3)	56(1)
C(17)	733(2)	1170(4)	5341(3)	75(1)
C(18)	816(2)	231(4)	5638(3)	85(1)
C(19)	1185(2)	-263(3)	5400(3)	71(1)
C(20)	1476(1)	164(2)	4844(2)	52(1)
C(21)	1366(1)	2251(2)	2700(2)	44(1)
C(22)	1552(1)	2878(3)	2083(3)	58(1)
C(23)	1242(2)	3301(3)	1208(3)	71(1)
C(24)	752(2)	3107(3)	928(3)	83(1)
C(25)	563(2)	2479(3)	1500(4)	86(2)
C(26)	873(1)	2047(3)	2386(3)	63(1)
C(27)	5000	-1760(9)	7500	149(4)
C(28)	5387(3)	-2268(8)	8013(6)	158(3)
C(29)	5395(3)	-3230(7)	8089(6)	132(3)
C(30)	5000	-3737(8)	7500	122(3)

---

C(31)	5000	-4715(8)	7500	221(8)
-------	------	----------	------	--------

---

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ]

---

Re-P(1)#1	2.4210(7)
Re-P(1)	2.4210(7)
Re-P(2)#1	2.4243(7)
Re-P(2)	2.4243(7)
Re-Cl#1	2.4282(7)
Re-Cl	2.4282(7)
P(1)-C(9)	1.836(3)
P(1)-C(3)	1.838(3)
P(1)-C(1)	1.846(3)
P(2)-C(15)	1.833(3)
P(2)-C(21)	1.844(3)
P(2)-C(2)	1.859(3)
C(1)-C(2)	1.521(4)
C(3)-C(8)	1.390(4)
C(3)-C(4)	1.391(5)
C(4)-C(5)	1.378(5)
C(5)-C(6)	1.375(6)
C(6)-C(7)	1.354(6)
C(7)-C(8)	1.386(5)
C(9)-C(14)	1.382(5)
C(9)-C(10)	1.390(4)
C(10)-C(11)	1.390(5)
C(11)-C(12)	1.361(5)
C(12)-C(13)	1.381(5)
C(13)-C(14)	1.374(4)
C(15)-C(16)	1.387(4)
C(15)-C(20)	1.396(5)
C(16)-C(17)	1.386(5)
C(17)-C(18)	1.389(6)
C(18)-C(19)	1.360(6)
C(19)-C(20)	1.378(5)

---

C(21)-C(26)	1.374(5)
C(21)-C(22)	1.397(5)
C(22)-C(23)	1.381(5)
C(23)-C(24)	1.360(6)
C(24)-C(25)	1.363(7)
C(25)-C(26)	1.396(6)
C(27)-C(28)#2	1.331(11)
C(27)-C(28)	1.331(11)
C(28)-C(29)	1.366(12)
C(29)-C(30)	1.377(9)
C(30)-C(29)#2	1.377(9)
C(30)-C(31)	1.387(13)
P(1)#1-Re-P(1)	180.0
P(1)#1-Re-P(2)#1	80.12(3)
P(1)-Re-P(2)#1	99.88(3)
P(1)#1-Re-P(2)	99.88(3)
P(1)-Re-P(2)	80.12(3)
P(2)#1-Re-P(2)	180.00(4)
P(1)#1-Re-Cl#1	85.78(2)
P(1)-Re-Cl#1	94.22(2)
P(2)#1-Re-Cl#1	84.07(3)
P(2)-Re-Cl#1	95.93(3)
P(1)#1-Re-Cl	94.22(2)
P(1)-Re-Cl	85.78(2)
P(2)#1-Re-Cl	95.93(3)
P(2)-Re-Cl	84.07(3)
Cl#1-Re-Cl	180.00(2)
C(9)-P(1)-C(3)	101.22(14)
C(9)-P(1)-C(1)	103.58(13)
C(3)-P(1)-C(1)	103.84(13)
C(9)-P(1)-Re	119.50(10)
C(3)-P(1)-Re	120.63(10)
C(1)-P(1)-Re	105.93(10)
C(15)-P(2)-C(21)	102.57(15)
C(15)-P(2)-C(2)	103.97(14)
C(21)-P(2)-C(2)	98.66(14)
C(15)-P(2)-Re	114.78(9)
C(21)-P(2)-Re	124.40(11)

