

Bindung und Reduktion von Distickstoff
nach dem Chatt-Zyklus:

Theoretische Untersuchungen und
Synthese neuer Liganden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Gerald Christian Stephan

Kiel, 2007

Referent:	Prof. Dr. F. Tuzek
Korreferent:	Prof. Dr. N. Stock
	Prof. Dr. W. Plass
Tag der mündlichen Prüfung:	06.12.2007
Zum Druck genehmigt:	06.12.2007

Prof. Dr. J. Grotemeyer, Dekan

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der spektroskopischen und quantenmechanischen Beschreibung der Stickstofffixierung an Molybdän(0)-Phosphinkomplexen. Im ersten Abschnitt erfolgt die quantenchemische Beschreibung des Chatt-Zyklus an zwei verschiedenen Modellsystemen. Dabei wurde die Thermodynamik der Einzelreaktionen berechnet und in Bezug zu den experimentellen Grundlagen aus der Literatur gesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass im Reaktionszyklus die Bindung eines ionischen Liganden ein grundsätzliches Problem für die Reaktion von N_2 zu NH_3 unter milden Bedingungen darstellt.

Der zweite Abschnitt beschreibt die Abhängigkeit der Aktivierung des Distickstoffliganden an Mo(0)-Komplexen in Bezug auf die Coliganden. Die Beschreibung der Aktivierung erfolgte dabei im Wesentlichen auf Basis der Schwingungsspektroskopie, sowie einer Normalkoordinatenanalyse und den daraus resultierenden Kraftkonstanten. Außerdem wurde die Bindung und Aktivierung des N_2 -Liganden mit Hilfe der elektronischen Struktur und der ^{15}N -NMR-Spektroskopie beschrieben.

Basierend auf diesen Ergebnissen der ersten beiden Abschnitte wurden neue gemischte Stickstoff-Phosphor-Liganden für die Stickstofffixierung dargestellt und charakterisiert. Die Synthese erfolgte mit Hilfe der phosphoranalogen Mannich-Reaktion ausgehend von den heterozyklischen Aminen 2-Aminopyridin, 2,6-Diaminopyridin und 2-Aminothiazol.

Ausgehend vom neuen Liganden N,N-Bis(diphenylphosphinoethyl)aminopyridin ($pyNP_2$) konnte ein Distickstoffkomplex dargestellt werden, der spektroskopisch und kristallographisch untersucht wurde. Die Protonierung des $pyNP_2$ -Komplexes führt zu einem Molybdän- NNH_2 -Komplex, der am Pyridinring sekundär protoniert ist.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wird die Reaktivität von niedervalenten Molybdän-Butadienkomplexen gegenüber Austauschreaktionen mit Phosphinliganden untersucht. Dabei konnte durch eine oxidative Substitutionsreaktion ein neuer gemischter Mo(I)-Butadien-Phosphinkomplex isoliert und umfangreich charakterisiert werden.

Abstract

This work is concerned with the spectroscopic and quantum-chemical description of nitrogen-fixation with molybdenum phosphine complexes. In the first part of this thesis the quantum-chemical description of the Chatt-cycle is investigated for two different model systems. To This end the thermodynamics of all reaction steps was calculated and compared to the experimental results known from the literature. The calculations demonstrate that the coordination of an anionic ligand during the cycle is a fundamental problem for the catalytic reduction of N_2 to NH_3 under mild conditions.

The second part of this work deals with the activation of dinitrogen at molybdenum(0) centers in dependence of the coligands. The comparison of the different systems is mainly based on vibrational spectroscopy, normal coordinate analysis and the resulting force constants. Additionally the bonding and activation of N_2 are described by electronic structure calculations and ^{15}N -NMR spectroscopy.

Based on the results of the first and the second section a series of new mixed phosphine nitrogen ligands was synthesised and characterised. The synthesis was performed by the phosphorus-analogous Mannich reaction based on the heterocyclic amines 2-aminopyridine, 2,6-diaminopyridine and 2-aminothiazole.

The new ligand N,N-bis(diphenylphosphinomethyl)-2-aminopyridine was used for the synthesis of a Mo(0) dinitrogen complex, which was characterised by x-ray analysis and spectroscopy. Protonation of this complex leads to a NNH_2 compound which is secondarily protonated at the pyridine nitrogen.

The last section of this work is focussed on low-valent molybdenum butadiene compounds and their reactivity towards exchange reactions with phosphine ligands. It could be shown that an oxidative substitution leads to a new class of Mo(I) compounds which were characterised extensively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Literaturübersicht	5
2.1	N ₂ in der Koordinationschemie	5
2.1.1	Eigenschaften des N ₂ -Moleküls	5
2.1.2	Distickstoffkomplexe	7
2.1.2.1	End-on terminale N ₂ -Komplexe	10
2.1.2.2	End-on verbrückte N ₂ -Komplexe	14
2.1.2.3	Side-On verbrückte N ₂ -Komplexe	16
2.1.2.4	Side-On / End-On koordinierte N ₂ -Komplexe	18
2.2	Die katalytische Reduktion von N ₂ zu NH ₃	19
2.2.1	Die industrielle Stickstofffixierung	19
2.2.2	Die biologische Stickstofffixierung	22
2.2.2.1	Der Aufbau der Nitrogenase	23
2.2.2.2	Der Mechanismus der Nitrogenase	25
2.2.3	Die synthetische Stickstofffixierung	28
2.2.3.1	Der Schrock-Zyklus	28
2.2.3.2	Der Chatt-Zyklus	31
3	Die katalytische Umsetzung von N₂ zu NH₃ nach dem Chatt-Zyklus	35
3.1	Ammoniak Darstellung an Mo-P4-Systemen	36
3.1.1	Der Chatt-Zyklus mit Et ₂ OH ⁺ als Protonenquelle	37
3.1.1.1	Die N-N-Spaltung ausgehend vom Mo-NNH ₂ -Komplex	41

3.1.1.2	Reduktion und Protonierung des Mo(IV)-Imidokomplexes	43
3.1.1.3	Bildung und Protonierung des katalytisch aktiven N ₂ -Komplexes	44
3.1.1.4	Die Bildung von Hydrazin	45
3.1.2	Der Chatt-Zyklus mit LutH ⁺ als Protonenquelle	46
3.2	Ammoniak Darstellung an Mo-P5-Systemen	48
3.3	Die Energiebilanz des Chatt-Zyklus	53
3.4	Diskussion	54
4	Molybdän N₂- und NNH₂-Pentaphosphinkomplexe	59
4.1	Synthese von Molybdän N ₂ - und NNH ₂ -P5-Komplexen	60
4.1.1	[Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	61
4.1.2	[Mo(¹⁵ N ₂)(dpepp)(dppm)]	62
4.1.3	[Mo(NNH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	62
4.1.4	[Mo(NND ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	63
4.1.5	[Mo(¹⁵ N ¹⁵ NH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	63
4.2	Kristallstruktur von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	63
4.3	Elektronische Struktur N ₂ -Komplexe	66
4.4	Elektronische Struktur NNH ₂ -Komplexe	70
4.5	Schwingungsspektroskopie des N ₂ -Komplexes	74
4.5.1	IR- und Ramanspektren von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	74
4.5.2	DFT-Frequenzrechnungen von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	76
4.5.3	QCB-NCA von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	77
4.6	Schwingungsspektroskopie des NNH ₂ -Komplexes	79
4.6.1	IR- und Ramanspektren von [Mo(NNH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	79
4.6.2	DFT-Frequenzrechnungen von [Mo(NNH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	81
4.6.3	QCB-NCA von [Mo(NNH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	82

4.7	NMR-Spektroskopie des N ₂ -Komplexes	83
4.7.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]	84
4.7.2	¹⁵ N-NMR-Spektroskopie von [Mo(¹⁵ N ₂)(dpepp)(dppm)]	87
4.8	NMR-Spektroskopie des NNH ₂ -Komplexes	90
4.8.1	³¹ P-, ¹⁹ F- und ¹⁵ N-NMR-Spektroskopie von [Mo(NNH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	91
4.8.2	¹⁵ N-NMR-Spektroskopie von [Mo(¹⁵ N ¹⁵ NH ₂)(dpepp)(dppm)](trf) ₂	91
4.9	Diskussion	92

5 Darstellung und Charakterisierung

	von Aminomethylphosphinliganden	97
5.1	Hydroxymethyldiphenylphosphin	101
5.1.1	Darstellung von PPh ₂ CH ₂ OH	101
5.2	N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)- 2-Aminopyridin (pyNP ₂)	102
5.2.1	Synthese von pyNP ₂	102
5.2.2	Kristallstruktur von pyNP ₂	103
5.3	N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)- 2,6-Diaminopyridin (PpyP)	105
5.3.1	Synthese von PpyP	105
5.4	NN,N'-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)- 2,6-Diaminopyridin (pyN ₂ P ₄)	106
5.4.1	Synthese von pyN ₂ P ₄	106
5.5	N-Diphenylphosphinomethyl)- 2-Aminothiazol (thiazNP)	107
5.5.1	Synthese von thiazNP	107
5.5.2	Kristallstruktur von thiazNP	108
5.6	Diskussion	110

6 Molybdän(0)-Carbonylkomplexe

mit Aminomethylphosphinliganden	113
6.1 Darstellung der Mo(0)-Carbonylkomplexe	113
6.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)(\text{pyNP}_2)]$	114
6.3 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$	117
6.4 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$	117
6.5 Diskussion	118
7 Mo-N₂- und NNH₂-Komplexe mit pyNP₂-Coliganden	121
7.1 Synthese von Mo(0)-N ₂ -Komplexen mit pyNP ₂ -Coliganden	123
7.1.1 Synthese der Vorstufen	126
7.1.1.1 $[\text{MoCl}_3(\text{pyNP}_2)(\text{thf})]$	126
7.1.1.2 $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$	127
7.1.1.3 $[\text{MoBr}_3(\text{pyNP}_2)(\text{thf})]$	128
7.1.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$	129
7.1.3 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{pyNP}_2)]$	130
7.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$	131
7.3 NMR-Spektroskopie von Mo(0)-N ₂ -Komplexen mit pyNP ₂ -Coliganden	133
7.3.1 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$	133
7.3.2 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{pyNP}_2)]$	135
7.4 IR-Spektroskopie von Mo(0)-N ₂ -Komplexen mit pyNP ₂ -Coliganden	136
7.4.1 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$	136
7.4.2 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{pyNP}_2)]$	138
7.5 Synthese von Mo-NNH ₂ -Komplexen mit pyNP ₂ -Coliganden	139
7.5.1 Synthese von $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$	140
7.5.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{trf})(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyNHP}_2)](\text{trf})_2$	141
7.6 Kristallstruktur von $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$	142
7.7 NMR-Spektroskopie von Mo-NNH ₂ -Komplexen mit pyNP ₂ -Coliganden	145
7.7.1 $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$	145
7.7.1.1 ³¹ P-NMR-Spektroskopie	145
7.7.1.2 ¹⁹ F-NMR-Spektroskopie	145

7.7.1.3	^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie	147
7.7.2	$[\text{Mo}(\text{trf})(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{trf})_2$	149
7.7.2.1	^{31}P -NMR-Spektroskopie	149
7.7.2.2	^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie	149
7.8	IR-Spektroskopie von Mo- NNH_2 -Komplexen mit pyNP_2 -Coliganden	150
7.8.1	$[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$	150
7.8.2	$[\text{Mo}(\text{trf})(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{trf})_2$	152
7.9	Diskussion	152
8	Versuche zur Stickstoffixierung unter Verwendung von pyN_2P_4	155
9	Synthese und Charakterisierung von Mo(0)/Mo(I)-Butadienkomplexen	159
9.1	Synthese und Schwingungsspektroskopie von Tris(butadien)molybdän(0)-Komplexen	163
9.1.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$	163
9.1.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$	164
9.1.3	Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$	165
9.1.3.1	DFT-Frequenzrechnung von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$	165
9.1.3.2	IR- und Raman-Spektroskopie	165
9.1.4	Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$	170
9.2	Synthese und Charakterisierung von Mo(I)/Mo(0)-Butadien-Phosphinkomplexen	173
9.2.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{X})$	173
9.2.1.1	$[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$	173
9.2.1.2	$[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BF}_4)$	174
9.2.1.3	$[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$	174
9.2.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$	175
9.2.3	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$	176
9.2.4	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$	177
9.2.5	Kristallstruktur von $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$	180

9.3	Schwingungsspektroskopie von gemischten Mo(I)/Mo(0)-Butadien-Phosphinkomplexen	184
9.4	Magnetische Eigenschaften von [Mo(DMBD) ₂ (dppe)](PF ₆)	186
9.5	Elektrochemische Eigenschaften von [Mo(DMBD) ₂ (dppe)](PF ₆)	187
9.6	ESR-Spektroskopie von [Mo(DMBD) ₂ (dppe)](PF ₆)	189
9.7	Diskussion	190
10	Zusammenfassung und Ausblick	193
11	Geräte und Methoden	199
11.1	Synthese und Probenvorbereitung	199
11.2	Spektroskopische Methoden	200
11.2.1	MIR-Spektroskopie	200
11.2.2	FIR-Spektroskopie	200
11.2.3	FT-Raman-Spektroskopie	200
11.2.4	NMR-Spektroskopie und Simulation	201
11.2.5	ESR-Spektroskopie	201
11.3	Kristallstrukturbestimmung	201
11.4	Magnetische Messungen	202
11.5	Quantenmechanische Rechnungen	202
11.6	Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA)	203
11.7	Elektrochemie	203

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Stickstoff ist für die Existenz jeder Lebensform von grundlegender Bedeutung, da jedes Lebewesen zu einem gewissen Teil aus Stickstoffverbindungen besteht. Wie alle anderen biologisch relevanten Elemente durchläuft auch der Stickstoff einen Kreislauf. Der Großteil des Stickstoffes liegt allerdings in der Atmosphäre als N_2 in einer für die meisten Lebewesen unzugänglichen Form vor. Die Fixierung des Luftstickstoffs kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen: als atmosphärische, biologische und industrielle Stickstofffixierung.

Bei der atmosphärischen Stickstofffixierung erfolgt die Umsetzung von N_2 zu Stickoxiden durch Blitze in der Atmosphäre. Durch die Reaktion mit Wasser liegt der oxidierte Stickstoff dann in Form von Nitraten und Nitriten in einer für Pflanzen verwertbaren Form vor. Die biologische Stickstofffixierung kann an einer Vielzahl frei- und symbiotisch lebender Bakterien erfolgen. Diese Bakterien ermöglichen eine Umsetzung von N_2 zu NH_3 mit Hilfe des Enzyms Nitrogenase. Der Aufbau des Enzyms konnte durch Einkristallstrukturanalysen ermittelt werden. Als aktives Zentrum für die Bindung und Reduktion von N_2 enthält das Enzym den Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoCo). Experimentelle Erkenntnisse über den Mechanismus der N_2 -Reduktion am FeMoCo sind nicht bekannt, da das aktive Zentrum bei der Isolation seine Aktivität verliert. Im Gegensatz zur biologischen Stickstofffixierung, bei der die Bildung von Ammoniak wahrscheinlich durch Protonierungs- und Reduktionsschritte stattfindet, erfolgt die Erzeugung von NH_3 in der industriellen Stickstofffixierung direkt aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff. Das Verfahren wurde Anfang

des 20. Jahrhunderts von Fritz Haber und Carl Bosch entwickelt. Die Reaktion erfolgt bei hohem Druck und hoher Temperatur an einem eisenhaltigen Katalysator. Der Schlüsselschritt der Reaktion ist dabei die Dissoziation des N_2 -Moleküls an der Katalysatoroberfläche, auf den die Reaktion der adsorbierten Stickstoffatome zum Ammoniak folgt. Damit unterscheidet sich die industrielle Stickstofffixierung aus mechanistischer Sicht grundsätzlich von der biologischen Stickstofffixierung, bei der die Reaktion am molekularen Stickstoff erfolgt. Der Anteil des industriell fixierten Stickstoffes am gesamten Stickstoffeintrag kann nur geschätzt werden, beträgt aber ungefähr 10-40%. Dies ist ein relativ hoher Wert für einen globalen Prozess und zeigt, wie stark die moderne Zivilisation von diesem Prozess abhängig ist.

Die Stickstofffixierung in der bioanorganischen Chemie beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Frage, wie molekularer Stickstoff an Übergangsmetallzentren gebunden, protoniert und reduziert werden kann. Von einer großen Zahl bekannter Distickstoffkomplexe sind grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Molybdän- und Wolframkomplexen für eine katalytische Reduktion von N_2 zu NH_3 geeignet: Zum einen sind dies die von Schrock *et. al.* dargestellten Mo(III)-Komplexe mit einem vierzähligen Triamidoaminliganden, zum anderen die von Chatt *et. al.* entwickelten Mo(0)- und W(0)-Phosphinkomplexe. Die Schrock-Komplexe können durch Zugabe von Säure und Reduktionsmittel N_2 zu NH_3 in bis zu sechs Zyklen umsetzen. Dabei durchläuft das Zentralatom bei der Reaktion die Oxidationsstufen +3 bis +6. Die Vor- und Nachteile dieses Systems liegen insbesondere im Triamidoaminliganden. Auf der einen Seite wird durch ihn das Reaktionszentrum sterisch abgeschirmt, wodurch Nebenreaktionen verhindert werden. Auf der anderen Seite sind die Amidfunktionen aber auch stark Brønstedt-basisch. Unter den sauren Reaktionsbedingungen der katalytischen Stickstoffreduktion kommt es daher zur Zersetzung des Komplexes.

Die Mo(0)- und W(0)-Komplexe sind mit einer Vielzahl verschiedener Phosphin-Coliganden bekannt. Eine grundsätzliche Eigenschaft der Komplexe ist, dass der koordinierte N_2 -Ligand ausreichend aktiviert ist, um protoniert zu werden. Auf Basis eines Wolfram-Distickstoffkomplexes konnten Pickett und Talarmin zeigen, dass mit Hilfe dieser Verbindungen eine zyklische Reaktion von N_2 zu NH_3 möglich ist. Dabei konnten sie unter elektrochemischen Bedingungen eine Umsetzung in drei Zyklen

realisieren. Im Gegensatz zu den Mo(III)-Amidokomplexen sind die Phosphinsysteme zwar nicht so anfällig gegenüber Protonierungsreaktionen, dafür führen aber eine ganze Reihe anderer Nebenreaktionen zur Zersetzung des Katalysators. Der Vorteil der Chatt-Komplexe ist allerdings, dass es möglich ist, viele der im Zyklus auftretenden Intermediate zu isolieren und charakterisieren. Dies macht sie zu interessanten Verbindungen für mechanistische Untersuchungen, auch im Hinblick auf die biologische Stickstofffixierung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird im ersten Abschnitt der Mechanismus der Ammoniakdarstellung an Mo(0)-Phosphinkomplexen mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen beschrieben. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei bei der Identifizierung der thermodynamisch entscheidenden Teilreaktionen. Außerdem soll der Einfluss der Coliganden auf den Reaktionsverlauf untersucht werden.

Der zweite, experimentelle Teil der Arbeit beschreibt die Aktivierung des Distickstoffliganden in Abhängigkeit des *trans*-Liganden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der strukturellen, kernresonanz- und schwingungsspektroskopischen Beschreibung eines Mo-N₂-Pentaphosphinkomplexes. Es erfolgt der Vergleich dieses Systemes mit Bis(distickstoff)- und *trans*-Nitril-Distickstoffkomplexen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden eine Reihe neuer polydentater Liganden ausgehend von heterozyklischen Aminen dargestellt. Die Beschreibung der Synthesen erfolgt im dritten Abschnitt. Der Ligand N,N-Bis(diphenylphosphinoethyl)-2-Aminopyridin wurde für die Stickstofffixierung an Mo(0)-Komplexen verwendet. Diese N₂-PNP-Komplexe wurden bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Protonierungsreaktionen untersucht. Außerdem wurden Versuche unternommen, den fünfzähligen Liganden NN,N'N'-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (pyN₂P₄) für die N₂-Fixierung zu verwenden.

Da die Koordination von polydentaten Phosphinliganden an einkernige, niedervalente Molybdän- und Wolframzentren in der Literatur faktisch nicht beschrieben ist, wurden im letzten Kapitel Molybdän(0)-Butadienkomplexe bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Austauschreaktionen mit Phosphinliganden untersucht. Dabei konnte eine neue Art von Mo(I)-Komplexen isoliert werden. Die strukturellen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung wurden ermittelt.

Kapitel 2

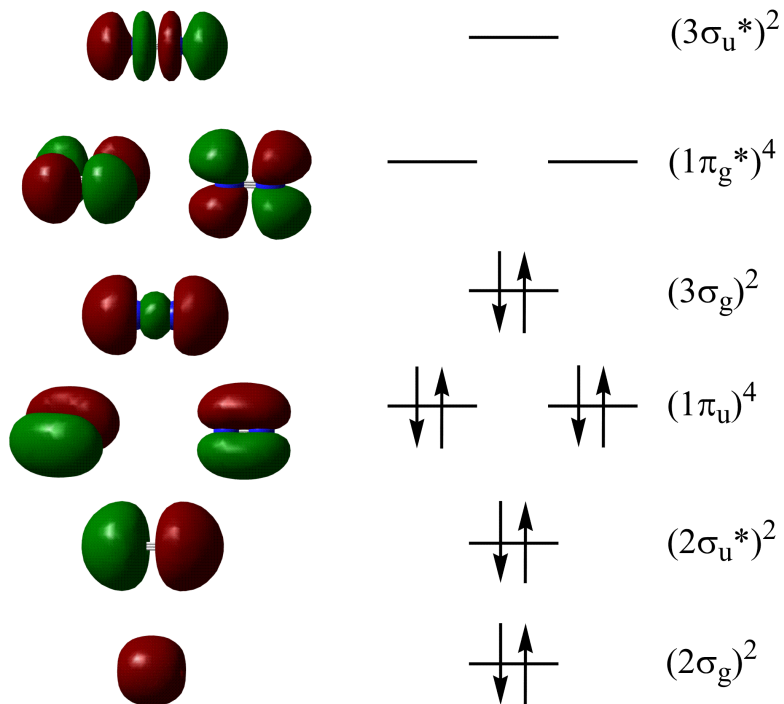
Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 N₂ in der Koordinationschemie

2.1.1 Eigenschaften des N₂-Moleküls

Grundsätzlich ist das Distickstoffmolekül sehr reaktionsträge. Aus diesem Grund wird es im Labor und in der Industrie als Schutzgas verwendet. Das N₂-Molekül besitzt eine starke N-N-Dreifachbindung, eine hohe Ionisierungsenergie und einen negativen Wert für die Elektronenaffinität.[1] Die Elektronenkonfiguration von N₂ kann als $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u^*)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$ beschrieben werden. Die niedrigsten unbesetzten Orbitale sind die $(1\pi_g^*)$ -Orbitale, das nächsthöhere Orbital ist das antibindende $(3\sigma_u^*)$ -Orbital (Abbildung 2.1).

Obwohl die Protonenaffinität positiv ist, reicht die Basizität nicht aus, um N₂ auch durch die stärksten Säuren protonierbar zu machen. Die Reaktionsträgheit des N₂-Moleküls kann aber nicht alleine auf die starke N-N-Dreifachbindung zurückgeführt werden. Die Dissoziationsenergien der isoelektronischen Moleküle Kohlenmonoxid CO (256 kcal mol⁻¹) und Acetylen C₂H₂ (230 kcal mol⁻¹) sind ähnlich oder höher, und dennoch zeigen diese Verbindungen eine Reihe von Reaktionen, die für das N₂-Molekül unbekannt sind. Entscheidend für die Reaktivitätsunterschiede ist allerdings nicht die Dissoziationsenergie der gesamten Dreifachbindung, sondern die Energie, die aufgewendet werden muss, um die erste Bindung zu brechen. Während bei den meisten Mehrfachbindungen die Dissoziationsenergie für die erste Bindung

Abbildung 2.1: Orbitalschema des N_2 -Moleküls

NN-Abstand	1.095 Å
Ionisierungsenergie	15.058 eV
Bindungsenergie	225 kcal mol ⁻¹
Schwingungsfrequenz (Gasphase)	2231 cm ⁻¹
Elektronenaffinität	-1.8 eV
Protonenaffinität	5.12 eV

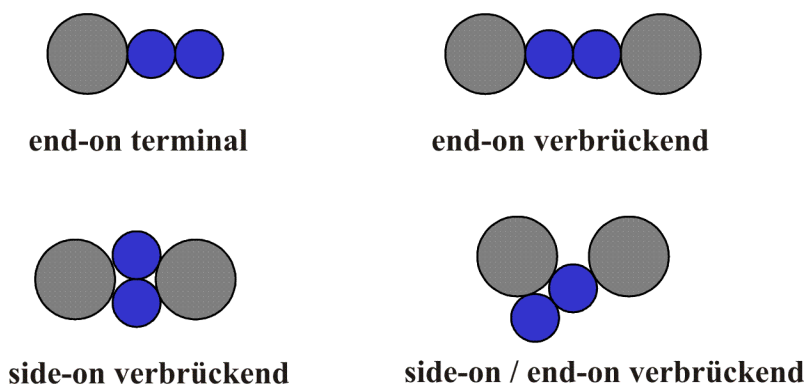
Tabelle 2.1: Physikochemische Eigenschaften von N_2 [1]

am geringsten ist, nimmt die Dissoziationsenergie für die erste Bindung der N-N-Dreifachbindung den größten Anteil der gesamten Bindungsenergie ein ($>100\text{kcal mol}^{-1}$). Der Grund dafür ist die Abstoßung zwischen dem Elektronenpaar der verbleibenden π -Bindung und den freien Elektronenpaaren des Stickstoffs.

Während Acetylen und Kohlenmonoxid wichtige chemische Grundstoffe darstellen, die mit Hilfe verschiedener Reaktionstypen umgesetzt werden können, geht das N₂-Molekül kaum Reaktionen ein, ohne dass die N-N-Bindung durch einen Katalysator gelockert oder gespalten wird. [1][2][3][4]

2.1.2 Distickstoffkomplexe

Basierend auf den Erkenntnissen der biologischen Stickstofffixierung und der Koordinationschemie des isoelektronischen Kohlenmonoxidliganden wurde die Existenz von Metall-Distickstoffkomplexen lange vermutet. Während die ersten Carbonylkomplexe bereits Ende des 19. Jahrhunderts dargestellt wurden, gelang die Synthese des ersten Distickstoffkomplexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ durch Allen und Senoff jedoch erst 1965. [5] Obwohl für viele Übergangsmetalle und einige Lanthanoide und Actinoide Distickstoffkomplexe bekannt sind, ist die Koordinationschemie von N₂ weitaus weniger umfangreich als die des isoelektronischen Kohlenmonoxidmoleküls. Im Vergleich zu CO ist N₂ ein schwächerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor. Die Koordination von Distickstoff an Übergangsmetallzentren kann auf verschiedene Arten erfolgen und hängt vom Metallzentrum und seiner Oxidationsstufe sowie den Coliganden ab. Folgende Koordinationsgeometrien wurden bisher beobachtet:



Am häufigsten liegen Distickstoffkomplexe in oktaedrischer Koordination vor, es sind

aber auch trigonal-bipyramidale, tetraedrische, quadratisch-planare und trigonal-planare Komplexe bekannt. Die Koordination kann durch Ausbildung einer σ -Bindung durch das $3\sigma_g$ -Orbital (end-on Koordination) bzw. $1\pi_u$ -Orbital (side-on Koordination) und einer π -Rückbindung in die π_g^* -Orbitale erfolgen (Abbildung 2.2). Die Folge einer solchen Bindung an ein Metallzentrum ist die Schwächung oder „Aktivierung“ der N-N-Dreifachbindung. Die Aktivierung kann experimentell mit Hilfe der N-N-Bindungslänge aus Röntgenstrukturdaten und anhand der Schwingungsfrequenz bzw. der Kraftkonstante der N-N-Bindung quantifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit, die Aktivierung zu ermitteln, ist die quantenmechanische Berechnung des Ladungstransfers vom Metallzentrum auf den N_2 -Liganden.[3]

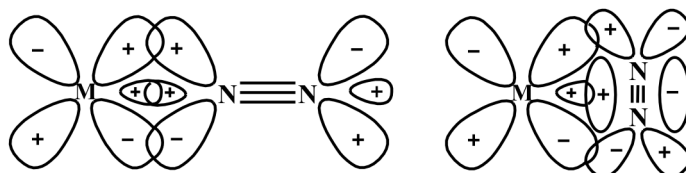


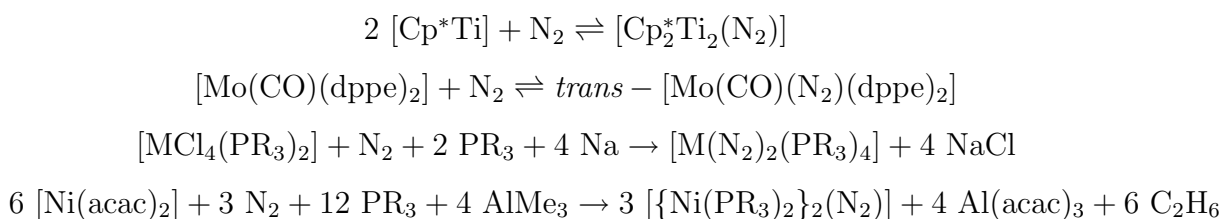
Abbildung 2.2: Metall- N_2 -Wechselwirkung bei end-on und side-on Koordination

Das Maß der Aktivierung kann formal mit Hilfe des Oxidationszustandes des N_2 -Liganden beschrieben werden: Bei den meisten mononuklearen Distickstoffkomplexen handelt es sich um schwach- oder moderat aktivierte N_2 -Liganden, bei denen die N-N-Dreifachbindung noch intakt und der Distickstoffligand ungeladen oder polarisiert ist. Im Unterschied zu den schwach aktivierten Systemen ist der N_2 -Ligand bei den moderat aktivierten Systemen allerdings schon so weit aktiviert, dass er reaktiv gegenüber elektrophilen Reaktionen ist. Die N-N-Bindung der moderat aktivierten Systeme ist gegenüber freiem N_2 verlängert, kann aber noch als Dreifachbindung beschrieben werden. Wenn es formal zur Übertragung von zwei Elektronen auf den N_2 -Liganden gekommen ist (starke Aktivierung), spricht man analog zum $HN=NH$ -Molekül von einem Diazenido- N_2^{2-} -Liganden. Der durch einen Vierelektro-nentransfer gebildete N_2^{4-} -Ligand wird mit Bezug auf das Hydrazin $H_2N - NH_2$ als Hydrazido-Ligand bezeichnet.¹ Die resultierende N-N-Einfachbindung entspricht

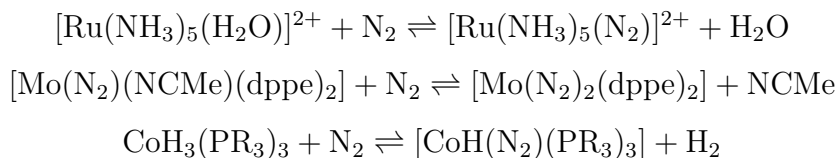
¹Die in der Literatur verwendete Bezeichnung „Hydrazido“ für N_2^{4-} ist missverständlich, da

dem Zustand der höchsten Aktivierung. Als Extremform der N₂-Aktivierung kann die N-N-Bindungsspaltung und Bildung von Bis- μ -Nitridokomplexen angesehen werden.[4]

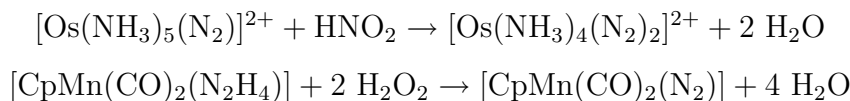
Die Darstellung von Distickstoffkomplexen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.[2] Eine häufige Form der Komplexbildung ist die Addition von N₂ an elektronenungesättigte Koordinationsverbindungen. Diese werden häufig dadurch erzeugt, dass man in Anwesenheit von Coliganden eine Vorstufe höherer Oxidationsstufe unter N₂ reduziert:



Eine weitere Methode der N₂-Fixierung an Koordinationsverbindungen ist die Ligandensubstitution:



Neben der Möglichkeit den Distickstoffliganden direkt an das Metallzentrum zu binden, kann auch ein komplexierter, stickstoffhaltiger Ligand, z.B. durch eine Oxidation, in einen Distickstoffliganden umgewandelt werden:



Die Stabilität von N₂-Komplexen ist sehr unterschiedlich. In der Regel zeigen die meisten Komplexe eine gewisse thermische und photochemische Stabilität. Besonders in Lösung ist es allerdings häufig auch möglich, den Distickstoffliganden abzuspalten oder zu substituieren. Dies kann entweder zur unkontrollierten Zersetzung der Verbindung führen, kann aber auch zur weiteren Umsetzung oder Funktionalisierung genutzt werden.

normalerweise NNH₂ als Hydrazidoligand bezeichnet wird.

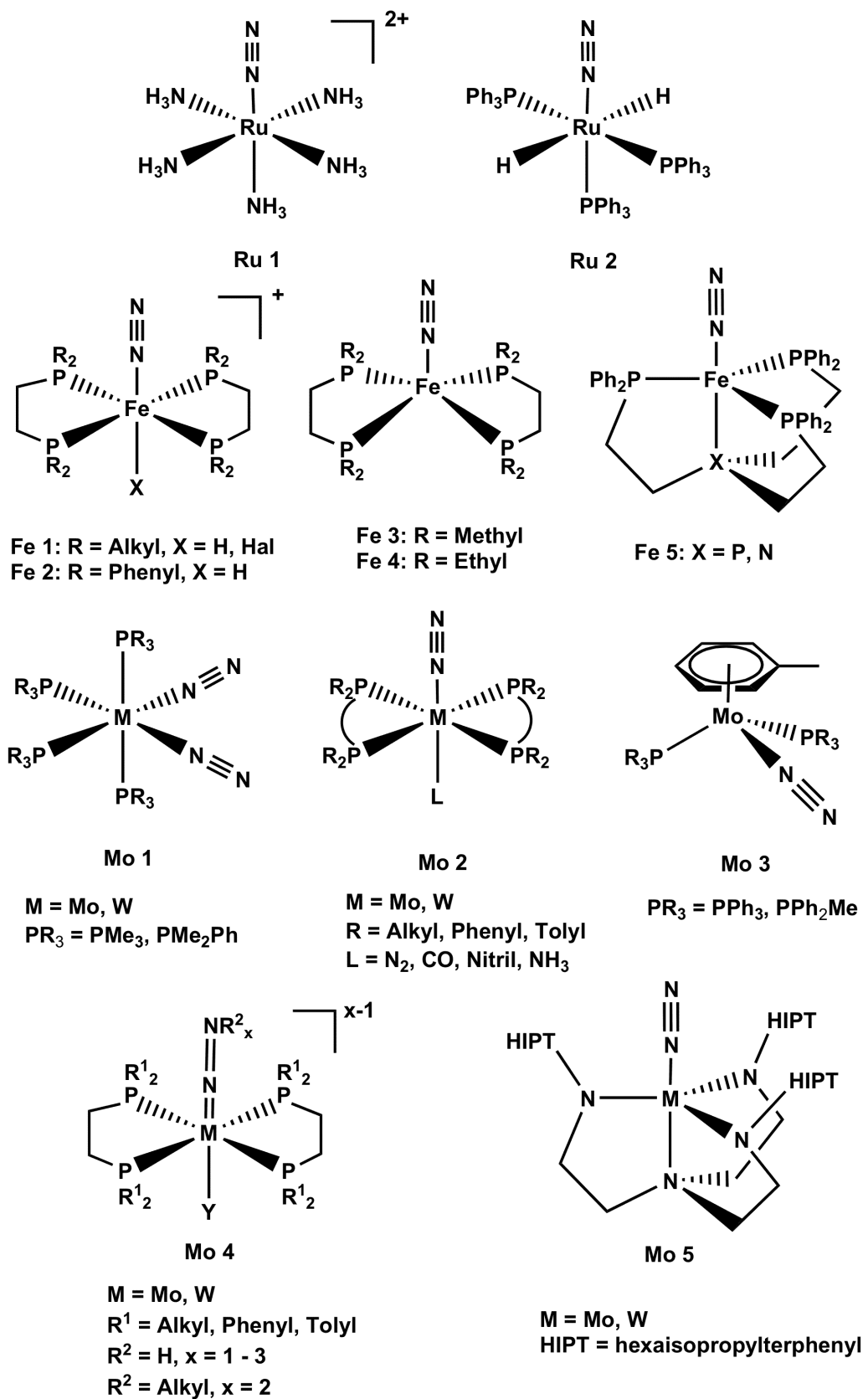
In den folgenden Abschnitten werden anhand ausgewählter Beispiele die Eigenschaften und Reaktivitäten unterschiedlicher Distickstoffkomplexe diskutiert.

2.1.2.1 End-on terminale N₂-Komplexe

Der erste von Allen und Senoff charakterisierte N₂-Komplex [Ru(NH₃)₅(N₂)]²⁺ (Ru 1) ist der Prototyp für eine ganze Reihe von Ruthenium-N₂-Komplexen.[5] In der Regel handelt es sich um oktaedrisch-koordinierte Ru²⁺-Komplexe, die verschiedene Coliganden haben können. Als häufige Coliganden kommen Phosphine, Amine oder Hydride vor (Ru 2).[6] Bei den Ruthenium-Distickstoffkomplexen handelt es sich um schwach aktivierte N₂-Liganden, d.h. der Ligand geht keine Reaktionen wie Protonierungen oder Alkylierung ein. Häufig kann allerdings eine Dimerisierung beobachtet werden, bei der der N₂-Ligand end-on verbrückend koordiniert ist.[7]

Zu den schwach aktivierten N₂-Komplexen gehören auch die Fe(II)-N₂-Komplexe, die insofern von besonderer Bedeutung für die Stickstofffixierung sind, weil das reaktive Zentrum der Nitrogenase koordiniertes Eisen(II) enthält. Die intensiv untersuchten Eisen(II)-Komplexe mit Phosphinliganden können in zwei Gruppen unterteilt werden: Während Fe(II)-dmpe/depe-Distickstoffkomplexe mit Hydrid- und Halogenidliganden in *trans*-Position vorkommen (Fe 1), sind die entsprechenden dppe-Komplexe nur als Hydride bekannt (Fe 2). Trotz der stark donierenden Liganden ist der N₂-Ligand in diesen Komplexen nicht aktiviert und kann auch nicht protoniert werden.[8][9][10] Durch Deprotonierung der Alkylphosphin-Hydridkomplexe können die fünffachkoordinierten, instabilen Eisen(0)-N₂-Komplexe in Lösung dargestellt werden. Im Falle des [Fe(N₂)(dmpe)₂] (Fe 3) liegt ein moderat aktivierter N₂-Ligand vor, der protonierbar ist, während der analoge depe-Komplex [Fe(N₂)(depe)₂] (Fe 4) bei Umsetzung mit Säuren den N₂-Liganden gegen Hydrid austauscht.[11] Entsprechend den Alkyldiphosphin-Komplexen (Fe 1-4) wurden von George *et.al.* Eisen(II)- und Eisen(0)-Komplexe mit tetradentaten Tris(diphenylphosphinoethyl)phosphin und -aminliganden synthetisiert (Fe 5).[12] Die Protonierung dieser Komplexe führt zur Bildung von Hydrazin in einer Ausbeute von 22% und geringen Mengen Ammoniak.

Eine große Gruppe von end-on terminalen Distickstoffkomplexen ist die der nieder-

Abbildung 2.3: End-on terminal koordinierte N₂-Komplexe

valenten Molybdän- und Wolframverbindungen.[6][13] Die Metallzentren liegen in der Oxidationsstufe 0 vor und sind oktaedrisch koordiniert. Als Coliganden kommen im Wesentlichen Phosphine vor, es sind aber auch einige Komplexe mit Arsinliganden bekannt. Die Darstellung erfolgt in der Regel durch Reduktion einer M(III)-, M(IV)- oder M(V)-Vorstufe, häufig in Form eines Halogenidkomplexes, an den auch schon ein Teil der Phosphin-Coliganden koordiniert sein kann. Als Reduktionsmittel finden Magnesium und Alkalimetalle Verwendung, vielfach in Form von Amalgamen. Als halogenidfreie Darstellungsmethode ist die Reduktion von Tris(acetylacetonato)molybdän(III) mit Triethylaluminium bekannt, die aufgrund geringer Ausbeuten und langen Reaktionszeiten kaum Verwendung findet.[14]

Die häufigste Form dieser Verbindungsklasse sind die Bis(distickstoff)-Komplexe mit vier Phosphineinheiten als Coliganden. Je nach Anordnung können die Verbindungen in *cis*- oder in *trans*-Form vorliegen. Die stabilen *cis*-Formen der N₂-Komplexe (Mo 1) sind auf die Monophosphin-Coliganden PMe₃ und PPhMe₂ beschränkt. Im Gegensatz dazu kommen die *trans*-Bis(distickstoff)-Komplexe mit einer Vielzahl verschiedener Phosphine vor. Neben den Verbindungen mit vier Monophosphinen (z.B. PPh₂Me, PEt₂Ph) sind vor allem die Komplexe mit zweizähnigen Liganden von Bedeutung (Mo 2). Die Liganden können sich zum einen durch die Länge der Kohlenwasserstoffbrücke, zum anderen durch die Art der Substituenten am Phosphor unterscheiden. Am häufigsten werden Liganden mit einer Ethylbrücke wie z.B. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) oder 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan eingesetzt. Analoge Komplexe mit methyl- oder propylverbrückten Phosphineinheiten wie (1,2-Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) sind auch bekannt, allerdings haben sich die ethylverbrückten Systeme aufgrund guter Darstellbarkeit und hoher Stabilität gegenüber den anderen durchgesetzt.

Bei den Mo(0)- und W(0)-N₂-Komplexen handelt es sich um Systeme mit moderat aktivierten Distickstoffliganden. Die Aktivierung kann innerhalb dieser Verbindungsgruppe noch durch die Art des Metallzentrums und der Phosphinliganden unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Grundsätzlich kann man feststellen, dass N₂-Liganden an Wolframzentren aufgrund der besseren Wechselwirkung zwischen den

Metall-d-Orbitalen und den π^* -Orbitalen des N₂ stärker aktiviert sind als die der entsprechenden Molybdänsysteme. Desweiteren weisen Komplexe mit Alkylphosphinen eine höhere Aktivierung als solche mit Phenylphosphinen auf, da die Alkylphosphine als stärkere Donoren die Elektronendichte auf dem Metallzentrum erhöhen und damit die Rückbindung des N₂-Liganden verstärken.

Neben den Bis(distickstoff)komplexen konnten noch eine Reihe von Mono-N₂-Komplexen dargestellt und charakterisiert werden. Die Darstellung erfolgt häufig durch Austausch eines N₂-Liganden durch einen anderen einzähnigen Liganden.[15][16][17] Die Aktivierung des verbleibenden Distickstoffliganden wird durch die Eigenschaften des zusätzlichen Coliganden beeinflusst (ausführlich in Kapitel 4 beschrieben). Neben den bisher beschriebenen Mo(0)- und W(0)-Komplexen sind auch noch wenige Mo(0)-N₂-Komplexe des Typs (Mo 3) bekannt. Neben dem Distickstoffliganden sind noch zwei Monophosphine (PPh₃, PPh₂Me) und ein η^6 -Arylligand (Toluol, Mesitylen) an das Metallzentrum gebunden. Die Darstellung erfolgt durch Reduktion von Mo(acac)₃ mit AlEt₃. Da die Komplexe in Lösung nur eine geringe Stabilität besitzen, ist über ihre chemischen Eigenschaften nur relativ wenig bekannt.[13][14]

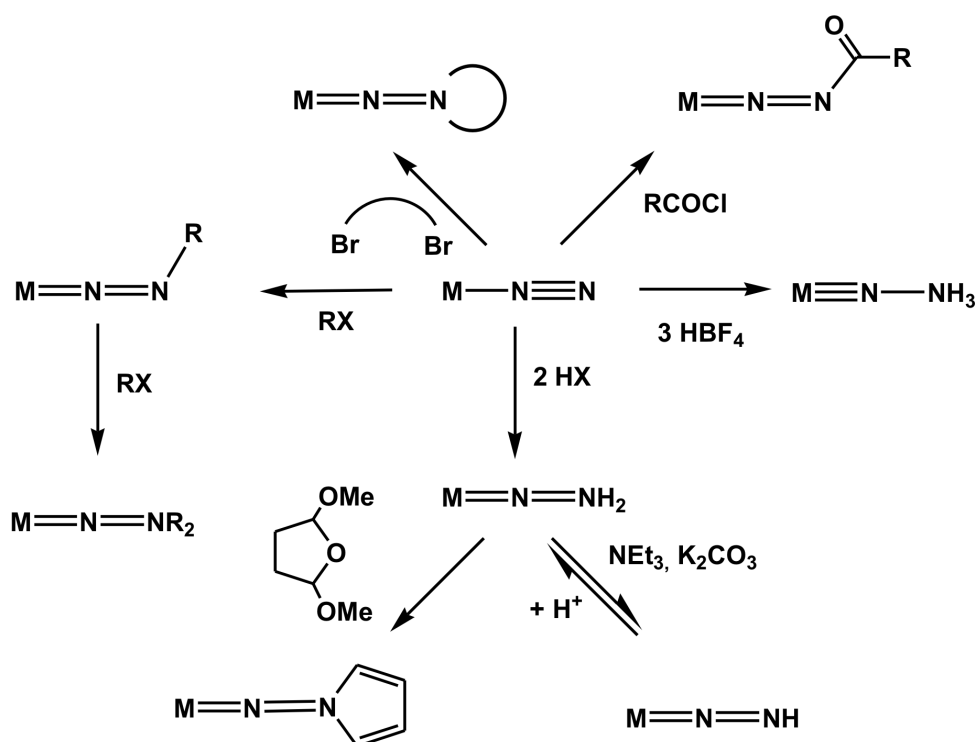


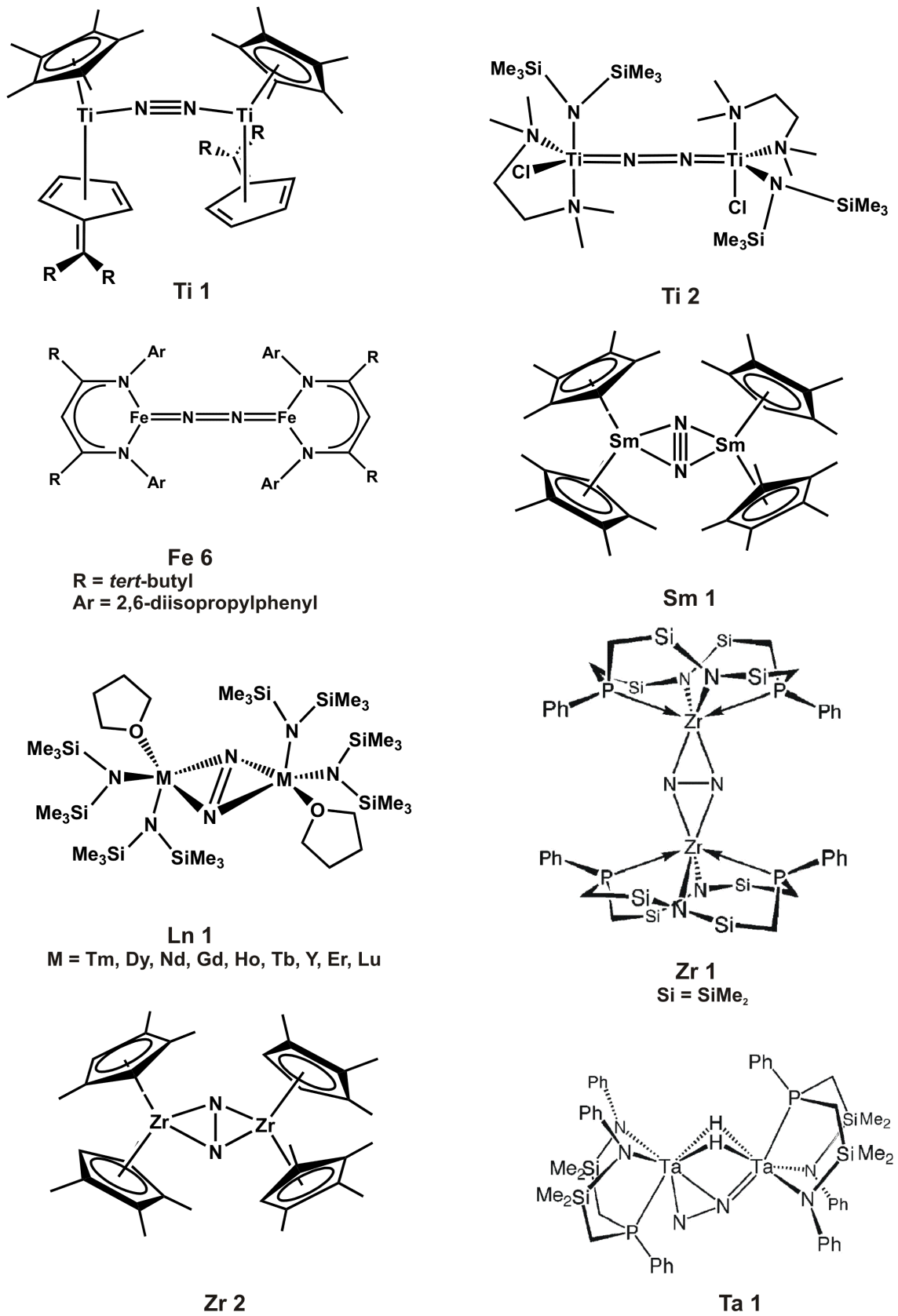
Abbildung 2.4: Reaktionen von N₂- und NNH₂-Komplexen

Der moderat aktivierte N_2 -Ligand an Mo(0)- / W(0)-Phosphinkomplexen kann unterschiedliche Reaktionen wie z.B. Protonierungen, Alkylierungen oder Acylierungen eingehen. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 2.4 gegeben. Auf die Protonierungsreaktionen und die Reduktion von N_2 zu NH_3 wird im Abschnitt 2.2.3.2 genauer eingegangen.[13][18]

Mit Blick auf die katalytische Reduktion von N_2 zu NH_3 stellen die von Yandulov und Schrock dargestellten Mo(III)-Distickstoffkomplexe eine wichtige Verbindungsklasse dar. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um trigonal-bipyramidale Komplexe mit einem vierzähligen, so genannten Triamidoaminliganden (Mo 5). Der sterisch stark abgeschirmte Komplex $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$ (HIPT = 3,5-(2,4,6-i-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃ = Hexaisopropylterphenyl) besitzt einen moderat aktivierten N_2 -Liganden, der unter katalytischen Bedingungen zu NH_3 reduziert werden kann (siehe Abschnitt 2.2.3.1). Die Darstellung des Mo(III)- N_2 -Komplexes erfolgt durch Reduktion des Mo(IV)-Chlorokomplexes $[MoCl(HIPTN_3N)]$, den man ausgehend von $[MoCl_4(thf)_2]$ und $HIPTNH_3N$ bei Zusatz einer starken Base synthetisieren kann. Neben dem sterisch anspruchsvollen $HIPTN_3N$ -Liganden konnten von Schrock *et. al.* auch Distickstoffkomplexe mit kleineren Triamidoaminliganden wie z.B. $(ArNCH_2CH_2)_3N^{3-}$ dargestellt werden. Diese bilden allerdings N_2 -verbrückte Dimere, die relativ unreaktiv gegenüber weiteren Reaktionen sind.[19][20][21][22]

2.1.2.2 End-on verbrückte N_2 -Komplexe

Während bei end-on terminal koordinierten Distickstoffkomplexen der N_2 -Ligand schwach oder moderat aktiviert ist, kann bei der end-on verbrückenden Koordination auch ein höherer Grad der Aktivierung vorliegen. Das von Beckhaus *et.al.* dargestellte System (Ti 1) ist ein zweikerniger Titan(I)-Komplex mit Cp^* und Fulven Coliganden.[23] Die Kristallstruktur zeigt einen N-N-Abstand von 1.160 Å. Die Resonanz-Raman Spektren dieser Komplexe zeigen eine N-N-Schwingungsfrequenz von 1749 cm^{-1} und damit eine stärkere Aktivierung als z.B. die Mo(0)- oder W(0)- N_2 -Komplexe, die eine N-N-Schwingungsfrequenz von ca. 1900-2000 cm^{-1} besitzen. Mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen konnte anhand der Ladungsverteilung und dem Molekülorbital-schema gezeigt werden, dass der Distickstoffligand

Abbildung 2.5: Verbrückend koordinierte N₂-Komplexe

formal als N_2^- vorliegt und damit noch als moderat aktivierter Ligand bezeichnet werden kann.[24] Ein weiterer Titankomplex, in dem der Distickstoffligand zwei Titan(II)-Zentren verbrückt, ist der von Duchateau *et. al.* dargestellte Komplex (Ti 2).[25] Neben dem verbrückenden N_2 -Liganden sind die Titan(II)-Zentren von TMEDA, Chlorid und Bis(Trimethylsilyl)amid koordiniert. Der N-N-Abstand des Distickstoffliganden beträgt 1.29 Å und die Valenzschwingung hat eine Frequenz von 1284 cm^{-1} . Die Untersuchung der elektronischen Struktur dieser Verbindung zeigt, dass der Distickstoffligand stärker aktiviert ist als im Ti(I)-Komplex (Ti 1), formal als N_2^{2-} vorliegt und damit stark aktiviert ist. Zu den moderat aktivierten Distickstoffkomplexen gehören auch die Eisen-Diketiminato-Komplexe von Holland *et. al.* (Fe 6).[26] Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Eisen(II)- bzw. Eisen(0)- N_2 -Komplexen (Fe 1-5), die in der Koordinationszahl fünf oder sechs vorliegen, sind in diesen Systemen die Eisenzentren durch den N_2 - und den Diketiminat-Liganden dreifach koordiniert. Die Eisenzentren können in der Oxidationsstufe +1 oder 0 vorliegen. Schwingungsspektroskopische und quantenmechanische Untersuchungen dieser Verbindungen zeigen, dass der N_2 -Ligand moderat aktiviert ist und die Dreifachbindung formal zur Doppelbindung reduziert wird. Diese Verbindungsgruppe ist deshalb von besonderem Interesse, weil die N_2 -Bindung und Aktivierung an Eisenzentren erfolgt, die auch im FeMoco der Nitrogenase vorkommen. Bisher ist allerdings nicht bekannt, inwiefern die Eisen(0)- bzw. Fe(I)-Zentren der Diketiminatokomplexe in Zusammenhang mit der biologischen Stickstofffixierung gebracht werden können.

2.1.2.3 Side-On verbrückte N_2 -Komplexe

Ähnlich wie bei der end-on verbrückenden Koordination kann auch bei der side-on verbrückenden Koordination der Distickstoffligand unterschiedlich stark aktiviert sein. Der erste charakterisierte $\mu-\eta^2 : \eta^2$ -gebundene N_2 -Komplex ist ein zweikerniger Samariumkomplex mit Cp^* -Coliganden (Sm 1). Der N-N-Abstand des Distickstoffliganden beträgt 1.088 Å., d.h. die Dreifachbindung ist noch intakt und der Ligand ist nicht aktiviert. Desweiteren sind noch eine ganze Reihe side-on verbrückte N_2 -Komplexe der Lanthoide und Actinoide bekannt, bei denen neben den nicht- oder

schwach aktivierten vor allem die stark aktivierten Distickstoffliganden vorkommen (Ln 1).

Bei den side-on verbrückten Übergangsmetallkomplexen sollen an dieser Stelle zwei Zirkoniumkomplexe vorgestellt werden, die beide einen N₂-Liganden im Zustand der höchsten Aktivierung haben. Der von Fryzuk *et. al.* dargestellte Komplex (Zr 1) besitzt zwei Zr(II)-Zentren mit je einem makrozyklischen Bis(amidophosphin)liganden [P₂N₂]. Eine Bindungslänge von 1.43 Å und eine N-N-Schwingungsfrequenz von 775 cm⁻¹ zeigen, dass die N-N-Dreifachbindung zu einer Einfachbindung reduziert ist und formal ein N₂⁴⁻-Ligand vorliegt.[27][28][29]

Ebenfalls zu der Gruppe von side-on verbrückend koordinierten Distickstoffkomplexen gehört der Zirkoniumkomplex (Zr 2), der von Chirik *et. al.* dargestellt wurde. Jedes Zirkoniumzentrum ist von zwei Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden koordiniert, und der verbrückende N₂-Ligand hat einen N-N-Bindungsabstand von 1.377 Å.[30] Neben diesem Komplex sind noch eine Reihe anderer Zirkonium-N₂-Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden bekannt. Die Koordinationsgeometrie und Aktivierung des Distickstoffliganden in dieser Verbindungsgruppe sind stark von den Substituenten der Cp-Einheiten abhängig.[31]

Der Komplex (Zr 2) reagiert mit Wasserstoff zum Diazenido-Hydrido-Komplex (Zr 2a). Dieser Diazenido-Komplex ist thermisch labil: Unter Wasserstoff reagiert (Zr 2a) zu geringen Mengen Ammoniak; in Abwesenheit von Wasserstoff wird die N-N-Bindung unter H₂-Abspaltung gebrochen und es entsteht ein Nitrido-Amido-Komplex (Zr 2b)

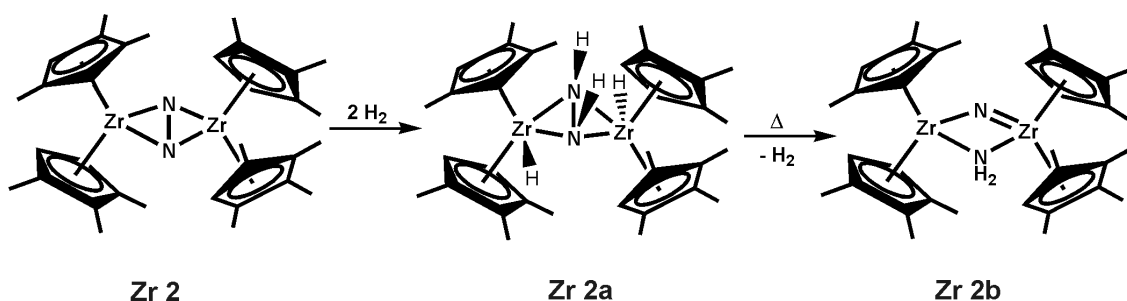


Abbildung 2.6: N-N-Spaltung durch Hydrierung im Chirik-System

2.1.2.4 Side-On / End-On koordinierte N_2 -Komplexe

Die side-on / end-on Koordination von N_2 ist ein verbrückender Bindungsmodus, der bisher nur bei einem Komplex beobachtet wurde. Durch Reduktion des Tantal(V)-Komplexes $[PNP]TaMe_3$ ($[PNP] = PhP(CH_2SiMe_2NPh)_2$) mit Wasserstoff entsteht der zweikernige Tetrahydridokomplex $([NPN]Ta)_2(\mu-H)_4$. Unter N_2 -Atmosphäre wird ein Distickstoffmolekül unter Abspaltung von H_2 in side-on / end-on Koordination gebunden (Ta 1).[33] Die Aktivierung des N_2 -Liganden wurde mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie, einer Normalkoordinatenanalyse und quantenmechanischer Rechnungen bestimmt. Der Distickstoffligand zeigt eine ausgeprägt starke Aktivierung und liegt formal als N_2^{2-} vor.[34] Der side-on / end-on koordinierte Distickstoffligand kann mit verschiedenen Lewis-Säuren und Elektrophilen am terminalen Stickstoffatom funktionalisiert werden.[35] Mit Hydridverbindungen (9-BBN, DIBAL, H_3SiBu^n) reagiert (Ta 1) unter N-N-Spaltung und Wasserstoffbildung zum verbrückten Nitrido-Amido-Komplex (Ta 1b).[36][37][38][39][40]

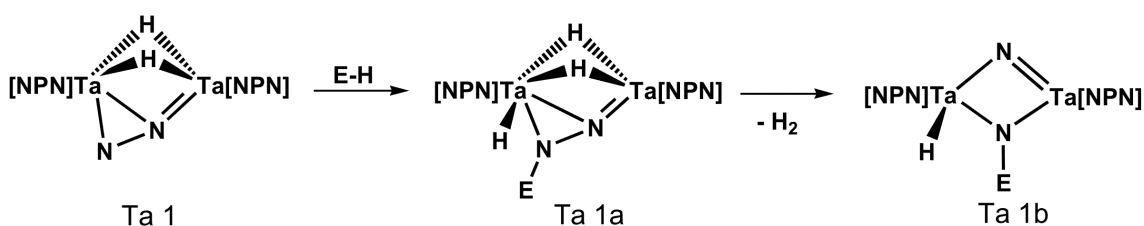


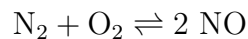
Abbildung 2.7: N-N-Spaltung eines side-on/end-on koordinierten N_2 -Moleküls

2.2 Die katalytische Reduktion von N₂ zu NH₃

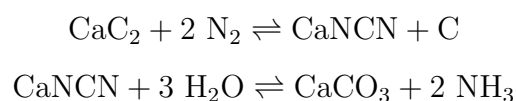
Die katalytische Reduktion von N₂ zu NH₃ kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, die sich grundsätzlich im Reaktionsmechanismus, dem Reduktionsmittel, der Ausbeute und natürlich auch in der Jahresproduktion unterscheiden. Von Bedeutung für den Stickstoffkreislauf und damit für Natur und Landwirtschaft sind sowohl die biologische Stickstofffixierung durch das Enzym Nitrogenase als auch die technische Stickstofffixierung mit Hilfe des Haber-Bosch-Verfahrens. Daneben ist auch noch die Stickstofffixierung in der chemischen Grundlagenforschung von Interesse, da viele Fragen, insbesondere hinsichtlich der biologischen Stickstofffixierung, ungeklärt sind.

2.2.1 Die industrielle Stickstofffixierung

Die industrielle Stickstofffixierung erfolgt heute ausschließlich durch das Haber-Bosch-Verfahren, bei dem Ammoniak katalytisch aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff gebildet wird.[41][42][2] Historisch gesehen stellt dieses Verfahren allerdings nicht den einzigen Prozess dar, der für die Stickstofffixierung genutzt wurde. Der wichtigste Konkurrenzprozess, der neben dem Haber-Bosch-Verfahren Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde, war der Norwegische Lichtbogenprozess. Bei diesem Verfahren erfolgte allerdings nicht die Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak, sondern die Oxidation von Stickstoff mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid, das weiter zu Salpetersäure umgesetzt wurde.



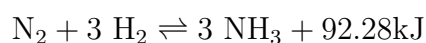
Ein weiteres historisches Verfahren ist der Cyanamidprozess bei dem Calciumcarbid mit Stickstoff zu Calciumcyanamid umgesetzt wurde, das mit Wasser zu Calciumcarbonat und Ammoniak reagiert.



Ähnlich zum Cyanamidprozess gab es auch Versuche, die Stickstofffixierung mit Hilfe von Metallnitriden durchzuführen.[41] Neben vielen technischen Problemen in der

Produktion scheiterten alle Konkurrenzverfahren vor allem am hohen Energieverbrauch.

Das Verfahren zur Bildung von Ammoniak aus den Elementen nach dem Haber-Bosch-Verfahren wurde von Fritz Haber (Chemienobelpreis 1918) und Carl Bosch (Chemienobelpreis 1931) erfunden. F. Haber und sein Mitarbeiter G. van Oordt untersuchten in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts das chemische Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak, indem sie die entsprechenden Gasgemische über heiße Metalloberfläche leiteten.[43]



Da es sich um einen exothermen Prozess handelt, der sich unter Volumenverminderung vollzieht, sollten nach dem Prinzip von Le Chatelier Temperatursenkung und Druckerhöhung das Gleichgewicht auf die Produktseite schieben. Allerdings ist bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass kein Ammoniak aus N_2 und H_2 gewonnen werden kann.[2] Zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Produkte bei hohen Temperaturen entwickelten Haber und sein Mitarbeiter R. Le Rossignol im Jahr 1908 eine Hochdruckanlage, die bei einer Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 200 bar in einer Stunde 250 g Ammoniak erzeugen konnte. Als Katalysator wurde in dieser Versuchsanlage eine Osmiumoberfläche verwendet.

Die Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Maßstab erfolgte bei der BASF unter der Leitung von Carl Bosch. Schwierigkeiten gab es dabei zum einen mit der Konstruktion einer stabilen Hochdruckanlage, zum anderen lagen zu dieser Zeit auch nur wenige Erkenntnisse über die Erzeugung und Handhabung von großen Mengen Wasserstoff und Stickstoff vor. Dennoch konnte schon 1913, also nur wenige Jahre nach den ersten Laborversuchen, die industrielle Produktion aufgenommen werden. Als Katalysator wurde 1910 von A. Mittasch ein promotierter Eisenkatalysator entwickelt, der im Wesentlichen bis heute in unveränderter Form verwendet wird. Bei einer Temperatur von ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 300 bar kann beim industriellen Prozess eine Ausbeute von 18% erzielt werden. Für einen industriellen Prozess ist diese Ausbeute relativ niedrig. Allerdings kann das Ammoniak aus dem Gasgemisch entfernt werden, um die nichtumgesetzten Edukte dem Prozess erneut zuzuführen.

Der Katalysator von Mittasch besteht aus Magnetit Fe_3O_4 mit geringen Beimischungen von so genannten Promotoren: Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kaliumoxid (K_2O) und Calciumoxid (CaO). Katalytische Aktivität bekommt der Feststoff allerdings erst, nachdem das Eisenoxid durch Reduktion mit Wasserstoff bei $400^\circ C$ zum Metall reduziert wurde. Neben der Reduktion finden bei diesem Aktivierungsprozess noch andere Reaktionen statt, die wichtig für die Wirksamkeit des Katalysators sind. Zum einen kommt es zur Ausbildung von Poren (100 bis 500 \AA) und einer damit verbundenen starken Oberflächenvergrößerung. Zum anderen konnte mit Hilfe von oberflächenspektroskopischen Methoden gezeigt werden, dass es im Katalysator zu einer starken Anreicherung der Promotoren an der Oberfläche kommt. Die Calcium- und Aluminiumoxidzusätze haben dabei keine Auswirkung auf die spezifische Aktivität,² sondern sind nur für die Stabilisierung der Oberflächenstruktur verantwortlich. Daher werden sie als „strukturelle“ Promotoren bezeichnet. Im Gegensatz dazu dient das Kaliumoxid als „elektronischer“ Promoter, der direkt die spezifische Aktivität des Katalysators um bis zu 50% erhöht.

Der Reaktionsmechanismus der Ammoniakbildung wurde von G. Ertl an Eisen-Einkristalloberflächen untersucht, der für diese und andere Arbeiten im Bereich der homogenen Katalyse 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.[42][44][45][46] Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass die $Fe(111)$ -Fläche die höchste Reaktivität besitzt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Hydrierungsreaktion an atomarem und nicht an molekularem Stickstoff stattfindet. Die dissoziative Stickstoffadsorption stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar, der mit einer Aktivierungsenergie von $15\text{-}20 \text{ kcal mol}^{-1}$ verbunden ist. Im industriellen Prozess führt das Kaliumoxid als „elektronischer“ Promoter dazu, dass die Adsorptionsenergie des molekularen Stickstoffes erhöht und außerdem die Aktivierungsenergie der N_2 -Dissoziation abgesenkt wird, was insgesamt zu einer Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung führt. Aktiver als die Eisen-Katalysatoren nach Mittasch sind Cäsium- oder Barium-promotierte Rutheniumkatalysatoren auf Kohlenstoff oder MgO -Trägermaterialien, die bereits in der technischen Stickstofffixierung genutzt werden.[2]

²Aktivität pro m^2 Oberfläche.

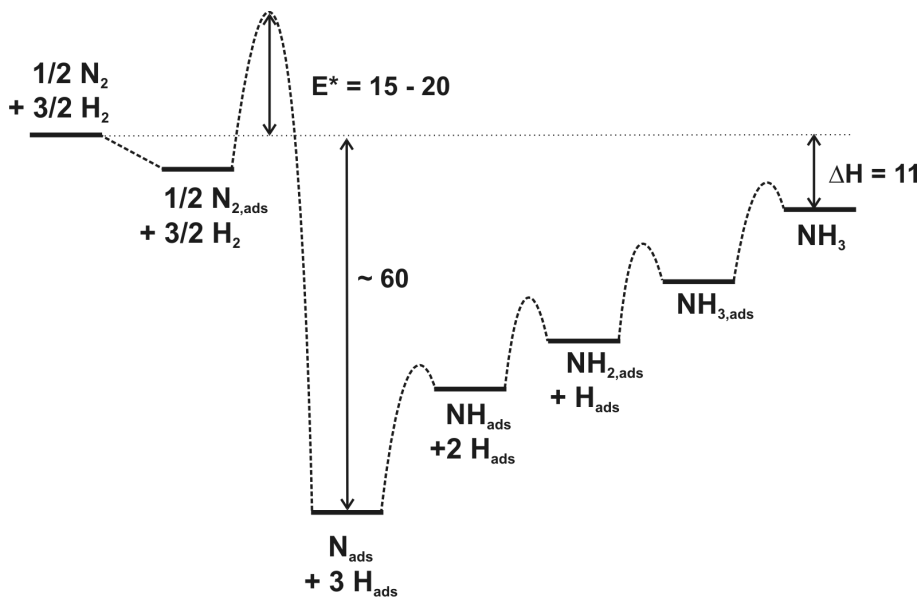


Abbildung 2.8: Energieprofil der Ammoniaksynthese aus den Elementen an α -Eisen nach Ertl [42]

Die industrielle Stickstofffixierung ist ein sehr energieaufwendiger Prozess. Dies liegt allerdings nicht direkt am Haber-Bosch-Verfahren, das eine sehr hohe Energieeffizienz aufweist, sondern an der aufwendigen Gewinnung der Ausgangsstoffe N_2 und insbesondere H_2 . [47] Während früher die Erzeugung der Ausgangsstoffe durch Umsetzung von Wasserdampf bzw. Luft mit Koks zu Generatorgas und Wassergas erfolgte, wird heute Erdgas oder Naphta mit Wasserdampf in Steam-Reforming-Prozessen umgesetzt. Stickstoff kann durch Zumischen von Luft zum Reformingprozess gleichzeitig vom Sauerstoff befreit werden, so dass bei entsprechender Prozessführung ein Gasmisch aus N_2 und H_2 entsteht, das direkt für die Ammoniaksynthese verwendet werden kann. Daneben stellt auch noch die physikalische Stickstoffgewinnung nach dem Linde-Verfahren eine Möglichkeit dar, reinen Stickstoff für die NH_3 -Produktion darzustellen. [2]

2.2.2 Die biologische Stickstofffixierung

Die biologische Stickstofffixierung wird durch Bakterien durchgeführt, die das Enzym Nitrogenase enthalten. Die Menge des weltweit so fixierten Stickstoffes kann nur geschätzt werden, liegt aber wahrscheinlich deutlich über der industriellen Pro-

duktion. Im Gegensatz zum Haber-Bosch-Verfahren, bei dem die Bildung von NH_3 bei hohen Drücken und Temperaturen stattfindet, kann die Nitrogenase N_2 unter Normalbedingungen zu NH_3 reduzieren. Man kann die stickstofffixierenden Bakterien in zwei Gruppen unterteilen: Zum einen frei lebende Bakterien und zum anderen solche, die in Symbiose mit spezifischen Pflanzen leben. Die in unseren gemäßigten Breiten bekanntesten Vertreter der symbiotisch lebenden Bakterien sind die Knöllchenbakterien (Rhizobien) der Leguminosen (Klee, Bohnen, Lupinen), die zu den effektivsten Stickstofffixierern gehören und 100 - 400 kg N/ha pro Jahr binden.[48] Die symbiotische Beziehung zwischen Pflanze und Bakterien besteht darin, dass die Bakterien die Wurzeln der Pflanzen befallen und damit am Stoffwechsel der Pflanze teilhaben. Die Pflanze stellt also die Energie zur Verfügung, die die Bakterien für die Stickstofffixierung benötigen und erhält dafür Stickstoff in einer für sie verwertbaren Form. Daher ist eine symbiotische Beziehung zu Knöllchenbakterien auch nur für die Pflanzen von Nutzen, die eine hohe Photosyntheseleistung besitzen und damit ausreichend Energie für die Stickstofffixierung zur Verfügung stellen können.

2.2.2.1 Der Aufbau der Nitrogenase

Der Aufbau des Enzyms Nitrogenase konnte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden.[49][50][51][52][53][54] Das Enzym besteht aus einem eisenhaltigen Protein mit zwei Untereinheiten (Fe-Protein) und einem eisen- und molybdänhaltigen Protein mit vier Untereinheiten (FeMo-Protein). Das Fe-Protein ist ein Elektronentransferprotein aus der Klasse der Ferredoxine mit einem Fe_4S_4 -Cluster und zwei ATP-Bindungsstellen. Es kann einen Ein-Elektron-Redoxzyklus zwischen den Oxidationszuständen +2, +1 und 0 durchlaufen.[55] Das MoFe-Protein (Abbildung 2.9) besitzt eine $[\alpha\beta]_2$ -Struktur und besteht aus zwei identischen $\alpha\beta$ -Untereinheiten, wobei jede $\alpha\beta$ -Einheit zwei unterschiedliche Metallcluster enthält. Ein MoFe-Protein enthält 30 Eisen- und zwei Molybdänatome, die auf je einen P-Cluster und einen FeMo-Cofaktor pro $\alpha\beta$ -Untereinheit verteilt sind. Der Abstand zwischen den beiden Metallclustern in der Untereinheit beträgt ca. 19 Å. Der P-Cluster besteht aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen und ist über jeweils drei Cysteinreste an die α - und β -Untereinheit gebunden. Die Funktion des P-Clusters ist noch nicht vollständig

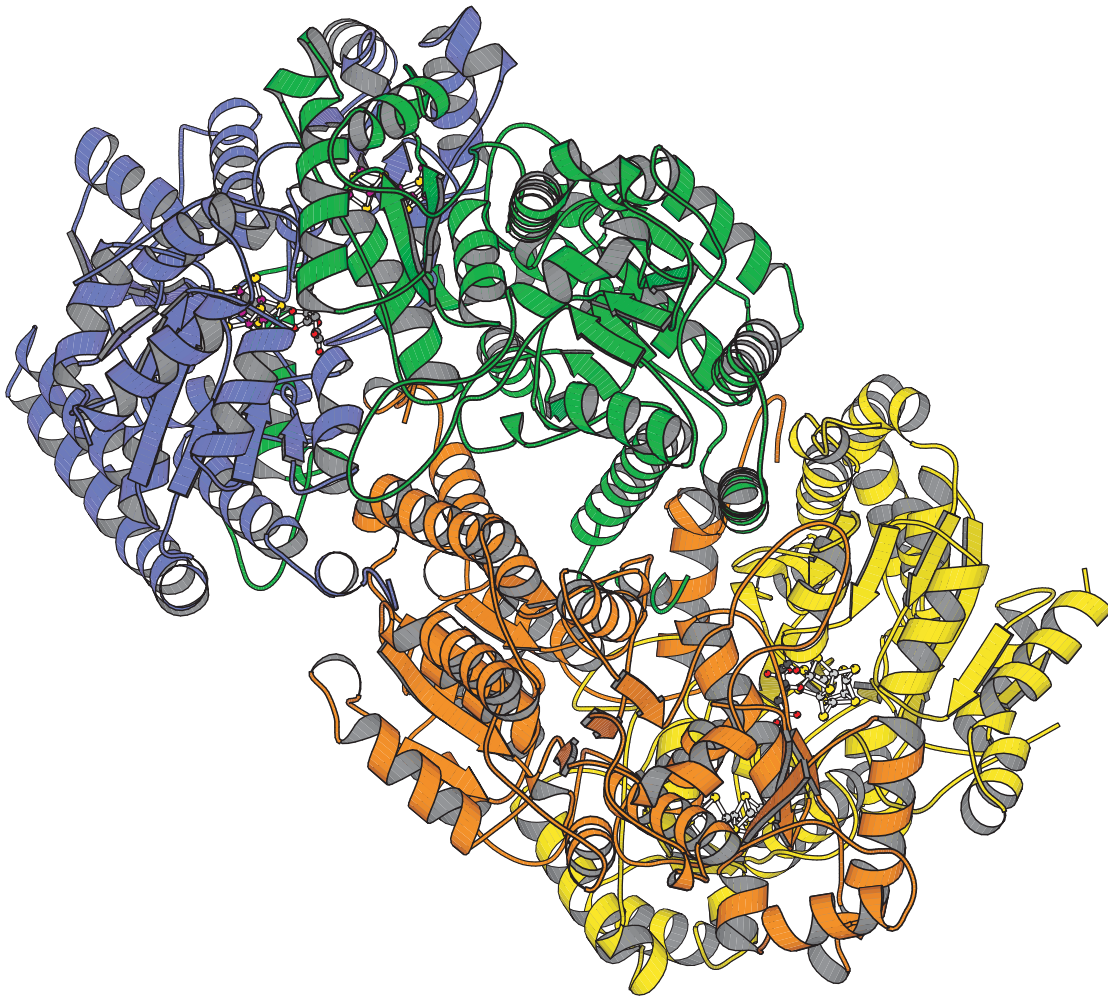


Abbildung 2.9: Die $[\alpha\beta]_2$ -Struktur des MoFe-Proteins

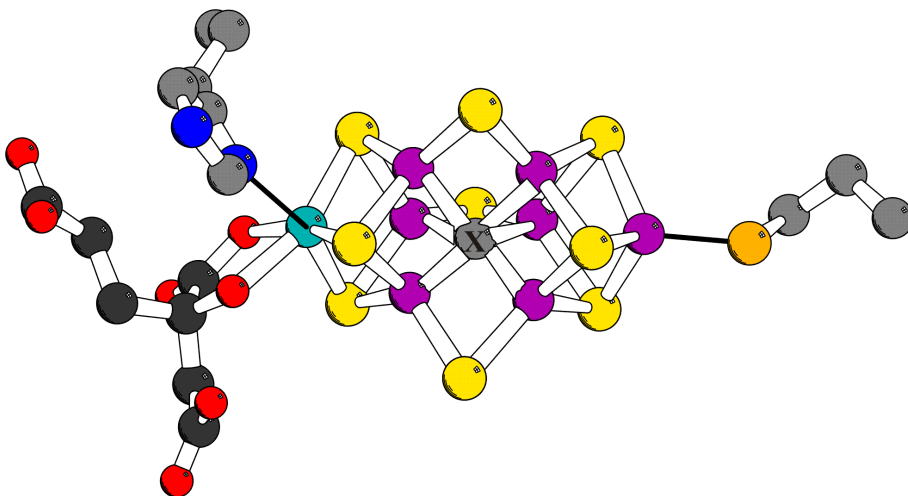


Abbildung 2.10: Der Eisen-Molybdän-Cofaktor

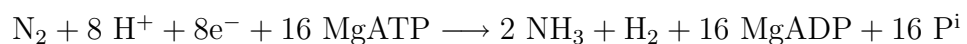
geklärt. Es wird aber vermutet, dass er eine Rolle beim Elektronentransfer zwischen Fe-Protein und FeMoco spielt. [56][57]

Der FeMo-Cofaktor (Abbildung 2.10) besteht aus einem Molybdän- und sieben Eisenatomen, die über neun Schwefelatome und ein unbekanntes Atom X miteinander verbrückt sind. Außerdem sind an das Molybdän ein zweizähniges Homocitrat und ein Histidin koordiniert. Ein Eisenatom ist über ein Cystein an die Proteinkette gebunden. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen läßt sich anhand der Elektronendichte vermuten, dass es sich bei dem unidentifizierten Atom X um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handelt.[51][53][54] Es ist allerdings kein aus dem reduzierten Stickstoff stammendes N-Atom.[58] Der FeMoco stellt das reaktive Zentrum des Enzyms dar. Er kann intakt aus dem Protein isoliert werden, besitzt dann allerdings keine katalytische Aktivität.

Neben den molybdänhaltigen Nitrogenasen sind auch noch alternative Nitrogenasen bekannt, die anstelle des Molybdäns Vanadium enthalten oder nur Eisenzentren im Cofaktor besitzen.

2.2.2.2 Der Mechanismus der Nitrogenase

Die Nitrogenase ist in der Lage, molekularen Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren [59]:



Charakteristisch an dieser Reaktion ist, dass neben der Reduktion von N₂ zu NH₃ auch immer Protonen zu H₂ reduziert werden. Die Wasserstoffbildung läßt sich auch durch die Erhöhung des Stickstoffdruckes nicht weiter zurückdrängen, sie nimmt in Abwesenheit von anderen Substraten sogar weiter zu. Bei den alternativen Nitrogenasen, die Vanadium oder Eisen anstelle des Molybdäns enthalten, ist ebenfalls eine erhöhte Wasserstoffproduktion zu beobachten.[60]

Der genaue Mechanismus der Reaktion von N₂ zu NH₃ an der Nitrogenase ist nicht bekannt, allerdings wurden sowohl für die enzymatische Kinetik als auch direkt für die Reaktion des Distickstoffes am FeMoCo Mechanismen vorgeschlagen.

Nach Thorneley und Lowe setzt sich der Reaktionsmechanismus der Nitrogenase aus

dem Fe-P- und dem Mo-Fe-Zyklus zusammen.[61] Der P-Zyklus stellt eine Eielektronenübertragung vom Fe-Protein zum MoFe-Protein dar. Der Zyklus lässt sich in vier Teilschritte unterteilen:

1. Das Fe-Protein (reduziert, zwei ATP gebunden) bildet einen Komplex mit dem MoFe-Protein.
2. Das Fe-Protein überträgt ein Elektron auf das FeMo-Protein. Dabei werden die beiden ATPs hydrolysiert.
3. Der Komplex aus Fe- und FeMo-Protein wird gespalten (geschwindigkeitsbestimmender Schritt).
4. Das Fe-Protein wird reduziert. Nach dem Austausch von ADP durch ATP kann der Zyklus erneut durchlaufen werden.

Um ausreichend Elektronen für die Reduktion eines Stickstoffmoleküls zu zwei Molekülen Ammoniak und einem Molekül Wasserstoff zur Verfügung zu stellen, muss dieser Zyklus acht Mal durchlaufen werden.

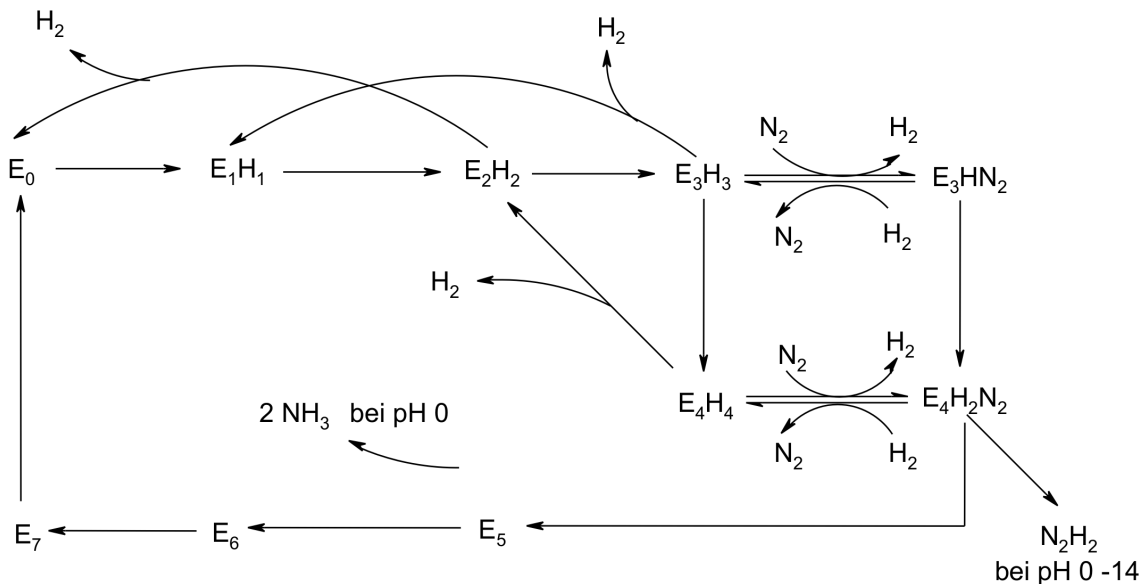


Abbildung 2.11: Der Mo-Fe-Zyklus der Nitrogenase nach Thorneley und Lowe

Der Mo-Fe-Zyklus (Abbildung 2.11) beschreibt die Umsetzung des Stickstoffs am FeMo-Protein. Das E in der Abbildung steht für eine $\alpha\beta$ -Untereinheit, der Index für

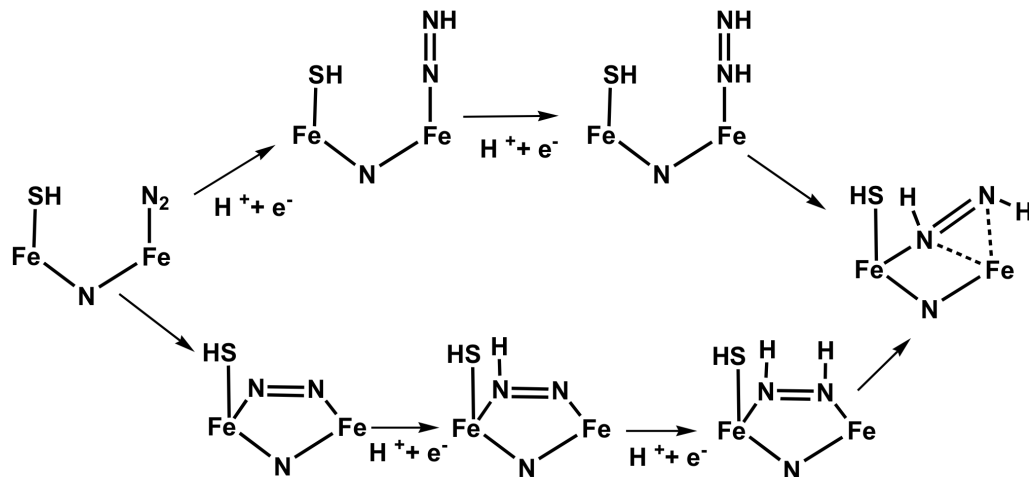


Abbildung 2.12: Möglichkeiten der Bindung und Protonierung von N_2 am FeMoCo

die Anzahl der übertragenen Elektronen. Der Zyklus beginnt mit einer drei- oder vierfachen Protonierung und Elektronenübertragung. Erst dann wird ein Stickstoffmolekül unter Abspaltung von Wasserstoff gebunden. Das Entstehen der Zwischenstufe $E_4H_2N_2$ kann durch die Abspaltung von Hydrazin bei pH 0 und 14 begründet werden. Nachdem das erste Moläquivalent abgespalten ist, kann ausgehend von der Nitrido-Stufe durch weitere Protonierung und Elektronenübertragung das zweite Moläquivalent Ammoniak gebildet werden. Dabei werden die Imido (NH^{2-})-, Amido (NH_2^-)- und Ammin-Zwischenstufen durchlaufen.

Zur Erklärung der Bindung und Protonierung von Distickstoff am Eisen-Molybdän-Cofaktor wurden eine Reihe von quantenmechanischen Rechnungen an verschiedenen Modellsystemen durchgeführt. Dabei steht zum einen die Koordinationsstelle des N_2 -Moleküls am FeMoCo im Vordergrund und damit auch die Frage, ob die Bindung am Molybdän oder an einem der Eisenatome erfolgt.[62][63][64][65][66][67] Zum anderen ist fraglich, wie stark der N_2 -Ligand aktiviert ist und wie die N-N-Dreifachbindung durch Protonierungs- und Reduktionsschritte gespalten werden kann.[62][63][68] Die meisten Modelle gehen davon aus, dass die Bindung des Distickstoffes end-on terminal an einem der Eisenzentren erfolgt.[67] Neben der Möglichkeit, das end-on koordinierte N_2 durch simultane Protonierung und Reduktion in einen Diazenido(NNH)-Liganden zu überführen, wird vor allem der Übergang von der

end-on terminalen Bindung des N_2 -Liganden in eine verzerrte end-on verbrückende Koordination diskutiert (Abbildung 2.12).[62][63][68]

Vom Standpunkt der Koordinationschemie an einfachen Modellkomplexen sind diese für den FeMoCo beschriebenen Reaktionswege schwer nachvollziehbar. Es ist fraglich, wie der end-on terminal koordinierte N_2 -Ligand an Eisen(II) ausreichend aktiviert wird, um protonierbar zu sein. Die theoretisch beschriebene verzerrte end-on verbrückende Koordination besitzt sicher eine ausreichende Aktivierung, konnte bisher aber in keiner Modellverbindung beobachtet werden.

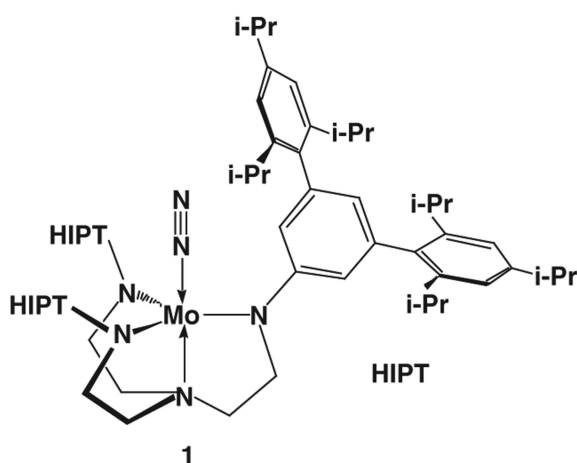
2.2.3 Die synthetische Stickstofffixierung

2.2.3.1 Der Schrock-Zyklus

Neben der technischen und der biologischen Stickstofffixierung gibt es keine weiteren Reaktionen, bei denen große Mengen N_2 zu NH_3 reduziert werden. Insbesondere die Umsetzung von Distickstoff unter Normalbedingungen - analog zur Nitrogenase - ist eine besondere chemische Herausforderung. Die Spaltung der N-N-Bindung an Übergangsmetall-Distickstoffkomplexen ist für einige Systeme bekannt und kann sowohl durch Protonierungs- als auch durch Hydrierungsreaktionen erfolgen. Allerdings kann in der Regel keine katalytische Umsetzung erreicht werden.

Eine Ausnahme stellt der von Yandulov und Schrock entwickelte Molybdän(III)-Triamidoaminkomplex dar. Dieser Komplex kann als einzige Koordinationsverbindung durch Zugabe von Säure und einem Reduktionsmittel unter wirklich katalytischen Bedingungen Stickstoff zu Ammoniak reduzieren. Die Bindung und Reduktion des N_2 erfolgt an einem Mo(III)-Zentrum, das durch den $HIPTN_3N$ -Liganden ($HIPT = 3,5-(2,4,6-i-Pr_3C_6H_2)_2C_6H_3 =$ Hexaisopropylterphenyl) sterisch abgeschirmt ist (Abbildung 2.13).

Unter Verwendung von $(LutH)(BAr'_4)$ ($Lut = 2,6$ -Dimethylpyridine, $Ar' = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl) als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Reduktionsmittel konnte N_2 zu NH_3 in maximal sechs katalytischen Zyklen umgesetzt werden.[69][70][71] Dabei konnten mehrere Intermediate, die im katalytischen Zyklus auftreten, isoliert und charakterisiert werden. Neben dem Distickstoffkomplex $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$

Abbildung 2.13: $[Mo(N_2)(HIPTN_3N)]$

sind auch der Diazenidokomplex $[Mo(NN_2)(HIPTN_3N)]$, der Hydrazidokomplex $[Mo(NNH_2)(HIPTN_3N)]^+$, der Nitridokomplex $[MoN(HIPTN_3N)]$, der Imidokomplex $[Mo(NH)(HIPTN_3N)]$ sowie die Amminokomplexe $[Mo(NH_3)(HIPTN_3N)]^+$ und $[Mo(NH_3)(HIPTN_3N)]$ bekannt. In Bezug auf die eingesetzten Reduktionsäquivalente konnte eine Ammoniakausbeute von ca. 65% erzielt werden. Die maximale Ausbeute kann dann erreicht werden, wenn der Distickstoffkomplex und die nicht koordinierende Säure (LutH)(BAr'₄) in Heptan vorgelegt werden und das Reduktionsmittel Decamethylchromocen langsam zugegeben wird. Aufgrund der relativ geringen Löslichkeit der Säure in Heptan und der definierten Zugabe von Reduktionsmittel kann so eine starke Wasserstoffbildung vermieden werden.

Eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus konnte mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen an einem vereinfachten Modell erfolgen.[72] Die berechneten Intermediate und das Energieprofil des katalytischen Zyklus sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Reaktion erfolgt durch alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte, von denen die meisten exergonisch sind. Der am stärksten exergonische Schritt ist die N-N-Bindungsspaltung ($7^2 \rightarrow 8^1$, $\Delta G = -72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), während die erste Protonierung ($2^2 \rightarrow 3^2$) der am stärksten endergonische Schritt ist ($\Delta G = 21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die freie Bildungsenthalpie der Gesamtreaktion (1) ist aufgrund des exergonischen Charakters der meisten Teilreaktionen stark negativ

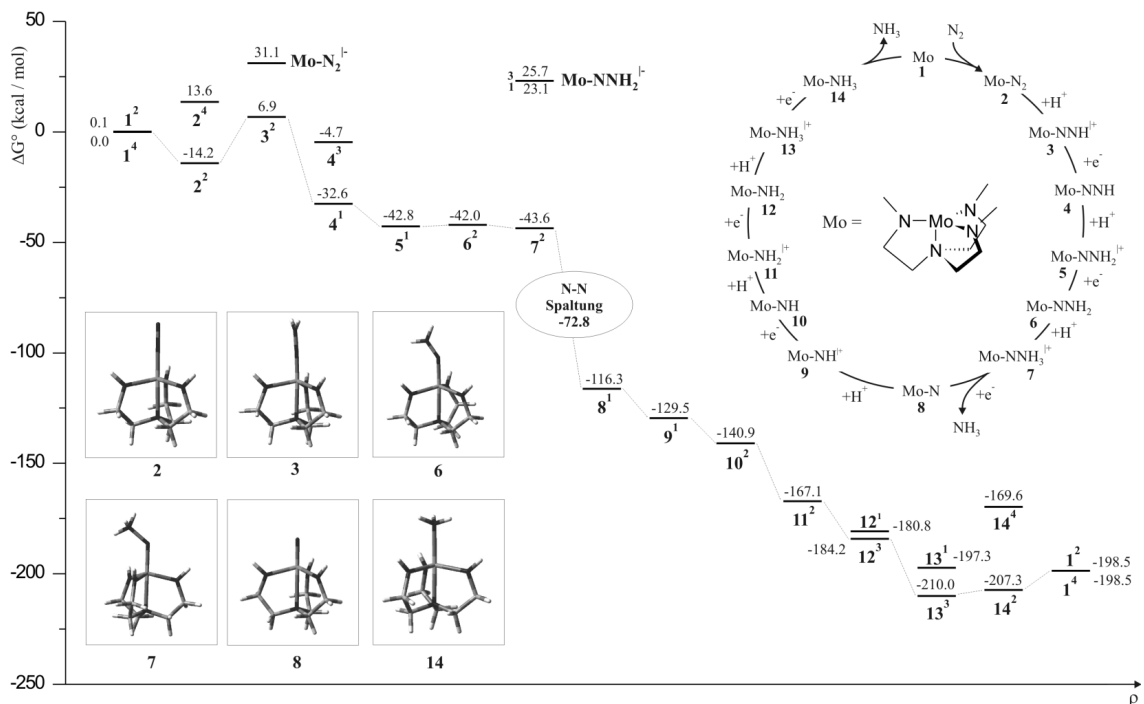
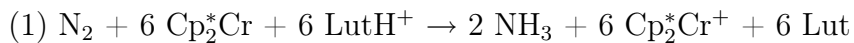


Abbildung 2.14: Energieprofil des Katalysezyklus nach Schrock

($\Delta G = -198.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Formal können die Reduktions- und Säureäquivalente als Produkt folgender Gleichung (2) angesehen werden:



Bei einer Kombination von Gleichung (1) und (2) ergibt sich, dass die Nettoreaktion (3) mit einer freien Bildungsenthalpie von $\Delta G = -12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ verbunden ist (Abbildung 2.15a).