---

C(2)-P(2)-Re	109.71(10)
C(2)-C(1)-P(1)	107.99(19)
C(1)-C(2)-P(2)	112.07(19)
C(8)-C(3)-C(4)	117.6(3)
C(8)-C(3)-P(1)	122.8(3)
C(4)-C(3)-P(1)	119.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.3(4)
C(7)-C(8)-C(3)	120.2(4)
C(14)-C(9)-C(10)	118.3(3)
C(14)-C(9)-P(1)	118.6(2)
C(10)-C(9)-P(1)	123.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.0(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(3)
C(13)-C(14)-C(9)	120.8(3)
C(16)-C(15)-C(20)	118.1(3)
C(16)-C(15)-P(2)	120.3(3)
C(20)-C(15)-P(2)	121.3(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(4)
C(16)-C(17)-C(18)	119.3(4)
C(19)-C(18)-C(17)	120.6(4)
C(18)-C(19)-C(20)	120.0(4)
C(19)-C(20)-C(15)	121.0(4)
C(26)-C(21)-C(22)	117.9(3)
C(26)-C(21)-P(2)	124.0(3)
C(22)-C(21)-P(2)	117.9(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.4(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.6(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.1(4)
C(24)-C(25)-C(26)	119.9(4)
C(21)-C(26)-C(25)	121.0(4)
C(28)#2-C(27)-C(28)	114.5(14)
C(27)-C(28)-C(29)	124.9(11)
C(28)-C(29)-C(30)	118.9(8)
C(29)#2-C(30)-C(29)	117.2(11)



C(29)#2-C(30)-C(31)	121.4(5)
C(29)-C(30)-C(31)	121.4(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Re	35(1)	26(1)	33(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Cl	52(1)	34(1)	45(1)	7(1)	13(1)	2(1)
P(1)	41(1)	30(1)	41(1)	-2(1)	14(1)	2(1)
P(2)	39(1)	34(1)	37(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(1)	52(2)	29(1)	50(2)	-4(1)	18(1)	0(1)
C(2)	50(2)	37(2)	44(2)	-8(1)	15(1)	-7(1)
C(3)	46(2)	34(2)	55(2)	-6(1)	17(1)	3(1)
C(4)	52(2)	61(2)	61(2)	4(2)	16(2)	15(2)
C(5)	64(2)	85(3)	71(2)	11(2)	10(2)	29(2)
C(6)	51(2)	85(3)	100(3)	4(3)	11(2)	23(2)
C(7)	53(2)	85(3)	104(3)	4(3)	32(2)	19(2)
C(8)	57(2)	63(2)	76(2)	4(2)	27(2)	17(2)
C(9)	48(2)	36(2)	42(2)	-3(1)	17(1)	3(1)
C(10)	84(3)	53(2)	58(2)	-18(2)	33(2)	-18(2)
C(11)	112(3)	79(3)	48(2)	-20(2)	34(2)	-21(3)
C(12)	108(4)	69(3)	54(2)	3(2)	40(2)	-3(2)
C(13)	93(3)	40(2)	62(2)	4(2)	38(2)	2(2)
C(14)	63(2)	38(2)	50(2)	-5(1)	23(2)	1(2)
C(15)	45(2)	46(2)	40(2)	-7(1)	10(1)	-11(1)
C(16)	56(2)	61(2)	54(2)	-9(2)	20(2)	-7(2)
C(17)	64(2)	98(3)	74(3)	-15(2)	36(2)	-11(2)
C(18)	94(3)	100(4)	73(3)	5(2)	46(2)	-29(3)
C(19)	85(3)	66(2)	64(2)	10(2)	26(2)	-18(2)
C(20)	56(2)	52(2)	48(2)	-1(1)	15(2)	-10(2)
C(21)	48(2)	42(2)	39(2)	-4(1)	5(1)	5(1)

C(22)	65(2)	61(2)	47(2)	2(2)	13(2)	-4(2)
C(23)	90(3)	70(3)	49(2)	12(2)	11(2)	8(2)
C(24)	91(3)	96(3)	53(2)	14(2)	2(2)	32(3)
C(25)	54(2)	125(5)	67(3)	7(2)	-3(2)	17(2)
C(26)	51(2)	75(3)	56(2)	5(2)	2(2)	0(2)
C(27)	196(13)	162(11)	110(8)	0	75(8)	0
C(28)	132(7)	235(11)	92(5)	9(7)	3(5)	1(8)
C(29)	88(4)	180(7)	122(5)	16(6)	15(4)	20(5)
C(30)	138(8)	138(9)	127(7)	0	98(7)	0
C(31)	345(19)	116(8)	316(17)	0	286(17)	0

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for  $[\text{ReCl}_2(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2679	28	3233	51
H(1B)	2551	76	4326	51
H(2A)	1809	188	3075	52
H(2B)	2014	935	2422	52
H(4)	3407	727	6054	69
H(5)	4194	305	6949	90
H(6)	4820	390	6128	96
H(7)	4648	850	4407	94
H(8)	3860	1249	3474	76
H(10)	2741	761	1869	75
H(11)	2895	1303	331	92
H(12)	3237	2761	268	88
H(13)	3449	3677	1778	74
H(14)	3279	3175	3299	59
H(16)	974	2230	4588	67
H(17)	483	1507	5514	90
H(18)	617	-64	6003	101
H(19)	1241	-888	5612	85
H(20)	1729	-177	4687	62
H(22)	1886	3012	2262	69
H(23)	1369	3722	807	85
H(24)	545	3404	344	100
H(25)	230	2338	1301	103
H(26)	742	1614	2770	76
H(27)	5000	-1103	7500	179
H(28)	5673	-1944	8345	190
H(29)	5664	-3537	8530	159
H(31A)	5305	-4941	7949	331
H(31B)	4962	-4941	6794	331
H(31C)	4733	-4941	7757	331



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit tatkräftig zur Seite gestanden haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Felix Tucek für vielfältige Anregungen und für die Unterstützung bei der Beantwortung komplizierter Fragestellungen.