Das katalytische System benötigt somit zur Erzeugung von Ammoniak unter Normalbedingungen einen Energieaufwand $+186.2 \text{ kcal pro mol N}_2$.

Dieser relativ hohe Betrag ist allerdings vergleichbar mit dem der biologischen Stickstofffixierung durch die Nitrogenase, bei der eine Energie von $197.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ zur Erzeugung der Reduktionsäquivalente benötigt wird (Abbildung 2.15b). [72][73][74]

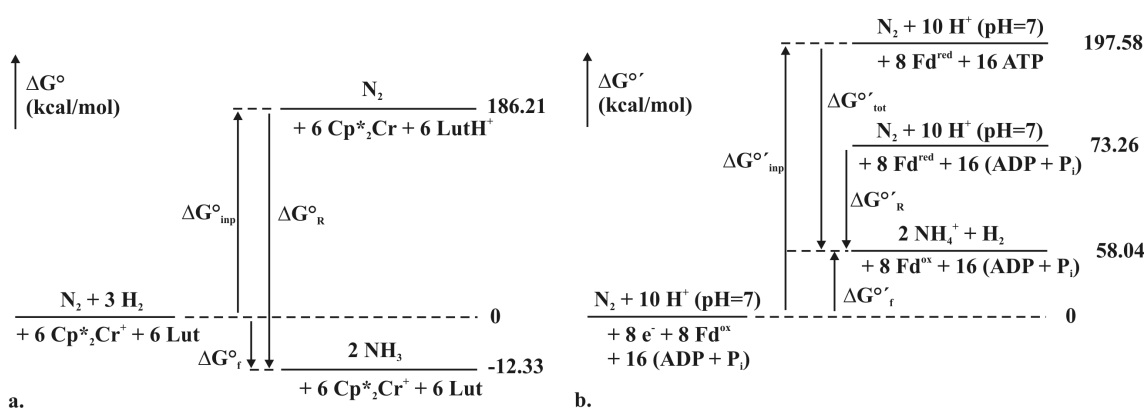
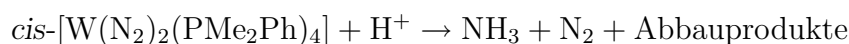


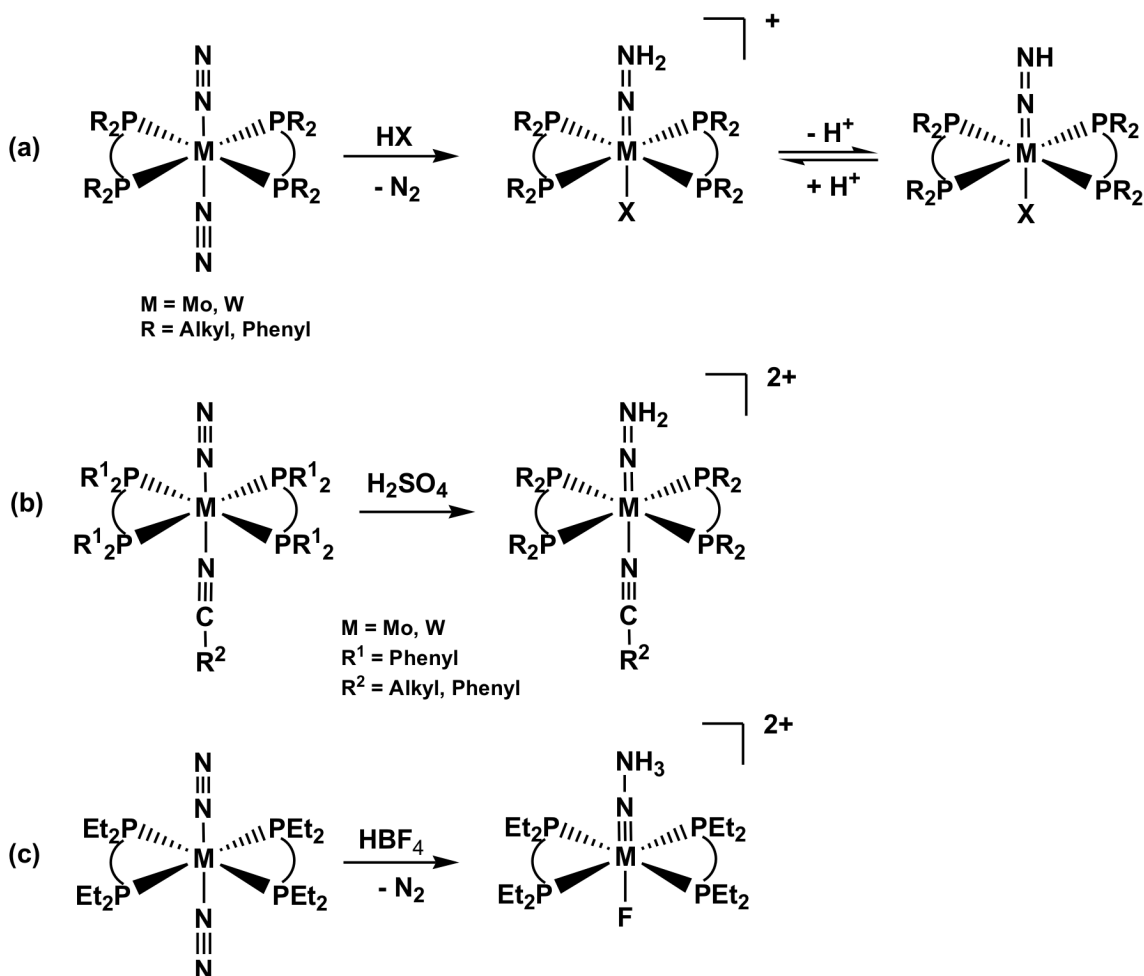
Abbildung 2.15: Vergleich der Energiebilanzen des Schrockzyklus (a) und der Nitrogenase (b)

2.2.3.2 Der Chatt-Zyklus

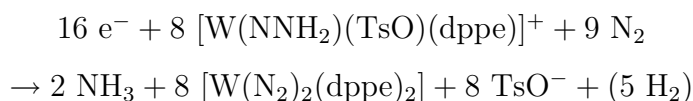
Der Vorläufer des Schrock-Systems ist das Chatt-System, das auf Molybdän(0)- bzw. Wolfram(0)-Phosphinkomplexen basiert. Der koordinierte Distickstoffligand besitzt eine ausreichende Aktivierung, um von Säuren protoniert werden zu können. In der Regel wird durch die Protonierung der Hydrazidokomplex (NNH₂) gebildet (Abbildung 2.16(a)), der reversibel zum Diazenidokomplex (NNH) deprotoniert werden kann.[75] Dabei kommt es bei Bis(Distickstoff)komplexen zum Austausch eines N₂-Liganden gegen das Gegenion der zur Protonierung verwendeten Säure. Dieser Ligandenaustausch kann bei Mono-N₂-Komplexen, wie zum Beispiel Distickstoff-Nitrilkomplexen verhindert werden (b).[16] Das gleiche gilt für Mono-N₂-Pentaphosphinkomplexe, die in dieser Arbeit behandelt werden. Bei Verwendung einer bestimmten Kombination von Distickstoffkomplex und Säure (z.B. [Mo(N₂)₂(depe)₂] und HBF₄) kann auch eine dreifache Protonierung des N₂-Liganden und die Bildung eines Hydrazidium(NNH₃)-Liganden erreicht werden (Abbildung 2.15(c)).[76][77][78] Chatt *et. al.* konnten zeigen, dass Bis(Distickstoff)komplexe mit Monophosphin-Coliganden durch Zugabe von Säure den koordinierten Stickstoff in Ammoniak umwandeln:[79]



Diese Reaktion ist aber nicht katalytisch und verläuft nach einem komplexen Mechanismus.

Abbildung 2.16: Protonierungsreaktionen von Mo(0)-W(0)-N₂-Komplexen

Eine zyklische Umsetzung von N₂ zu NH₃ mit Wolfram-Phosphinkomplexen konnte allerdings von Pickett und Talarmin unter elektrochemischen Bedingungen erreicht werden.[80] Dazu wurde der Hydrazidokomplex [W(NNH₂)(TsO)(dppe)](TsO) mit *p*-Toluolsulfonsäure in stickstoffgesättigter 0.2 M[NBu₄]-[BF₄]-Tetrahydrofuranlösung an einer Quecksilber-Pool-Elektrode bei einer Spannung von E = -2.6V vs Fc⁺/Fc elektrolysiert.[80] Dabei konnten unter Rückgewinnung des Bis(Distickstoff)-komplexes [W(N₂)₂(dppe)₂] (85-95%) Ammoniak (22-24%) und Hydrazin (<1%) isoliert werden. Für die Gesamtgleichung wurde daher folgende Stöchiometrie angenommen:



Durch Deuterierungsexperimente konnte allerdings gezeigt werden, dass es zu keiner Bildung von freiem Wasserstoff kommt. Daher wurden Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel (thf) in Betracht gezogen. Die zweifache Wiederholung des Elektrolysevorganges lieferte eine Gesamtausbeute von 0.75 Mol NH_3 pro Mol Hydrazidokomplex.

Zahlreiche Intermediate des Zyklusses konnten dargestellt und strukturell bzw. spektroskopisch charakterisiert werden.[98][100][78][88] Außerdem wurde der Mechanismus der N-N-Spaltung anhand eines fünffachkoordinierten Alkylhydrazidokomplexes $[M(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ theoretisch und kinetisch untersucht. Dabei wurde berechnet, dass die eigentliche Spaltung der N-N-Bindung spontan und ohne eine Aktivierungsbarriere zum Nitrido- bzw. Imidokomplex verlaufen sollte.[81][82] Neueste kinetische Untersuchungen zur N-N-Bindungsspaltung an Mo-Alkylhydrazidokomplexen zeigen jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit der Elementarschritte.[83] Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den theoretischen Rechnungen. Die quantenmechanische Beschreibung des vollständigen Chatt-Zyklus erfolgt im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 3).

Im Gegensatz zum Schrock-System war die Gesamtausbeute NH_3 bei der Versuchsanordnung von Pickett und Talarmin geringer als die Menge des eingesetzten Katalysators. Daher kann die Reaktion nicht als „wirklich katalytisch“ angesehen werden. Allerdings wurde beim Schrock-System Decamethylchromocen als Reduktionsmittel verwendet, während die Reduktion beim Chatt-Zyklus elektrochemisch erfolgte. Eine eindeutige Vergleichbarkeit der beiden Systeme ist daher nicht gegeben. Der Chatt-Zyklus hat allerdings grundlegende Problemen, wie zum Beispiel die mangelnde Stabilität der Phosphinliganden in den Intermediaten höherer Oxidationsstufen. Im Vergleich zum Schrock-System sind Komplexverbindungen mit Diphosphin-Coliganden auch nicht sterisch abgeschirmt und daher anfälliger für Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Reaktionen der einzelnen Intermediate des Zyklusses untereinander. Synthetische Bemühungen zur Verbesserung des Chatt-Systems richten sich daher zum einen auf die Synthese polydentater Phosphinliganden, die eine Stabilisierung des Katalysators im Zyklus ermöglichen, zum anderen auf die Fixierung der katalytisch aktiven Verbindungen auf Oberflächen,

um so Kreuzreaktionen zwischen den auftretenden Intermediaten zu verhindern.

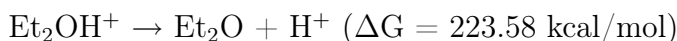
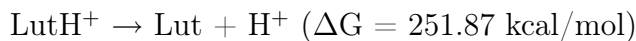
Kapitel 3

Die katalytische Umsetzung von N_2 zu NH_3 nach dem Chatt-Zyklus

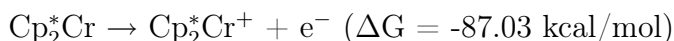
In diesem Kapitel wird die quantenchemische Untersuchung der katalytischen Ammoniakdarstellung auf Basis von Molybdänphosphinkomplexen beschrieben. Die Berechnungen wurden für zwei unterschiedliche Systeme durchgeführt: Zum einen wurde eine Molybdän-Modellverbindung mit zwei ethylenverbrückten Diphosphin-Coliganden und einem austauschbaren *trans*-Liganden untersucht, zum anderen wurde der Zyklus an einer Mo-Modellverbindung mit einer Pentaphosphinkoordination berechnet. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen soll auf folgenden Fragen liegen: Welche Intermediate könne im Katalysezyklus auftreten? Wie unterscheiden sich der Mechanismus und die Energiebilanz des Chatt-Systems vom Schrock-System? Inwieweit stimmen die theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen überein? Welche Erkenntnisse können bezüglich der Synthese neuer Ligandsysteme gewonnen werden?

Die quantenmechanischen Berechnungen des Chatt-Zyklus erfolgten durch Verwendung derselben Funktionale und Basissätze wie bei der Behandlung des Schrock-Zyklus.[72] Eine detaillierte Beschreibung der Methoden ist in Kapitel 11 gegeben. Mit Hinblick auf die eingesetzte Protonenquelle wurden zwei verschiedene Systeme betrachtet. Als schwächere Säure wurde analog zum Schrock-System die Reaktion von Lutidinium (LutH^+) zu Lutidin (Lut) berechnet. Für die Reaktion einer starken Säure wurde die Reaktion eines protonierten Diethylethers (Et_2OH^+) zu Diethy-

lether (Et₂O) betrachtet. Der protonierte Ether entspricht der aciden Spezies, wie sie z.B. beim Tetrafluoroborsäure-Diethyletherkomplex vorliegt.[84]



Als Einelektronenreduktionsmittel wurde Decamethylchromocen (Cp₂*Cr) verwendet, das unter Elektronenabgabe zu Decamethylchromocenium (Cp₂*Cr⁺) reagiert:



3.1 Die katalytische Ammoniakdarstellung an einem Tetraphosphinkomplex mit einem anionischen *trans*-Liganden

Im Vergleich zum Schrock-System ist die Beschreibung des Chatt-Systems mit Hilfe von DFT-Rechnungen schwieriger. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im Chatt-System neben der Koordinationsstelle des N₂- und der Diphosphinliganden eine weitere Bindungsstelle vorhanden ist, die durch N₂, ein Lösungsmittelmolekül oder Gegenion besetzt sein kann (Abbildung 3.1).

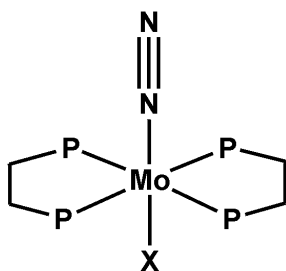
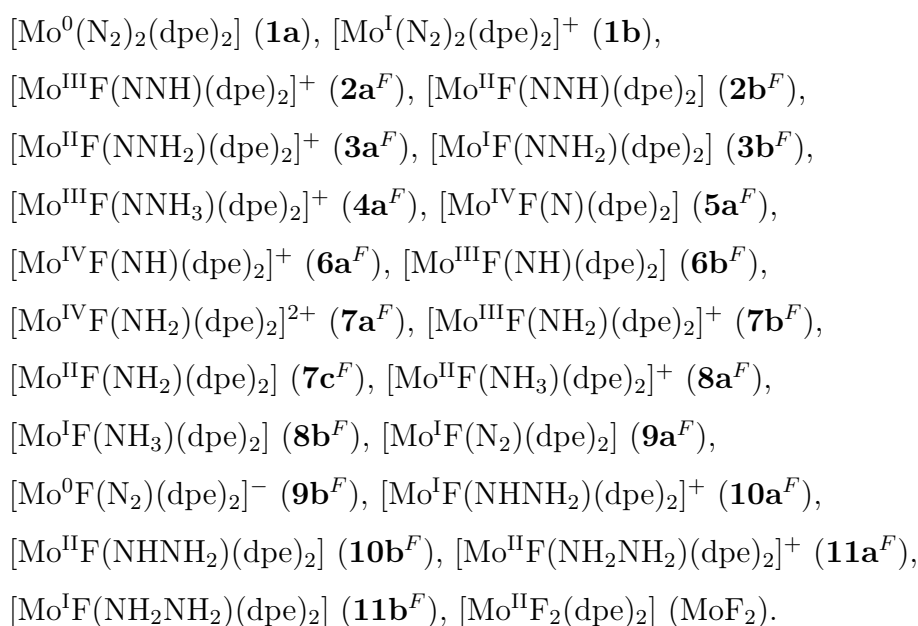


Abbildung 3.1: Molybdän(0)/(I)-Modellverbindung mit labiler *trans*-Position (X= N₂, Base, Solvens)

Dies erhöht die Anzahl der möglichen Intermediate und verkompliziert den Reaktionszyklus gegenüber dem Schrock-System, bei dem durch den HIPTN₃N-Liganden ein abgeschirmtes Reaktionszentrum vorliegt. Ein weiterer grundsätzlicher Unterschied zwischen den beiden Modellsystemen ist die Anzahl der möglichen Oxi-

dationsstufen: Im Schrock-Zyklus werden drei Oxidationsstufen (Mo(III)-Mo(VI)) durchlaufen, während im Chatt-System die Intermediate in vier Oxidationsstufen (Mo(0)-Mo(IV)) vorliegen können.

Für die Simulation des Reaktionsverlaufes wurden vereinfachte Mo-Diphosphinkomplexe verwendet, bei denen die Phenylreste der dppe-Liganden gegen Wasserstoffatome ersetzt wurden (dpe = H₂PCH₂CH₂PH₂). Die entsprechenden Modellverbindungen sind:



Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Eine Übersicht der berechneten Bindungsabstände und Schwingungsfrequenzen sowie der Vergleich zu experimentell bestimmten Werten ist in Tabelle 3.2 gezeigt.

3.1.1 Der Chatt-Zyklus mit Et₂OH⁺ als Protonenquelle

Der Reaktionsverlauf des Katalysezyklus ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Für alle Reaktionsschritte wurde die freie Reaktionsenthalpie berechnet. Protonierungsreaktionen wurden auf die Reaktion Et₂OH⁺ → Et₂O bezogen, Reduktionsreaktionen auf die Reaktion Cp₂*Cr → Cp₂*Cr⁺. Das Energieprofil der Reaktion ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Zur übersichtlicheren Beschreibung des Reaktionsmechanismus kann der Zyklus in drei Abschnitte unterteilt werden: Der erste Abschnitt beschreibt die Spaltung der N-N-Bindung und die Freisetzung des ersten Moleküls NH₃. Im zweiten Teil wird die

3. Die katalytische Umsetzung von N₂ zu NH₃ nach dem Chatt-Zyklus

		Energie	Entropie	Nullpunkts- energie	G _{solv}	G
		[Hartree]	[kcal/mol]	[Hartree]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
N ₂ -Mo(0)-N ₂	1a	-5724.42358584	141.328	0.22404	-4.31	-3589649.59
N ₂ -Mo(I)-N ₂	1b	-5724.19148436	146.305	0.226256	-25.56	-3589482.88
HNN-Mo(III)-F	2a^F	-5715.09737185	146.253	0.22936	-26.51	-3583777.11
HNN-Mo(II)-F	2b^F	-5715.33259958	141.173	0.22851	-8.28	-3583941.87
H ₂ NN-Mo(II)-F	3a^F	-5715.75414479	143.147	0.24373	-25.63	-3584179.91
H ₂ NN-Mo(I)-F	3b^F	-5715.87400516	144.424	0.23932	-0.41	-3584283.44
H ₃ NN-Mo(V)-F	4a^F	-5716.27455105	157.12	0.25385	-25.23	-3584504.47
N-Mo(IV)-F	5a^F	-5659.96646082	137.421	0.21226	-9.19	-3549230.25
HN-Mo(IV)-F	6a^F	-5660.39359252	134.361	0.2254	-25.52	-3549472.62
HN-Mo(III)-F	6b^F	-5660.51946151	140.354	0.22135	-6.76	-3549574.64
H ₂ N-Mo(IV)-F	7a^F	-5660.615617	139.24	0.237221	-88.46	-3549542.95
H ₂ N-Mo(III)-F	7b^F	-5660.96228452	140.985	0.23674	-25.53	-3549824.10
H ₂ N-Mo(II)-F	7c^F	-5661.16840518	139.242	0.23441	-5.49	-3549974.33
H ₃ N-Mo(II)-F	8a^F	-5661.5792284	145.608	0.25005	-26.65	-3550202.89
H ₃ N-Mo(I)-F	8b^F	-5661.73362155	148.273	0.24682	-6.46	-3550322.72
N ₂ -Mo(I)-F	9a^F	-5714.73275943	143.484	0.21709	-6.84	-3583574.99
N ₂ -Mo(0)-F	9b^F	-5714.79210082	140.439	0.214063	-20.71	-3583599.33
H ₂ NHN-Mo(I)-F	10a^F	-5716.29897241	147.164	0.25528	-26.97	-3584514.18
H ₂ NHN-Mo(II)-F	10b^F	-5716.50740774	144.713	0.252728	-6.92	-3584665.81
H ₂ NH ₂ N-Mo(II)-F	11a^F	-5716.90915604	145.603	0.267493	-27.47	-3584888.20
H ₂ NH ₂ N-Mo(I)-F	11b^F	-5717.06525986	149.245	0.265253	-7.41	-3585008.64
Mo(II)F ₂		-5705.09255452	139.964	0.21034	-8.08	-3577531.63
N ₂		-109.56719939	45.739	0.005167	-0.45	-68764.42
NH ₃		-56.583572261	48.917	0.033957	-1.43	-35501.53
H ₂		-1.1795710228	31.136	0.013459		-741.09
HF		-100.48831	41.599	0.01202	-1.12	-63019.37
Et ₂ OH ⁺		-234.076363	82.408	0.157085	-26.79	-146838.08
Et ₂ O		-233.749360	79.769	0.143810	-0.89	-146614.50
LutH ⁺		-327.41454674	84.532	0.158725	-23.86	-205405.36
Lut		-327.03218359	83.079	0.144284	-3.30	-205153.49
Cp ₂ *Cr		-1824.98120511	169.636	0.471984	2.51	-1144961.97
Cp ₂ *Cr ⁺		-1824.81718590	177.441	0.474573	-11.97	-1144874.87

Tabelle 3.1: Berechnete Energien und Entropien aller Modelle

			Bond length / Å		Vibrational frequency / cm ⁻¹	
			N-N	Mo-N	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{Mo-N})$
N ₂ -Mo(0)-N ₂	1a	Opt	1.17	2.01	2010 / 1968	427 / 412
		Exp a)	1.12	2.01	2033 / 1980	404
N ₂ -Mo(I)-N ₂	1b	Opt	1.16	2.02	2070 / 2034	412 / 400
		Exp b)			2043	
HNN-Mo(III)-F	2a^F	Opt	1.26	1.85	1483	484
		Exp				
HNN-Mo(II)-F	2b^F	Opt	1.28	1.82	1559	603
		Exp c)			1457	530
H ₂ NN-Mo(II)-F	3a^F	Opt	1.33	1.78	1451	626
		Exp d)	1.33	1.76	1398	607
H ₂ NN-Mo(I)-F	3b^F	Opt	1.35	1.89	1245	569
		Exp				
H ₃ NN-Mo(V)-F	4a^F	Opt	2.25	1.74	236	1005
		Exp				
N-Mo(IV)-F	5a^F	Opt		1.71		1051
		Exp e)		1.79		975
HN-Mo(IV)-F	6a^F	Opt		1.75		987
		Exp f)		1.73		950
HN-Mo(III)-F	6b^F	Opt		1.84		842
		Exp				
H ₂ N-Mo(IV)-F	7a^F	Opt		1.91		750
		Exp				
H ₂ N-Mo(III)-F	7b^F	Opt		1.96		683
		Exp				
H ₂ N-Mo(II)-F	7c^F	Opt		1.99		636
		Exp				
H ₃ N-Mo(II)-F	8a^F	Opt		2.31		335
		Exp				
H ₃ N-Mo(I)-F	8b^F	Opt		2.36		318
		Exp				
N ₂ -Mo(I)-F	9a^F	Opt	1.17	1.99	1877	422
		Exp				
N ₂ -Mo(0)-F	9b^F	Opt	1.19	1.95	1862	503
		Exp				
H ₂ NHN-Mo(I)-F	10a^F	Opt	1.40	1.98	1143	556
		Exp				
H ₂ NHN-Mo(II)-F	10b^F	Opt	1.47	1.96	1012	602
		Exp				
H ₂ NH ₂ N-Mo(II)-F	11a^F	Opt	1.46	2.29	1019	394
		Exp				
H ₂ NH ₂ N-Mo(I)-F	11b^F	Opt	1.46	2.32	959	360
		Exp				

Tabelle 3.2: Mo-N und N-N Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen; Experimentelle Werte aus: a) [Mo(N₂)(dppe)₂] [85][78], b) [Mo(N₂)₂(dppe)₂]I₃ [86], c) [WF(NNH)(dppe)₂] [78], d) [MoF(NNH₂)(dppe)₂]⁺ [87], [MoCl(NNH₂)(depe)₂]⁺ [78], e) [MoN(N₃)(dppe)₂] , f) [MoCl(NH)(depe)₂]Cl [88], [MoBr(NH)(dppe)₂]Br [89]

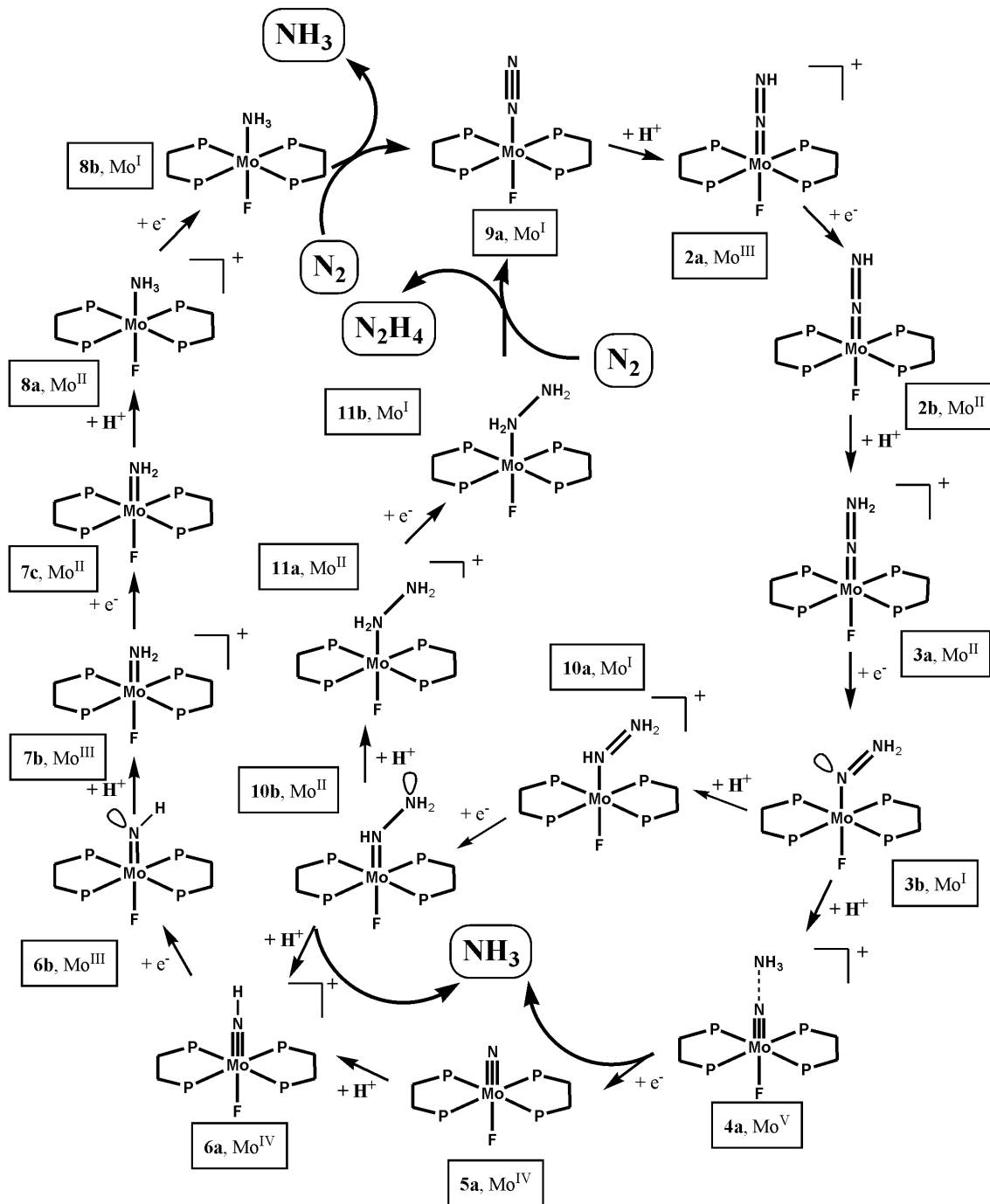


Abbildung 3.2: Reaktionsverlauf des Chatt-Zyklus mit $[Mo^I F(N_2)(dpe)_2]$ als Katalysator

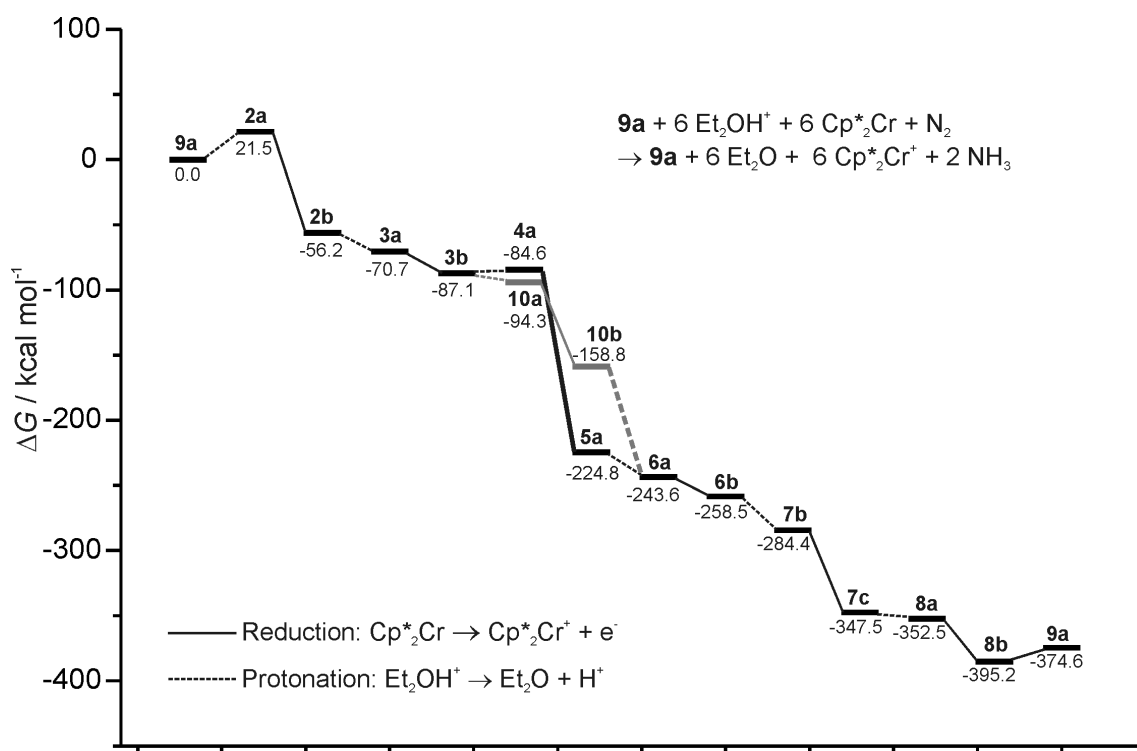


Abbildung 3.3: Energieprofil des Chatt-Zyklus

Protonierung und Reduktion des Mo(IV)-Imidokomplexes sowie die Entstehung des zweiten Moleküls NH_3 untersucht. Im dritten Teil des Zyklus wird der Austausch von NH_3 gegen N_2 und die Rückbildung des Katalysators dargestellt. In einem weiteren Teil der Diskussion wird die Entstehung von Hydrazin, dem Nebenprodukt des Chatt-Zyklus, beschrieben.

3.1.1.1 Die N-N-Spaltung ausgehend vom Mo- NNH_2 -Komplex

Der Mo- NNH_2 -Komplex $3a^F$ ist ein gut charakterisiertes Intermediat des Chatt-Zyklus.[80] Im Vergleich zum Distickstoffkomplex ist die Bindungsordnung der N-N-Bindung von einer Dreifach- auf eine Doppelbindung reduziert. Aus diesem Grund wird dem Molybdänzentrum eine Oxidationsstufe von +2 zugeordnet.¹ Die Einelektronenreduktion von $3a^F$ führt zum Mo(I)- NNH_2 -Komplex $3b^F$. Die

¹Unter Annahme eines Hydrazido(2-)-Liganden hätte das Metallzentrum formal die Oxidationsstufe +4

vormals lineare MoNN-Einheit wird durch die Reduktion auf 145° abgewinkelt. Bei diesem Intermediat kann die nächste Protonierung entweder an N_α oder N_β erfolgen. Die Protonierung an N_α ist mit $\Delta G = -7.2$ kcal/mol exergonisch und führt zum Mo(I)-NHNH₂-Komplex **10a^F**, der zum Mo(II)-Hydrazidokomplex **10b^F** reduziert werden kann ($\Delta G = -64.5$ kcal/mol). Terminale Protonierung ermöglicht eine spontane N-N-Bindungsspaltung, bei der das erste Äquivalent NH₃ und der Mo(IV)-Imidokomplex als Produkte gebildet werden.

Die Protonierung von **3b^F** an N_β ist leicht endergonisch ($\Delta G = 2.5$ kcal/mol) und führt zu einem alternativen Weg der N-N-Bindungsspaltung: Der resultierende Hydrazidiumkomplex **4a^F** besitzt eine stark aufgeweitete N-N-Bindung (2.25 Å). Im Vergleich besitzt der isolierbare und spektroskopisch charakterisierte Mo(IV)-Hydrazidiumkomplex [Mo^{IV}F(NNH₃)(depe)₂]²⁺ eine berechnete N-N-Bindungslänge von lediglich 1.44 Å.[77] Außerdem besitzt **4a^F** eine sehr niedrige N-N-Streckschwingungsfrequenz $\nu(\text{NN}) = 236.5$ cm⁻¹ und eine Mo-N-Streckschwingungsfrequenz $\nu(\text{MoN}) = 1005.04$ cm⁻¹, die der von Mo-Nitridokomplexen ähnlich ist. Daher kann die N-N-Bindung für das Intermediat **4a^F** als effektiv gespalten angesehen werden. Diese Beschreibung kann durch die elektronische Struktur der Modellverbindung bestätigt werden. Das Molekülorbitalschema von **4a^F** (Abbildung 3.4) zeigt im HOMO-1 ein besetztes Orbital, das antibindend bezüglich der N-N-Bindung ist. Daher ist die Bindungsordnung formal von eins auf null reduziert. Im Mo(IV)-Komplex [Mo^{IV}F(NNH₃)(depe)₂]²⁺ liegt hingegen das vergleichbare Molekülorbital bei höherer Energie und ist unbesetzt. Daher ist die Bindungsordnung der N-N-Bindung in diesem Fall eins.

Die Einelektronenreduktion des hochaktivierten Intermediates **4a^F** verursacht die endgültige N-N-Spaltung unter Bildung von NH₃ und dem Mo(IV)-Nitridokomplex **5a^F** ($\Delta G = -140.2$ kcal/mol). **5a^F** kann in einer thermisch erlaubten Reaktion zum Mo(IV)-Imidokomplex protoniert werden ($\Delta G = -18.8$ kcal/mol).

Der Vergleich zwischen den beiden möglichen Reaktionen der N-N-Spaltung (Protonierung von **3b^F** an N_α oder N_β) zeigt, dass beide Wege thermisch erlaubt sind. Allerdings sollte die Reaktion über die Intermediate **10a^F** und **10b^F** aufgrund des exergonischen Charakters der Protonierung an N_α bevorzugt verlaufen.

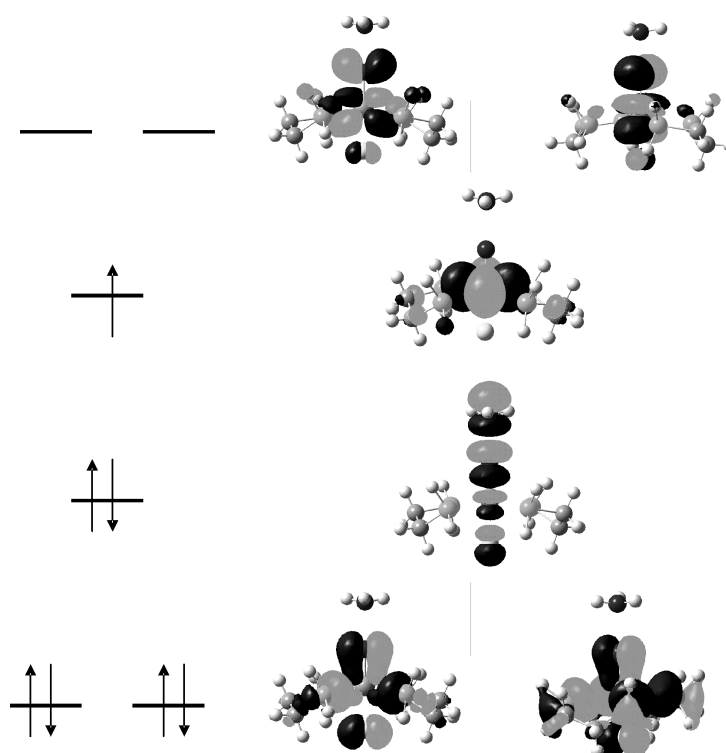


Abbildung 3.4: Vereinfachtes Molekülorbitalschema von $[\text{MoF}(\text{NNH}_3)(\text{dpe})_2]^+$ $4\mathbf{a}^F$

3.1.1.2 Reduktion und Protonierung des Mo(IV)-Imidokomplexes

In der Literatur werden zwei mögliche Reaktionswege für die Reduktion und Protonierung des Mo(IV)-Imidokomplexes zum Mo(III)-Amidokomplex diskutiert.[90] Der erste Weg setzt die Reihe von alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten fort und beginnt mit der Reduktion des Mo(IV)-Intermediates $6\mathbf{a}^F$ zum Mo(III)-Imidokomplex $6\mathbf{b}^F$ ($\Delta G = -14.9$ kcal/mol). Protonierung von $6\mathbf{b}^F$ führt zum Amidokomplex $7\mathbf{b}^F$ ($\Delta G = -25.9$ kcal/mol). Der alternative Weg startet mit der Protonierung von $6\mathbf{a}^F$ zum zweifach geladenen Komplex $[\text{Mo}^{II}\text{F}(\text{NH}_2)(\text{dpe})_2]^{2+}$ $7\mathbf{a}^F$, der zu $7\mathbf{b}^F$ reduziert werden kann. Dieser Weg erscheint allerdings sehr unwahrscheinlich, da aufgrund der geringen Basizität des Mo(IV)-Imidokomplexes $6\mathbf{a}^F$ die Protonierung zu $7\mathbf{a}^F$ stark endergonisch ist ($\Delta G = 152.3$ kcal/mol). Die Reduktion von $7\mathbf{b}^F$ zum Mo(II)-Amidokomplex $7\mathbf{c}^F$ ($\Delta G = -63.1$ kcal/mol), gefolgt von einer Protonierung, führt zum Mo(II)-Amminkomplex $8\mathbf{a}^F$ ($\Delta G = -5.0$ kcal/mol).

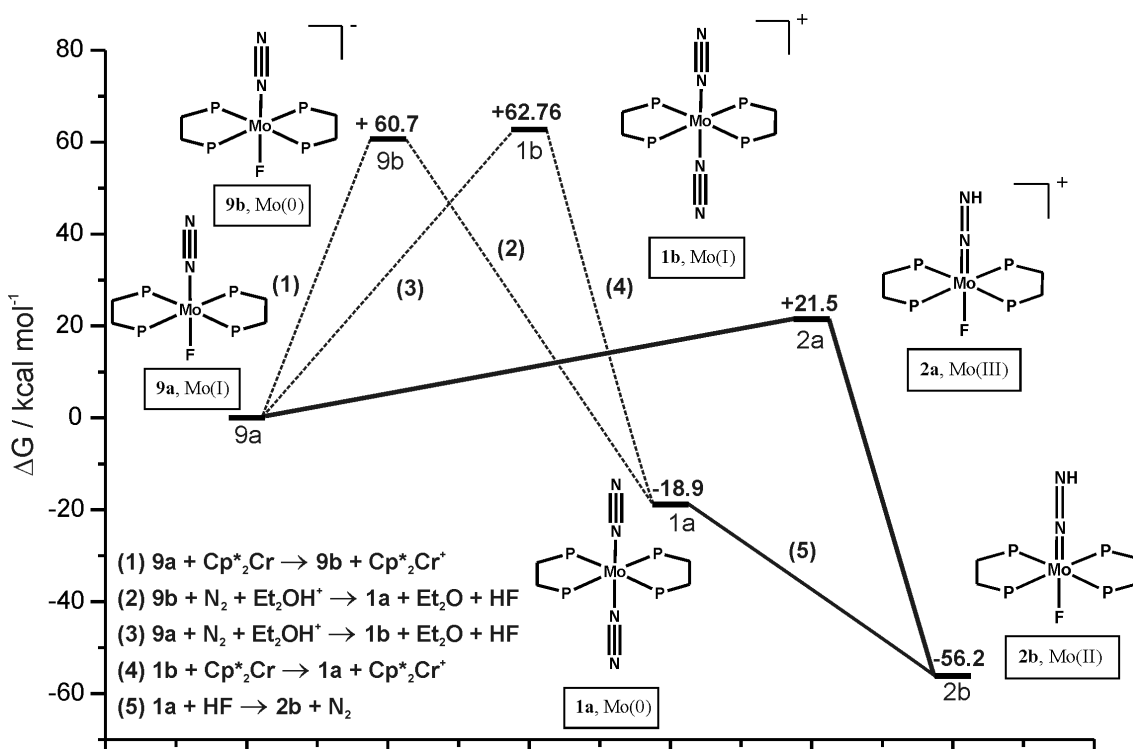


Abbildung 3.5: Energieprofil der Protonierung und Reduktion von $9a^F$

Die Reduktion von $8a^F$ zum Mo(I)-Amminkomplex $8b^F$ ist exergonisch mit $\Delta G = -42.7$ kcal/mol. Das zweite Äquivalent NH₃ kann durch Austausch gegen N₂ freigesetzt werden.

3.1.1.3 Bildung und Protonierung des katalytisch aktiven N₂-Komplexes

Durch den Austausch von NH₃ gegen N₂ wird in einer endergonischen Reaktion ($\Delta G = 20.6$ kcal/mol) aus dem Mo(I)-Amminkomplex $8b^F$ der Mo(I)-Distickstoffkomplex $9a^F$ gebildet. Die Protonierung des Intermediates $9a^F$ zum Mo(III)-Diazenidokomplex $2a^F$ ist mit $\Delta G = 21.5$ kcal/mol ebenfalls endergonisch, aber noch thermisch erlaubt. Komplex $2a^F$ kann zu $2b^F$ reduziert werden, eine weitere Protonierung führt zum NNH₂-Komplex $3a^F$. In dieser Beschreibung des Chatt-Zyklus stellt der Molybdän(I)-Distickstoffkomplex $9a^F$ die katalytisch aktive Spezies dar. Aufgrund der Stabilität und synthetischen Zugänglichkeit wird der Chatt-Zyklus allerdings normalerweise auf Basis von Molybdän(0)-Distickstoffkomplexen wie z.B.

Modellkomplex **1a** beschrieben.[80][90] Falls ein Mo(0)-Intermediat im Zyklus involviert sein sollte, muss es aus **9a^F** erzeugt werden. Die Umwandlung von **9a^F** zu **1a** kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen (Abbildung 3.5): (i) Der Mo(I)-N₂-Komplex **9a^F** wird zuerst zum anionischen Intermediat **9b^F** reduziert ($\Delta G=60.7$ kcal/mol). Der Austausch von F⁻ gegen N₂ bei gleichzeitiger Protonierung von F⁻ zu HF führt zu **1a** ($\Delta G= -79.6$ kcal/mol). (ii) Die Substitution von F⁻ gegen N₂ bei gleichzeitiger Protonierung zu HF führt zuerst zum Mo(I)-Bisdistickstoffkomplex **9b** ($\Delta G= 62.8$ kcal/mol), der dann zum Mo(0)-Komplex reduziert wird ($\Delta G= -81.7$ kcal/mol).

1a kann mit Hilfe von HF unter N₂-Abgabe zum Mo(II)-NNH-Komplex **2b^F** protoniert werden, der durch Umsetzung im Chatt-Zyklus zwei weitere Moleküle Ammoniak generieren kann. Eine Umsetzung von N₂ zu NH₃ mit Hilfe von Mo(0)-Distickstoffkomplexen ist daher thermisch erlaubt. Allerdings verläuft jeder der Reaktionswege von **9a^F** zu **1a** über stark endergonische Intermediate, daher ist ein Reaktionsverlauf des Katalysezyklus über die Mo(0)-Stufen thermisch verboten. Allerdings ist eine katalytische Reaktion über den Mo(I)-N₂-Komplex **9a^F** möglich.

Ein grundsätzliches Problem von Mo(I)-N₂-Komplexen ist allerdings die geringe Stabilität und ihre starke Tendenz zur Disproportionierung. Zwei Komplexe **9a^F** reagieren zum Mo(0)-Bis(Distickstoff)komplex **1a** und zum Mo(II)-Difluorokomplex [MoF₂(dpe)₂]. Die Reaktion ist endergonisch mit $\Delta G= -31.2$ kcal/mol. **1a** kann den Katalysezyklus erneut durchlaufen, aber der Mo(II)-Difluorokomplex kann mit Cp₂*Cr unter N₂ nicht mehr zum Distickstoffkomplex reduziert werden (Die Umwandlung von [MoCl₂(dppe)₂] zum Mo(0)-Distickstoffkomplex erfordert ein Redoxpotential von -2.2 V vs. SCE).[92] Die Labilität des Mo(I)-Komplexes gegenüber Disproportionierungsreaktionen kann daher zu einem Verlust von bis zu 50 % des Katalysators führen.

3.1.1.4 Die Bildung von Hydrazin

Die Bildung von Hydrazin bei der Protonierung von Distickstoffkomplexen unter reduktiven Bedingungen wird häufig beobachtet.[80][79] Auch in der quantenchemischen Beschreibung lässt sich ein Szenario für diese Reaktion beschreiben: Die Reak-

tion beginnt bei Intermediat $10b^F$ mit der Protonierung an N_α (Abbildung 3.2). Im Gegensatz zur Protonierung an N_β , die zur N-N-Bindungsspaltung führt und stark exergonisch ist, ist die α -Protonierung zum Hydrazinkomplex $11a^F$ leicht endergonisch ($\Delta G = 1.2$ kcal/mol) (Abbildung 3.6). Die Reduktion zum Mo(I)- NH_2NH_2 -Komplex $11b^F$ ist exergonisch mit $\Delta G = -33.4$ kcal/mol. Analog zum Austausch von NH_3 zu N_2 ($8b^F \rightarrow 9a^F$) ist auch der Austausch von Hydrazin gegen N_2 endergonisch ($11b^F \rightarrow 9a^F$), $\Delta G = 45.3$ kcal/mol). Aufgrund dieser stark endergonischen Reaktion und der Tatsache, dass die Protonierung von $10b^F$ an N_β stark exergonisch ist, ist die Bildung von NH_3 gegenüber der Bildung von H_2N-NH_2 bevorzugt.

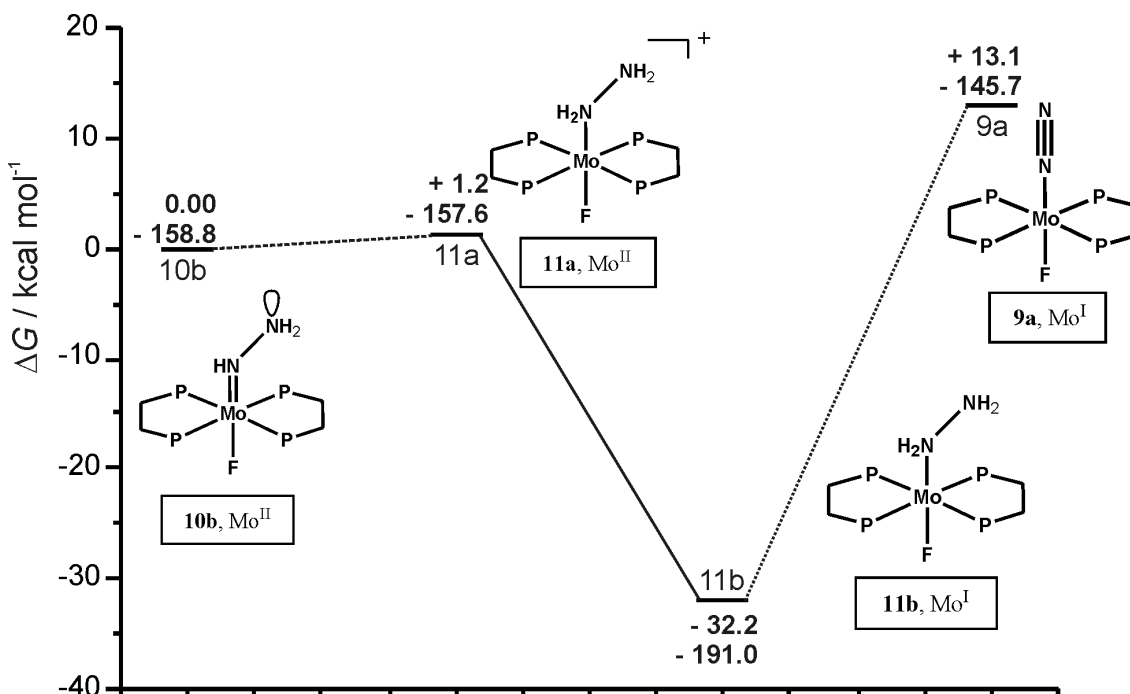


Abbildung 3.6: Energieprofil der Bildung von Hydrazin

3.1.2 Der Chatt-Zyklus mit $LutH^+$ als Protonenquelle

Alle Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte beziehen sich auf die Verwendung einer starken Säure (HBF_4) in Diethylether. Bei der katalytischen Umsetzung von N_2 zu NH_3 nach dem Schrock-Zyklus wird die schwächere Säure Lutidinium verwendet. Bezieht man die Protonierungsreaktionen des Chatt-Zyklus auf Lutidinium ($LutH^+$) als Protonenquelle, ergibt sich das in Abbildung 3.7 dargestellte Energie-

profil. Im Gegensatz zum Reaktionszyklus mit HBF_4 als Protonenquelle zeigt dieses Energieprofil einige thermisch nicht erlaubte Schritte. Insbesondere die Protonierung des N_2 -Liganden am Mo(I)-Komplex **9a**^F ist mit 49.8 kcal/mol stark endergonisch. Auch wenn sich möglicherweise der Mo(0)- N_2 -Komplex durch LutH^+ protonieren lässt, kann keine katalytische Umsetzung erreicht werden, da die Reduktion der Mo(I) zu Mo(0) mit Decamethylchromocen nicht möglich ist. Folglich kann der Chatt-Zyklus nicht unter den gleichen Bedingungen wie der Schrock-Zyklus durchgeführt werden, da die Säurestärke von Lutidinium bzw. das Redoxpotential von Decamethylchromocen nicht ausreicht.

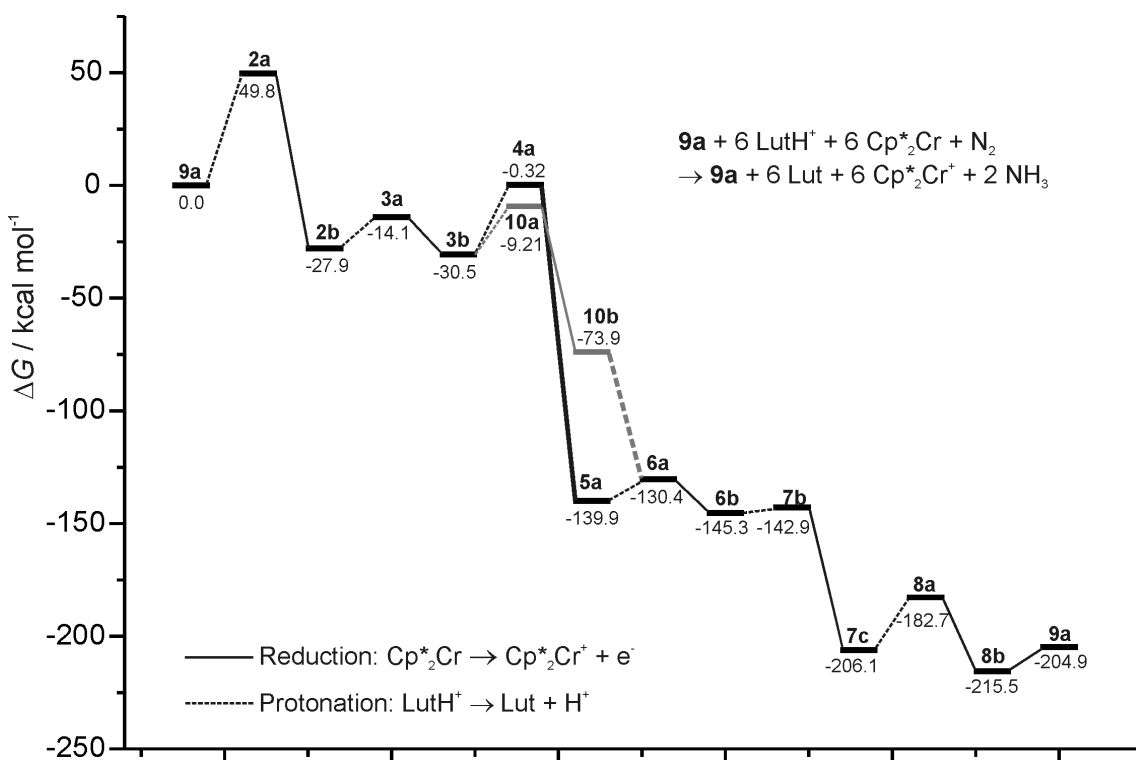


Abbildung 3.7: Energieprofil des Chatt-Zyklus (Lutidinium als Säure)

3.2 Die katalytische Ammoniakdarstellung an einem Pentaphosphinkomplex

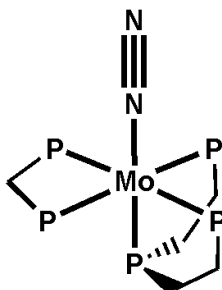
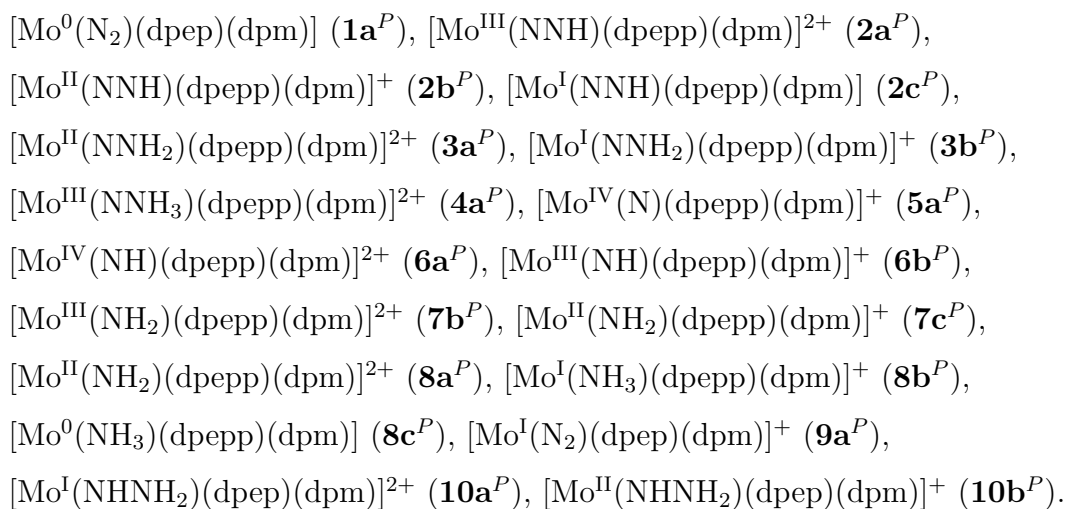


Abbildung 3.8: Mo-P5-Modellverbindung

Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Coliganden auf den Katalysezyklus zu erhalten, wurde der Zyklus auf Basis eines weiteren Modellsystems berechnet. In Anlehnung an die synthetisierten Mono-N₂-Pentaphosphinkomplexe (Kapitel 4) wurde eine Kombination aus einem zwei- und einem dreizähligen Liganden gewählt (Abbildung 3.8). Der zweizählige Ligand entspricht Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), der dreizählige Ligand Bis(diphenylphosphinoethyl)diphenylphosphin (dpepp), wobei die Phenylgruppen jeweils durch Wasserstoffatome substituiert sind (dppm→dpm, dpepp→dpep).

Für die Beschreibung des Katalysezyklus wurden folgende Intermediate berechnet:



Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst.

		Energie	Entropie	Nullpunkts- energie	G_{solv}	G
		[Hartree]	[kcal/mol]	[Hartree]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
N ₂ -Mo(0)	1a^P	-5996.13769	142.312	0.25343	-4.04	-3760030.12
HNN-Mo(III)	2a^P	-5996.51472	147.984	0.26726	-25.24	-3760280.77
HNN-Mo(II)	2b^P	-5996.64052	151.182	0.26276	-4.53	-3760342.72
HNN-Mo(I)	2c^P	-5996.14574	150.783	0.26838	-84.87	-3760109.14
H ₂ NN-Mo(II)	3a^P	-5996.79848	150.374	0.28227	-83.34	-3760508.11
H ₂ NN-Mo(I)	3b^P	-5997.07278	152.059	0.27978	-23.00	-3760621.85
H ₃ NN-Mo(III)	4a^P	-5997.32428	156.493	0.29396	-84.52	-3760833.52
N-Mo(IV)	5a^P	-5941.14078	142.845	0.25101	-25.40	-3725564.91
HN-Mo(IV)	6a^P	-5941.42577	140.208	0.26367	-85.06	-3725794.56
HN-Mo(III)	6b^P	-5941.70351	145.071	0.26069	-23.69	-3725910.68
H ₂ N-Mo(III)	7b^P	-5942.00048	144.339	0.27537	-84.65	-3726148.45
H ₂ N-Mo(II)	7c^P	-5942.36319	141.464	0.27402	-23.01	-3726314.25
H ₃ N-Mo(II)	8a^P	-5942.64536	145.383	0.28923	-85.21	-3726545.02
H ₃ N-Mo(I)	8b^P	-5942.95098	149.352	0.2866	-23.31	-3726677.61
H ₃ N-Mo(0)	8c^P	-5943.14463	141.840	0.28247	-2.1	-3726778.19
N ₂ -Mo(I)	9a^P	-5995.92192	145.499	0.2562	-24.74	-3759914.72
H ₂ NHN-Mo(I)	10a^P	-5997.34954	152.601	0.29384	-84.42	-3760848.16
H ₂ NHN-Mo(II)	10b^P	-5997.70191	148.571	0.29193	-24.1	-3761008.81

Tabelle 3.3: Berechnete Energien und Entropien aller Modelle

		Bond length / Å		Vibrational frequency / cm ⁻¹		
			N-N	Mo-N	ν (N-N)	ν (Mo-N)
N ₂ -Mo(0)	1a^P	Opt	1.17	2.00	1973	433
		Exp	1.12	2.03	1979	453
HNN-Mo(III)	2a^P	Opt	1.25	1.83	1658	599
HNN-Mo(II)	2b^P	Opt	1.27	1.95	1526	482
HNN-Mo(I)	2c^P	Opt	1.22	1.85	1773	565
H ₂ NN-Mo(II)	3a^P	Opt	1.32	1.78	1483	622
		Exp			1417	606
H ₂ NN-Mo(I)	3b^P	Opt	1.32	1.88	1339	561
H ₃ NN-Mo(III)	4a^P	Opt	1.57	1.83	410	692
N-Mo(IV)	5a^P	Opt		1.69		1083
HN-Mo(IV)	6a^P	Opt		1.73		1009
HN-Mo(III)	6b^P	Opt		1.82		867
H ₂ N-Mo(III)	7b^P	Opt		1.93		710
H ₂ N-Mo(II)	7c^P	Opt		1.96		675
H ₃ N-Mo(II)	8a^P	Opt		2.29		355
H ₃ N-Mo(I)	8b^P	Opt		2.32		343
H ₃ N-Mo(0)	8c^P	Opt		2.36		325
N ₂ -Mo(I)	9a^P	Opt	1.16	2.02	2039	414
H ₂ NHN-Mo(I)	10a^P	Opt	1.36	2.00	1253	469
H ₂ NHN-Mo(II)	10b^P	Opt	1.41	1.96	1113	602

Tabelle 3.4: Mo-N und N-N Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen; Experimentelle Werte aus Kapitel 4

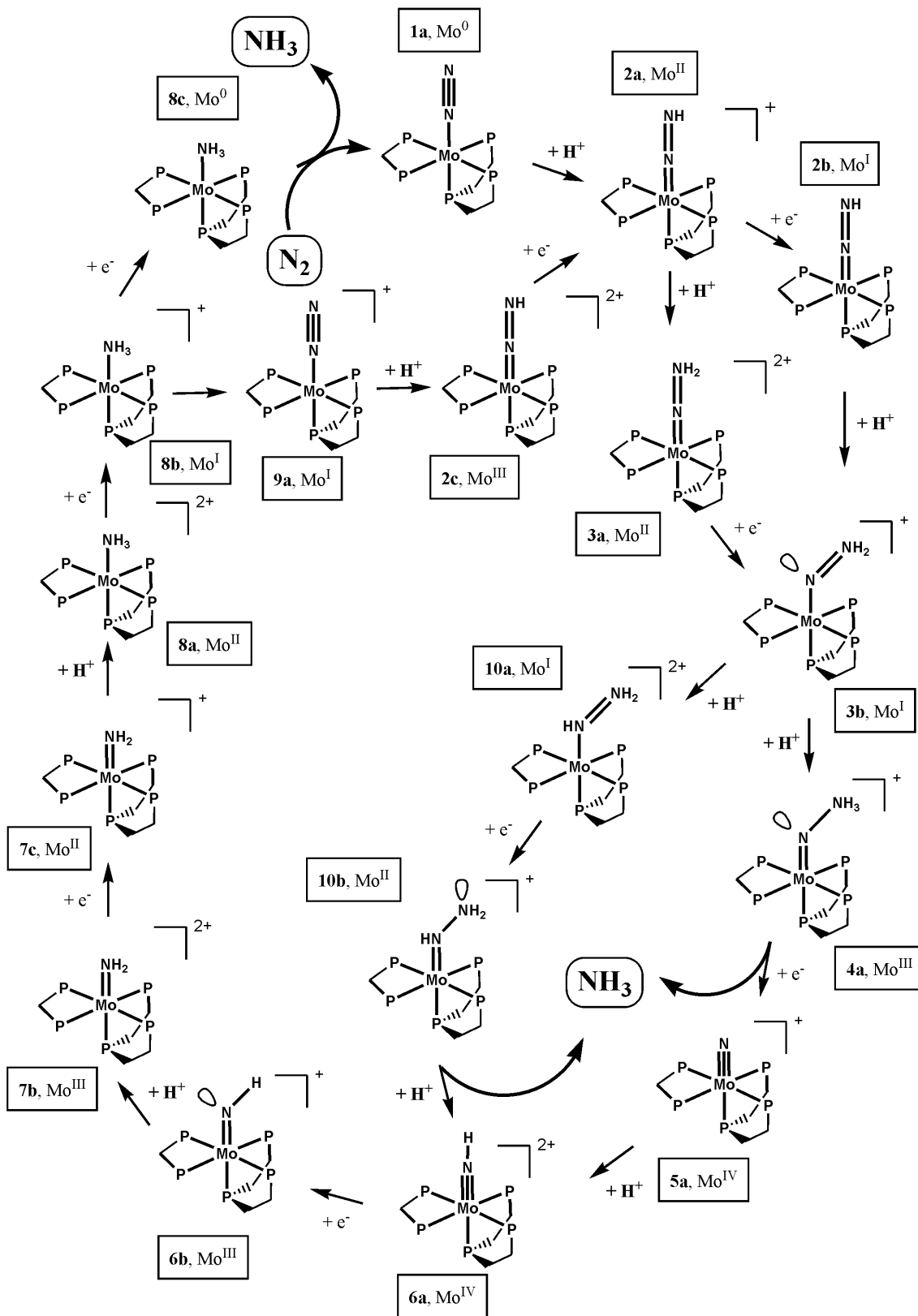


Abbildung 3.9: Reaktionsverlauf des Chatt-Zyklus mit $[\text{Mo}^0(\text{N}_2)(\text{dpep})(\text{dpm})]$ als Katalysator

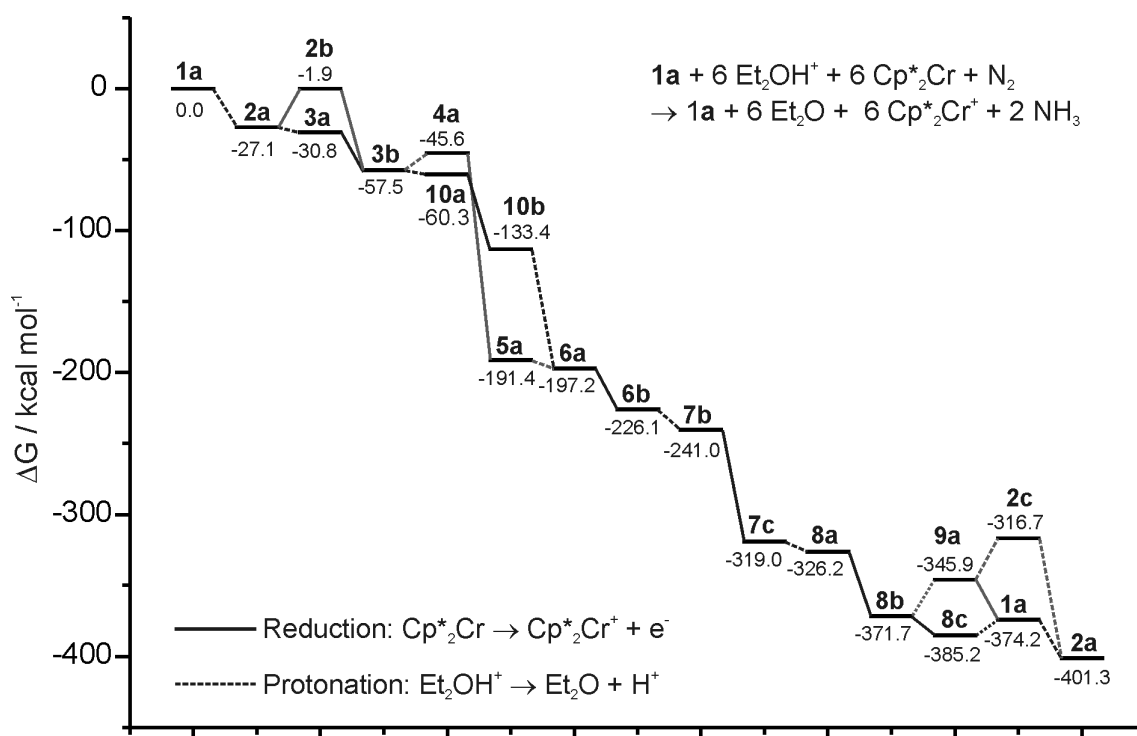


Abbildung 3.10: Energieprofil des Chatt-Zyklus mit $[\text{Mo}^0(\text{N}_2)(\text{dpep})(\text{dpm})]$ als Katalysator

Das Reaktionsschema des „P5-Katalysezyklus“ (Abbildung 3.9) enthält grundsätzlich die gleichen Intermediate wie das des Tetraphosphinsystems. Das Energieschema ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Die beiden Modellsysteme unterscheiden sich grundsätzlich bezüglich des katalytisch aktiven N_2 -Komplexes und seiner Protonierung. Eine große Ähnlichkeit der beiden Katalysezyklen besteht allerdings bei der N-N-Spaltung und der Protonierung der Nitrido- bzw. Imidospezies zu den Amminstufen (Intermediate $3\mathbf{a}^P \rightarrow 8\mathbf{b}^P$).

Das Energieprofil des P5-Systems zeigt im Bereich von $3\mathbf{a}^P \rightarrow 8\mathbf{b}^P$ einen sehr ähnlichen Verlauf wie das Fluorosystem (Abbildung 3.3). Sowohl die auftretenden Intermediate als auch die Trends im Energieverlauf sind grundsätzlich vergleichbar. Ein Unterschied dieser beiden Systeme liegt allerdings in der Stufe der Hydrazidumkomplexe $4\mathbf{a}^F$ und $4\mathbf{a}^P$. Während die NNH_3 -Einheit im *trans*-Fluorokomplex linear ist und der N-N-Abstand 2.25 Å beträgt (s.o.), zeigt das P5-Intermediat $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{NNH}_3)(\text{dpep})(\text{dpm})]^{2+}$ ($4\mathbf{a}^P$) eine gewinkelte NNH_3 -Einheit. Die N-N-Bindung von $4\mathbf{a}^P$ ist leicht aufgeweitet und besitzt eine Länge von 1.57 Å. Folglich

ist die N-N-Bindung im P5-System noch intakt und nicht gespalten wie bei **4a^F**. Eine vergleichbare Struktur des NNH₃-Intermediates konnte beim Schrocksystem beobachtet werden.[72][81] Der Grund für die Bindungsspaltung bei Komplex **4a^F** ist möglicherweise der *trans*-Fluoroligand, der im Unterschied zu einem Phosphinligand die hochvalente Mo(V)-Nitridstufe stabilisieren kann.

Nach der Spaltung der N-N-Bindung und der Protonierung und Reduktion der Nitridstufe zum NH₃-Komplex **8b^P** können zwei unterschiedliche Reaktionen stattfinden: Wie beim Fluorokomplex kann ein endergonischer Austausch von NH₃ zu N₂ erfolgen ($\Delta G = 25.8$ kcal/mol). Der gebildete Mo(I)-N₂ Komplex **9a^P** kann in einer weiteren endergonischen Reaktion zum HNN-Mo(III)-Komplex protoniert werden ($\Delta G = 29.2$ kcal/mol). Dieser Reaktionsweg gleicht dem des Fluorosystems, ist aber um ca. 13 kcal/mol endergonischer.

Im Gegensatz zum Fluorokomplex **8b^F** ermöglicht die Pentaphosphinkoordination jedoch auch eine thermisch erlaubte Reduktion der Mo(I)-NH₃- bzw. N₂-Komplexe zu den entsprechenden Mo(0)-Komplexen. Zum einen kann die Reduktion zur Oxidationsstufe Molybdän(0) in einer exergonischen Reaktion ausgehend vom Mo(I)-Amminkomplex **8b^P** erfolgen (**8b^P** \rightarrow **8c^P**, $\Delta G = -13.5$ kcal/mol). Der Austausch des NH₃-Liganden gegen N₂ zu **1a^P** erfolgt in einer leicht endergonischen Reaktion ($\Delta G = 11.0$ kcal/mol). Zum anderen kann der Austausch NH₃ gegen N₂ auch am Mo(I)-Zentrum erfolgen (**8b^P** \rightarrow **9a^P**, s.o.), gefolgt von der Reduktion des Mo(I)-N₂-Komplexes **9a^P** zum Mo(0)-Komplex **1a^P** ($\Delta G = -28.3$ kcal/mol). Beide Wege zum Mo(0)-N₂-Komplex **1a^P** enthalten als endergonischen Schritt den Austausch von NH₃ gegen N₂, wobei die Reaktion über das Mo(0)-NH₃-Intermediat energetisch weniger anspruchsvoll ist.

Die Protonierung und Reduktion von **1a^P** kann ebenfalls auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen, die sich in der Abfolge von Protonierungs- und Reduktionsschritten unterscheiden. Bei der ersten Variante erfolgt zunächst eine zweifache Protonierung des N₂-Liganden zum NNH₂-Komplex **3a^P** (**1a^P** \rightarrow **2a^P**: $\Delta G = -27.1$ kcal/mol, **2a^P** \rightarrow **3a^P**: $\Delta G = -3.7$ kcal/mol). Der Mo(II)-NNH₂-Komplex **3a^P** wird dann zum Mo(I)-NNH₂-Komplex **3b^P** reduziert ($\Delta G = -27.0$ kcal/mol). Bei einer weiteren Protonierung von **3b^P** kann dann die N-N-Bindung durch die beiden oben beschriebenen

Reaktionswege gespalten werden. Der zweite Reaktionsweg zur Umsetzung von N_2 an $\mathbf{1a}^P$ erfolgt durch alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte. Nach der Protonierung von $\mathbf{1a}^P$ wird das Intermediat $\mathbf{2a}^P$ in einem endergonischen Schritt zu $\mathbf{2b}^P$ reduziert ($\Delta G = 25.2$ kcal/mol). Die darauf folgende Protonierung zu $\mathbf{3b}^P$ ist stark exergonisch mit $\Delta G = -55.6$ kcal/mol. Aufgrund der relativ stark endergonischen Reduktion von $\mathbf{2a}^P$ zu $\mathbf{2b}^P$ kann der Reaktionsweg über den Mo(II)- NNH_2 -Komplex $\mathbf{3a}^P$ als der wahrscheinlichere angesehen werden.

3.3 Die Energiebilanz des Chatt-Zyklus

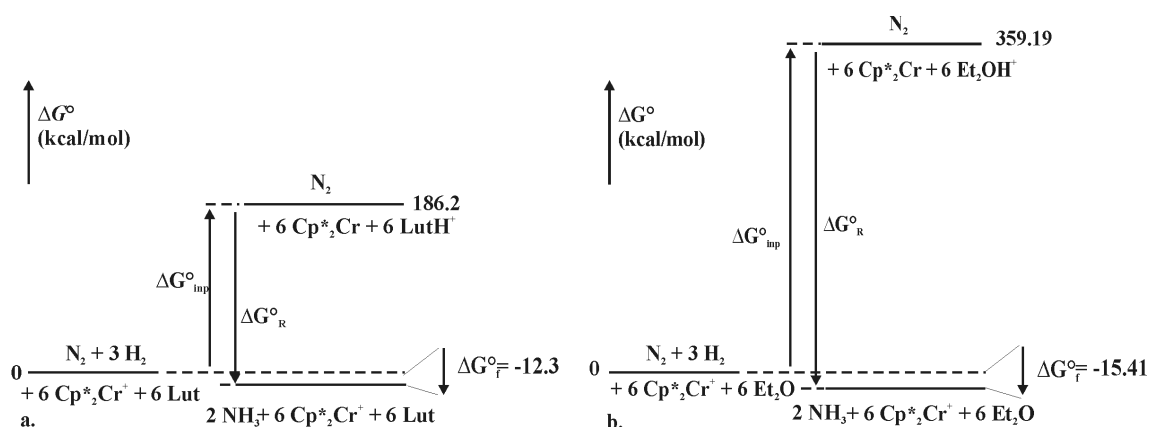
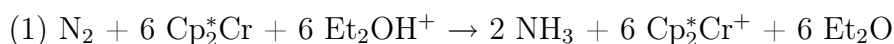


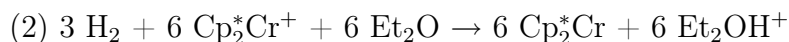
Abbildung 3.11: Vergleich des Energieumsatzes des Schrocksystems (a) und Chattsystems (mit $\text{HBF}_4/\text{Ether}$) (b)

Neben dem Mechanismus des Chatt-Zyklus und der energetischen Lage der einzelnen Intermediate ist auch die Energiebilanz des ganzen Zyklus von Interesse. Abbildung 3.11 stellt den Energieumsatz des Schrocksystems dem des Chatt-Systems gegenüber.² Die Reaktion für das Chattsystem verläuft nach folgender Gleichung:



Berücksichtigt man bei der Gesamtreaktion, dass die Reduktions- und Säureäquivalente nach Gleichung (2) gebildet werden, ergibt sich für den Chattzyklus ein Energieeinsatz von ca. 359 kcal/mol.

²Vergleich des Schrocksystems mit der Nitrogenase in Abbildung 2.15



Der Energieeinsatz im Chattzyklus ist also aufgrund der Verwendung einer stärkeren Säure (HBF₄ in Diethylether) ungefähr doppelt so groß wie im Schrocksystem, bei dem etwa 186 kcal/mol für die Erzeugung der Protonierungs- und Säureäquivalente aufgewendet werden müssen. Während das Schrocksystem und die Nitrogenase ungefähr den gleichen Energieeinsatz benötigen, liegt der Wert für das Chattsystem deutlich höher.

3.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurden das theoretische Energieprofil und der zugehörige Mechanismus des Chatt-Zyklus vorgestellt. Die Berechnungen erfolgten analog zu der Beschreibung des Schrock-Zyklus (Funktional, Basissatz, Solvenskorrektur).[72] Die Beschreibung des Zyklus wurde auf Basis zweier verschiedener Modelle durchgeführt: Zum einen wurde ein Molybdäntetraphosphinsystem mit koordinierten Fluoroliganden in *trans*-Position zur katalytisch aktiven Position des Komplexes beschrieben, zum anderen wurde als katalytisch aktive Spezies ein Pentaphosphinkomplex gewählt, auf dessen Eigenschaften in Kapitel 4 genauer eingegangen wird. Der Mechanismus des Tetraphosphinsystems (Intermediate **1a** - **11b^F**) beschreibt den Reaktionsverlauf des klassischen Chatt-Zyklus, der von Pickett *et.al.* elektrochemisch durchgeführt wurde.[80] Dabei wurden alle bekannten Intermediate des Katalysezyklus (Distickstoff-, Diazenido-, Hydrazido-, Hydrazidium-, Nitrido- und Imidokomplexe) berücksichtigt. Der Katalysezyklus des Pentaphosphinkomplexes stellt im Gegensatz dazu eine rein theoretische Betrachtung dar. Die Möglichkeit zur Darstellung von Ammoniak und Hydrazin durch Umsetzung mit Säure ist zwar bekannt, allerdings gibt es keine Untersuchungen zur Verwendung dieser Verbindungen unter katalytischen bzw. zyklischen Bedingungen.[93] Diese Modellverbindung wurde trotzdem ausgewählt, da sie in *trans*-Position eine fixierte Phosphineinheit besitzt und daher der Katalysator im Laufe des Katalysezyklus erhalten bleibt.³

Grundsätzlich besteht eine große Ähnlichkeit zwischen dem Mechanismus des Chatt-

³Diese Voraussetzung ist für ein reales System wahrscheinlich nicht gegeben.

und des Schrock-Zyklus. Diese bezieht sich zum einen auf die auftretenden Intermediate, zum anderen auf den Synergismus in Beziehung auf das Ansteigen der Metall-Stickstoff-Bindungsordnung bei gleichzeitiger Schwächung der N-N-Bindung ($\text{NN} \rightarrow \text{NNH} \rightarrow \text{NNH}_2 \rightarrow \text{NNH}_3$). Nach der N-N-Bindungsspaltung werden Nitrido-, Imido-, Amido- und Amminstufen durchlaufen.

Molybdän- und Wolfram-Bis(distickstoff)komplexe sind wichtige Bestandteile des Chatt-Zyklus. Bei der ersten Protonierung dieser Verbindungen kommt es zum Austausch eines N_2 -Liganden gegen die konjugierte Base der verwendeten Säure (hier F^-). Für einen katalytischen Prozess, der Bis(distickstoff)intermediate involviert, muss dieser Ligandenaustausch rückgängig gemacht werden.[80] Eine andere Möglichkeit für einen Katalysezyklus wäre, dass der Fluoroligand am Metallzentrum koordiniert bleibt und der eigentliche Katalysator ein $[\text{MoF}(\text{diphos})_2]$ Komplex ist. Der $\text{Mo}(0)$ -Bis(distickstoff)komplex würde in diesem Fall nur der Präkatalysator sein. Diese Betrachtung wird durch die Tatsache unterstützt, dass der $\text{Mo}(\text{I})\text{-N}_2$ -Komplex $[\text{MoF}(\text{N}_2)(\text{dpe})_2]$ nicht unter den gewählten Bedingungen in den $\text{Mo}(0)$ -Bis(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ umgewandelt werden kann. Bei Verwendung von $\text{HBF}_4/\text{Diethylether}$ ist die Protonierung des $\text{Mo}(\text{I})\text{-N}_2$ -Komplexes $\mathbf{9a}^{\text{F}}$ eine endergonische, aber thermisch erlaubte Reaktion. Desweiteren sind auch alle anderen Schritte des Katalysezyklus bei der Verwendung von $\text{HBF}_4/\text{Diethylether}$ als Säure und Decamethylchromocen als Reduktionsmittel thermisch erlaubt, so dass die katalytische Umsetzung von N_2 zu NH_3 prinzipiell möglich ist. Bei der Verwendung von Lutidinium als Säure, wie im Schrock-System, ist jedoch aufgrund mehrerer thermisch verbotener Schritte eine gleichartige Umsetzung nicht möglich.

Nach dem entscheidenden ersten Protonierungsschritt folgt im Tetraphosphinsystem eine Abfolge alternierender Reduktions- und Protonierungsschritte. Über die gut charakterisierten Diazenido- und Hydrazidokomplexe $[\text{MoF}(\text{NNH})(\text{dpe})_2]$ ($\mathbf{2a}^{\text{F}}$) und $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dpe})_2]^+$ ($\mathbf{3a}^{\text{F}}$) wird der $\text{Mo}(\text{I})\text{-NNH}_2$ -Komplex ($\mathbf{3b}^{\text{F}}$) erreicht. An diesem Intermediat kann die nächste Protonierung an N_α oder N_β erfolgen. Die Protonierung an N_β führt zum Hydrazidiumkomplex ($\mathbf{4a}^{\text{F}}$), der einen linearen NNH_3 -Ligand mit einer stark verlängerten N-N-Bindung und eine sehr kurze Mo-N-Bindung besitzt. Die N-N-Bindung kann in diesem Intermediat schon als gespal-

ten angesehen werden, und das Metallzentrum liegt in der Oxidationsstufe +5 vor. Diese hohe Oxidationsstufe wird durch den Fluoroliganden in *trans*-Position stabilisiert. Im Gegensatz dazu zeigen das Pentaphosphinsystem **4a^F** und das vergleichbare Schrock-Intermediat einen gewinkelten NNH₃-Liganden.[72][81] Die Reduktion von **4a^F** führt zur vollständigen N-N-Spaltung und Bildung des Nitridokomplexes **5a^F** sowie eines Äquivalentes NH₃. Durch Protonierung von **5a^F** wird der Imidokomplex **6a^F** gebildet.

Über die NHNH₂-Intermediate **10a^F** und **10b^F** führt die Protonierung des NNH₂-Komplexes **3b^F** an N_α ebenfalls zum Imidokomplex **6a^F**. Aufgrund der exergonischen Protonierung von **3b^F** an N_α ist dieser Reaktionsverlauf gegenüber dem über **4a^F** und **5a^F** bevorzugt. Der Mechanismus der N-N-Spaltung in dieser Reaktion konnte detailliert anhand des Mo(II)-Dialkylhydrazidokomplexes (Intermediat B) beschrieben werden.[81][82] Ausgehend von Intermediat **10b^F** kann durch Protonierung an N_α ebenfalls die Bildung von Hydrazin beschrieben werden.

Die Erzeugung des zweiten Äquivalentes NH₃ ausgehend vom Mo(IV)-Imidokomplex erfolgt durch eine Abfolge alternierender Reduktions- und Protonierungsschritte. Die Rechnungen zeigen, dass das Imidointermediat **6a^F** nicht basisch genug für eine Protonierung ist und daher der in der Literatur beschriebene Mo(IV)-Amidokomplex [MoF(NH₂)(dpe)₂]²⁺ (**7a^F**) nicht in einer thermisch erlaubten Reaktion erreicht werden kann. Daher wird **6a^F** erst zum Mo(III)-Imidokomplex **6b^F** reduziert. Protonierung und Reduktion führen dann über **7b^F** zum Mo(II)-Komplex [MoF(NH₂)(dpe)₂] (**7c^F**). Dieser Reaktionsverlauf steht im Einklang mit den elektrochemischen Messungen auf Basis eines Mo(IV)-Alkylimidokomplexes in Anwesenheit von Säuren.[94] Für den weiteren Reaktionsverlauf vom Mo(II)-Amidokomplex zum Mo(I)-Amminokomplex wurde von Pickett *et. al.* dann ein kombinierter Protonierungs- / Reduktionsschritt vorgeschlagen. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass der Amidokomplex **7a^F** zuerst zum Mo(II)-Amminokomplex **8a^F** protoniert und dann zum Mo(I)-Amminokomplex **8b^F** reduziert wird. Ebenfalls im Einklang mit den elektrochemischen Untersuchungen erfolgt dann der Austausch von NH₃ gegen N₂ am Mo(I)-Zentrum (**8b^F** zu **9a^F**). Die Reduktion von **9a^F** zum Mo(0)-Bis(distickstoff)komplex kann im Gegensatz zur elektrochemischen Untersuchung mit Decamethylchromocen nicht

erreicht werden. Eine zyklische Reaktion ist allerdings durch die Protonierung von N_2 am Mo(I)-Komplex $\mathbf{9a}^F$ möglich.

Im Mechanismus des Tetraphosphinsystems wurde davon ausgegangen, dass der Fluoroligand in *trans*-Position zu den Stickstoffliganden während des Zyklus koordiniert bleibt. In der Literatur konnte allerdings gezeigt werden, dass der *trans*-Ligand abdissoziieren kann und es so zur Bildung von fünffachkoordinierten Intermediaten kommt. Diese Reaktionen konnten für Diazenido-, Hydrazido- und Imidokomplexe beobachtet werden.[81][80] Die Dissoziation des Anions wird allerdings durch eine Zweielektronenreduktion bzw. durch Dehalogenierung mit *t*-BuLi hervorgerufen. Für die Imidointermediate konnte außerdem gezeigt werden, dass fünffachkoordinierte Verbindungen nur unter aprotischen Bedingungen auftreten können.[94] Der hier beschriebene Mechanismus geht hingegen von Einelektronen-Reduktionsschritten aus, auf die eine Protonierungsreaktion folgt. Eine bessere Abgangsgruppe, wie z.B. Tosylat, könnte möglicherweise die Entstehung von fünffachkoordinierten Stufen erleichtern. Unter den hier zu Grunde gelegten Bedingungen können diese Reaktionen aber ausgeschlossen werden.

Der Pentaphosphinkomplex umgeht theoretisch die Probleme, die eine labile *trans*-Position mit sich bringt. Die meisten Intermediate, die im P5-katalysierten Mechanismus durchlaufen werden, gleichen denen des Fluorosystems. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Mechanismen ist aber der katalytisch aktive Distickstoffkomplex, der die Basis des Mechanismus bildet. Während im Tetraphosphinsystem der Mo(I)- N_2 -Komplex $\mathbf{9a}^F$ die katalytisch aktive Spezies darstellt, erfolgt im Pentaphosphinkomplex eine Reduktion zum Mo(0)- N_2 -Komplex $\mathbf{1a}^P$. Ausgehend von diesem Komplex kann dann durch zwei Protonierungsreaktionen der Hydrazidokomplex $\mathbf{3a}^P$ gebildet werden.

Grundsätzlich zeigen die Berechnungen, wo die kritischen Punkte des Chatt-Zyklus liegen: Koordinierte Gegenionen können die Reduktion zu Mo(0)-Distickstoffkomplexen verhindern, allerdings ist die Protonierung von N_2 auch an Mo(I)-Zentren möglich. Diese sind aber instabil und können zu Mo(0)- und Mo(II)-Komplexen disproportionieren, was einem Katalysatorverlust von 50% pro Zyklus entsprechen würde. Anhand des Pentaphosphinsystems konnte gezeigt werden, dass die Verwen-

dung eines Reaktionszentrums, das inert gegenüber Austauschreaktionen ist, eine zyklische Reaktion ermöglichen sollte, die ohne die genannten Probleme verläuft.

Kapitel 4

Molybdän N₂- und NNH₂-Pentaphosphinkomplexe

In diesem Kapitel werden die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften von Molybdän N₂- und NNH₂-Pentaphosphinkomplexen beschrieben. Die Pentaphosphinkoordination wird durch eine Kombination aus dem zweizähligen Liganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und dem dreizähligen Liganden Bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (dpepp) erzeugt. Der untersuchte Komplex [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] wurde erstmals von George *et. al.* dargestellt.[93][95][96] Durch Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure konnte der Hydrazido-Komplex [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂ (trf= CF₃SO₃⁻) erhalten werden. In dieser Arbeit wurden beide Komplexe auch ¹⁵N- und ²H-isotopensubstituiert dargestellt. Neben einer NMR-spektroskopischen Untersuchung (¹H, ¹⁵N, ³¹P) wurde für beide Verbindungen eine Normalkoordinatenanalyse basierend auf den Ergebnissen von IR- und Ramanspektren durchgeführt. Die elektronische Struktur und die Ladungsverteilung wurden mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen an vereinfachten Modellkomplexen bestimmt. Basierend auf den spektroskopischen und quantenchemischen Daten wurde die Aktivierung des Distickstoffliganden bestimmt und mit der Aktivierung von N₂ in den Komplexen [Mo(N₂)₂(dppe)₂] und [Mo(N₂)(NCMe)(dppe)₂] verglichen.

4.1 Synthese von Molybdän N₂- und NNH₂-P5-Komplexen

Die Darstellung der Stickstoff- und Hydrazidokomplexe erfolgte nach abgeänderten Vorschriften von George *et. al.* [93] Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Syntheseweg. Ausgehend von Molybdän(V)chlorid wurde Trichlorotris(tetrahydrofuran)-molybdän(III) [MoCl₃(thf)₃] in drei Stufen dargestellt [97]. Dieses Vorprodukt wurde mit Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (dpepp) zu Trichloro(bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin)molybdän(III) [MoCl₃(dpepp)] umgesetzt, aus welchem der Stickstoffkomplex synthetisiert wurde.[95] Die Darstellung des Hydrazido-Komplexes konnte nur mit Hilfe von Trifluormethansulfonsäure erfolgen, da die korrespondierenden Basen vieler anderer Säuren an das Metallzentrum koordinieren und damit die P5-Ligandierung aufheben [96].

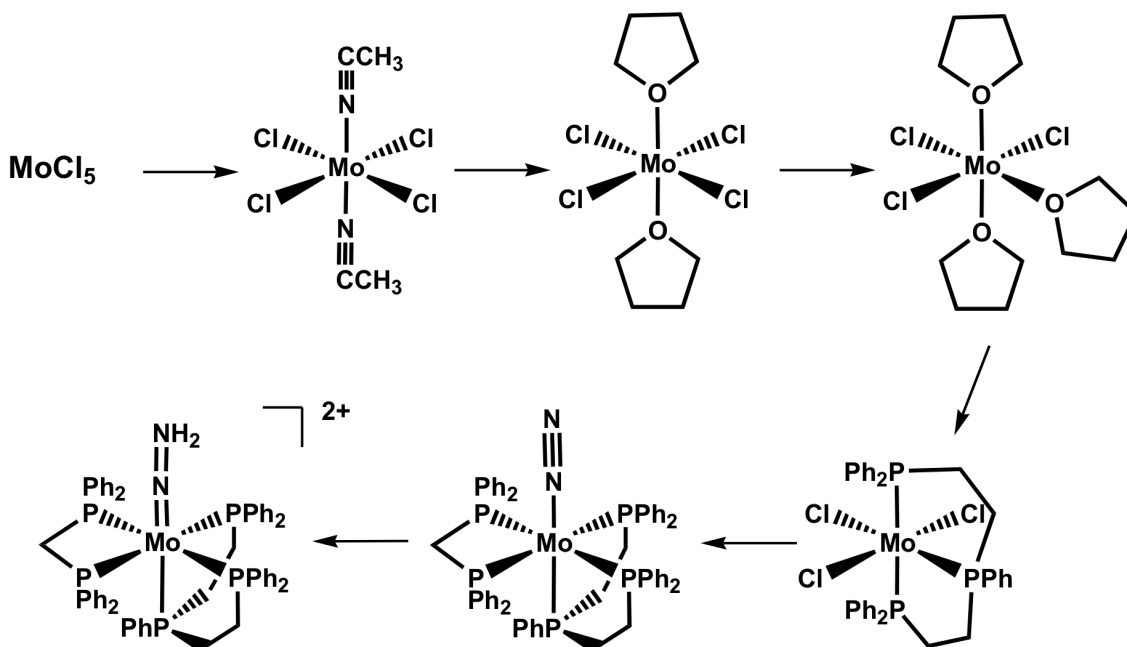
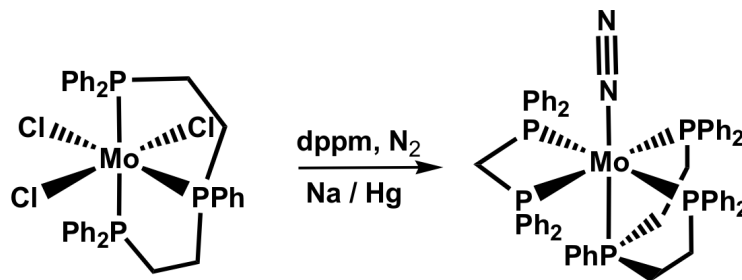


Abbildung 4.1: Syntheschema der Molybdän-N₂ und NNH₂-Pentaphosphinkomplexe

4.1.1 [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

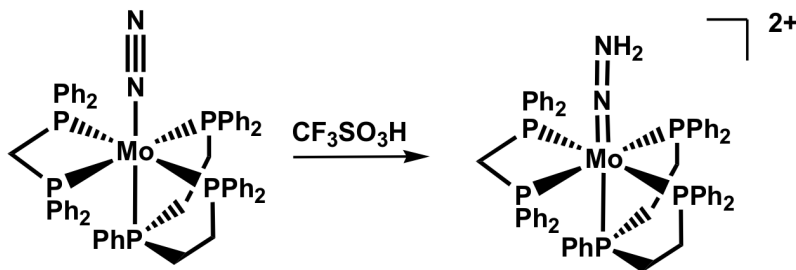
In einem 100 mL Kolben wurden 250 mg Natrium in kleinen Portionen zu 30 g Quecksilber gegeben. Zu dem Natriumamalgam wurde über eine Glasbrücke eine Suspension aus 820 mg (1.07 mmol) [MoCl₃(dpepp)] und 455 mg (1.2 mmol) dppm in 30 mL THF gegeben. Der Ansatz wurde unter ständiger Stickstoffzufuhr 3 h bei 0°C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert, filtriert und auf ca. 8 mL im Vakuum reduziert. Dann wurden 10 mL Methanol zugegeben, etwas reduziert und dann weitere 8 mL Methanol zugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 3 × 4 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 583 mg (0.56 mmol, 51%, M_W = 1042.91 g/mol) orangefarbenes Produkt.