Des weiteren danke ich

- Marianne Karbstein, Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke für die Ausführung analytischer Arbeiten und für die Unterstützung in praktischen Fragen.

- Dr. Gerhard Peters für die Hilfe bei den Elektrochemischen Messungen sowie für die Messung der NMR-Spektren.

- Dr. habil. Nicolai Lehnert für die Ausführung einiger DFT-Rechnungen und die Hilfe bei deren Interpretation.

- Priv.-Doz. Dr. Christian Näther und Inke Jess für die Kristallstrukturanalyse des Ethylimido-Komplexes, sowie Prof. Dr. Heinrich Homborg für die Messung des Rheniumkristalls.

- der Arbeitsgruppe van Eldik in Erlangen und im speziellen Dr. Ivana Ivanovic-Burmazovic für die Gastfreundschaft und die Durchführung der Stopped-Flow-Messungen.

- Prof. Dr. Andreas Hauser für die Messung der Lumineszenzspektren.

- Cornelia Schilz, Ute Sobotta und Britta Bahn für die Erledigung aller wichtigen organisatorischen Dinge.

- Klaus D. Kleinert für die stete Hilfsbereitschaft

und natürlich auch der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima!



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel: *"Die Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Mechanismus der N-N-Bindungsspaltung und Reaktivität von Nitrido- und Imido-Komplexen"* selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Klaus Mersmann





## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Klaus Mersmann  
Anschrift: Johannesstrasse 50, 24143 Kiel  
Geburtsdatum/-ort: 05.10.1975 in Papenburg  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### **Schulbildung**

1982-86 Grundsule Heede  
1986-88 Orientierungsstufe Dörpen  
1988-95 Gymnasium Papenburg  
5 / 1995 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### **Hochschulausbildung**

10 / 1995 Aufnahme des Studiums der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
11 / 1998 Diplomchemiker-Vorprüfung  
2 / 2001 Diplomchemiker-Hauptprüfung  
4 / 2001 - 4 / 2002 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel  
Thema: "Übergangsmetall-Nitrido- und Imido-Komplexe und ihre Rolle in der Stickstoff-Fixierung"  
Abschluss: Dipl.-Chem.  
Seit 6 / 2002 Promotion bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

### **Tätigkeiten**

8 / 2001- 2/ 2002 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel  
Seit 6 / 2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

## Publikationsliste

Klaus Mersmann, Andreas Hauser, Nicolai Lehnert, Felix Tuczek

"Electronic Structure, Spectroscopic Properties, and Reactivity of Molybdenum and Tungsten Nitrido and Imido Complexes with Diphosphine Coligands: Influence of the *trans* Ligand"  
*Inorganic Chemistry*, **2006**, *45*, 5044-5056.

Klaus Mersmann, Kay Horn, Natascha Böres, Nicolai Lehnert, Felix Studt, Florian Paulat, Gerhard Peters, Ivana Ivanovic-Burmazovic, Rudi van Eldik, Felix Tuczek

"Reduction Pathway of *End-On* Terminally Coordinated Dinitrogen. V. N-N-Bond Cleavage in Mo/W Hydrazidium Complexes with Diphosphine Coligands. Comparison with Triamidoamine Systems."  
*Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*, 3031-3045.

Kay Horn, Natascha Böres, Nicolai Lehnert, Klaus Mersmann, Christian Näther, Gerhard Peters, Felix Tuczek

"Reduction Pathway of *End-On* Terminally Coordinated Dinitrogen. IV. Geometric, Electronic, and Vibrational Structure of a W(IV) Dialkylhydrazido Complex and Its Two-Electron-Reduced Derivative Undergoing N-N Cleavage upon Protonation."  
*Inorganic Chemistry*, **2005**, *44*, 3016-3030.

## Konferenz-Poster und -Vorträge

Klaus Mersmann, Felix Tuczek

"Untersuchungen an Mo-/W- Nitrido- und Imido-Komplexen" - Poster  
5. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Osterholz-Scharmbeck, September 2002.

Klaus Mersmann, Felix Tuczek

"Untersuchungen an Mo-/W- Nitrido- und Imido-Komplexen mit Relevanz zur Stickstoff-Fixierung" - Vortrag  
7. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Hamburg, September 2004.