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	67.9	5.3	2.7
Gefundener Wert:	67.3	5.4	2.5

4.1.2 [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)]

Die Synthese des ¹⁵N-Komplexes erfolgte analog zu der des ¹⁴N-Komplexes. Der Stickstoff wurde aber nicht dauerhaft zugeführt, sondern es wurden ca. 250 mL ¹⁵N₂ in die Apparatur gefüllt. Es wurden 443 mg (1.2 mmol) dppm und 753 mg (1.02 mmol) [MoCl₃(triphos)] eingesetzt. Man erhielt 551 mg (0.53 mmol, 52%, M_W=1044.91 g/mol) orangefarbenes Produkt.

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	67.9	5.3	2.7
Gefundener Wert:	67.3	5.7	2.3

4.1.3 [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂

In einem 25 mL Schlenkkolben wurden 300 mg (0.29 mmol)[Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] in 8 mL Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78 °C wurden unter Rühren 0.05 mL (0.57 mmol) Trifluormethansulfonsäure tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weitere 15 min gerührt und 2 h bei -78 °C stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 157 mg Produkt. Die grüne Lösung wurde über Nacht ins Eisfach gestellt. Man erhielt weitere 107 mg dunkelgrünes Produkt.

Insgesamt konnten 264 mg (0.20 mmol, 70%, M_W=1345.01 g/mol) grünes Produkt isoliert werden.

4.1.4 $[\text{Mo}(\text{NND}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

In einem 25 mL Schlenkkolben wurden 270 mg (0.27 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ in 8 mL Tetrahydrofuran gelöst. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter Rühren 0.05 mL (0.57 mmol) Trifluormethansulfonsäure-d tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weitere

15 min gerührt und 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen. Nach der Zugabe von 3 mL Hexan wurde der Ansatz über Nacht ins Eisfach gestellt. Der grüne Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Man erhielt 110 mg (0.08 mmol, 30%, 1347.01 g/mol) grünes Produkt.

4.1.5 $[\text{Mo}({}^{15}\text{N}^{15}\text{NH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

In einem 25 mL Schlenkkolben wurden 240 mg (0.23 mmol) $[\text{Mo}({}^{15}\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ in 8 mL Tetrahydrofuran gelöst. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter Rühren 0.04 mL (0.46 mmol) Trifluormethansulfonsäure tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weitere 15 min gerührt und 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ stehen gelassen. Nach der Zugabe von 3 mL Hexan wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Man erhielt 180 mg (0.13 mmol, 58%, 1347.01 g/mol) grünes Produkt.

4.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$

Kristalle von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Tetrahydrofuranlösung des Komplexes dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit $Z=6$ und drei kristallographischen unabhängigen Komplexen in der asymmetrischen Einheit. In jedem Komplex ist das Molybdänatom von je einem dppm und dpepp Liganden koordiniert (Abbildung 4.2). Das Stickstoffatom des N_2 -Liganden liegt in *trans*-Position zum zentralen Phosphoratom des dpepp-Liganden. Die Phosphoratome des dppm-Liganden und die terminalen Phosphoratome des dpepp-Liganden bilden eine Ebene. Das koordinierte N_2 -Molekül steht senkrecht auf dem Zentrum dieser Ebene. Die Mo-P-Bindungslängen zum dppm-Liganden sind deutlich länger als die zum dpepp-Liganden. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst, kristallographische

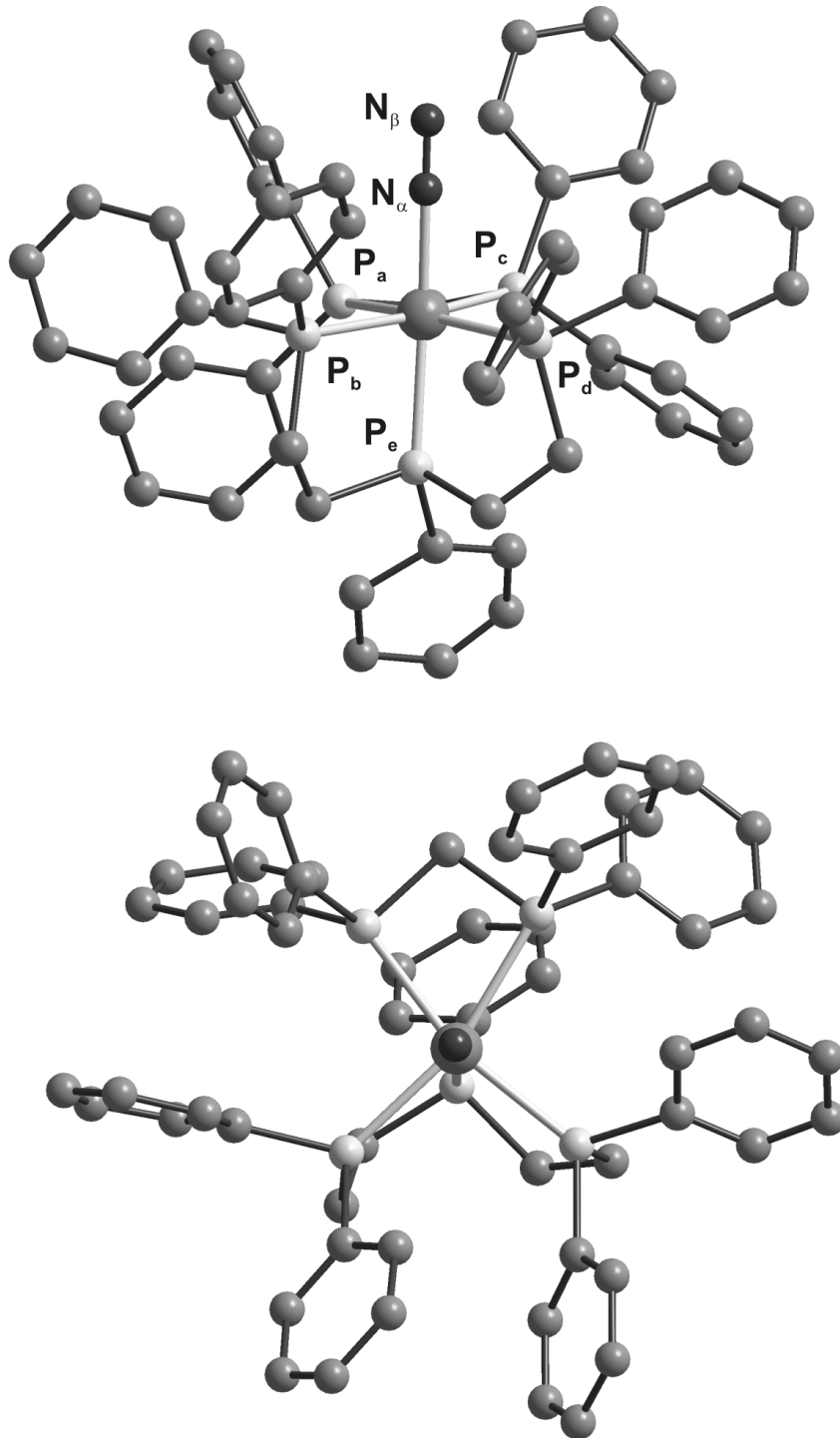


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$

Kristall	[Mo(N ₂)(dpepp)(dppm)]
Summenformel	C ₅₉ H ₅₅ N ₂ P ₅ Mo
Molmasse	1042.84
Farbe, Form	Rot, Block
Kristallgrösse (mm ³)	0.4 x 0.4 x 0.3
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Z	6
a (Å)	13.449(1)
b (Å)	20.827(2)
c (Å)	28.821(2)
α (°)	80.60(1)
β (°)	78.83(1)
γ (°)	85.29(1)
Volumen (Å ³)	7802.5(8)
Messbereich (°)	3-45
hkl Bereich	-14 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -30 ≤ l ≤ 30
Temperatur (K)	220(2)
<i>D_{calc}</i> (Mg m ⁻³)	1.332
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71071 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.446
Absorptionskorrektur	Numerisch
<i>F</i> (000)	3240
θ-Bereich der Datensammlung (°)	1.55-22.31
Beobachtete Reflexe	36899
Unabhängige Reflexe	18778 (<i>R_{int}</i> = 0.0381)
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	14567
Daten/Parameter	18778/1896
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)
Max. Abweichung und Fehler	≤ 0.001
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062
R (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.072 5, <i>wR</i> 2 = 0.188 3
R (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.092 6, <i>wR</i> 2 = 0.213 4
δ <i>F</i> (e Å ⁻³)	1.785 / -2.803

Tabelle 4.1: Kristallographische Parameter von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

Parameter in Tabelle 4.1.

N _α -N _β	1.119(8)	N _α -N _β -Mo	179.26
Mo-N _α	2.025(6)	N _β -Mo-P _e	167.0(2)
Mo-P _a	2.4687(18)	P _a -Mo-P _b	68.3(1)
Mo-P _b	2.4965(17)	P _c -Mo-P _d	97.9(1)
Mo-P _c	2.4181(17)	Mo-P _e	2.4562(17)
Mo-P _d	2.4214(18)		

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

4.3 Elektronische Struktur von Mo-N₂-Pentaphosphinkomplexen

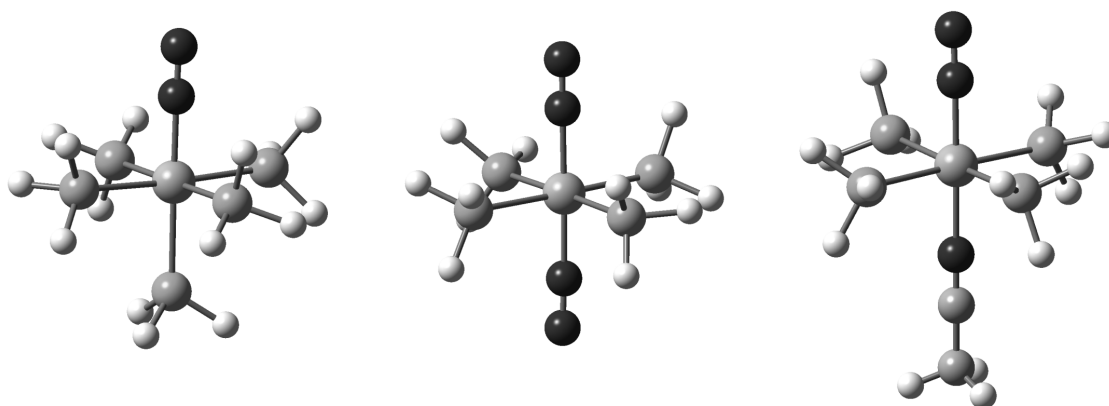


Abbildung 4.3: N₂-Modellkomplexe **Ia** (links), **III** (mitte), **IV** (rechts)

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur und der schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der N₂- und NNH₂-Komplexe wurden Dichtefunktionalrechnungen an verschiedenen Modellkomplexen durchgeführt. Die elektronische Struktur wurde anhand eines stark vereinfachten Modells [Mo(N₂)(PH₃)₅] (**Ia**) bestimmt und mit den elektronischen Strukturen des Bis(Distickstoff)komplexes [Mo(N₂)(dppe)₂] (Modell [Mo(N₂)₂(PH₃)₃] (**III**)) [16] und des *trans*-Nitril-Distickstoffkomplexes [Mo(N₂)(NCMe)(dppe)₂] (Modell [Mo(N₂)(NCMe)(PH₃)₄] (**IV**)) [98] verglichen (Abbildung 4.3). Details der Rechnungen sind in Kapitel 11 dargestellt.

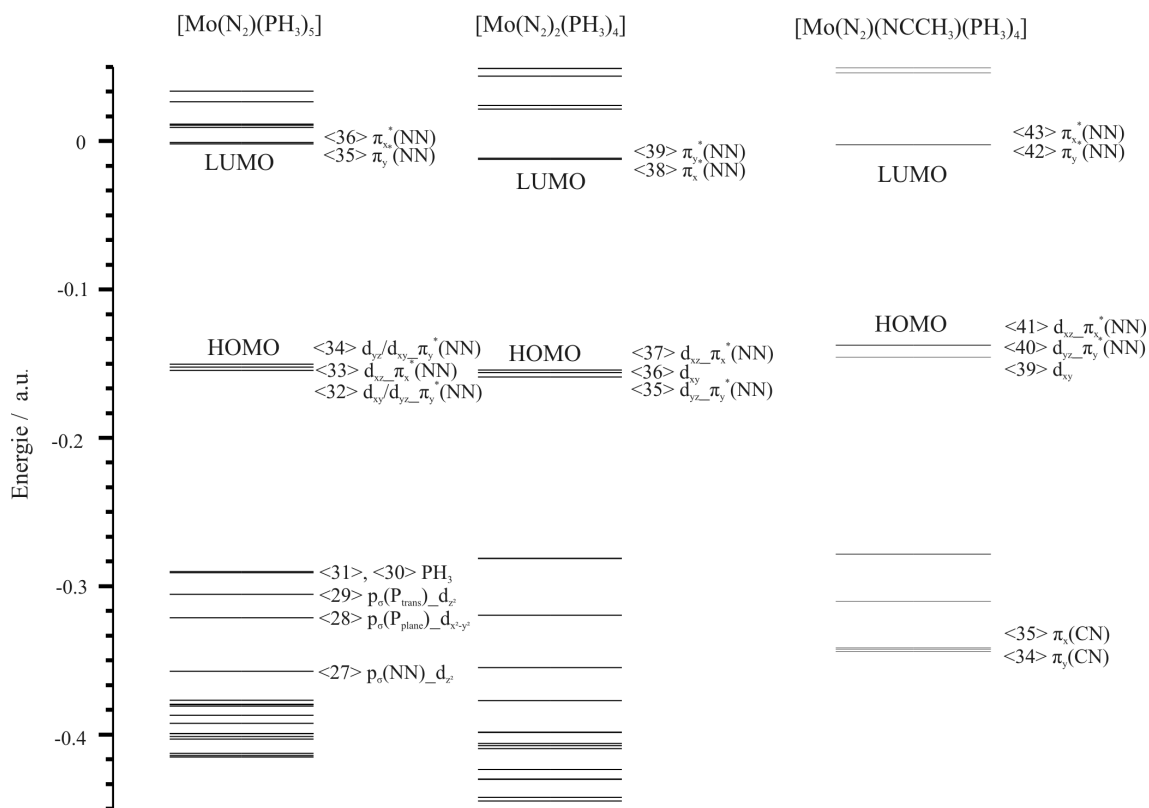
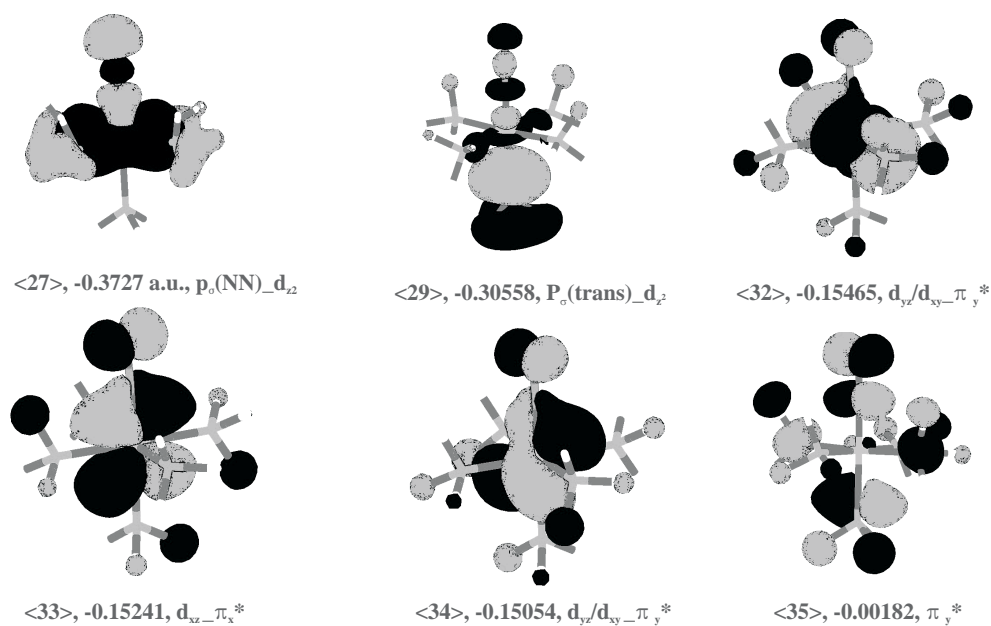
Das Molekülorbitalschema des Pentaphosphinmodells **Ia** ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Zum Vergleich sind die literaturbekannten MO-Schemata von **III** und **IV** ebenfalls gezeigt. Konturdarstellungen ausgewählter Orbitale sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

Das MO-Schema von **Ia** ähnelt dem der Modelle **III** und **IV**. Die drei höchsten besetzten Orbitale <32>, <33> und <34> sind die bindenden Kombinationen der d_{xz}, d_{yz} und d_{xy} Orbitale des Metallzentrums mit den π_x^{*} und π_y^{*} Orbitalen des N₂-Liganden. Im Gegensatz zu **III** und **IV** ist im Pentaphosphinkomplex **Ia** das d_{xy}-Orbital mit dem d_{yz}-Orbital gemischt und deshalb an der Rückbindung beteiligt. Dies kann auf die niedrigere Symmetrie in **Ia** (C_s) im Vergleich zu **III** und **IV** (C_{2v}) zurückgeführt werden. Außerdem zeigt **Ia** einen deutlich höheren Beitrag von N_β zu den rückbindenden Orbitalen als **III** (Tabelle 4.3, Tabelle 4.4). Sogar im Vergleich zum *trans*-Nitrilkomplex **IV** scheint der Anteil von N_β höher zu sein. Orbital <27> zeigt die Mo-N₂ σ-Bindung in einer Kombination aus σ(NN)- und d_{z²}-Orbital. Außerdem besitzt dieses Orbital einem starken Beitrag der vier in-plane Phosphindonoren. Die bindende Wechselwirkung zwischen dem p_σ-Orbital des *trans* stehenden Phosphoratoms und dem d_{z²}-Orbital ist das Molekülorbital <29>, das außerdem einen geringen Beitrag einer antibindenden Wechselwirkung zum p_σ(NN)-Orbital aufweist.

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeiträge [%]				
			Mo	N _α	N _β	P _{trans}	P _{plane}
d _{yz} -d _{xy} -π _y [*] (NN)	34	-0.15054	67	1	14	1	2
d _{xz} -π _x [*] (NN)	33	-0.15241	63	1	14	1	2
d _{xy} -d _{yz} -π _y [*] (NN)	32	-0.15465	65	0	5	1	2
PH ₃	31	-0.29022	0	1	2	0	79
PH ₃	30	-0.29096	0	1	2	0	79
p _σ (P _{trans})-d _{z²}	29	-0.30558	5	5	4	63	5
p _σ (P _{plane})-d _{x²-y²}	28	-0.32131	22	0	0	0	68
p _σ (NN)-d _{z²}	27	-0.35727	9	13	22	1	43
p _σ (NN)	26	-0.37664	1	42	32	5	10
π _x	25	-0.37948	0	16	12	2	27
π _y	24	-0.37979	0	23	17	5	19

Tabelle 4.3: Ladungsverteilung ausgewählter Orbitale von **Ia**

Die NPA-Ladungen der Modellkomplexe **Ia**, **III** und **IV** sind in Tabelle 4.5 zusam-

Abbildung 4.4: Molekülorbitalschema von **Ia**, **III** und **IV**Abbildung 4.5: Konturdarstellung ausgewählter Orbitale von **Ia**

mengefasst. Der *trans*-Nitrilkomplex **IV** zeigt die höchste Ladung auf der N₂-Einheit (-0.21), während die des Pentaphosphinkomplexes mit -0.17 etwas niedriger ist. Der Bis(Distickstoff)komplex besitzt mit -0.13 die geringste Ladung. Die Aktivierung des N₂-Liganden steigt daher in der Reihenfolge **III** < **Ia** < **IV** an. Zur genaueren Beschreibung dieses Trends müssen die jeweiligen Ladungen der beteiligten Atomorbitale (2s, 3s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z) betrachtet werden (Tabelle 4.6). Die Ladungsbeiträge können in einen σ -Anteil $\Sigma\sigma$ (2s, 3s, 2p_z, 3p_z) und einen π -Anteil $\Sigma\pi$ (2p_x, 2p_y, 3p_x, 3p_y) aufgeteilt werden. Die σ -Donoreigenschaften des N₂-Liganden werden durch den Wert $\Delta\sigma = 3 - \Sigma\sigma$ und die π -Akzeptoreigenschaften durch den Wert $\Delta\pi = 2 - \Sigma\pi$ wiedergegeben. $\Delta\pi$ besteht aus zwei Beiträgen: In den π -bindenden Orbitalen π_x und π_y wird das N₂-Molekül polarisiert, indem das N _{α} negativ und N _{β} positiv geladen wird. Die π -Rückbindung transferiert fast ausschließlich Elektronen auf das terminale Stickstoffatom N _{β} , das auf diese Weise ebenfalls negativ geladen wird.

Der *trans*-Nitrilkomplex **IV** weist die höchste Aktivierung auf. Ein hoher Grad σ -Donierung führt zu einer Aufweitung der N-N-Bindung, was zu einer verstärkten π -Rückbindung führt, die den Effekt der σ -Donierung überkompensiert. Im Pentaphosphinkomplex **Ia** ist aufgrund des starken Phosphindonors in *trans*-Position der N₂-Ligand im Vergleich zu **IV** selbst ein schwächerer σ -Donor. Infolgedessen ist auch die π -Rückbindung schwächer ausgeprägt als in der Nitrilverbindung. Vergleicht man die Aktivierung von N₂ in **Ia** mit der im Bis(Distickstoff)komplex **III**, kann man feststellen, dass aufgrund der stärkeren Rückbindung N₂ in **Ia** stärker

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeitrag [%]			
			Mo	N _{α}	N _{β}	P
[Mo(N ₂) ₂ (PH ₃) ₄] (III)						
d _{xz} - π_x^* (NN)	37	-0.1544	65	3	24	0
d _{xy}	36	-0.1561	67	0	0	3
d _{yz} - π_y^* (NN)	35	-0.1591	60	2	23	2
[Mo(N ₂)(NCMe)(PH ₃) ₄] (IV)						
d _{xz} - π_x^* (NN)	41	-0.1372	61	1	15	2
d _{yz} - π_y^* (NN)	40	-0.1373	60	1	14	2
d _{xy}	39	-0.1456	68	0	0	3

Tabelle 4.4: Ladungsverteilung ausgewählter Orbitale von **III** und **IV**

Model	Atom				
	Mo	N _α	N _β	PH ₃ (trans)	PH ₃ (plane)
[Mo(N ₂)(PH ₃) ₅] (Ia)	-1.18	-0.07	-0.10	0.23	0.29
[Mo(N ₂) ₂ (PH ₃) ₄] (III)	-1.01	-0.07	-0.06	-	0.31
[Mo(N ₂)(NCMe)(PH ₃) ₄] (IV)	-0.89	-0.10	-0.12	-	0.29

Tabelle 4.5: NPA-Ladungen von **Ia**, **III** und **IV**

aktiviert ist als in **III**.

	[Mo(N ₂)(PH ₃) ₅] (Ia)		[Mo(N ₂)(PH ₃) ₄] (III)		[Mo(N ₂)(NCMe)(PH ₃) ₄] (IV)	
	N _α	N _β	N _α	N _β	N _α	N _β
2s	1.42709	1.62542	1.42238	1.59472	1.43695	1.62748
3s	0.01366	0.00966	0.02092	0.01357	0.01486	0.01092
2p _x	1.17445	1.10492	1.15322	1.06572	1.27984	1.27510
2p _y	1.16914	1.09467	1.14899	1.05751	1.17009	1.09327
2p _z	1.25842	1.25385	1.29453	1.31799	1.16925	1.09953
3p _x	0.00583	0.00425	0.00366	0.00492	0.01894	0.00334
3p _y	0.00537	0.00442	0.00310	0.00415	0.00323	0.00486
3p _z	0.01700	0.00356	0.01962	0.00366	0.00274	0.00450
Σσ	2.71617	2.89249	2.75745	2.92994	2.6238	2.73617
Σπ	2.35479	2.20826	2.30897	2.13230	2.47484	2.37657
σ-Donierung						
Δσ = 3 - Σσ	0.28383	0.10751	0.24255	0.07006	0.3762	0.26383
π-Akzeptanz						
Δπ = 2 - Σπ	-0.35479	-0.20826	-0.30897	-0.13230	-0.47484	-0.37657
Gesamtladung	-0.07096	-0.10075	-0.06642	-0.06224	-0.0986	-0.11274

Tabelle 4.6: Beiträge zur NPA-Ladungen von **Ia**, **III** und **IV**

4.4 Elektronische Struktur von Mo-NNH₂-Pentaphosphinkomplexen

Die Beschreibung der elektronischen Struktur der NNH₂-Pentaphosphinkomplexe wurde analog zu den Distickstoffkomplexen an einem vereinfachten Modell [Mo(NNH₂)(PH₃)₅]²⁺ **IIa** durchgeführt. Zur genaueren Beschreibung des Einflusses der Pentaphosphinkoordination erfolgte der Vergleich zum *trans*-fluoro NNH₂-Komplex [MoF(NNH₂)(PH₃)₄]⁺ **V** und zum *trans*-Nitrilkomplex [Mo(NNH₂)(NCMe)(PH₃)₄]²⁺ **VI**. Das MO-Schema der NNH₂-Modellsysteme **IIa**,

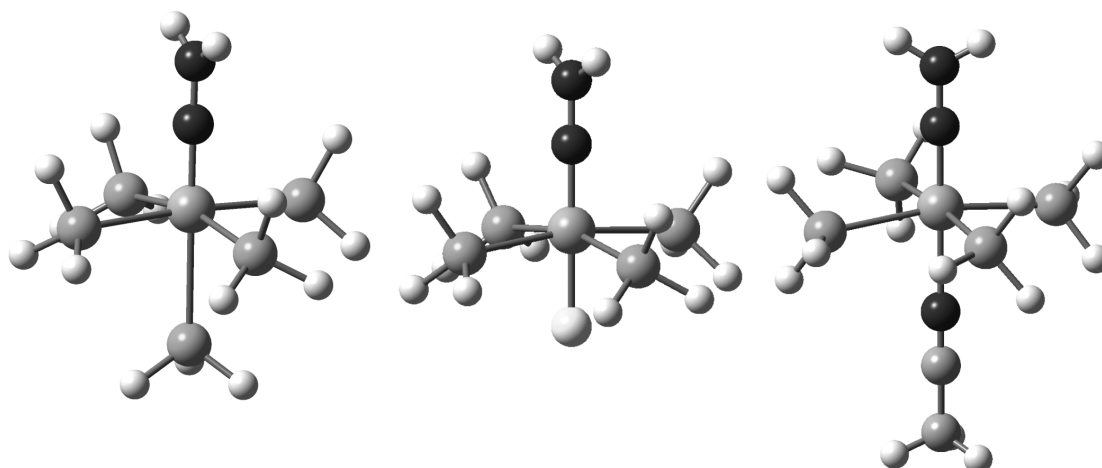
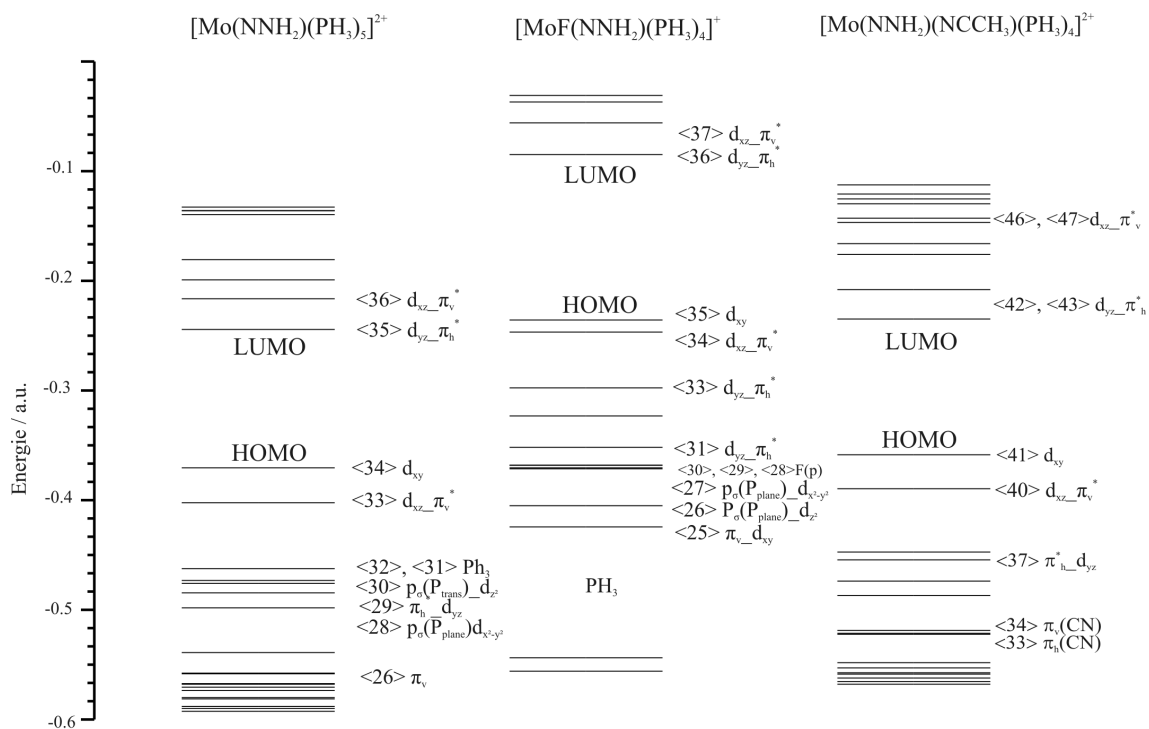
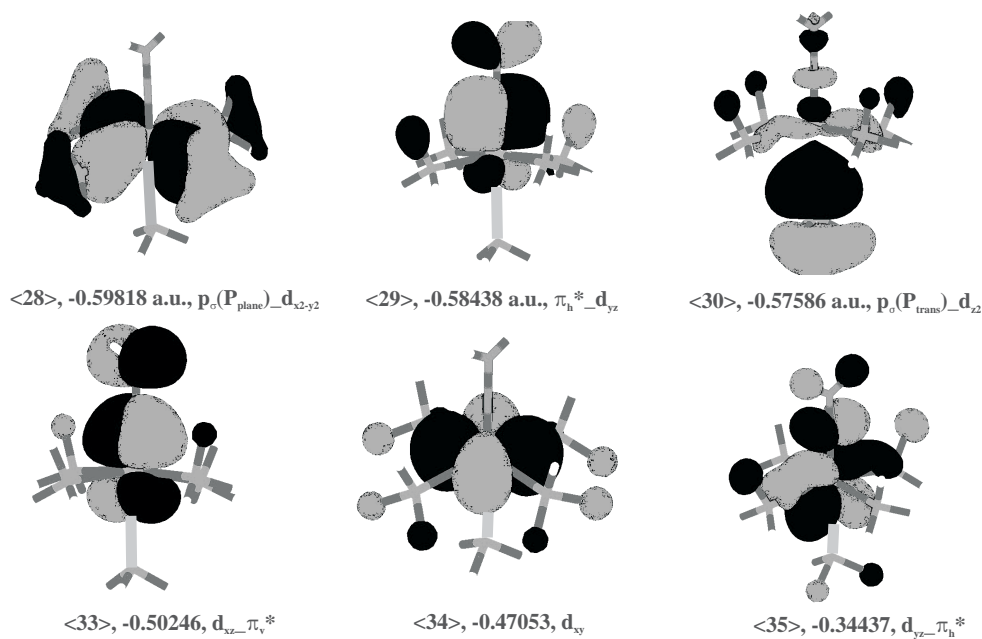


Abbildung 4.6: NNH₂-Modellkomplexe **IIa** (links), **V** (mitte), **VI** (rechts)

V und **VI** ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Ausgewählte Molekülorbitale sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

Das MO-Schema von **IIa** entspricht grundsätzlich dem der anderen NNH₂-Komplexe **V** und **VI**.^{[98][16]} In allen Modellsystemen stellt das nichtbindende d_{xy} -Orbital das HOMO dar. Unter dem HOMO liegen die bindenden Kombinationen des d_{xz} -Orbitals mit dem π_v^* -Orbital $\langle 33 \rangle$ (π^* -Orbital senkrecht zur NNH₂-Ebene) und des d_{yz} -Orbitales mit dem π_h^* -Orbital $\langle 29 \rangle$ (π^* -Orbital in der NNH₂-Ebene). Im Vergleich zum Distickstoffkomplex **Ia** ist die Mo-N-Bindung verkürzt und die N-N-Bindung aufgeweitet. Dies hat eine energetische Absenkung des π_v^* -Orbitals bei gleichzeitigem Anstieg des π_v^* -Anteils zum bindenden $d_{xz}\text{-}\pi_v^*$ -Orbital $\langle 33 \rangle$ zur Folge und entspricht einer Verstärkung der Rückbindung. Die andere bindende Mo-NNH₂- π -Wechselwirkung in Orbital $\langle 29 \rangle$ besitzt 62 % NN und 22 % Mo Charakter. Es wird also vom π_h^* -Orbital des NNH₂-Liganden dominiert und daher als $\pi_h^*\text{-}d_{yz}$ -Orbital bezeichnet. Dieses Orbital hat im Gegensatz zu $\langle 33 \rangle$ keine π -Akzeptor-, sondern π -Donoreigenschaften.

Insgesamt bekommt der NNH₂-Ligand Elektronen über das π_v^* -Orbital und doniert Elektronen über das π_h^* -Orbital. Als Folge liegt der Ligand nicht als Hydrazido(2-) vor, sondern scheint eher schwach positiv (**IIa**, +0.20) oder negativ (**V**, -0.03) geladen zu sein (NPA-Ladungen in Tabelle 4.9). Das LUMO und das LUMO+1 werden durch die antibindenden Wechselwirkungen der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale mit

Abbildung 4.7: Molekülorbitalschema von **IIa**, **V** und **VI**Abbildung 4.8: Konturdarstellung ausgewählter Orbitale von **IIa**

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeiträge [%]					
			Mo	N _α	N _β	H	P _{trans}	4 P
d _{xz} -π _v *	36	-0.31626	25	33	14	0	2	11
d _{yz} -π _h *	35	-0.34437	46	24	0	6	1	11
d _{xy}	34	-0.47053	87	0	0	0	0	0
d _{xz} -π _v *	33	-0.50246	44	10	42	0	0	0
PH ₃	32	-0.56246	1	0	1	0	1	73
PH ₃	31	-0.57328	7	1	0	0	5	69
d _{z²} -p _σ (trans)	30	-0.57586	9	8	2	0	57	5
π _h *-d _{yz}	29	-0.58438	22	58	4	7	0	3
d _{x²-y²}	28	-0.59818	35	0	0	0	0	55
PH ₃	27	-0.63901	8	1	0	0	6	56
π _v	26	-0.65788	1	13	17	0	2	30

Tabelle 4.7: Ladungsverteilung ausgewählter Orbitale von **IIa**

Orbital	Nr.	Energie [Hartree]	Ladungsbeiträge [%]					
			Mo	N _α	N _β	H	F	4 P
d _{yz} -π _h *	36	-0.1848	53	20	2	13	5	2
d _{xy}	35	-0.3356	84	0	0	0	0	0
d _{xz} -π _v *	34	-0.3467	30	14	35	0	11	8
π _h *-d _{yz} (1)	33	-0.3977	7	26	1	3	19	39
π _h *-d _{yz} (2)	32	-0.4519	19	28	2	5	3	34

Tabelle 4.8: Ladungsverteilung ausgewählter Orbitale von **V**

Model	Atom							
	Mo	N _α	N _β	H	PH ₃ (trans)	PH ₃ (plane)	F	
[Mo(NNH ₂)(PH ₃) ₅] ²⁺ (IIa)	-0.13	-0.10	-0.57	0.44	0.30	0.35	-	-
[MoF(NNH ₂)(PH ₃) ₄] ⁺ (V)	0.04	-0.21	-0.68	0.43	-	0.24	-0.55	-
[Mo(NNH ₂)(NCMe)(PH ₃) ₄] ²⁺ (VI)	-0.02	-0.10	-0.58	0.44	-	0.29	-	-

Tabelle 4.9: NPA-Ladungen von **Ia**, **III** und **IV**

den π^* -Orbitalen des NNH₂-Liganden gebildet.

Vergleicht man die Ladungsbeiträge des NNH₂-Pentaphosphinkomplexes mit denen des *trans*-Fluorosystems [MoF(NNH₂)(PH₃)₄]⁺ **V**, kann man feststellen, dass der Fluoroligand einen deutlichen Anteil zu den π -bindenden Orbitalen ($\langle 34 \rangle$, $\langle 33 \rangle$, $\langle 32 \rangle$) besitzt. Ein entsprechender Co-Ligandenanteil des *trans*-Phosphins in Modell **IIa** ist nicht vorhanden.

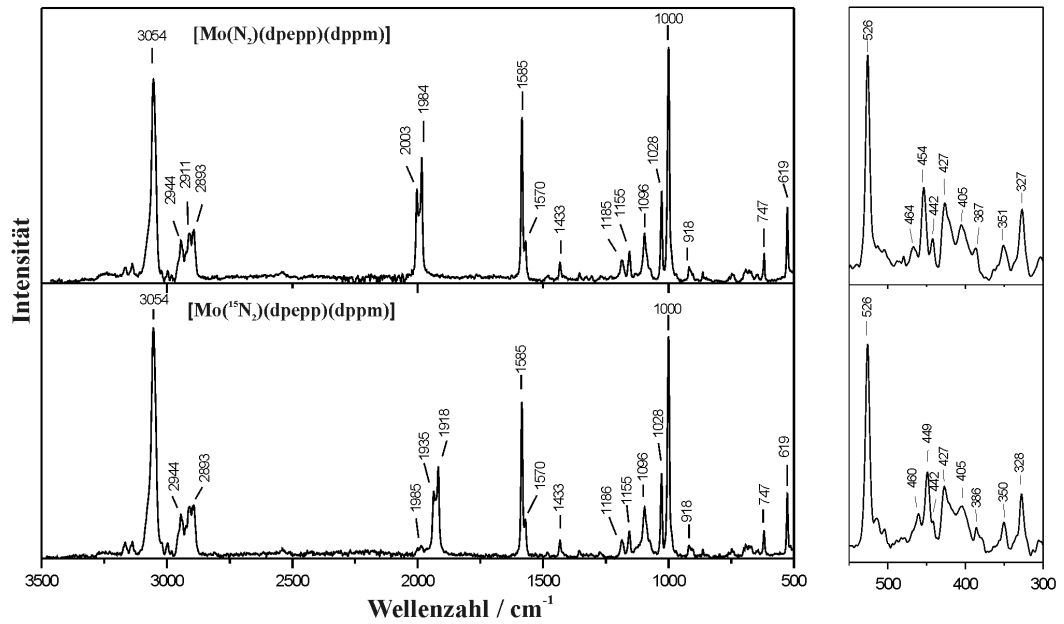
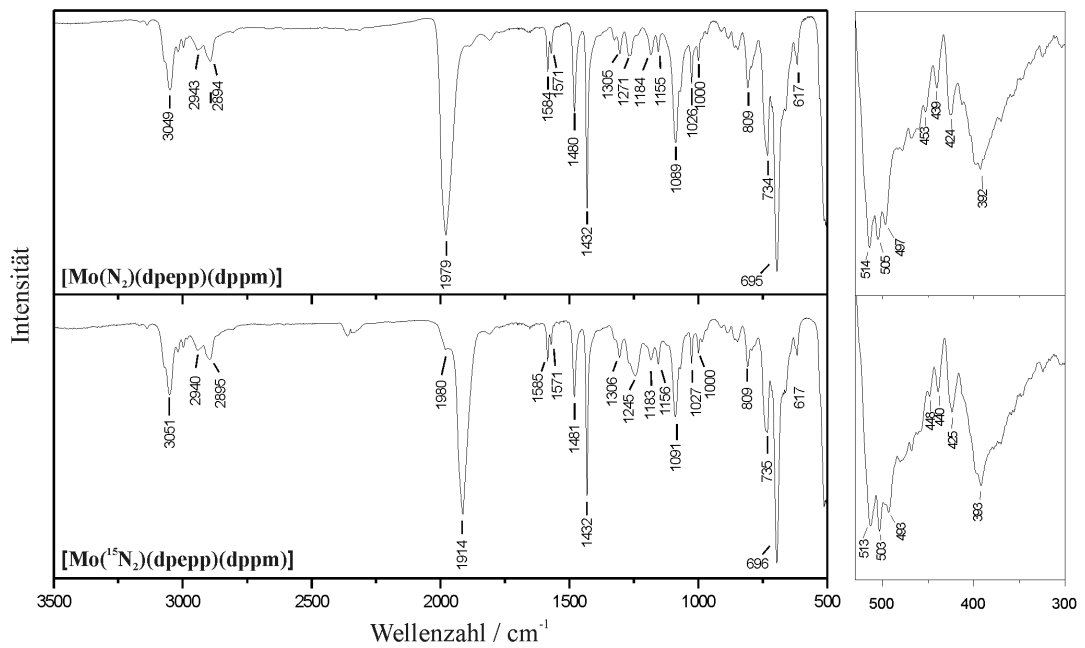
4.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchung und Normalkoordinatenanalyse von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

Der Distickstoffkomplex [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] sowie die ¹⁵N-substituierte Verbindung [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)] wurden mit Hilfe der MIR-, FIR- und Raman-spektroskopie untersucht. Außerdem wurden anhand von Modellkomplexen DFT-Rechnungen durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der spektroskopischen und der quantenmechanischen Untersuchungen wurde eine quantenchemisch basierte Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA) durchgeführt, bei der die Kraftkonstanten der Mo-N-N-Einheit bestimmt wurden.

4.5.1 IR- und Ramanspektren von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

Das FT-Ramanspektrum von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] zeigt zwei Banden, die sich durch die Isotopensubstitution verschieben (Abbildung 4.9). Die aufgespaltene Bande bei 2003/1984 cm⁻¹ ist im ¹⁵N-substituierten Komplex um 66 cm⁻¹ auf 1935/1918 cm⁻¹ verschoben. Diese Bande kann der N-N-Streckschwingung $\nu(\text{NN})$ zugeordnet werden. Die andere isotopensensitive Bande besitzt eine deutlich geringere Intensität und liegt in der ¹⁴N-Verbindung bei 454 cm⁻¹. Durch die Isotopensubstitution ist sie um 5 cm⁻¹ auf 449 cm⁻¹ verschoben. Diese Schwingung wird der Mo-N-Streckschwingung $\nu(\text{MoN})$ zugordnet.

Andere intensive Signale im Ramanspektrum bei 526, 1000, 1028, 1096 und 1585

Abbildung 4.9: Raman-Spektren von $[\text{Mo}({}^{14/15}\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ Abbildung 4.10: IR-Spektren von $[\text{Mo}({}^{14/15}\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$

cm⁻¹ bleiben durch die Isotopensubstitution unverändert. Sie können den Phenylresten der Phosphinliganden dpepp und dppm zugeordnet werden: Der Peak bei 1585 cm⁻¹ gehört zu einer C=C-Streckschwingung, die Signale bei 1096 und 1028 cm⁻¹ werden durch Ring-Deformationsschwingungen $\delta(\text{CC})/\delta(\text{CH})$ hervorgerufen. Der Peak bei 526 cm⁻¹ gehört entweder zu einer out-of-plane Deformationsschwingung $\gamma(\text{CC})$ oder zu einer P-Phenyl-Streckschwingung.[99]

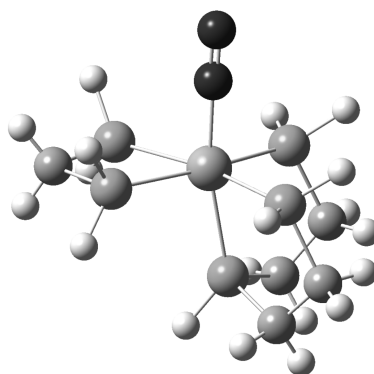
Die MIR- und FIR-Spektren von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] und [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)] sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die N-N-Streckschwingung verursacht eine intensive Bande bei 1979 cm⁻¹, die in der ¹⁵N-Verbindung um 65 cm⁻¹ auf 1914 cm⁻¹ verschoben ist. Im FIR-Bereich bei 505 und 497 cm⁻¹ sind zwei weniger intensive isotopensensitive Peaks zu erkennen, die Teil einer breiten Bande sind. Sie verschieben sich in [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)] auf 503 bzw. 493 cm⁻¹ und können den beiden Deformationsschwingungen der Molybdän-N-N-Einheit $\delta(\text{MoNN})$ zugordnet werden. Ebenfalls im FIR-Bereich ist bei 453 cm⁻¹ ein schwaches Signal der Mo-N-Streckschwingung $\nu(\text{MoN})$ zu erkennen (¹⁵N₂: 448 cm⁻¹). Die Banden bei 1584, 1571, 1480 und 1432 cm⁻¹ können vier C=C-Streckschwingungen der Phenylphosphineinheiten zugeordnet werden.[99][100]

4.5.2 DFT-Frequenzrechnungen

von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

Neben der Isotopensubstitution wurden zur Zuordnung der Schwingungsspektren auch noch DFT-Frequenzrechnungen an optimierten Modellkomplexen durchgeführt. Der Modellkomplex [Mo(N₂)(P3)(dpm)] **Ib** ist in Abbildung 4.11 dargestellt. In diesem vereinfachten Modell wurden die Phenylringe durch Wasserstoffatome substituiert. Im Gegensatz zu Modell **Ia** sind in **Ib** allerdings die Kohlenwasserstoffbrücken der Phosphinliganden berücksichtigt.

Anhand dieses Modelles wurde für die N-N-Streckschwingung $\nu(\text{NN})$ ein Wert von 1973 cm⁻¹ bestimmt (¹⁵N₂: 1908 cm⁻¹). Die Metall-N-Streckschwingungen $\nu(\text{MoN})$ besitzen eine Schwingungsfrequenz von 433 cm⁻¹ (¹⁴N₂) bzw. 428 cm⁻¹ (¹⁵N₂). Die berechneten Frequenzen für die Deformationsschwingungen der Molybdän-N-

Abbildung 4.11: Modell **Ib**

N-Einheit $\delta(\text{MoNN})$ haben Werte von 521 und 502 cm^{-1} ($^{15}\text{N}_2$: 489/474 cm^{-1}). Vergleicht man die an den Modellsystemen berechneten Frequenzen mit den experimentell bestimmten, stellt man fest, dass **Ib** für $\nu(\text{NN})$ ein gutes Modell darstellt, während die niederenergetischen Schwingungen eine geringere Übereinstimmung zeigen. Dies zeigt sich besonders bei den Deformationsschwingungen $\delta(\text{MoNN})$, die in der Rechnung eine zu starke Aufspaltung und einen zu starken Isotopeneffekt zeigen.

4.5.3 Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$

Um eine exakte Beschreibung der Aktivierung des Distickstoffliganden zu ermöglichen, wurde eine quantenchemisch basierte Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA) durchgeführt. Als Ergebnis konnten die Kraftkonstanten der N-N-Streckschwingung $\nu(\text{NN})$, der Mo-N-Streckschwingung $\nu(\text{MoN})$ sowie die beiden Mo-N-N-Deformationsschwingungen $\delta(\text{MoNN})$ bestimmt werden. Die Normalkoordinatenanalyse wurde basierend auf der quantenmechanischen Frequenzrechnung von Modell **Ib** durchgeführt. Die genaue Durchführung des Verfahrens ist in Kapitel 11 beschrieben. Die f -Matrix ist in Abbildung 4.12 gezeigt; die Werte für die Kraftkonstante sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Schwingungsfrequenzen der QCB-NCA sind in Tabelle 4.11 den experimentellen und denen der DFT-Rechnungen gegenübergestellt. Die optimierten Kraftkonstanten sind $f_{\text{NN}} = 16.3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ für die N-N-Bindung und $f_{\text{MoN}} = 2.8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ für die Mo-N-Bindung. Die Deformationsschwingungen der

	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{MoN})$	$\delta(\text{MoNN})$	$\delta(\text{MoNN})$	$\delta(\text{MoPH}_{14})$	$\delta(\text{MoPH}_{15})$	$\delta(\text{MoPH}_{12})$	$\delta(\text{MoPH}_{13})$...
$\nu(\text{NN})$	f_{NN}								
$\nu(\text{MoN})$	a	f_{MoN}							
$\delta(\text{MoNN})$			$f_{\text{MoNN}(x)}$						
$\delta(\text{MoNN})$				$f_{\text{MoNN}(y)}$					
$\delta(\text{MoPH}_{14})$		b							
$\delta(\text{MoPH}_{15})$		c			Fixed by Gaussian				
$\delta(\text{MoPH}_{12})$		d							
$\delta(\text{MoPH}_{13})$			e						
:									

Abbildung 4.12: f-Matrix des Modellkomplexes **Ib**

f_{NN}	16.3 mdyn/Å
f_{MoN}	2.8 mdyn/Å
$f_{\text{MoNN}x}$	0.44 mdyn Å
$f_{\text{MoNN}y}$	0.43 mdyn Å
a	-0.027 mdyn
b	0.0065 mdyn
c	-0.028 mdyn
d	0.65 mdyn
e	0.021 mdyn

Tabelle 4.10: Optimierte Kraftkonstanten der f-Matrix von **Ib**

Schwingung	Experiment / cm ⁻¹		QCB-NCA / cm ⁻¹		B3LYP / cm ⁻¹	
	¹⁴ N ₂	¹⁵ N ₂	¹⁴ N ₂	¹⁵ N ₂	¹⁴ N ₂	¹⁵ N ₂
$\nu(\text{NN})$	1979 (IR)	1914 (IR)	1980	1915	1973	1908
	1984/2003 (R)	1918/1935 (R)				
$\delta(\text{MoNN})$	505/497 (IR)	503/493 (IR)	509/493	502/492	521/502	489/474
$\nu(\text{MoN})$	453 (IR)	448 (IR)	454	451	433	428
	454 (R)	449 (R)				

Tabelle 4.11: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen der MoNN-Einheit

Mo-N-N-Einheit haben eine Kraftkonstante von 0.44 bzw. 0.43 $\text{mdyn}\text{\AA}$. Im Vergleich zum Bis(Distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($f_{\text{NN}} = 17.2 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, $f_{\text{MoN}} = 2.0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$) besitzt der N_2 -Ligand im Pentaphosphinkomplex eine etwas stärkere Mo-N-Bindung und eine etwas schwächere N-N-Bindung.

4.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchung und Normalkoordinatenanalyse von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

Der Hydrazido-Pentaphosphinkomplex $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$, der $^{15}\text{N}^{15}\text{NH}_2$ und der NND_2 wurden IR- und Ramanspektroskopisch untersucht. Wie beim N_2 -Komplex wurden DFT-Frequenzrechnungen an einem Modellkomplex durchgeführt. Darauf basierend wurden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse die Kraftkonstanten der Metall- NNH_2 -Einheit bestimmt.

4.6.1 IR- und Ramanspektren

von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

Das MIR-Spektrum des NNH_2 -Komplexes zeigt bei 3200 cm^{-1} eine Bande, die durch die NH-Streckschwingungen hervorgerufen werden. Da die Bande sehr breit und mit den Signalen der C-H-Schwingen überlagert ist, kann die mögliche Isotopenverschiebung der ^{15}N -substituierten Verbindung nicht aufgelöst werden. In der deuterierten Verbindung $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$ sind die N-D-Streckschwingungen stark verschoben und verursachen eine breite Bande mit einem Maximum bei 2239 cm^{-1} . Eine Schulter bei 2323 cm^{-1} ist ein deutliches Zeichen dafür, dass eine symmetrische und eine antisymmetrische N-H-Streckschwingung vorliegen.

Im Bereich unter 1500 cm^{-1} konnte eine weitere isotopensensitive Bande identifiziert werden: Das schwache Signal bei 1377 cm^{-1} im Spektrum des $^{15}\text{N}^{15}\text{NH}_2$ -Komplexes fehlt in den Spektren der anderen beiden Verbindungen. In der deuterierten Verbindung ist hingegen ein schwaches Signal bei 1383 cm^{-1} zu erkennen. Bei der NNH_2 -Verbindung ist das Signal durch ein stärkeres verdeckt, verursacht aber eine

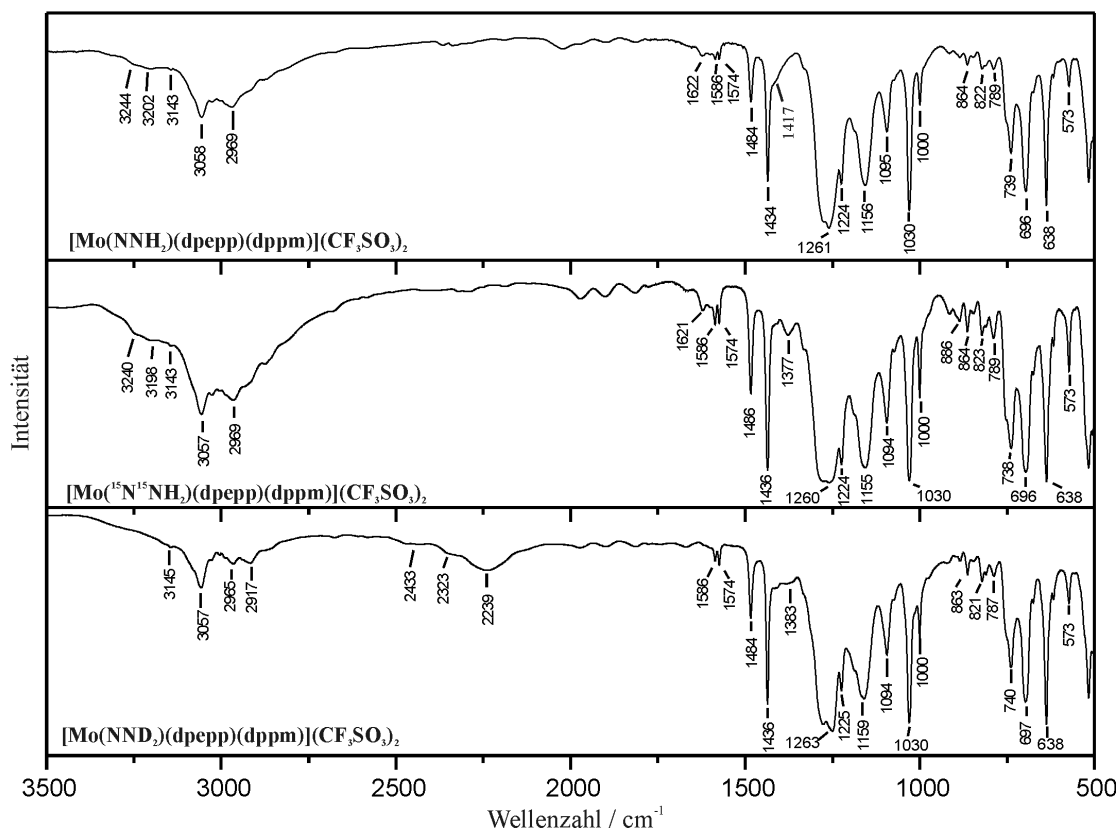


Abbildung 4.13: IR-Spektren von $[\text{Mo}({}^{14/15}\text{NN}^{1/2}\text{H}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

Schulter bei 1417 cm^{-1} . Diese Bande kann der N-N-Streckschwingung zugeordnet werden. Weitere intensive Banden der Phosphinliganden sind bei 1486 , 1436 , 1030 und 1001 cm^{-1} zu finden. Die breiten, intensiven Banden bei 1250 und 1094 cm^{-1} werden durch die symmetrischen und antisymmetrischen S=O-Schwingungen des CF_3SO_3^- -Ions hervorgerufen. Darüberhinaus sind keine isotopensensitiven Banden im IR-Spektrum zu finden. Die Deformationsschwingungen $\delta(\text{MoNN})$ sind weder im MIR- noch im FIR-Bereich identifizierbar und werden möglicherweise durch intensive Banden überdeckt.

Die Ramanspektren der Hydrazido-Pentaphosphinkomplexe sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die N-H- und N-N-Streckschwingungen, die im IR-Spektrum identifiziert werden konnten, haben im Ramanspektrum keine Intensität. Allerdings ist in der ¹⁴N-Verbindung ein isotopensensitiver Peak bei 606 cm^{-1} vorhanden (¹⁵N¹⁵NH₂: 596 cm^{-1} , NND₂: 592 cm^{-1}), der durch die Mo-N-Streckschwingung hervorgerufen wird.

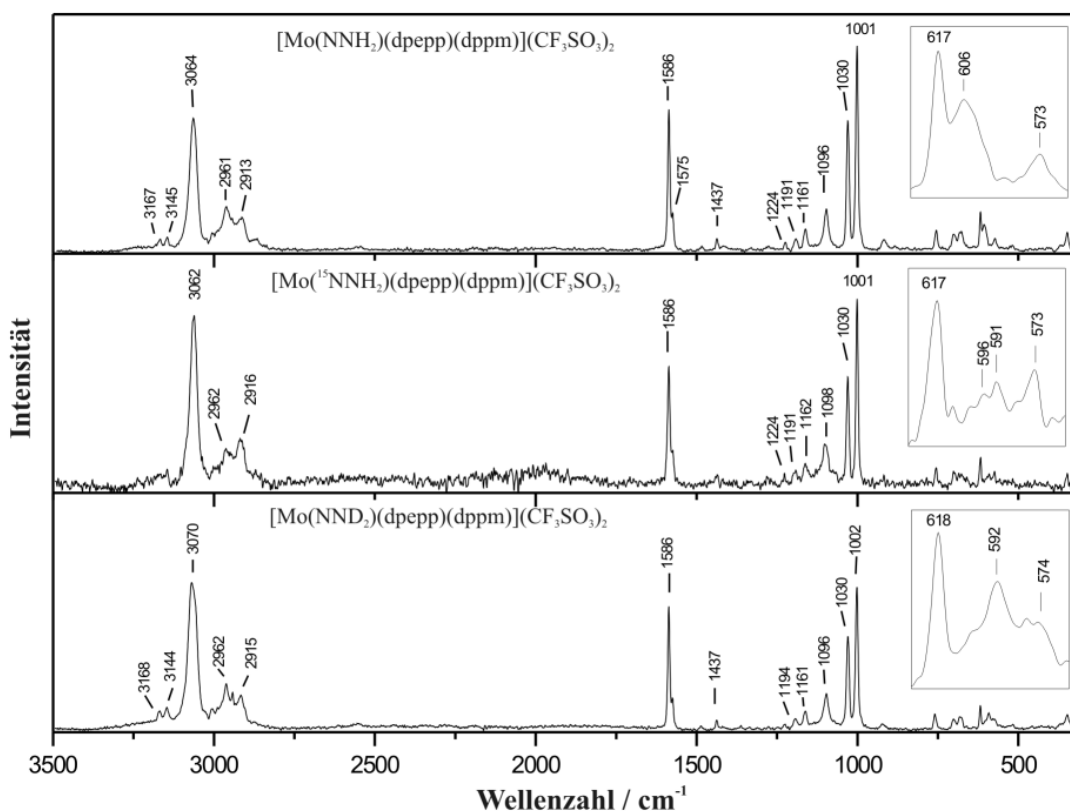


Abbildung 4.14: Raman-Spektren von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

Ein entsprechendes Signal ist im IR-Spektrum nicht erkennbar.

4.6.2 DFT-Frequenzrechnungen

von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$

Die DFT-Frequenzrechnungen an Mo-NNH₂-Pentaphosphinkomplexen wurde anhand des vereinfachten Modells $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpep})(\text{dpm})]^{2+}$ **IIb** (Abbildung 4.15) durchgeführt. Die Berechnungen zeigen, dass die N-H-Streckschwingungen in eine antisymmetrische Mode höherer Energie (3672 cm⁻¹) und eine symmetrische Mode niedrigerer Energie (3522 cm⁻¹) aufgespalten sind (Tabelle 4.13). Beide Schwingungsfrequenzen liegen allerdings deutlich über dem Bereich, in dem die experimentell bestimmten Frequenzen zu finden sind. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Frequenzberechnung ein harmonisches Potential angenommen wird. Dieses Defizit hat bei höheren Schwingungsfrequenzen eine stärkere Auswirkung als

bei niedrigeren.

Für die N-N-Streckschwingung konnte eine Frequenz von 1483 cm⁻¹ berechnet werden (¹⁵N¹⁵H₂: 1433 cm⁻¹, NND₂: 1474 cm⁻¹). Die berechnete Schwingungsfrequenz für die Mo-N-Schwingung beträgt 622 cm⁻¹ (¹⁵N¹⁵H₂: 607 cm⁻¹, NND₂: 599 cm⁻¹). Sowohl für die N-N- als auch für die Mo-N-Streckschwingung konnte die relative Isotopenverschiebung korrekt reproduziert werden.

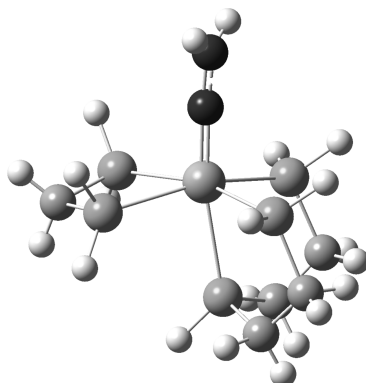


Abbildung 4.15: Modell **IIb**

4.6.3 Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA)

von [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂

	v (NN)	v (MoN)	v(NH)	v (NH)	δ(HNH)	...
v (NN)	f _{NN}					
v (MoN)	a	f _{MoN}				
v (NH)	b	d	f _{NH(1)}			
vδ(NH)	c	e		f _{NH(2)}		
δ(HNH)	f	g	Fixed by Gaussian			
:						

Abbildung 4.16: f-Matrix des Modellkomplexes **IIb**

Zur Bestimmung der Kraftkonstanten der MoNNH₂-Einheit wurde basierend auf dem Modellkomplex **IIa** eine quantenchemisch basierte Normalkoordinatenanalyse

(QCB-NCA) durchgeführt. Die f -Matrix in internen Koordinaten ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Bei der Anpassung der berechneten Frequenzen auf die experimentell bestimmten wurden neben den Kraftkonstanten der Mo-N- (f_{MoN}), der N-N- (f_{NN}) und der N-H-Bindungen (f_{NH}) auch die Offdiagonalelemente berücksichtigt, die die Wechselwirkungen zwischen den Schwingungsmoden beschreiben (a, b, c, d, e, f, g). Die optimierten Kraftkonstanten werden in Tabelle 4.12 gezeigt. In Tabelle 4.13 sind alle Schwingungsfrequenzen zusammengefasst. Berücksichtigt man, dass insbesondere für die N-H- und die N-N-Schwingung nur eingeschränkte spektroskopische Informationen zur Verfügung stehen, konnte eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten erreicht werden. Für die N-N-Bindung wurde eine Kraftkonstante von 7.65 mdyn/Å bestimmt. Die Molybdän-Stickstoffbindung besitzt eine Kraftkonstante 5.94 mdyn/Å. Beide N-H-Bindungen haben eine Kraftkonstante von 5.60 mdyn/Å.

f_{NN}	7.65 mdyn/Å
f_{MoN}	5.98 mdyn/Å
$f_{NH(1)}$	5.60 mdyn Å
$f_{NH(2)}$	5.60 mdyn Å
a	0.65 mdyn
b	0.21 mdyn
c	0.20 mdyn
d	-0.093 mdyn
e	-0.093 mdyn
f	-0.33 mdyn
g	-0.02 mdyn

Tabelle 4.12: Optimierte Kraftkonstanten der f -Matrix von **IIb**

4.7 NMR-Spektroskopie des N₂-Komplexes

Der Mo-N₂-Pentaphosphinkomplex wurde mit Hilfe von ³¹P- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ³¹P-NMR-Spektroskopie kann zur Strukturaufklärung der Koordinationsgeometrie der Phosphinliganden genutzt werden. Anhand der chemischen Verschiebung der Signale des N₂-Liganden im ¹⁵N-NMR-Spektrum ist es möglich, eine Aussage über die Koordination des Liganden an das Metallzentrum zu

Experiment / cm ⁻¹			
Schwingung	¹⁴ N ¹⁴ NH ₂	¹⁵ N ¹⁵ NH ₂	NND ₂
$\nu(\text{NH})_{as}$	3244	3240	2323
$\nu(\text{NH})_s$	-	-	2323
$\nu(\text{NN})$	(1417)	1377	1383
$\nu(\text{MoN})$	606	596	592
QCB-NCA / cm ⁻¹			
Schwingung	¹⁴ N ¹⁴ NH ₂	¹⁵ N ¹⁵ NH ₂	NND ₂
$\nu(\text{NH})_{as}$	3245	3233	2411
$\nu(\text{NH})_s$	3105	3101	2240
$\nu(\text{NN})$	1422	1375	1398
$\nu(\text{MoN})$	607	596	591
B3LYP / cm ⁻¹			
Schwingung	¹⁴ N ¹⁴ NH ₂	¹⁵ N ¹⁵ NH ₂	NND ₂
$\nu(\text{NH})_{as}$	3672	3660	2724
$\nu(\text{NH})_s$	3522	3518	2538
$\nu(\text{NN})$	1483	1433	1474
$\nu(\text{MoN})$	622	607	599

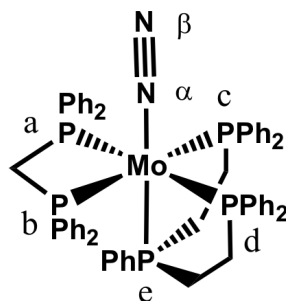
Tabelle 4.13: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen der MoNNH₂-Einheit

machen. Zur theoretischen Beschreibung der ¹⁵N-NMR-Spektren wurden die diamagnetischen und paramagnetischen Anteile des Abschirmungstensors der Stickstoffkerne anhand des Modelkomplexes [Mo(N₂)(PH₃)₅] mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmt. Wie bei der Beschreibung der elektronischen Struktur wurde ebenfalls ein Vergleich zu einem Bis(Distickstoff)modellkomplex und zu einem Distickstoff-*trans*-Nitrilmodellkomplex durchgeführt.

4.7.1 ³¹P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

[Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] zeigt im ³¹P-NMR ein AMM'XX'-Spektrum. Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Signale entsprechen den Literaturwerten.[93] Zur besseren Beschreibung des Kopplungsmusters wurde eine Spinsimulation durchgeführt. Dabei wurde ein Fünfspinsystem mit den bekannten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vorgegeben. Die unbekanntenen Kopplungskonstanten wurden in der Simulation angepasst, bis

eine Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem simulierten Spektrum erreicht wurde.



Das zentrale Phosphoratom des dpepp-Liganden P_e liegt in *trans*-Position zum N₂-Liganden. Dies zeigt sich durch die Abwesenheit einer starken ${}^2J_{PP,trans}$ Kopplung. Die Tripletstruktur von P_e ($\delta=89.5$ ppm) wird durch die Kopplung mit P_a und P_b des dppm-Liganden hervorgerufen (${}^2J_{PP,cis} = -13.9$ ppm). Die Kopplungskonstanten von P_e zu den terminalen Phosphoratomen von dpepp P_b und P_c sind kleiner als 1 Hz und daher nicht aufgelöst. Dieser kleine Wert wird durch eine Kombination einer negativen, metallvermittelten Kopplungskonstanten (${}^2J_{PP,cis}$) mit einer positiven, alkylvermittelten Kopplungskonstanten (${}^3J_{PP}$) hervorgerufen. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen und der ungefähr gleichen Beträge von ${}^2J_{PP,cis}$ und ${}^3J_{PP}$ ist die resultierende Kopplungskonstante ungefähr 0 Hz. Die Signale von P_c und P_d ($\delta=66.4$ ppm) zeigen eine starke *trans*-Kopplung (${}^2J_{PP,trans} = 106.0$ Hz) und eine kleinere *cis*-Kopplung (${}^2J_{PP,cis} = -23.1$ Hz) zu P_a und P_b. Mit Hilfe der Simulation konnte eine weitere Kopplungskonstante ${}^2J_{PP,cis} = -15.0$ Hz bestimmt werden. Die Signale des dppm-Liganden P_a und P_b rufen eine Signalgruppe bei $\delta=9.8$ ppm hervor.

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des ${}^{15}\text{N}$ -substituierten Komplexes $[\text{Mo}({}^{15}\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ ist für die Signale der Phosphoratomen P_a, P_b, P_c und P_d unverändert im Vergleich zum ${}^{14}\text{N}$ -Komplex. Die Kopplungskonstante ${}^2J_{NP,cis}$ ist geringer als die spektrale Auflösung. Allerdings wird das Triplet von P_e durch die *trans*-Stickstoff-Phosphorkopplung zu einem Quartett aufgespalten. Dieses Kopplungsmuster kann nur deshalb entstehen, weil die ${}^2J_{NP,trans}$ -Kopplung zufällig den gleichen Wert hat wie die ${}^2J_{P_e P_{a,b}}$ (${}^2J_{NP,trans} \approx {}^2J_{P_e P_{a,b}} \approx 14$ Hz).

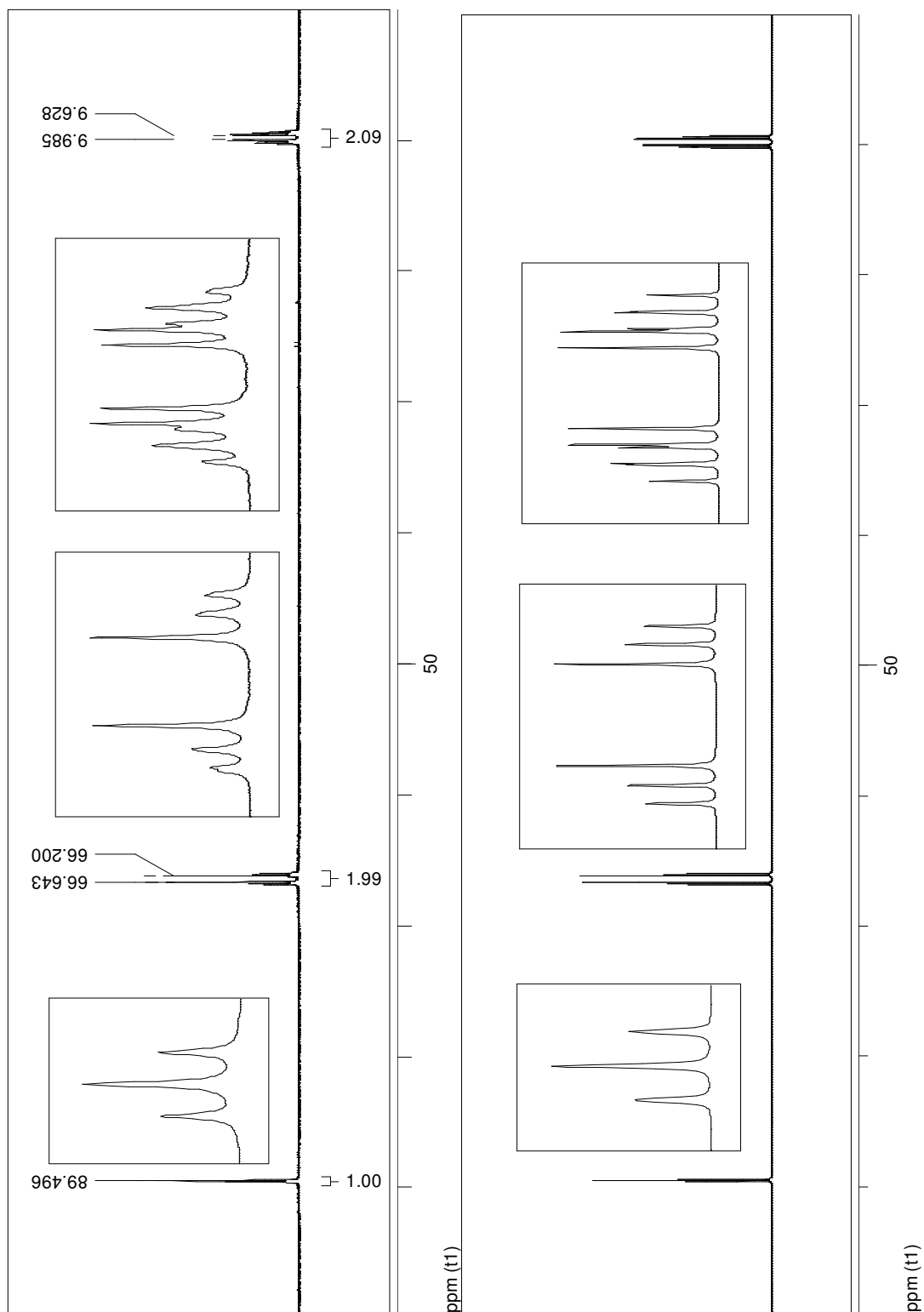
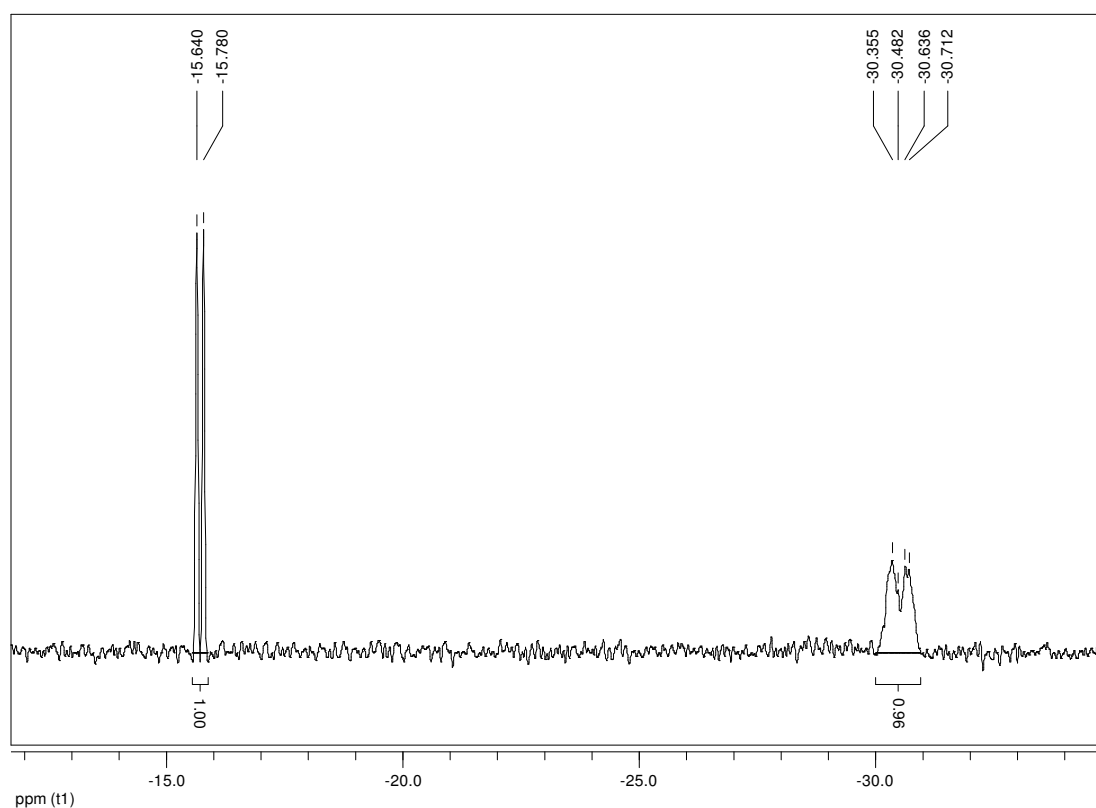


Abbildung 4.17: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

4.7.2 ¹⁵N-NMR-Spektroskopie von [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)]Abbildung 4.18: ¹⁵N-NMR-Spektrum von [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)]

Das ¹⁵N-NMR-Spektrum von [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)] zeigt ein Dublett (δ -15.7 ppm) für das terminale Phosphoratom N _{β} ($^1J_{NN} = 5.7$ Hz) und ein Multiplett für das koordinierte Stickstoffatom N _{α} (Abbildung 4.18). Die starke Aufspaltung des Signals von N _{α} ist auf die Kopplungen zu den Phosphoratomen der Phosphinliganden zurückzuführen. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der ¹⁵N-Signale mit denen des Bis(Distickstoff)komplexes [Mo(N₂)₂(dppe)₂] ($\delta(N_\alpha)$ -43.1 ppm, $\delta(N_\beta)$ -42.8 ppm) bzw. des Distickstoff-*trans*-Nitrilkomplexes [Mo(N₂)(NCMe)(dppe)₂] ($\delta(N_\alpha)$ -31.2 ppm, $\delta(N_\beta)$ -34.0 ppm), fällt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale von [Mo(¹⁵N₂)(dpepp)(dppm)] auf.[101][102]

Diese experimentellen Ergebnisse können durch DFT GIAO Rechnungen der ¹⁵N-NMR-Verschiebungen an den Modellkomplexen **Ia**, **III** und **IV** bestätigt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 gezeigt.

Die berechneten chemischen Verschiebungen sind gegen Nitromethan referenziert.

	Diamagnetische Abschirmung (ppm)	Paramagnetische Abschirmung (ppm)	Magnetische Abschirmung (ppm)	Magnet. Abschirmung ref. zu MeNO ₂ (ppm)	Experimenteller Wert (ppm)
[Mo(N ₂)(PH ₃) ₅] (Ia)	N _α	-460.8	-139.9	+3.9	-15.7
	N _β	-480.8	-145.6	+9.6	-30.5
[Mo(N ₂) ₂ (PH ₃) ₄] (III)	N _α	-452.6	-130.8	-5.2	-43.1
	N _β	-456.6	-121.6	-14.4	-42.8
[Mo(N ₂)(NCMe)(PH ₃) ₄] (IV)	N _α	-458.5	-137.8	+1.8	-31.2
	N _β	-469.5	-134.3	-1.7	-34.0
[Mo(NNH ₂)(PH ₃) ₅] (IIa)	N _α	-414.0	-81.2	-54.8	-22.4
	N _β	-246.9	77.0	-213.0	-216.1
[MoF(NNH ₂)(PH ₃) ₄] (V)	N _α	-348.1	-19.1	-116.9	-79.9
	N _β	-220.5	101.8	-237.8	-240.5

Tabelle 4.14: Berechnete chemische Abschirmung von **Ia**, **IIa**, **III**, **IV** und **V**

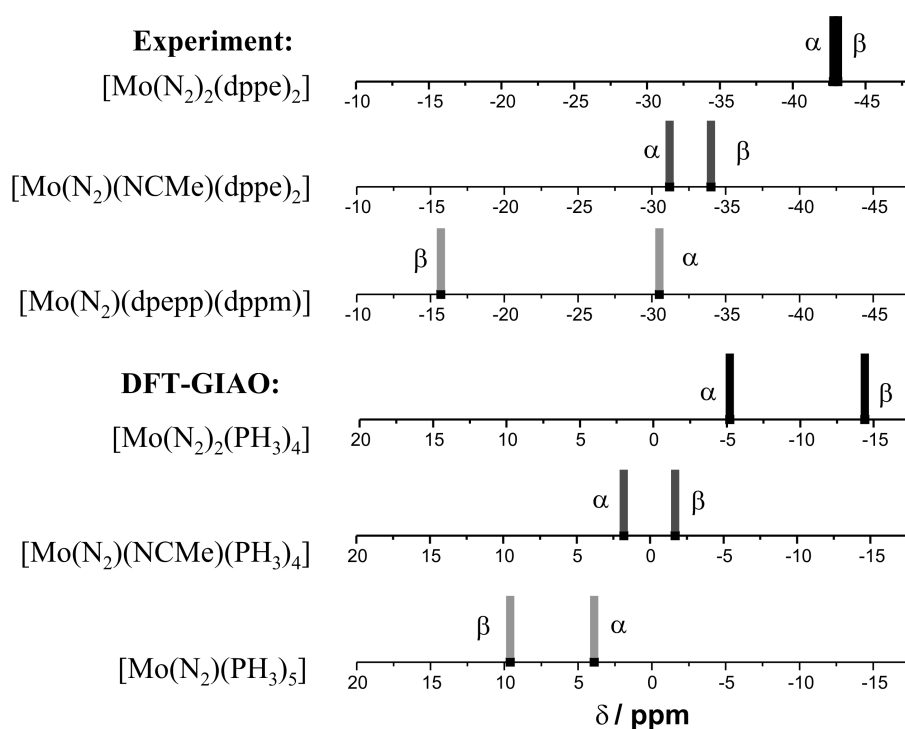


Abbildung 4.19: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der N₂-Komplexe

Damit ergibt sich für N_α ein Wert von $\delta = 9.6$ ppm (exp. -15.7 ppm) und für N_β ein Wert von 3.9 ppm (exp. -30.5 ppm). Diese relativ starke Abweichung von den experimentellen Werten ist auch bei den Modellverbindungen **III** und **IV** zu beobachten. Allerdings zeigt die relative chemische Verschiebung $\Delta\delta$ der unterschiedlichen Modelle untereinander eine gute Übereinstimmung zum experimentell beobachteten Trend (Abbildung 4.19). So zeigt N_α von **Ia** eine berechnete Tieffeldverschiebung von 12.5 ppm (exp. 12.6 ppm) im Vergleich zu **III** und eine Verschiebung von 2.1 ppm (exp. 0.8 ppm) im Vergleich zu **IV**. Das terminale Stickstoffatom des Pentaphosphinkomplexes **Ia** ist im Vergleich zum Bis(Distickstoff)Komplex (**III**) 24.0 ppm Tieffeld verschoben (exp. 27.2 ppm). Die Differenz zum *trans*-Nitrilkomplex beträgt 11.3 ppm (exp. 18.3 ppm).

Die magnetische Abschirmung eines Atoms besteht aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Abschirmungsterm. Die Berechnungen zeigen, dass die Unterschiede der Abschirmung von **Ia**, **III** und **IV** fast ausschließlich durch den paramagnetischen Term hervorgerufen werden, der vor allem durch $\sigma \rightarrow \pi$ und $\pi \rightarrow \sigma$

Anregungen beeinflusst wird.[102][103] Im Falle der Distickstoffkomplexe können die $d_{xz/yz}(\pi) \rightarrow d_{z^2}(\sigma)$ Ligandenfeldübergänge des Zentralatoms starken Einfluss auf die paramagnetische Verschiebung haben. Der Einfluss auf die paramagnetische Verschiebung der ¹⁵N-Resonanzen wird durch die Mischung der $d_{xz/yz}(\pi)$ - und $d_{z^2}(\sigma)$ -Orbitale mit den Stickstoff- π/σ -Orbitalen verursacht. Der Betrag der Verschiebung hängt folglich von der Wahrscheinlichkeit des Überganges und vom Beitrag der Stickstoffatome zu den beteiligten Orbitalen ab (d.h. je wahrscheinlicher der Übergang und je höher der N₂-Beitrag, desto höher die paramagnetische Verschiebung).

Die Tieffeldverschiebung der Stickstoffatome im ¹⁵N-NMR steigt daher grundsätzlich parallel zur Aktivierung des N₂-Liganden. Dies zeigt sich in der Lage der Signale der Mono-N₂-Komplexe im Vergleich zum Bis(Distickstoff)komplex. Beim N₂-Pentaphosphinkomplex [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] führt allerdings noch ein weiterer Effekt zur Tieffeldverschiebung der Signale: Das d_{yx} -Orbital ist im Bis(Distickstoff)komplex (Modell **III**) und im Distickstoff-*trans*-Nitrilkomplex (Modell **IV**) nichtbindend. Damit tragen elektronische Übergänge aus diesem Orbital nicht zur paramagnetischen Verschiebung bei. Im Pentaphosphinkomplex (Modell **1a**) geht die Rückbindung vom Metall auf den N₂-Liganden sowohl vom d_{yz} - und dem d_{xz} -Orbital als auch vom d_{xy} -Orbital aus. Daher tragen alle Übergänge $t_{2g} \rightarrow d_{z^2}$ zur paramagnetischen Verschiebung bei.

4.8 NMR-Spektroskopie des NNH₂-Komplexes

Der Hydrazidokomplex [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂, sowie die ¹⁵N- und ²H-substituierten Verbindungen wurden mit Hilfe der ¹H-, ³¹P-, ¹⁹F und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie untersucht. Neben der Strukturaufklärung wurde analog zum N₂-Komplex anhand der chemischen Verschiebung der Signale im ¹⁵N-NMR ein Bezug zur elektronischen Struktur des Komplexes hergestellt. Aufgrund der Instabilität des Hydrazido-Pentaphosphinkomplexes in Lösung erfolgte die Probenpräparation bei 263 K und die Messung bei 243 K in CD₂Cl₂. Allerdings konnte auch unter diesen Bedingungen eine Zersetzung der Probe nach einigen Stunden beobachtet werden.

4.8.1 ³¹P-, ¹⁹F- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie

von [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂

Das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂ zeigt drei breite Signale (P_c, P_d, δ 54.5 ppm; P_e, δ 48.6 ppm; P_a, P_b, δ -2.9 ppm). Die Peaks von P_a, P_b, P_c und P_d sind aufgrund der starken ²J_{PP,trans}-Kopplung aufgespalten. Die schwächeren *cis*-Kopplungen sind nicht aufgelöst. Die Spektren der isotopensubstituierten Verbindungen zeigen die gleichen Signale im ³¹P-NMR-Spektrum. Das ¹⁹F-NMR zeigt ein Signal bei -79.5 ppm, hervorgerufen durch das CF₃SO₃⁻-Gegenion. Da keine Signale eines koordinierten Triflats vorliegen und auch im ³¹P-NMR keine Anzeichen für eine Abspaltung der Phosphingruppen ersichtlich sind, kann anhand der NMR-Daten davon ausgegangen werden, dass die Pentaphosphinkoordination im Hydrazidokomplex intakt ist. Die Protonierung des N₂- zum NNH₂-Liganden führt allerdings dazu, dass insbesondere das Signal des P_e-Atoms stark verschoben wird.

Die Protonen des Hydrazidoliganden konnten im ¹H-NMR als Singulett bei 9.9 ppm identifiziert werden. In der ¹⁵N-Verbindung ist dieses Signal (δ 10.1 ppm) zum Dublett aufgespalten (¹J_{HN} = 93.9 Hz). Die deuterierte Verbindung zeigt bei 9.9 ppm nur einen sehr schwachen Peak, der durch die teildeuterierte Verbindung [Mo(NNHD)(dpepp)(dppm)](trf)₂ verursacht wird.

4.8.2 ¹⁵N-NMR-Spektroskopie

von [Mo(¹⁵N¹⁵NH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂

Das protonierte Stickstoffatom N_β zeigt ein Signal bei -216.1 ppm. In einem INEPT-Experiment zeigt dieses Signal ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten ¹J_{HN} = 93.8 Hz (siehe ¹H-Spektrum). Das koordinierte Stickstoffatom N_α verursacht ein schwaches Signal bei -22.4 ppm, das im Spektrum des INEPT-Experimentes fehlt. Im Vergleich zum Hydrazidokomplex mit koordiniertem Gegenion [MoF(NNH₂)(dppe)₂](BF₄) (δ(N_α) -79.9 ppm, δ(N_β) -240.5 ppm) sind die ¹⁵N-NMR-Signale des Pentaphosphinkomplexes tieffeldverschoben.[104] Dieser Trend lässt sich durch DFT-GIAO-Rechnungen an den Modellkomplexen

[Mo(NNH₂)(PH₃)₅]²⁺ **IIa** und [MoF(NNH₂)(PH₃)₄]⁺ **IV** bestätigen (Tabelle 4.14). Wie bei den Distickstoffkomplexen sind auch bei den NNH₂-Komplexen die Berechnungen der absoluten Werte der magnetischen Abschirmung zu niedrig. Die relativen Shifts zeigen allerdings eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten: Die magnetische Abschirmung von N_α in **IIa** ist 62.1 ppm niedriger als in **V** (exp. 57.5 ppm). Für N_β stimmt die berechnete Tieffeldverschiebung mit 24.7 ppm fast genau mit dem experimentellen Wert überein. Wie bei den Distickstoffkomplexen werden auch bei den Hydrazidokomplexen die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im ¹⁵N-NMR-Spektrum durch den paramagnetischen Term bestimmt. Betrachtet man die elektronische Struktur der beiden Verbindungen, können die Unterschiede erklärt werden: Die π-bindenden Molekülorbitale des *trans*-Fluorokomplexes zeigen deutliche Anteile des *trans*-Fluoroliganden (Tabelle 4.8), während die entsprechenden Orbitale des Pentaphosphinsystems ausschließlich Mo- und N-Beiträge haben. Daher bewirken diese Orbitale auch einen stärkeren paramagnetischen Shift als die Orbitale mit Fluoranteil.

4.9 Diskussion

In diesem Kapitel wurden die strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften von Molybdän-N₂- und NNH₂-Komplexen mit Pentaphosphinkoordination dargestellt. Diese Koordination wurde durch eine Kombination aus einem zwei- und einem dreizähligen Liganden erzeugt. Die Protonierung zum NNH₂-Komplex erfolgte mit Trifluormethansulfonsäure, da Mineralsäuren bei der Protonierung zum Verlust des *trans*-Liganden führen.

In den Schwingungsspektren des ¹⁴N₂- und ¹⁵N₂-Komplexes konnten alle Schwingungen der MoNN-Einheit identifiziert werden. Die N-N-Schwingung liegt bei 1979 cm⁻¹, die Mo-N-Schwingung bei 453 cm⁻¹ und die beiden Deformationsschwingungen bei 505 cm⁻¹ bzw. 497 cm⁻¹. Die berechneten Schwingungsfrequenzen stimmen insbesondere für die N-N-Schwingung gut mit den experimentellen Werten überein. Basierend auf den experimentellen und berechneten Werten wurde eine QCB-NCA durchgeführt. Die Kraftkonstanten der N-N-Bindung und der Mo-N-

Bindung sind mit der Aktivierung des N_2 -Liganden korreliert und betragen $f_{NN} = 16.3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ und $f_{MoN} = 2.9 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ (freies $N_2 = 22.42 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). Die Aktivierung des Distickstoffliganden ist daher im Pentaphosphinkomplex höher als im entsprechenden Bis(distickstoff)komplex $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$ ($f_{NN} = 17.2 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, $f_{MoN} = 2.0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). [78] Ein direkter Vergleich zu einem *trans*-Nitrilkomplex ist nicht möglich, da in der Literatur nur Kraftkonstanten für Wolframkomplexe bekannt sind, die aufgrund des Metallzentrums grundsätzlich eine etwas stärkere Aktivierung zeigen ($[W(N_2)(NCMe)(dppe)_2]$: $f_{NN} = 14.95 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ und $f_{WN} = 3.15 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). [16] Allerdings zeigt der Komplex $[Mo(N_2)(NCMe)(dppe)_2]$ eine deutlich niedrigere N-N-Valenzschwingung bei 1906 cm^{-1} . Daher sollte im *trans*-Nitrilkomplex die Kraftkonstante der N-N-Bindung kleiner als im P5-Komplex sein, was mit einer größeren Aktivierung des N_2 -Liganden einhergeht.

Der in der Literatur beschriebene Pentaphosphinkomplex mit dem Alkylphosphinligand Bis(dimethylphosphino)methan $[Mo(N_2)(dpepp)(dmpm)]$ zeigt eine N-N-Schwingung bei 1966 cm^{-1} . Durch die Alkylphosphine ist die Aktivierung des N_2 -Liganden im Vergleich zum reinen Phenylsystem etwas höher. Dieses Verhalten konnte auch schon für die Bis(distickstoff)komplexe beschrieben werden. [78]

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen am P5-Modellkomplex **Ia** wurden mit dem analogen Bis(distickstoff)- und *trans*-Nitrilkomplex (**III**, **IV**) verglichen. Aufgrund der berechneten Ladungen folgt die Aktivierung des N_2 -Liganden der Reihenfolge **III**(-0.13) < **Ia**(-0.17) < **IV**(-0.21). Grundsätzlich sind Mono- N_2 -Komplexe (**Ia**, **IV**) also stärker aktiviert als Bis(distickstoff)komplexe (**III**), was auf das Fehlen eines zweiten starken π -Akzeptors zurückzuführen ist. Vergleicht man die beiden Mono- N_2 -Komplexe miteinander, zeigt das *trans*-Nitrilsystem eine höhere Aktivierung. Der Nitrilligand ist ein schwacher σ -Donor und π -Akzeptor. Aus diesem Grund ist der *trans*-Nitril N_2 -Ligand ein stärkerer σ -Donor, was anhand des großen $\Delta\sigma$ -Wertes erkennbar ist. Als Folge dessen sinkt die Energie der π^* -Orbitale des N_2 -Liganden, und die π -Rückbindung wird verstärkt. Die stärkere σ -Donierung wird durch die ausgeprägte π -Rückbindung überkompensiert, so dass insgesamt eine starke Aktivierung resultiert. Dieser synergetische Effekt fehlt im Pentaphosphinsystem $[Mo(N_2)(PH_3)_5]$ (**Ia**), da durch die σ -donierende Phosphingruppe in *trans*-Position zum N_2 , der Di-

stickstoffkomplex ein schwächerer σ -Donor ist als in **IV**. Aus diesem Grund werden in **Ia** die π^* -Orbitale nicht so stark abgesenkt und es kommt zu keiner verstärkten Rückbindung.

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die starke Tieffeldverschiebung der ¹⁵N-Signale des Distickstoffliganden in [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]. Das terminale Stickstoffatom N _{β} zeigt mit -16.7 ppm die stärkste Tieffeldverschiebung für end-on-kordinierte N₂-Komplexe.[101] Mit Hilfe von DFT GIAO Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der Ursprung dieser ungewöhnlichen Verschiebung der paramagnetische Term ist. Die Größe des paramagnetischen Termes wird durch den Stickstoffanteil zu den rückbindenden t_{2g}-Orbitalen bestimmt und ist dadurch mit der Aktivierung des N₂-Liganden verknüpft. Im Pentaphosphinkomplex führt neben der hohen Aktivierung noch ein weiterer Effekt zur Tieffeldverschiebung der ¹⁵N-Signale, insbesondere von N _{β} : Das d_{xy}-Orbital, das im Bis(distickstoff)komplex (**III**) und im *trans*-Nitrilkomplex (**IV**) als nichtbindendes Orbital vorliegt, ist im P5-System (**Ia**) mit in die Rückbindung zum N₂-Liganden einbezogen. Aus diesem Grund haben alle t_{2g} → e_g-Übergänge einen Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung. Dieser Effekt hat insbesondere Einfluss auf N _{β} , da auf diesem Atom ein besonders hoher Ladungsanteil der Rückbindung konzentriert ist.

Die Ergebnisse der NMR- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Hydrazidokomplexes [Mo(NNH₂)(dpepp)(dppm)](trf)₂ bestätigen die Struktur eines Pentaphosphinkomplexes mit linear koordinierter NNH₂-Einheit. Auf Basis von Schwingungsspektren und DFT-Rechnungen konnte eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden. Die resultierenden Kraftkonstanten (f_{NN} = 7.65 mdyn/Å, f_{MoN} = 5.94 mdyn/Å) zeigen die Schwächung der N-N-Bindung und die Verstärkung der Mo-N-Bindung als Folge der Protonierung. Die Kraftkonstanten des NNH₂-Liganden sind vergleichbar mit denen anderer Hydrazidokomplexe, wie z.B. [MoCl(NNH₂)(depe)₂]Cl (f_{NN} = 7.16 mdyn/Å, f_{MoN} = 5.52 mdyn/Å). Es sind allerdings keine Kraftkonstanten für die analogen dppe-Molybdänkomplexe mit anionischen oder Nitrilliganden bekannt, was einen direkten Vergleich der spektroskopischen Daten der NNH₂-Komplexe ausschließt.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen an den Modellkomplexen [Mo(NNH₂)(PH₃)₅]²⁺ **IIa**,

$[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$ **V** und $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{NCMe})(\text{PH}_3)_4]^{2+}$ **VI** konnte allerdings gezeigt werden, dass die NPA-Ladung des NNH_2 -Liganden im *trans*-Fluorokomplex (**V**: -0.03) niedriger ist als im P5-Komplex (**IIa**: +0.20). Dies kennzeichnet eine niedrigere Aktivierung des NNH_2 -Liganden in **IIa**. Der Grund dafür ist die geringere Ladungsübertragung des neutralen Phosphinliganden im Vergleich zum anionischen Fluoroliganden in *trans*-Position zur NNH_2 -Gruppe.

Die experimentellen ^{15}N -NMR Daten von $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})](\text{trf})_2$ zeigen gegenüber dem *trans*-Fluorokomplex $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$ eine Tieffeldverschiebung von 57.5 ppm für N_α bzw. 24.7 ppm für N_β . [102] Die Bestimmung der Abschirmungstensoren der Stickstoffatome mit Hilfe von DFT GIAO Rechnungen zeigt, dass wie im Fall der N_2 -Komplexe die Unterschiede ausschließlich durch den paramagnetischen Anteil hervorgerufen werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Metall-Ligand- π -Orbitale beider Komplexe unterschiedliche Anteile besitzen. Während Modellkomplex $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{PH}_3)_4]^+$ **V** in diesen Orbitalen erheblichen Anteil der F- und P-Liganden besitzt, zeigen die π -bindenden Orbitale des P5-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{PH}_3)_5]^{2+}$ **IIa** keine weiteren Beiträge als von den Molybdän- und Stickstoffatomen. Aus diesem Grund tragen diese Orbitale stärker zur paramagnetischen Verschiebung der N-Atome bei als die Orbitale mit hohem F- und P-Anteil.

Die Untersuchung von Molybdänpentaphosphin- N_2 -Komplexen zeigt, dass diese Verbindung die für den Chatt-Zyklus wichtige Eigenschaft besitzen, protonierbar zu sein, ohne dass es zu einem Austausch in *trans*-Position kommt. Allerdings ist diese Eigenschaft an sehr begrenzte Reaktionsbedingungen geknüpft und daher nicht grundsätzlich auf diese Verbindungskategorie übertragbar. In Bezug auf die Frage, inwiefern der *trans*-Ligand Einfluss auf die Aktivierung des N_2 -Liganden hat, konnte gezeigt werden, dass ein stärker donierender Ligand nicht automatisch zu einer stärkeren Aktivierung führt. Die Ladung, die von der Phosphingruppe auf das Metallzentrum übertragen wird, trägt nicht vollständig zur Aktivierung des Distickstoffliganden bei, da sie nicht in den π -rückbindenden Orbitalen des Metallzentrums vorliegt. Grundsätzlich sollten vom Standpunkt der Aktivierung die Mono- N_2 -Komplexe gegenüber den Bis(distickstoff)komplexen für die Verwendung im Chatt-Zyklus bevorzugt sein.

Kapitel 5

Darstellung und Charakterisierung von Aminomethylphosphinliganden

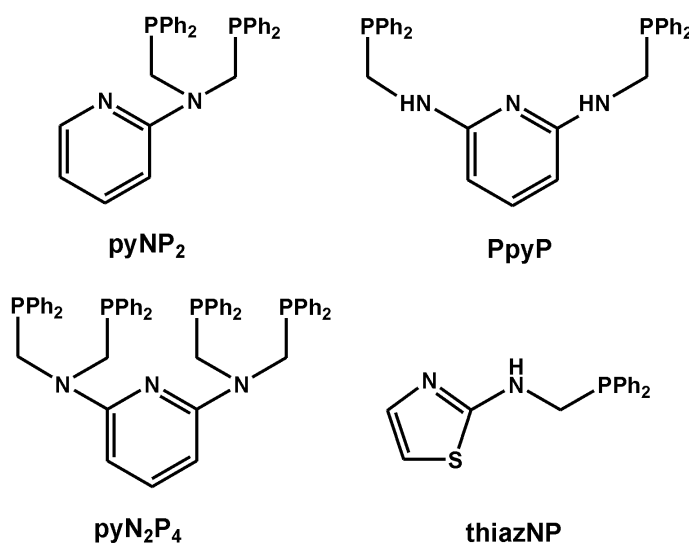


Abbildung 5.1: Neue PNP-Liganden auf Basis von heterozyklischen Aminen

In diesem Kapitel werden vier neue Phosphinliganden vorgestellt: N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-aminopyridin (pyNP₂), N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (PpyP), NN,N'-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (pyN₂P₄) und N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminothiazol (thiazNP). Die Synthese erfolgte durch die phosphoranaloge Mannich-Reaktion. Mit Hilfe dieser Reaktion können primäre oder sekundäre Amine durch Substitution mit primären oder sekundären Phosphinen und Formaldehyd zu Aminomethylenphosphi-

nen (-NR-CH₂-PR₂) umgesetzt werden (Abbildung 5.2). Der Mechanismus der Reaktion ist mit dem der normalen Mannich-Reaktion vergleichbar und startet mit der Addition des Amins an das Formaldehyd.[105] Nach der Abspaltung eines Wassermoleküls reagiert das kationische Intermediat mit dem Phosphin unter Bildung der NR-CH₂-PR₂-Einheit. Anstelle des sekundären Phosphins und Formaldehyd wird auch häufig das Addukt der beiden Verbindungen, das Hydroxymethylphosphin HO-CH₂-PR₂, eingesetzt. In Lösung steht diese Vorstufe im Gleichgewicht mit dem freien sekundären Phosphin und Formaldehyd.

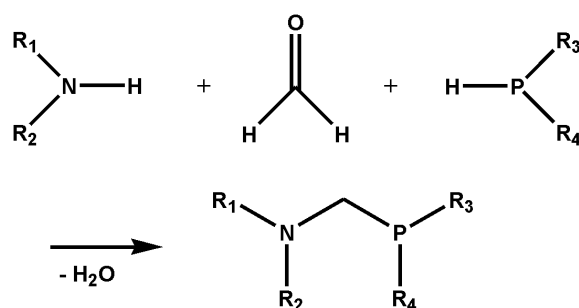


Abbildung 5.2: Die phosphoranalogue Mannich-Reaktion

Auf Basis der phosphoranalogen Mannich-Reaktion sind in der Literatur eine ganze Reihe linearer, verzweigter und zyklischer Aminophosphine synthetisiert worden.[105][106][108][109][110] Die Reaktion kann unter sehr unterschiedlichen Bedingungen erfolgen: Je nach Art der Reaktionspartner kann die Reaktion sowohl in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Toluol) als auch in polaren / protischen Lösungsmitteln (Chloroform, Alkohole, Alkohol-Wasser-Mischungen) durchgeführt werden. Als Aminkomponente können Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine verwendet werden. Als Phosphinkomponente können die analogen Phosphorverbindungen genutzt werden (PH₃ in Form des Formaldehydadduktes).

Die Darstellung der Liganden pyNP₂, PpyP und pyN₂P₄ erfolgte unter Verwendung von 2-Aminopyridin bzw. 2,6-Diaminopyridin. Im Unterschied zu anderen aliphatischen und aromatischen Aminen sind Aminopyridine in der phosphoranalogen Mannich-Reaktion reaktionsträge. Dies kann auf den deaktivierenden Effekt des Pyridinrings zurückgeführt werden, der die Nukleophilie des Amins reduziert. Aus diesem Grund reagieren Aminopyridine bevorzugt zum monosubstituierten Pro-

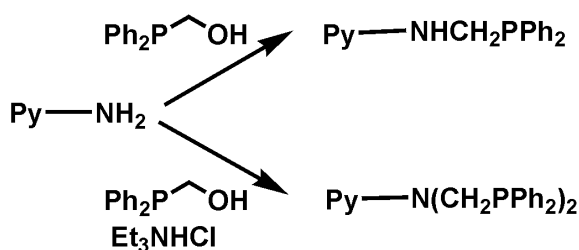


Abbildung 5.3: Reaktivität von Aminopyridinen

dukt $\text{pyNHCH}_2\text{PR}_2$ (Abbildung 5.3).[113][114] Durch das Einführen einer elektronenziehenden Gruppe am Pyridinring kann eine weitere Reduktion der Reaktivität festgestellt werden. Im Falle des 2-Amino-3-Nitropyridins ist die Aminfunktion so unreaktiv, dass unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine Reaktion mehr beobachtet werden kann.

Bei der Umsetzung von 2-Aminopyridin mit zwei Äquivalenten Hydroxymethyldiphenylphosphin in Toluol konnte festgestellt werden, dass eine Mischung aus dem monosubstituierten Produkt N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminopyridin und dem disubstituierten Produkt N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridin (pyNP_2) entsteht. Das disubstituierte Amin pyNP_2 kann durch Kristallisation aus dem Produktgemisch in einer Ausbeute von ca. 35% isoliert werden. Eine vollständige Umsetzung zum disubstituierten Produkt kann durch Verwendung eines polaren Lösungsmittels und durch Säurezugabe erreicht werden. Bei Verwendung eines Toluol-Ethanolgemisches und Zugabe von Triethylaminhydrochlorid konnte reines pyNP_2 in einer Ausbeute von über 70% isoliert werden.

Die Reaktivität von 2,6-Diaminopyridin ist vergleichbar mit der des 2-Aminopyridins. Die Umsetzung von 2,6-Diaminopyridin mit vier Äquivalenten Hydroxymethyldiphenylphosphin führt zu einem öligen Produkt aus einer Mischung der mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Verbindungen, von denen N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (PpyP) mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als Hauptprodukt identifiziert werden konnte. Die unterschiedlichen Komponenten des Produktgemisches ließen sich nicht durch Kristallisation voneinander trennen. Das disubstituierte Produkt PpyP konnte in 30-40% Ausbeute durch die Reaktion von zwei Äquivalenten Phosphin mit 2,6-Diaminopyridin

dargestellt werden. Durch Zusatz von NEt_3HCl zur Reaktion konnte eine Mischung von tri- und tetrasubstituiertem Amin isoliert werden. Die Darstellung des reinen, vollständig substituierten Amins pyN_2P_4 konnte nach einer Reaktionszeit von 50 h und einem Phosphinüberschuss erreicht werden. Die besten Ausbeuten wurden durch Entfernen des kondensierten Wassers erzielt. Dazu wurde das Lösungsmittel über aktiviertes 4 Å-Molsieb in einem Soxhlet-Extraktor destilliert.

2-Aminothiazol reagiert mit Hydroxymethyldiphenylphosphin ausschließlich zum einfachsubstituierten Amin N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminothiazol (thiazNP). Eine weitere Umsetzung konnte auch nach 50 h Reaktionszeit nicht beobachtet werden. Diese eingeschränkte Reaktivität kann durch das tautomere Gleichgewicht zwischen der Amin- und der Iminform von 2-Aminothiazol hervorgerufen werden (Abbildung 5.4).

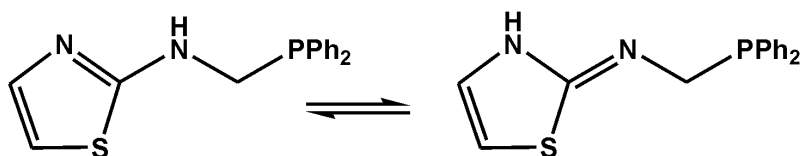
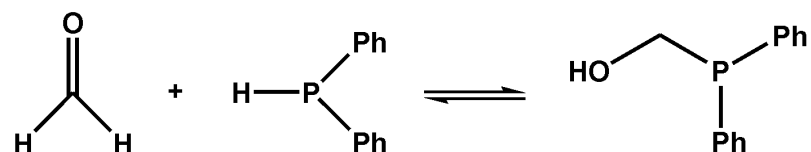


Abbildung 5.4: Tautomeres Gleichgewicht von thiazNP

5.1 Hydroxymethyldiphenylphosphin

Die Darstellung der Vorstufe Hydroxymethyldiphenylphosphin kann unter zwei unterschiedlichen Bedingungen erfolgen. Zum einen kann das Phosphin mit Formalinlösung umgesetzt werden, zum anderen kann die Synthese lösungsmittelfrei unter Verwendung von Paraformaldehyd erfolgen.[111][112] Beide Möglichkeiten wurden für die Umsetzung von Diphenylphosphin untersucht. Dabei konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die lösungsmittelfreie Variante einen höheren Umsatz ermöglicht.

5.1.1 Darstellung von $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{OH}$

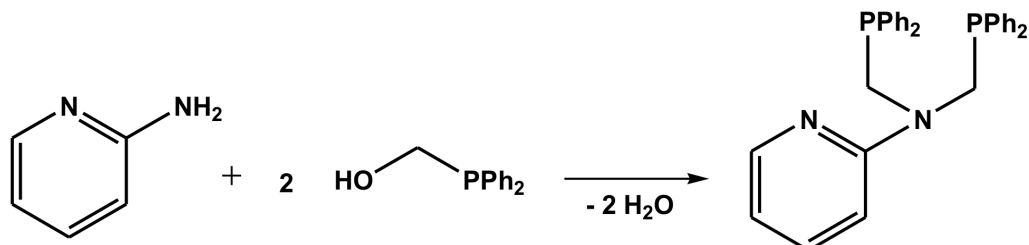


Diphenylphosphin und Paraformaldehyd im Molverhältnis 1:1 wurden für 1-2 h auf 100-110°C erhitzt. Dabei löst sich Paraformaldehyd, und es bildet sich eine klare, farblose Flüssigkeit.[112]

^1H NMR(δ , CD_2Cl_2 , 20°C): 7.51-7.30 (m, 10H, Ph), 4.40 (broad d, $2J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, 2H, PCH_2OH), 2.22 (broad s, 1H, PCH_2OH); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR(δ , CD_2Cl_2 , 20°C): -10.4

5.2 N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)- 2-Aminopyridin (pyNP₂)

5.2.1 Synthese von pyNP₂



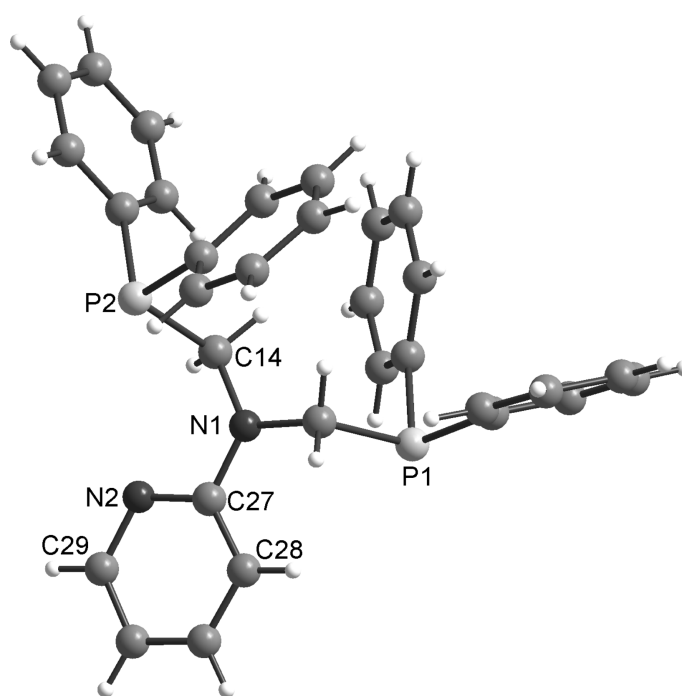
450 mg (4.8 mmol) 2-Aminopyridin und 500 mg Triethylaminhydrochlorid in 15 mL Ethanol wurden bei 70°C zu 2.16 g (10 mmol) Hydroxymethyldiphenylphosphin in 35 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 1.5 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 8 mL Ethanol versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gekühlt. Der weiße Niederschlag wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, mit 2 x 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1.74 g (3.55 mmol, 74%, C₃₁H₂₈N₂P₂, M_W=490.49 g/mol).

¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 8.12 (ddd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 2.0 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, py⁶), 7.57-7.26 (m, 21H, Ph/py⁴), 6.58 (dt, *J* = 8.7 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, py⁵), 6.55 (ddd, *J* = 7.1 Hz, *J* = 4.9 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, py³), 4.23 (d, 2*J*_{PH} = 3.3 Hz, 4H, NCH₂P);
¹³C{¹H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 158.3 (py²), 148.6 (py⁶), 138.7 (Ph¹), 137.8 (py³), 134.3 (Ph^{2,6}), 129.9 (Ph⁴), 129.5 (Ph^{3,5}), 113.2 (py⁵), 108.7 (py²), 51.9 (NCH₂P);
³¹P{¹H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): -22.4

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	75.92	5.76	5.71
Gefundener Wert:	75.63	6.00	5.71

5.2.2 Kristallstruktur von pyNP₂

Einkristalle des Liganden pyNP₂-Liganden konnten durch langsames Abkühlen einer verdünnten Dichlormethan- / Ethanollösung gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Abbildung 5.5: Kristallstruktur von pyNP₂

N(1)-C(27)	1.378(2)	P(2)-C(14)	1.8664(19)
N(2)-C(27)	1.354(3)	C(27)-N(1)-C(14)	120.02(15)
N(1)-C(14)	1.459(2)	N(2)-C(27)-N(1)	116.96(17)
N(2)-C(29)	1.360(3)	N(1)-C(27)-C(28)	120.56(17)

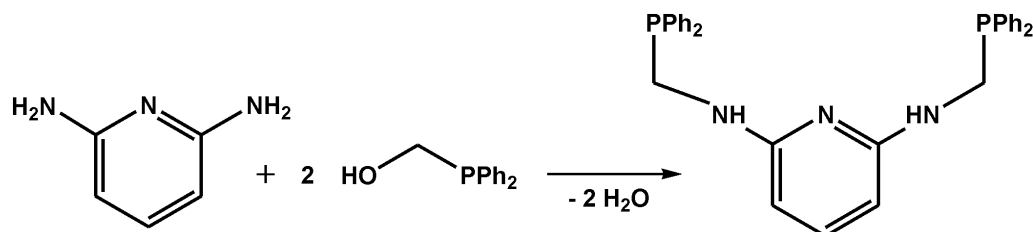
Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von pyNP₂

Kristall	pyNP ₂
Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ P ₂
Molmasse	490.49
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Z	2
a (Å)	10.490(2)
b (Å)	10.830(2)
c (Å)	13.321(2)
α (°)	72.2(2)
β (°)	80.71(2)
γ (°)	63.20(2)
Volumen (Å ³)	1285.4(4)
Messbereich (°)	3-45
hkl Bereich	0 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Temperatur (K)	293(2)
<i>D_{calc}</i> (Mg m ⁻³)	1.267
Gerät	CAD4 4-circle diffractometer
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71071 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.192
Absorptionskorrektur	Numerisch
<i>F</i> (000)	3240
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.18 - 25.02
Beobachtete Reflexe	4789
Unabhängige Reflexe	4517 (<i>R_{int}</i> = 0.0230
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3393
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021
R (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.0345, w <i>R</i> 2 = 0.0891
R (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.0650, w <i>R</i> 2 = 0.0995

Tabelle 5.2: Kristallographische Parameter von pyNP₂

5.3 N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)- 2,6-Diaminopyridin (PpyP)

5.3.1 Synthese von PpyP



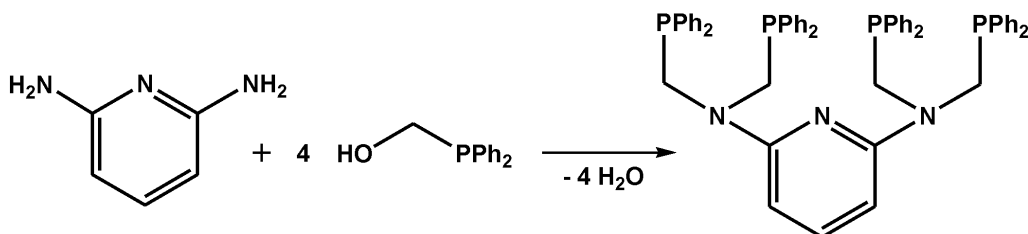
Eine Lösung aus 560 mg (5 mmol) 2,6-Diaminopyridin in 12 mL Ethanol wurden zu 2.16 g (10 mmol) Hydroxymethyldiphenylphosphin in 28 mL Toluol gegeben. Der Ansatz wurde für 5 h bei ca. 95°C unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 2 mL Dichlormethan aufgenommen und unter Rühren mit 10 mL Ethanol versetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei -40°C stehen gelassen. Das klebrige Rohprodukt wurde vom überstehenden Lösungsmittel befreit und für einige Stunden in ein wenig Ethanol gerührt, bis ein weißer Feststoff entstanden war. Das Produkt wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1.2 g (2.40 mmol, 47%, C₃₁H₂₉N₃P₂, M_W=505.45 g/mol).

¹H NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.50-7.30 (m, 20H, Ph), 7.17 (t, J= 8.1 Hz, 1H, py⁴), 5.75 (d, J= 8.1 Hz, 2H, py^{3,5}), 4.31 (broad t, J= 6.0 Hz, NH), 4.14 (dd, J_P= 4.3 Hz, J_{NH}= 6.0 Hz, 4H, NCH₂P); ¹³C{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 158.7 (py^{2,6}), 139.6 (py⁴), 138.0 (Ph¹), 134.0 (Ph^{2,6}), 129.7 (Ph⁴), 129.6 (Ph^{3,5}), 96.8 (py^{3,5}), 42.5 (NCH₂P); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): -17.3

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	73.64	5.79	8.31
Gefundener Wert:	74.20	5.61	8.10

5.4 NN,N'-N'-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)- 2,6-Diaminopyridin (pyN₂P₄)

5.4.1 Synthese von pyN₂P₄



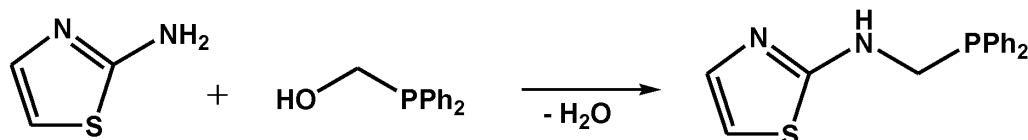
Eine Lösung aus 560 mg (5 mmol) 2,6-Diaminopyridin und 1 g Triethylaminhydrochlorid in 40 mL Ethanol wurde bei 70°C zu 6.48 g (30 mmol) Hydroxymethyl-diphenylphosphin in 80 mL Toluol gegeben. Die Mischung wurde für 50 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde für ca. einen Tag bei 120°C über aktiviertes 4 Å Molsieb refluxiert. Dann wurde der Ansatz bei 70°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 14 mL Wasser und 5 mL Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 10 ml Methanol für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wurde langsam abgekühlt und über Nacht gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit 3 x 5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2.91 g (3.23 mmol, 65%, C₅₇H₅₁N₃P₄, M_W=901.50 g/mol).

¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.35-7.20 (m, 40H, Ph), 7.19 (t, J= 8.1 Hz, 1H, py⁴), 5.90 (d, J= 8.1 Hz, 2H, py^{3,5}), 4.14 (d, J_{PH}= 3.6 Hz, 8H, NCH₂P); ¹³C{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 155.9 (py^{2,6}), 138.2 (py⁴), 137.8 (Ph¹), 132.3 (Ph^{2,6}), 128.7 (Ph⁴), 128.4 (Ph^{3,5}), 95.5 (py^{3,5}), 50.2 (NCH₂P); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): -23.4

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	75.89	5.71	4.66
Gefundener Wert:	75.40	5.82	4.40

5.5 N-Diphenylphosphinomethyl)- 2-Aminothiazol (thiazNP)

5.5.1 Synthese von thiazNP



Eine Mischung aus 2.16 g (10 mmol) Hydroxymethyldiphenylphosphin und 1.00 g (10 mmol) 2-Aminothiazol wurde in 25 mL Toluol für 2 h unter Rückfluss erhitzt und bei 70°C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 20 mL warmen Ethanol gelöst. Die Lösung wurde über Nacht auf -40°C gekühlt, und das weiße Produkt wurde schnell von der kalten Lösung abfiltriert. Der Feststoff wurde mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1.1 g (3.66 mmol, 37%, C₁₆H₁₅N₂PS, M_W=298.30 g/mol)

¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.6-7.3 (m, 10H, Ph), 7.04 (d, J= 2.6 Hz, 1H, Thiaz⁴), 6.50 (d, J= 2.6 Hz, 1H, Thiaz⁵), 5.78 (broad s, 1H, NH), 4.02 (d, J_{PH}= 4.5 Hz, 2H, NCH₂P); ¹³C{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 170.2 (Thiaz²), 139.2 (Thiaz⁴), 136.0 (Ph¹), 132.8 (Ph^{2,6}), 129.2 (Ph⁴), 128.7 (Ph^{3,5}), 106.9 (Thiaz⁵), 45.4 (NCH₂P); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): -17.8

Elementaranalyse	C	H	N	S
Theoretischer Wert:	64.41	5.03	9.39	10.73
Gefundener Wert:	64.27	4.93	9.73	10.41

5.5.2 Kristallstruktur von thiazNP

Einkristalle des Liganden thiazNP konnten durch langsames Abkühlen einer verdünnten ethanolischen Lösung gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen pro Elementarzelle. In Übereinstimmung mit Schema 5.4 zeigt die Struktur von thiazNP einen C-N-Bindungslängenausgleich zwischen C1-N1 (1.314(2) Å) und C1-N2 (1.344(2) Å). Beide C-N-Bindungslängen sind deutlich kürzer als die Bindungslängen N2-C4 (1.449(2) Å) und N1-C3 (1.373(2) Å). Allerdings konnte in der Kristallstruktur über ein Differenzverfahren das Aminproton an N2 lokalisiert werden, während das ^1H NMR-Spektrum der Verbindung aufgrund des Kopplungsmusters eher für eine tautomeres Gleichgewicht in Lösung spricht.

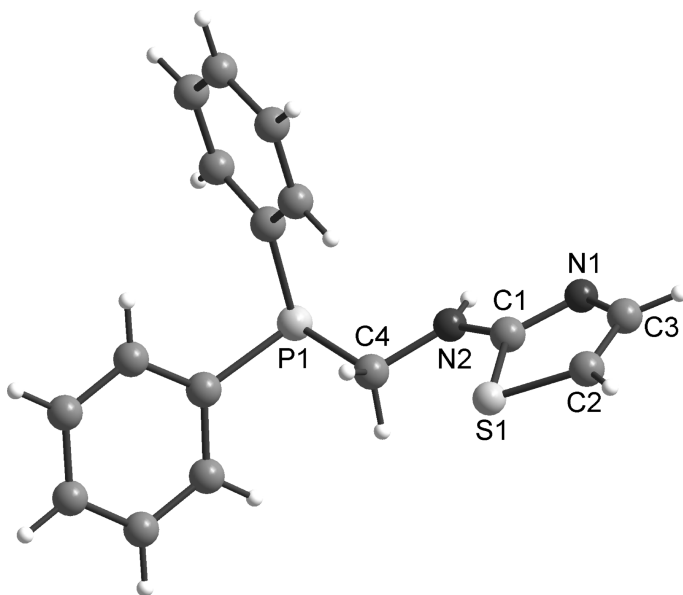


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von thiazNP

S(1)-C(2)	1.728(2)	N(2)-C(4)	1.449(2)
S(1)-C(1)	1.746(2)	N(1)-C(1)-N(2)	123.6(2)
C(1)-N(1)	1.314(2)	N(1)-C(1)-S(1)	114.3(2)
C(1)-N(2)	1.344(2)	C(1)-N(1)-C(3)	110.0(2)
N(1)-C(3)	1.373(2)	C(2)-C(3)-N(1)	117.1(2)

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von thiazNP

Kristall	thiazNP
Summenformel	C ₁₆ H ₁₅ N ₂ PS
Molmasse	298.33
Kristallgrösse (mm ³)	0.4 x 0.3 x 0.3
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
a (Å)	18.4039(10)
b (Å)	11.6430(9)
c (Å)	15.5726(8)
α (°)	90
β (°)	115.833(6)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3003.4(3)
Messbereich (°)	2.26 - 25.98
hkl Bereich	-20 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Temperatur (K)	200(2)
D_{cald} (Mg m ⁻³)	1.320
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71071 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.313
Absorptionskorrektur	Numerisch
F(000)	1248
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.26 - 25.98
Beobachtete Reflexe	11602
Unabhängige Reflexe	2816 ($R_{int} = 0.0594$)
Daten/Parameter	2816 / 185
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F^2 (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on F^2	1.085
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0335$, $wR2 = 0.0903$
R (alle Reflexe)	$R1 = 0.0383$, $wR2 = 0.0927$
δF (e Å ⁻³)	0.191 / -0.276

Tabelle 5.4: Kristallographische Parameter von thiazNP

5.6 Diskussion

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen PNP-Liganden auf Basis von heterozyklischen Aminen. Es konnten die Liganden N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridin (pyNP₂), N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (PpyP), NN,N'-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (pyN₂P₄) und N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminothiazol (thiazNP) dargestellt werden. Alle Verbindungen konnten in einer einstufigen Reaktion in guter Ausbeute aus kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen synthetisiert werden.

Eine besondere Eigenschaft der Aminopyridine ist die unterschiedliche Reaktivität bezüglich der ersten bzw. der zweiten Substitutionsreaktion in der phosphoranalogen Mannich-Reaktion. Die Substitution des ersten Aminprotons verläuft schneller und unter milderer Reaktionsbedingungen als die Substitution des zweiten Protons. Bei der Verwendung von 2-Aminopyridin kommt es daher zur Bildung eines Gemisches aus einfach und zweifach substituiertem Amin. Unter protischen Bedingungen konnte exklusiv das disubstituierte Produkt dargestellt werden. Bei der Verwendung von 2,6-Diaminopyridin ist dieser Reaktivitätsunterschied deutlich ausgeprägter, so dass bei der Reaktion ohne Säurezusatz das disubstituierte Produkt PpyP dargestellt werden konnte. Setzt man in der Reaktion die Phosphinkomponente im Überschuss ein, kann bei einer Reaktionszeit von 50 h unter sauren Bedingungen das tetrasubstituierte Produkt isoliert werden.

Eine grundsätzliche Erklärung für die unterschiedlichen Reaktivitäten der Aminopyridine bezüglich der ersten und zweiten Substitutionsreaktion ist ohne weitere Untersuchungen nicht möglich. Anscheinend ist die Nukleophilie des sekundärenamins im Vergleich zum primären Amin noch weiter herabgesetzt. Die Zugabe einer Säurekomponente führt wahrscheinlich zu einer Reaktivitätssteigerung, da die Bildung des Iminiumintermediates beschleunigt wird.

Die Verbindung PpyP ist ein interessantes Ausgangsprodukt zur Darstellung weiterer polydentater Liganden. Die zwei verbliebenen Aminprotonen bieten die Möglichkeit zu weiterer Funktionalisierung. So könnten auf Basis von PpyP z.B. gemischte O/P/N- oder S/P/N-Liganden dargestellt werden. Im Rahmen

dieser Arbeit wurden allerdings diesbezüglich keine weitergehenden Versuche durchgeführt.

Die Liganden pyNP₂, thiazNP und PpyP wurden zur Darstellung von Mo(0)-Carbonylkomplexen verwendet (Kapitel 6). Der pyNP₂-Ligand wurde zum Mo(III)-Komplex [MoBr₃(pyNP₂)(thf)] umgesetzt, der als Vorstufe für die in Kapitel 7 vorgestellten N₂- und NNH₂-Komplexe dient.

Das fünfzählige pyN₂P₄ kann als diazaanaloge Verbindung zum Liganden 2,6-Bis-{2-diphenylphosphonanyl}-1-[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-methylethyl}pyridin (py{PPh₂}₄) beschrieben werden, der von Grohmann *et.al.* dargestellt wurde (Abbildung 5.7).[119][120] Auf Basis dieses Liganden konnten erfolgreich Nickel- und Kobaltkomplexe dargestellt werden.

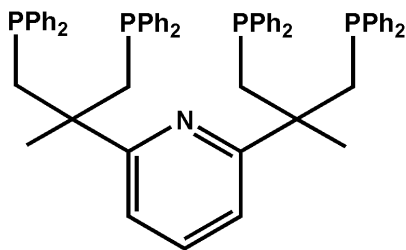


Abbildung 5.7: py{PPh₂}₄

Kapitel 6

Molybdän(0)-Carbonylkomplexe mit Aminomethylphosphinliganden

Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften zu niedervalenten Metallzentren wurden die in Kapitel 5 dargestellten Liganden pyNP₂, PpyP und thiazNP an Molybdän(0)-Carbonylkomplexe koordiniert. Dazu wurden die Phosphinverbindungen in einer Ligandenaustauschreaktion mit [Mo(CO)₆] in Acetonitril umgesetzt.[115] Durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran gelang es, Einkristalle der Verbindungen [Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)], [Mo(CO)₄(PpyP)] und [Mo(CO)₄(thiazNP)] zu isolieren. Die Verbindungen wurden spektroskopisch und kristallographisch untersucht. Die Darstellung eines Komplexes mit pyN₂P₄ gelang nicht.

6.1 Darstellung der Mo(0)-Carbonylkomplexe

210 mg (0.8 mmol) [Mo(CO)₆] wurden in 10 mL Acetonitril erhitzt, bis eine leichte Gelbfärbung auftrat. 0.8 mmol Ligand wurden zugegeben und der Ansatz für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig warmen Tetrahydrofuran aufgenommen. Durch langsames Abkühlen konnten kristalline Produkte isoliert werden. Die Kristalle waren nur in Lösung stabil, da sie sich leicht durch Verlust des cokrystallisierten THF zersetzen.

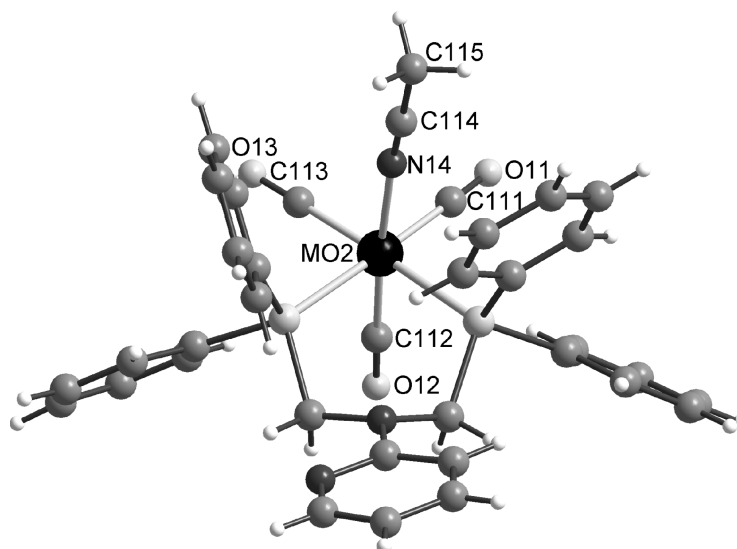
[Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)]: ¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 8.17 (ddd, *J* = 4.9 Hz, *J* = 2.0 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1H, py⁶), 7.57-7.10 (m, 21H, Ph/py⁴), 6.61 (dd, *J* = 7.0 Hz, *J* = 5.0 Hz, 1H, py⁵), 6.10 (d, *J* = 8.6 Hz, py³), 4.23 (broad d, *J*_{PH} = 15.3 Hz, 4H, NCH₂P), 1.96 (s, 3H, CH₃CN); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 22.4; IR (KBr) / cm⁻¹: CN 2265, CO 2018, 1938, 1841, 1810.

[Mo(CO)₄(PpyP)]: ¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.55-7.39 (m, 20 H, Ph), 7.14 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, py⁴), 5.69 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, py^{3,5}), 4.34 (d, *J*_{PH} = 6.3 Hz, 4H, NCH₂P), 4.23 (broad t, *J* = 6.2 Hz, 2H, NH), ¹³C{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 215.0 (CO_{transP}), 207.9 (CO_{transCO}) 155.7 (py^{2,6}), 139.2 (Ph¹), 138.7 (py⁴), 134.0 (Ph^{2,6}), 129.3 (Ph⁴), 128.2 (Ph^{3,5}), 97.3 (py^{3,5}), 47.6 (NCH₂P); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 19.3; IR (KBr) / cm⁻¹: NH 3433, CO 2021, 1926, 1829, 1879.

[Mo(CO)₄(thiazNP)]: ¹H NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 7.7-7.4 (m, 10H, Ph), 7.35 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Thiaz⁴), 6.80 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Thiaz⁵), 4.02 (dd, *J*_{PH} = 4.5 Hz, *J*_{NH} = 1.5 Hz, 2H, NCH₂P); ¹³C{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 220.6 (CO_{transN}), 215.0 (CO_{transP}), 208.1 (CO_{transCO}), 171.4 (Thiaz²), 145.9 (Thiaz⁴), 134.6 (Ph¹), 132.1 (Ph^{2,6}), 130.2 (Ph⁴), 128.7 (Ph^{3,5}), 108.0 (Thiaz⁵), 44.8 (NCH₂P); ³¹P{H} NMR(δ, CD₂Cl₂, 20°C): 30.0. IR (KBr) / cm⁻¹: NH 3246, CO 2019, 1911, 1860, 1833.

6.2 Kristallstruktur von [Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)]

[Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Komplexmolekülen und zwei THF-Molekülen pro Elementarzelle. Der pyNP₂-Ligand ist zweizählig über die Phosphingruppen an das Metallzentrum gebunden. Der Pyridinring ist unkoordiniert. Zwei der drei Carbonylliganden sind in einer Ebene mit den Phosphinen gebunden. Die axialen Positionen der oktaedrischen Koordination sind durch einen weiteren CO-Liganden und durch Acetonitril besetzt. Der Carbonylligand in *trans*-Position zum Acetonitril zeigt eine stärkere Aktivierung als die CO-Liganden in *trans*-Position zu den Phosphinen. Dies zeigt sich an einer kürzeren Mo-C- und einer längeren C-O-Bindungslänge im Vergleich zu den CO-*trans*-

Abbildung 6.1: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)(\text{pyNP}_2)]$

Phosphineinheiten. Hervorgerufen wird diese Eigenschaft dadurch, dass das Nitril ein schwacher σ -Donor und ein schwacher π -Akzeptor ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 6.2 gegeben.

Mo(2)-C(112)	1.959(3)	Mo(2)-N(14)	2.207(2)
Mo(2)-C(113)	1.982(3)	Mo(2)-P(4)	2.5192(8)
Mo(2)-C(111)	1.989(3)	Mo(2)-P(3)	2.5199(8)
C(112)-Mo(2)-C(113)	90.18(12)	C(113)-Mo(2)-P(4)	90.50(10)
C(112)-Mo(2)-C(111)	88.07(12)	C(111)-Mo(2)-P(4)	176.33(9)
C(113)-Mo(2)-C(111)	86.40(13)	N(14)-Mo(2)-P(4)	90.75(7)
C(112)-Mo(2)-N(14)	175.34(11)	C(112)-Mo(2)-P(3)	89.74(9)
C(113)-Mo(2)-N(14)	94.41(11)	C(113)-Mo(2)-P(3)	177.28(10)
C(111)-Mo(2)-N(14)	91.45(11)	C(111)-Mo(2)-P(3)	96.31(10)
C(112)-Mo(2)-P(4)	89.98(9)	N(14)-Mo(2)-P(3)	85.71(7)
P(4)-Mo(2)-P(3)	86.78(2)	N(14)-C(114)	1.130(4)
O(11)-C(111)	1.144(4)	C(114)-C(115))	1.474(5)
O(12)-C(112)	1.160(4)	N(14)-C(114)-C(115)	178.0(4)
O(13)-C(113)	1.144(4)		

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)(\text{pyNP}_2)]$

Kristall	[Mo(CO) ₃ (NCCH ₃)(pyNP ₂)]	[Mo(CO) ₄ (PpyP)]	[Mo(CO) ₄ (thiazNP)]
Summenformel	C ₇₂ H ₆₂ Mo ₂ N ₆ O ₆ P ₄	C ₄₃ H ₄₅ MoN ₃ O ₆ P ₂	C ₂₈ H ₃₁ MoN ₂ O ₆ PS
Molmasse	1423.04	857.70	650.52
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	2	8	4
a (Å)	12.890(1)	14.961(1)	15.528(1)
b (Å)	14.885(2)	20.287(1)	10.299(1)
c (Å)	21.474(2)	27.162(2)	19.694(1)
α (°)	69.76(1)	90	90
β (°)	88.99(1)	90	108.864(6)
γ (°)	79.22(1)	90	90
Volumen (Å ³)	3792.7(5)	8243.6(8)	2980.4(3)
hkl Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 24, -32 ≤ l ≤ 26	-20 ≤ h ≤ 1, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 26
Temperatur (K)	220(2)	220(2)	220(2)
<i>D</i> _{calc} (Mg m ⁻³)	1.246	1.382	1.450
Gerät		STOE Image plate difraction system	
Strahlung		Mo Kα (λ = 0.71071 Å)	
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.465	0.446	0.606
<i>F</i> (000)	1456	3552	1336
Beobachtete Reflexe	26311	23245	22274
Unabhängige Reflexe	14482 (<i>R</i> _{int} = 0.0415)	7167 (<i>R</i> _{int} = 0.0352)	7087 (<i>R</i> _{int} = 0.0418)
Daten/Parameter	14482 / 870	7167 / 501	7087 / 350
Strukturlösung		Direkte Methode (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung		Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.939	1.014	1.002
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0.0376, w <i>R</i> 2 = 0.0929	<i>R</i> 1 = 0.0290, w <i>R</i> 2 = 0.0710	<i>R</i> 1 = 0.0469, w <i>R</i> 2 = 0.1211
<i>R</i> (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0.0524, w <i>R</i> 2 = 0.0974	<i>R</i> 1 = 0.0412, w <i>R</i> 2 = 0.0751	<i>R</i> 1 = 0.0606, w <i>R</i> 2 = 0.1297
Δ <i>F</i> (e Å ⁻³)	0.392 / -0.741	0.351 / -0.485	0.705 / -0.659

Tabelle 6.2: Kristallographische Parameter von [Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)], [Mo(CO)₄(PpyP)] und [Mo(CO)₄(thiazNP)]

6.3 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$

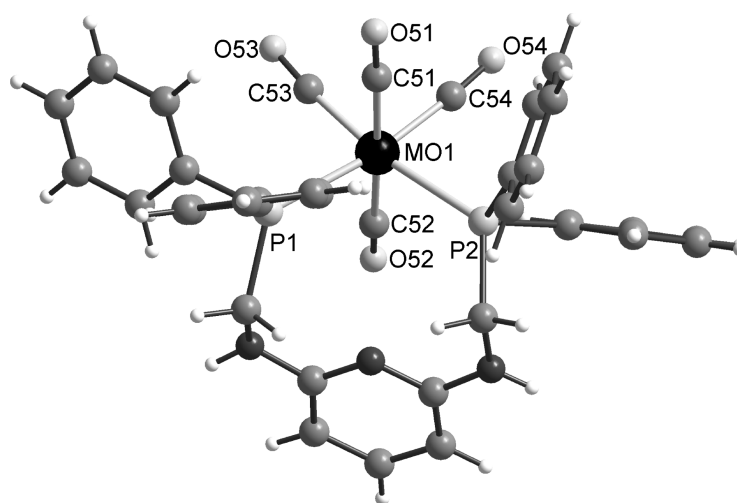


Abbildung 6.2: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$

Die Verbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Es sind acht Komplexmoleküle mit je zwei THF-Lösungsmittelmolekülen pro Elementarzelle vorhanden. Der PpyP-Ligand ist über die Phosphineinheiten in *cis*-Geometrie an das Metallzentrum gebunden und bildet einen elfgliedrigen Metallazyklus. Der Pyridinring ist nicht an das Mo-Zentrum koordiniert. Zwei Carbonylliganden sind in *cis*-Geometrie in der Ebene der Phosphine gebunden. Die beiden anderen CO-Liganden sind in *trans*-Anordnung an den axialen Positionen des Oktaeders koordiniert. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Eine Auswahl von Bindungslängen und Bindungswinkeln ist in Tabelle 6.3 gegeben.

6.4 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Komplex- und zwei Tetrahydrofuranmolekülen pro Elementarzelle. Der thiazNP-Ligand ist bidentat in *cis*-Anordnung über die Phosphineinheit und den Thiazolring an das Metallzentrum gebunden. Die Koordination des Thiazolrings erfolgt über das Stickstoff-, nicht über das Schwefelatom. Diese Anordnung könnte

Mo(1)-C(54)	1.964(2)	Mo(1)-C(52)	2.045(2)
Mo(1)-C(53)	1.979(3)	Mo(1)-P(1)	2.5778(6)
Mo(1)-C(51)	2.039(3)	Mo(1)-P(2)	2.5906(6)
C(54)-Mo(1)-C(53)	84.67(10)	C(51)-Mo(1)-P(1)	87.74(6)
C(54)-Mo(1)-C(51)	89.18(9)	C(52)-Mo(1)-P(1)	92.88(6)
C(53)-Mo(1)-C(51)	86.25(10)	C(54)-Mo(1)-P(2)	86.27(7)
C(54)-Mo(1)-C(52)	89.68(9)	C(53)-Mo(1)-P(2)	170.77(7)
C(53)-Mo(1)-C(52)	89.92(10)	C(51)-Mo(1)-P(2)	91.84(7)
C(51)-Mo(1)-C(52)	176.09(9)	C(52)-Mo(1)-P(2)	91.81(7)
C(54)-Mo(1)-P(1)	171.66(7)	P(1)-Mo(1)-P(2)	101.573(18)

Tabelle 6.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(CO)₄(PpyP)]

aufgrund besserer Rückbindung in die π^* -Orbitale des Heterozyklus bevorzugt gegenüber der S-Koordination sein. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Mo(1)-C(34)	1.937(3)	Mo(1)-C(33)	2.052(3)
Mo(1)-C(32)	1.992(3)	Mo(1)-N(2)	2.310(2)
Mo(1)-C(31)	2.034(3)	Mo(1)-P(1)	2.4980(8)
C(34)-Mo(1)-C(32)	86.82(14)	C(31)-Mo(1)-N(2)	89.60(13)
C(34)-Mo(1)-C(31)	88.34(15)	C(33)-Mo(1)-N(2)	93.79(11)
C(32)-Mo(1)-C(31)	90.23(14)	C(34)-Mo(1)-P(1)	95.23(10)
C(34)-Mo(1)-C(33)	88.26(13)	C(32)-Mo(1)-P(1)	177.31(10)
C(32)-Mo(1)-C(33)	89.12(14)	C(31)-Mo(1)-P(1)	88.10(11)
C(31)-Mo(1)-C(33)	176.57(14)	C(33)-Mo(1)-P(1)	92.68(10)
C(34)-Mo(1)-N(2)	177.78(12)	N(2)-Mo(1)-P(1)	85.53(7)
C(32)-Mo(1)-N(2)	92.36(12)	C(1)-P(1)	1.845(3)
C(1)-N(1)	1.462(4)	N(1)-C(2)	1.369(4)
C(2)-N(2)	1.310(4)		

Tabelle 6.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(CO)₄(thiazNP)]

6.5 Diskussion

In diesem Kapitel werden Molybdän(0)-Carbonylkomplexe der Liganden pyNP₂, PpyP und thiazNP vorgestellt. Die verwendete Ligandenaustauschreaktion an

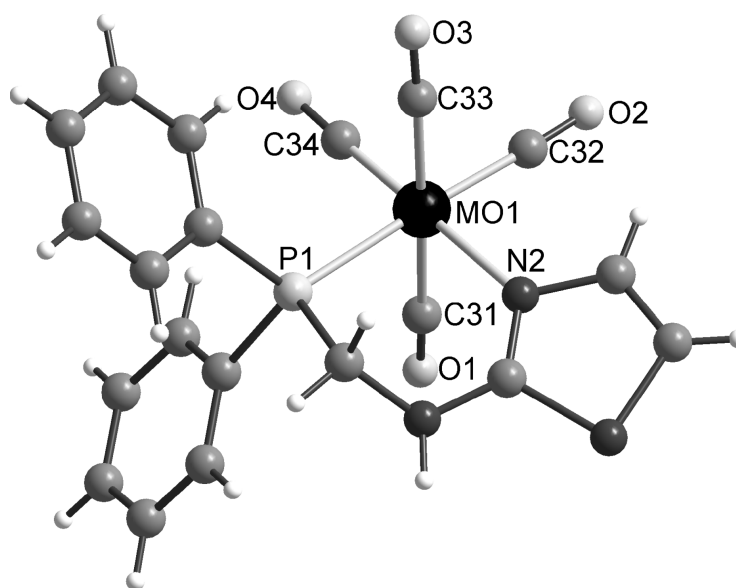


Abbildung 6.3: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ ist ein gängiges Verfahren zur Darstellung von gemischten Carbonyl-Phosphinkomplexen.[105][107][108][116][117][118] Die so dargestellten Koordinationsverbindungen können sowohl als Tri- als auch als Tetracarbonylsysteme vorliegen.

Im Falle des pyNP_2 -Komplexes konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Verbindung isoliert werden, die neben dem η^2 -koordinierten Phosphinliganden drei Carbonyl- und einen Acetonitrilliganden enthält ($[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)(\text{pyNP}_2)]$). Unter analogen Bedingungen konnte der PpyP- und der thiazNP-Ligand zu den Tetracarbonylkomplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$ umgesetzt werden.

Die unvollständige Koordination der dreizähligen Liganden pyNP_2 und PpyP an die Molybdän(0)-Zentren kann grundsätzlich auf die Reaktionsbedingungen der Synthesen zurückgeführt werden. Um eine vollständige Bindung der dreizähligen Liganden an das Metallzentrum zu erreichen, müssten andere Reaktionsbedingungen gewählt werden. Dies bezieht sich im wesentlichen auf längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen. Außerdem wäre die Wahl eines nichtkoordinierenden Lösungsmittels (Toluol, Mesitylen, Bis(2-methoxyethyl)ether) von Vorteil, um die Bildung von Acetonitrilkomplexen zu verhindern.

Grundsätzlich konnte aber gezeigt werden, dass die Umsetzung von mehrzähligen

Phosphinliganden zu den entsprechenden CO-Komplexen eine gute Möglichkeit darstellen, diese zu derivatisieren und ihr Bindungsverhalten zu beschreiben. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass der Austausch der ersten beiden CO-Einheiten relativ schnell stattfindet, während die Substitution der dritten Carbonylfunktion, insbesondere nach der Bindung von Donorliganden, schwieriger zu erreichen ist.

Kapitel 7

Molybdän-N₂ und NNH₂-Komplexe mit pyNP₂-Coliganden

In diesem Kapitel wird die Verwendung des N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridinliganden (pyNP₂) für die Stickstofffixierung an Molybdän(0)-Komplexen beschrieben. Dabei stellt sich die Frage, auf welche Art der Ligand an das Metallzentrum gebunden ist. Außerdem ist fraglich, inwiefern die basischen Gruppen des pyNP₂-Liganden bei Protonierungsreaktionen beteiligt sind.

In Abbildung 7.1 sind zwei denkbare Bindungsarten des pyNP₂-Liganden an einem Mo(0)-N₂-Komplex gezeigt: Im Falle eines Bis(distickstoff)komplexes liegt pyNP₂ als bidentater Ligand vor, der nur über die Phosphingruppen koordiniert ist. Wenn der pyNP₂-Ligand dreizählig an das Metallzentrum gebunden wäre, würde ein Mono-N₂-Komplex mit Ähnlichkeit zum Pentaphosphinkomplex aus Kapitel 4

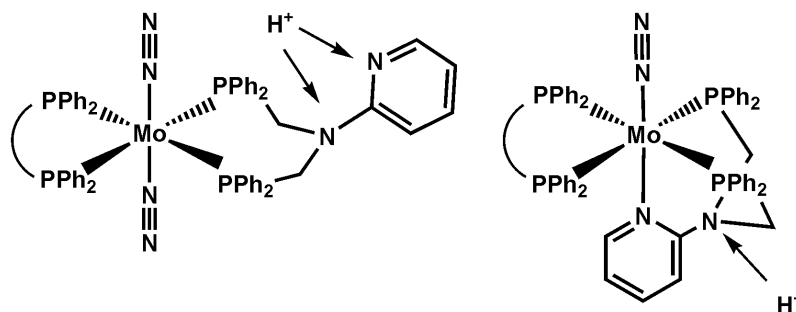


Abbildung 7.1: Bindungs- und Protonierungsmöglichkeiten von pyNP₂ an Mo(0)-Distickstoffkomplexen

entstehen. Außerdem bietet der pyNP₂-Ligand die Möglichkeit, den Komplex sekundär zu protonieren. Unter sekundärer Protonierung versteht man hierbei, dass neben der primären Protonierung des Distickstoffliganden (N₂ → NNH₂) auch der Phosphin-Coligand protoniert wird.

Zur Darstellung der Molybdän-Distickstoffkomplexe wurden neben dem pyNP₂-Liganden noch die Diphosphinliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) eingesetzt. Bei Verwendung dieser Ligandkombination konnten die beiden Bis(distickstoff)komplexe [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] und [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] dargestellt werden. Beide Verbindungen wurden NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Vom dppe-Komplex [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] konnte eine Kristallstruktur bestimmt werden. Grundsätzlich wurden alle weiteren Untersuchungen wie Substitutions- und Protonierungsexperimente anhand der dppe-Verbindung durchgeführt, da der dppm-Komplex [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] in Lösung Anzeichen von Zersetzung zeigte.

Bei der Untersuchung der Syntheseprodukte konnten nur Bis(distickstoff)komplexe isoliert werden. Es gab keine Anzeichen für die Bildung eines Mono-N₂-Komplexes (Abbildung 7.1). Eine Substitution eines Distickstoffliganden gegen die Pyridineinheit in analoger Weise zur Darstellung der *trans*-Nitril-Distickstoffkomplexe war erfolglos.[15][16] Es konnte kein Mono-N₂-Komplex nachgewiesen werden, sondern nur eine Zersetzung unter N₂-Verlust beobachtet werden.

Ausgehend vom Bis(Distickstoff)komplex [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] wurden Protonierungsreaktionen unter Verwendung von CF₃SO₃H, HBF₄ durchgeführt. Dabei konnten die sekundär protonierten Hydrazidokomplexe [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](trf)₂ (trf = CF₃SO₃⁻) und [MoF(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](BF₄)₂ isoliert werden. Beide Verbindungen wurden mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie untersucht.

Am Komplex [MoF(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](BF₄)₂ konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

7.1 Synthese von Mo(0)-N₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

Coliganden

Die Synthese der pyNP₂-dppe/dppm-Distickstoffkomplexe erfolgte durch Reduktion einer Mo(III)/Mo(IV)-Vorstufe mit Natriumamalgam in einer N₂-Atmosphäre. Um einen Distickstoffkomplex mit unterschiedlichen Phosphinliganden zu erhalten, muss einer der beiden Liganden an der Molybdän-Vorstufe gebunden sein und der andere bei der Reduktion eingeführt werden.

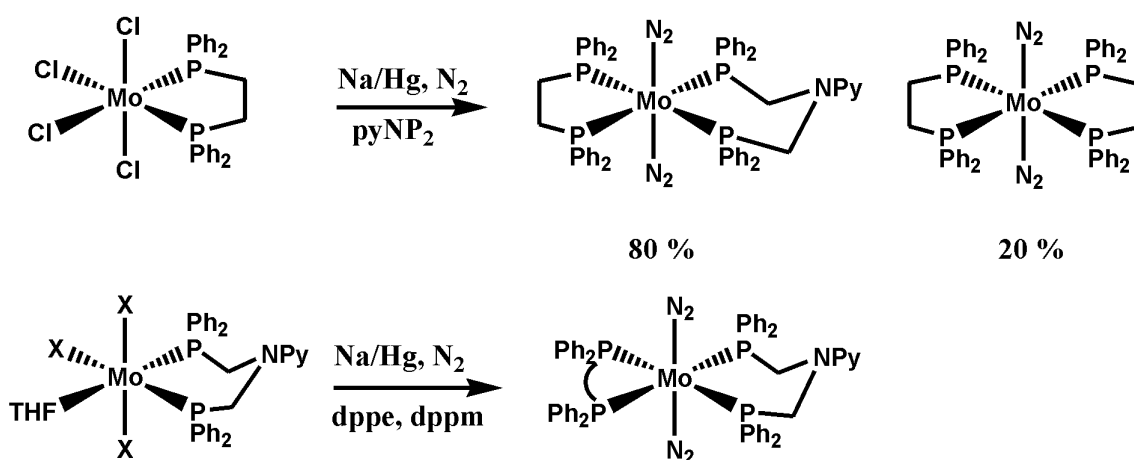


Abbildung 7.2: Reduktion von Mo(IV)- und Mo(III)-Vorstufen zu Mo(0)-pyNP₂-Komplexen

Als Mo(III)/Mo(IV)-Vorstufen wurden verschiedene Verbindungen getestet: [MoCl₄(dppe)], [MoCl₄(dppm)], [MoCl₃(pyNP₂)(thf)] und [MoBr₃(pyNP₂)(thf)]. Grundsätzlich führte die Reduktion unter Zugabe des entsprechenden Coliganden zur Bildung des jeweiligen gemischten Distickstoffkomplexes. Allerdings konnten bei Verwendung der Mo(IV)-Vorstufen keine reinen Reaktionsprodukte isoliert werden. Der Komplex [MoCl₄(dppe)] bildet bei der Reduktion neben [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] auch [Mo(N₂)₂(dppe)₂] (Abbildung 7.2). Mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte ein [Mo(N₂)₂(dppe)₂]-Anteil von ca. 20% ermittelt werden. Da beide Produkte sehr ähnliche Lösungseigenschaften haben, konnten sie nicht durch Kristallisation getrennt werden. Die Verwendung von dppm als Coligand führte ebenfalls zu einem Produktgemisch aus [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] und

zwei weiteren, unidentifizierten Produkten (möglicherweise [Mo(N₂)₂(dppm)₂] oder [Mo(dppm)₃]). Bei der Reduktion des analogen Wolframkomplexes [WCl₄(dppe)] mit Magnesium konnte ebenfalls nur ein Produktgemisch aus [W(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] und [W(N₂)₂(dppe)₂] isoliert werden.

Zur Vermeidung möglicher Austauschreaktionen, die zu einer unkontrollierten Produktbildung führen, wurde die Darstellung des gemischtkoordinierten Distickstoffkomplexes auch ausgehend von Mo(III)-Verbindungen untersucht. Dazu wurde der pyNP₂-Ligand in einer Substitutionsreaktion an die Molybdän(III)-Verbindungen [MoCl₃(thf)₃] bzw. [MoBr₃(thf)₃] gebunden. Dabei koordiniert der Ligand über die beiden Phosphineinheiten an das Metallzentrum und bildet den Komplex [MoCl₃(pyNP₂)(thf)] bzw. [MoBr₃(pyNP₂)(thf)]. Die Mo(III)-Bromidvorstufe konnte in Ausbeuten >60% isoliert werden, während die Chloridverbindung nur schlecht reproduzierbar war und in geringen Ausbeuten synthetisiert werden konnte. Ausgehend von beiden Vorstufen konnte der Mo(0)-Komplex [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] ohne größere Verunreinigung durch Nebenprodukte dargestellt werden. Eine Syntheseübersicht zur Darstellung der pyNP₂-Distickstoffkomplexe ist in Abbildung 7.3 gezeigt.

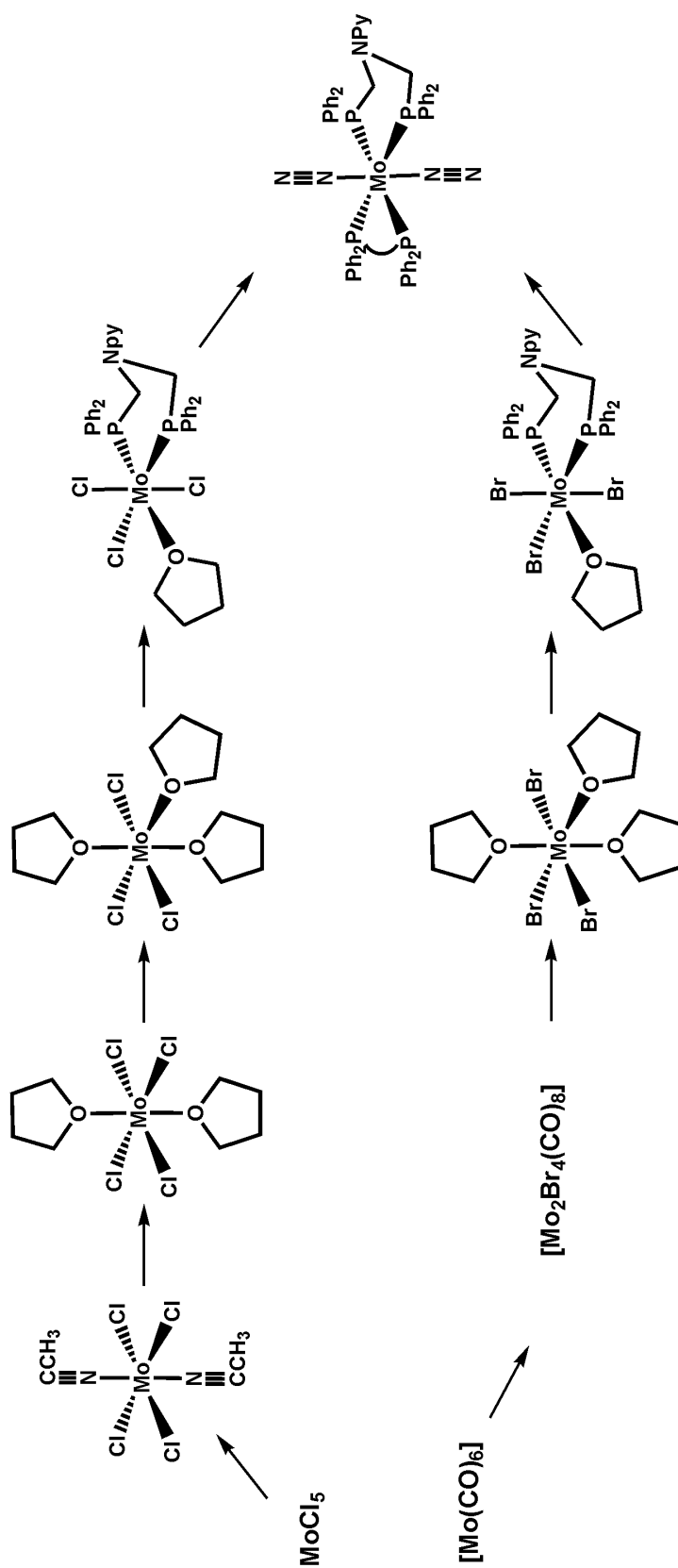
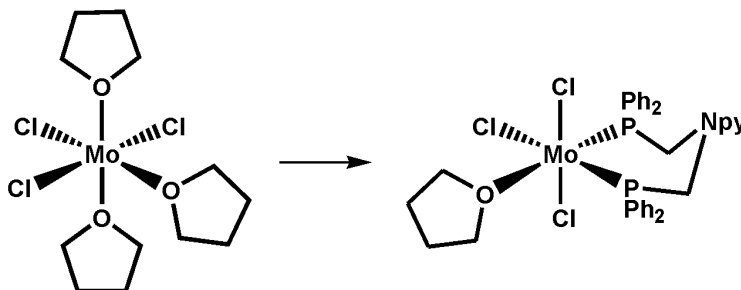


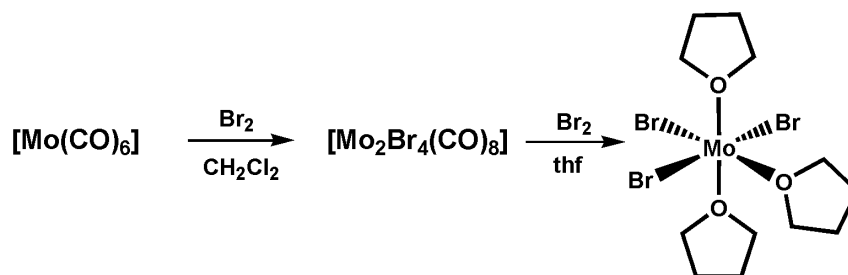
Abbildung 7.3: Syntheschema zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$

7.1.1 Synthese der Vorstufen

7.1.1.1 [MoCl₃(pyNP₂)(thf)]

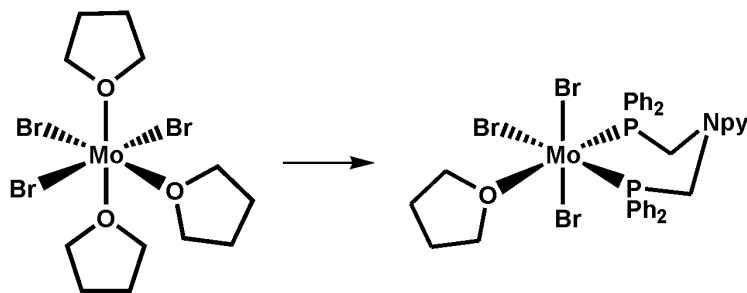
Zu 543 mg (1.30 mmol) [MoCl₃(thf)₃] [97] in 4 mL thf und 4 mL Dichlormethan wurde eine Lösung von 730 mg (1.49 mmol) pyNP₂ in 2 mL thf und 2 mL Dichlormethan gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und i.Vak. einreduziert. Nach Zugabe von 10 mL thf wurde der Ansatz im Kühlschrank gekühlt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Durch Einreduzieren der Mutterlösung konnte weiteres Produkt isoliert werden. Ausbeute 100-200 mg (<20%, C₃₆H₃₆N₂OCl₃Mo, M_W=778.4 g/mol)

Elementaranalyse	C	H	N	Cl
Theoretischer Wert:	54.0	4.7	3.6	13.7
Gefundener Wert:	54.4	4.5	3.4	13.6

7.1.1.2 [MoBr₃(thf)₃]

2.2 g (8.45 mmol) Molybdänhexacarbonyl wurden in ca. 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei -78°C mit 0.4 mL Brom versetzt. Der Ansatz wurde für ca. 10 min gerührt (Gasentwicklung!) und dann wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt (ohne Erwärmen). Das [Mo₂Br₄(CO)₈] wurde ohne weitere Aufarbeitung mit thf aufgenommen. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die Lösung rot. Bei 0°C wurden weitere 0.2 mL Brom zugegeben. Der Ansatz wurde für einige Stunden bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der lachsfarbende Feststoff wurde abfiltriert, mit 2 x 5 mL thf gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 2.3 g (4.2 mmol, 49%, C₁₂H₂₄O₃Br₃Mo, M_W=551.76 g/mol)[121][122]

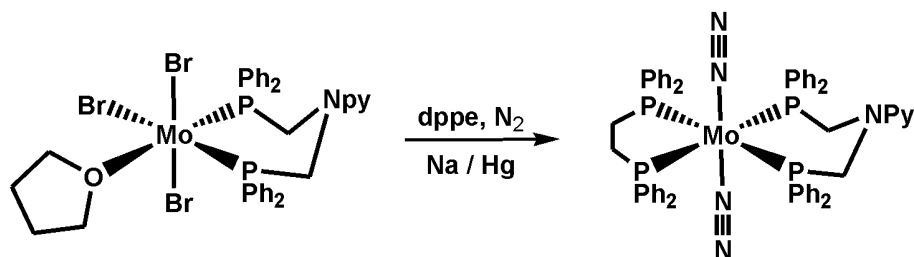
Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	26.1	4.8
Gefundener Wert:	26.2	5.0

7.1.1.3 [MoBr₃(pyNP₂)(thf)]

Zu einer Suspension aus 988 mg (1.79 mmol) [MoBr₃(thf)₃] in 4 mL thf und 4 mL Dichlormethan wurde eine Lösung von 900 mg (1.83 mmol) pyNP₂ in 3 mL thf und 1 mL Dichlormethan zugegeben. Der Ansatz wurde für 10 min auf 40-50°C erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der leuchtend-orange Feststoff wurde abfiltriert, mit 2 x 5 mL thf gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 1.04 g (1.16 mmol, 65%, C₃₁H₂₈N₂OBr₃Mo, M_W=897.99 g/mol)

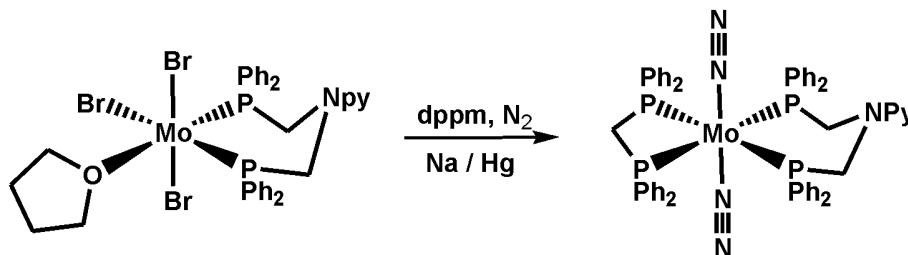
Elementaranalyse	C	H	N	Br
Theoretischer Wert:	46.8	3.1	4.0	26.7
Gefundener Wert:	46.7	3.0	3.9	25.1

IR (KBr) / cm⁻¹: 3048, 2981, 1596, 1567, 1472, 1223, 746, 696.

7.1.2 Synthese von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

Eine Suspension aus 450 mg (0.5 mmol) [MoBr₃(pyNP₂)(thf)] und 200 mg (0.5 mmol) dppe in 10 mL thf wurde über eine Glasbrücke auf Natrium-Amalgam (170 Mg Na in 30 g Hg) gegeben. Der Ansatz wurde unter N₂ für 3 h bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-braune Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert, über Celite filtriert, i.Vak einreduziert und mit 8 mL Methanol versetzt. Der orange Feststoff wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und mit n-Hexan überschichtet. Nachdem die Kristallisation über Nacht abgeschlossen war, wurde das kristalline [Mo(N₂)₂(dppe)(PyNP₂)]*1.5 C₆H₆ abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 238 mg (0.21 mmol, 41%, C₆₆H₆₁N₆P₄Mo, M_w=1157.6 g/mol)

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	68.4	5.3	7.3
Gefundener Wert:	68.0	5.0	6.9

7.1.3 Synthese von [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)]

Eine Suspension aus 455 mg (0.5 mmol) [MoBr₃(pyNP₂)(thf)] und 192 mg (0.5 mmol) dppm in 10 mL thf wurde über eine Glasbrücke auf Natrium-Amalgam (170 mg Na in 30 g Hg) gegeben. Der Ansatz wurde unter N₂ für 3 h bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die rot-braune Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert, über Celite filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und mit n-Hexan überschichtet. Nach 24 h wurde der orange Feststoff abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 91 mg (0.097 mmol, 18%, C₅₆H₅₀N₆P₄Mo, M_W=1026.5 g/mol)

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	65.5	4.9	8.2
Gefundener Wert:	62.8	5.0	7.2

Die Elementaranalyse zeigt, dass die Verbindung nicht sauber dargestellt werden konnte. Die NMR-Spektren zeigen ebenfalls Signale der freien Liganden. Die Kristallisation der Verbindung erwies sich als schwierig, da sie in Lösung langsam zersetzte. Möglicherweise ist die Ausbeute der Reaktion aus diesem Grund relativ gering. Kristalle, die aus einer verdünnten Benzollösung durch Überschichten mit n-Hexan isoliert werden konnten, hatten eine zu schlechte Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse.

7.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Komplex- und drei Benzolmolekülen pro Elementarzelle. Ein Benzolmolekül liegt auf einem Inversionszentrum. Der dppe- und der pyNP₂-Ligand liegen in einer Ebene, die beiden Distickstoffliganden stehen senkrecht dazu in *trans*-Position zueinander. Der pyNP₂-Ligand bindet mit einem Bisswinkel von 86.68°; dppe bindet mit einem Winkel von 79.62°. Aufgrund dieser Anordnung besitzen die Phosphor- atome des pyNP₂-Liganden einen etwas geringeren Mo-P-Abstand als die des dppe-Liganden (2.44 Å vs. 2.48 Å). Der Mo-N-Abstand beträgt 2.014 Å bzw. 2.032 Å; der N-N-Abstand 1.119 Å bzw. 1.130 Å. Die N-N-Dreifachbindung des koordinierten Distickstoffmoleküls ist gegenüber der des freien N₂-Moleküls ($\Delta(\text{NN}) = 1.095 \text{ \AA}$) leicht aufgeweitet, aber noch intakt. Wie bei allen anderen Mo(0)-N₂-Komplexen liegen die N₂-Liganden im Zustand der moderaten Aktivierung vor.

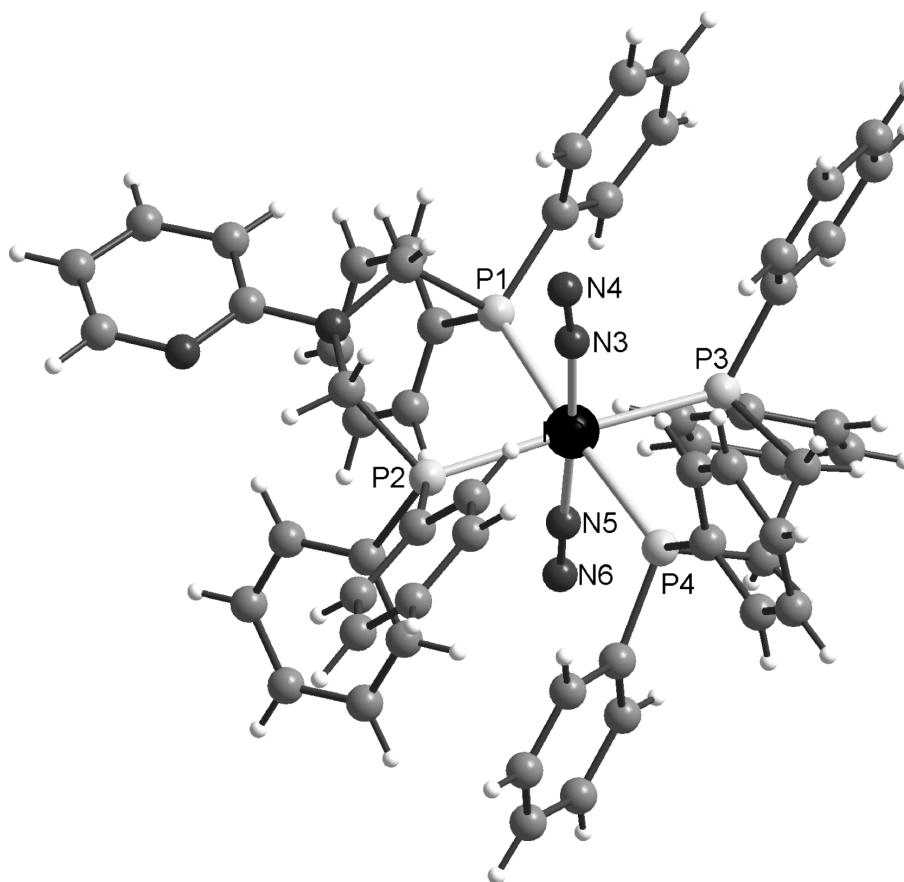


Abbildung 7.4: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$

Kristall	[Mo(N ₂) ₂ (dppe)(pyNP ₂)]
Summenformel	C ₆₆ H ₆₁ MoN ₆ P ₄
Molmasse	1158.03
Kristallgrösse (mm ³)	0.3 x 0.2 x 0.2
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Z	2
a (Å)	11.5327(8)
b (Å)	13.8468(9)
c (Å)	18.9998(12)
α (°)	89.135(8)
β (°)	78.767(8)
γ (°)	74.009(8)
Volumen (Å ³)	2858.4(3)
hkl Bereich	-12 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22
Temperatur (K)	220(2)
<i>D_{calc}</i> (Mg m ⁻³)	1.332
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71071 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.389
Absorptionskorrektur	Numerisch
<i>F</i> (000)	1202
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.48 - 25.03
Beobachtete Reflexe	17018
Unabhängige Reflexe	9768 [R(int) = 0.0562]
Daten/Parameter	9768/695
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.937
R (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0950
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1062
δ <i>F</i> (e Å ⁻³)	0.455 / -0.745

Tabelle 7.1: Kristallographische Parameter von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

Mo(1)-N(3)	2.014(4)	Mo(1)-P(2)	2.4440(10)
Mo(1)-N(5)	2.032(4)	Mo(1)-P(4)	2.4838(9)
Mo(1)-P(1)	2.4428(10)	Mo(1)-P(3)	2.4848(10)
N(3)-N(4)	1.119(4)	N(5)-N(6)	1.130(5)
N(3)-Mo(1)-N(5)	176.28(12)	P(1)-Mo(1)-P(4)	175.51(4)
N(3)-Mo(1)-P(1)	81.82(9)	P(2)-Mo(1)-P(4)	97.59(3)
N(5)-Mo(1)-P(1)	96.56(9)	N(3)-Mo(1)-P(3)	93.72(9)
N(3)-Mo(1)-P(2)	87.26(9)	N(5)-Mo(1)-P(3)	89.76(9)
N(5)-Mo(1)-P(2)	89.32(9)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.89(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	86.89(3)	P(2)-Mo(1)-P(3)	177.15(4)
N(3)-Mo(1)-P(4)	98.68(8)	P(4)-Mo(1)-P(3)	79.62(3)
N(5)-Mo(1)-P(4)	83.20(9)		

Tabelle 7.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

7.3 NMR-Spektroskopie von Mo(0)-N₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

Beide Distickstoffkomplexe wurden mit Hilfe der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ³¹P-NMR-Spektroskopie ist hierbei eine wichtige Methode zur Aufklärung der Koordinationsgeometrie der Komplexe. Daher werden die ³¹P-NMR-Spektren an dieser Stelle ausführlicher diskutiert.

7.3.1 [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

Das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] besitzt eine AA'XX'-Struktur. Das Signal der beiden dppe-Phosphoratome besitzt eine chemische Verschiebung von 61.5 ppm, das Signal der pyNP₂-Phosphoratome ist bei 32.3 ppm. Die Signalstruktur wird durch eine Überlagerung von vier Kopplungskonstanten hervorgerufen: Die Kopplungskonstante mit dem höchsten Betrag ist die ²J_{PP,trans}-Kopplung mit 119.0 Hz (P₁-P₄, P₂-P₃). Die metallvermittelte cis-Kopplung ²J_{P₁P₃}=²J_{P₂P₄} hat einen Wert von -22.0 Hz. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Phosphoratomen des pyNP₂-Liganden wird durch die ²J_{PP,cis}-Kopplung über das Molybdänzentrum dominiert, da der Betrag der ⁴J-Kopplung über die

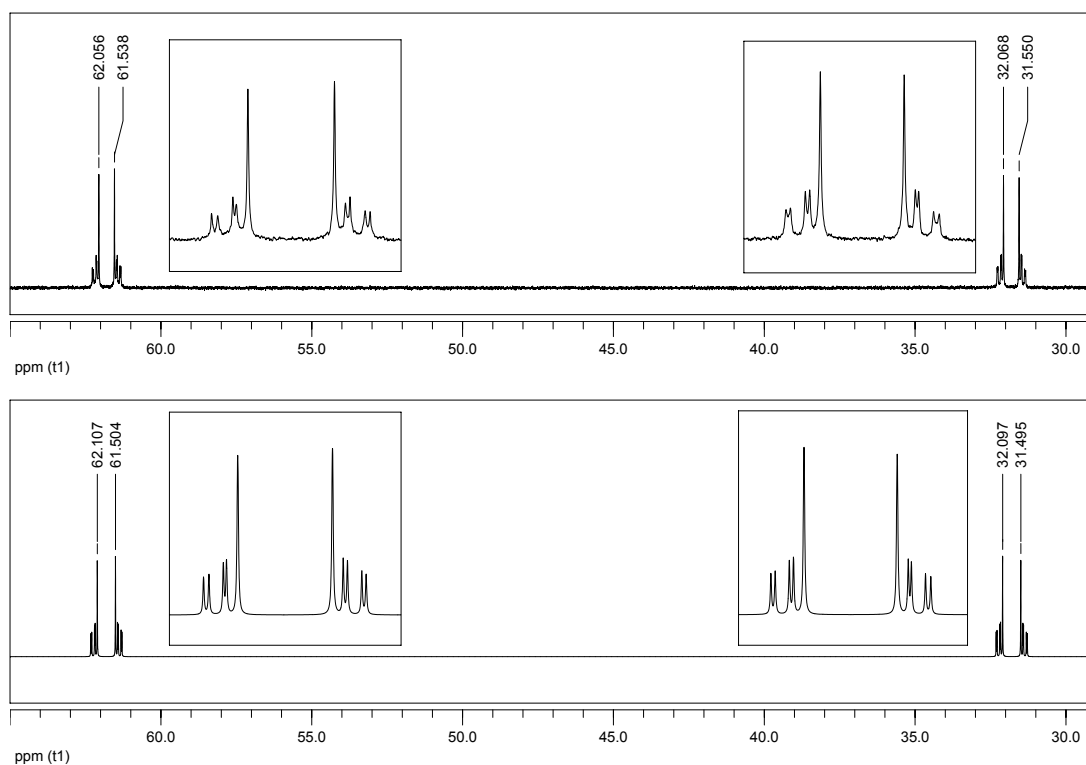


Abbildung 7.5: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

Azapylylenbrücke zu vernachlässigen ist. Daher besitzt die Kopplung ebenfalls ein negatives Vorzeichen und einen Wert von ${}^2J_{P_1P_2} = -19.1$ Hz. Im Fall der Kopplung der dppe-Phosphoratome P₃ und P₄ liegt eine Kombination aus metallvermittelter negativer 2J - und alkylvermittelter positiver 3J -Kopplung vor. Daher ergibt sich eine kleine resultierende Kopplungskonstante von ${}^{2/3}J_{P_3P_4} = 4.4$ Hz.

Die ¹H- und ¹³C-NMR spektroskopische Untersuchung lieferte folgende Ergebnisse: ¹H NMR(δ, C₆D₆, 20°C): 8.04 (dd, $J = 4.9$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H, py⁶), 7.57-7.26 (m, 50H, Ph/py⁴/Benzene), 6.47 (dt, $J = 8.7$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, py⁵), 6.36 (ddd, $J = 7.1$ Hz, $J = 4.9$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 1H, py³), 4.62 (s, 4H, NCH₂P), 2.13 (m, 4H, CH₂-dppe); ¹³C{H} NMR(δ, C₆D₆, 20°C): 159.6 (py²), 147.2 (py⁶), 138.7 (Ph¹), 136.7 (py³), 132.8 / 127.5-128.3 (Ph, pyNP₂/dppe), 112.9 (py⁵), 107.3 (py⁴), 49.5 (NCH₂P), 31.6 (PCH₂CH₂P).

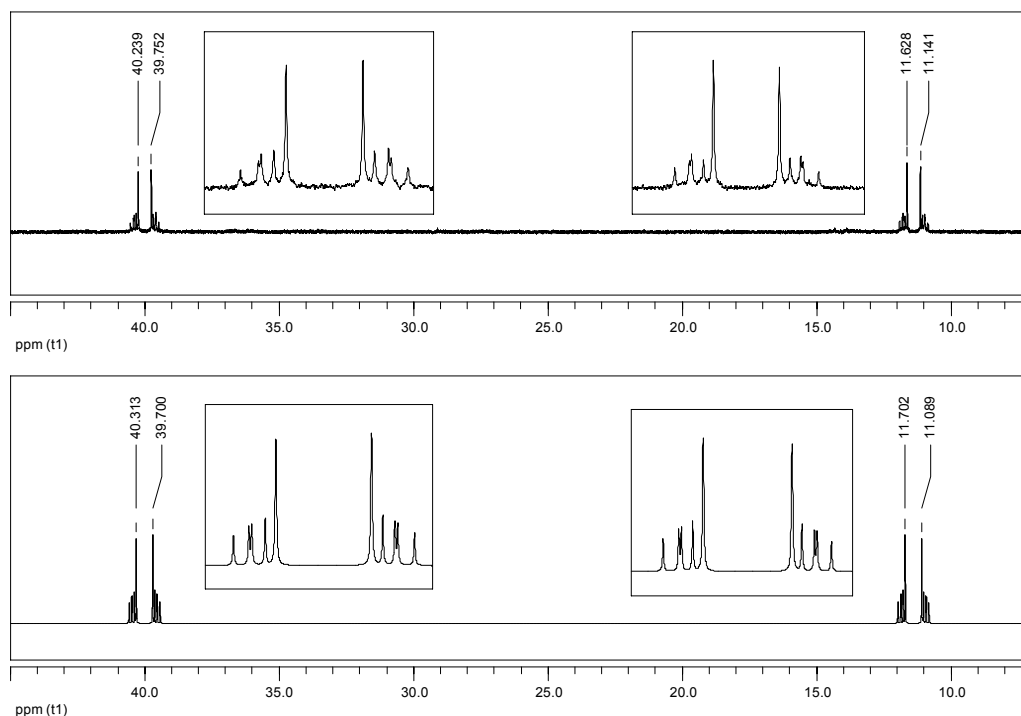
7.3.2 [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)]

Abbildung 7.6: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)]

Das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] (Abbildung 7.6) zeigt ein AA'XX'-Spektrum. Die Phosphoratome des pyNP₂-Liganden geben ein Signal bei 40.0 ppm, die des dppm-Liganden ein Signal bei 11.4 ppm. Die ²J_{PP,trans}-Kopplung besitzt einen Wert von 125.4 Hz, die ²J_{PP,cis}-Kopplung einen Wert von -26.1 Hz. Die Kopplungskonstante der beiden pyNP₂-Phosphoratome beträgt ²J_{P₁P₂} = -18.0 Hz und hat damit einen ähnlichen Wert wie im dppe-Komplex (-19.1 Hz). Die Wechselwirkung zwischen den beiden dppm-Phosphoratomen ist eine Kombination aus einer metallvermittelten ²J_{cis}-Kopplung und einer ²J-Kopplung über die Methylenbrücke. Daraus ergibt sich eine positive Kopplungskonstante von 15.8 Hz.

Die ¹H-NMR spektroskopische Untersuchung lieferte folgende Ergebnisse:

¹H NMR(δ, C₆D₆, 20°C): 8.04 (dd, J = 4.8 Hz, J = 1.8 Hz, 1H, py⁶), 7.57-7.26 (m, 41H, Ph/py⁴), 6.42 (dd, J = 6.9 Hz, J = 5.1 Hz, 1H, py⁵), 5.90 (d, J = 8.9 Hz, py³),

4.72 (s, 4H, NCH₂P);

7.4 IR-Spektroskopie von Mo(0)-N₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

Beide Bis(Distickstoff)komplexe wurden mit Hilfe der MIR-Spektroskopie untersucht. Es konnten keine aussagekräftigen Raman-Spektren gemessen werden, da bei beiden Substanzen bei verschiedenen Anregungswellenlängen starke Fluoreszenz auftrat.

7.4.1 [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

Wie bei anderen Molybdän-Bis(Distickstoff)komplexen zeigt das Infrarotspektrum von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] eine intensive Bande für die antisymmetrische N-N-Valenzschwingung $\nu_{as}(\text{NN})$ und eine weniger intensive Bande für symmetrische N-N-Valenzschwingung $\nu_s(\text{NN})$ (Abbildung 7.7).[98][78] Aufgrund der geringeren Symmetrie von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] im Vergleich zu Verbindungen mit gleichartigen, äquatorialen Phosphinliganden ist der Intensitätsunterschied zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Schwingung nicht so stark ausgeprägt. Im Gegensatz zu anderen Bis(Distickstoff)komplexen sind im Falle des pyNP₂-Komplexes beide Banden aufgespalten (Abbildung 7.8): Die symmetrische Banden zeigt zwei Minima bei 2030 cm⁻¹ bzw. 2042 cm⁻¹ und die symmetrische Bande zeigt zwei Minima bei 1944 cm⁻¹ bzw. 1968 cm⁻¹. Die Aufspaltung wird stark von der Probenpräparation der KBr-Presslinge und von der Kristallinität der Substanz beeinflusst. Das Spektrum des Komplexes in Dichlormethanlösung zeigt hingegen keine Aufspaltung der Banden. Aus diesem Grund kann ein Festkörpereffekt für diese Bandenstruktur vermutet werden: Die Kristallstruktur zeigt zwei Komplexmoleküle pro Elementarzelle, die inversionssymmetrisch zueinander sind. Die Aufspaltung könnte daher durch eine Kombination der N-N-Schwingungsmoden der jeweiligen Komplexe hervorgerufen werden.

Neben der Aufspaltung der N-N-Banden zeigt das Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] weitere Unterschiede zu den Spektren ähnlicher

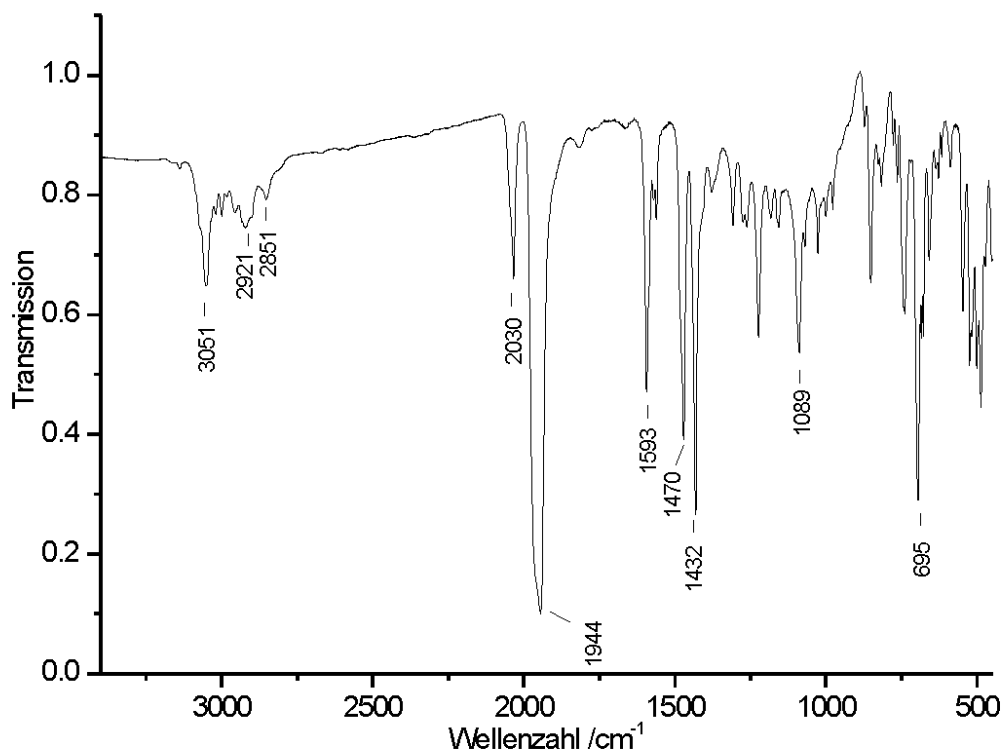


Abbildung 7.7: MIR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]

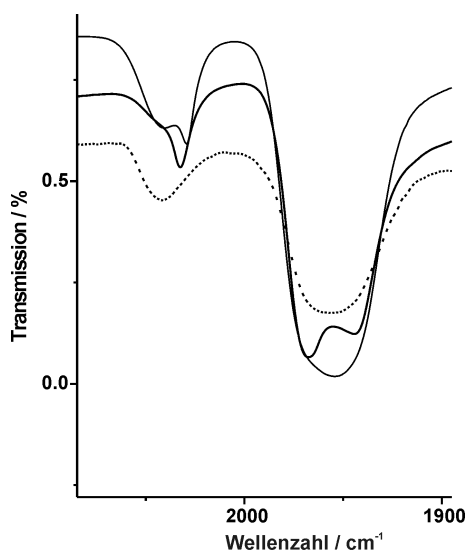


Abbildung 7.8: Struktur der N-N-Banden von [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)]
(durchgezogene Linien: KBr, gepunktete Linie: CH₂Cl₂-Lösung)

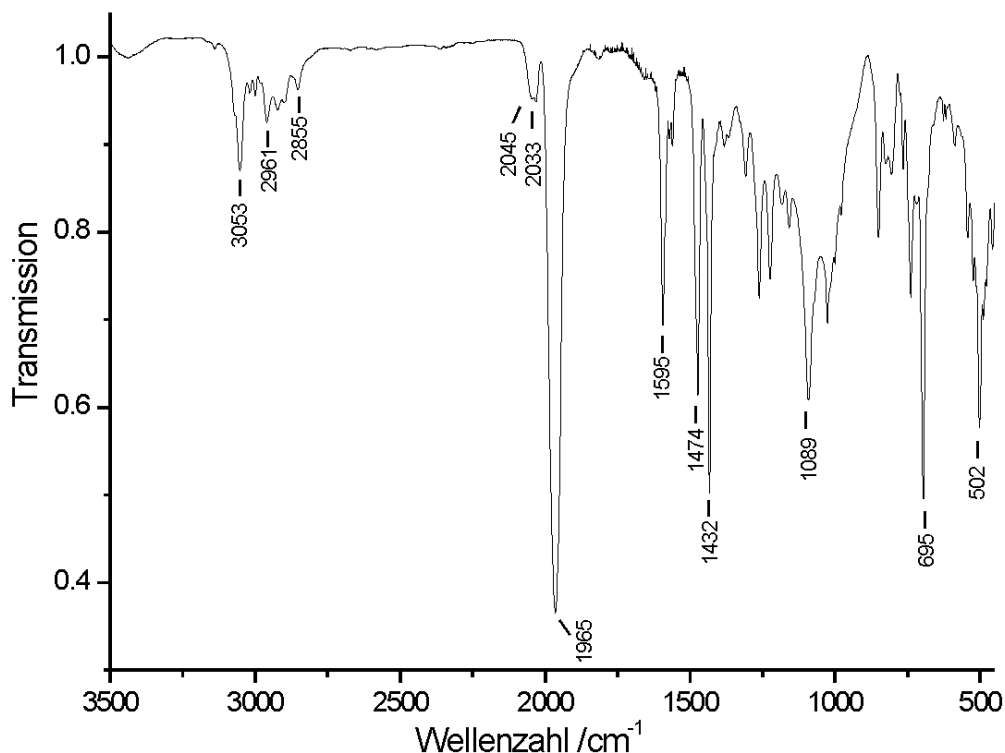
Bis(Distickstoff)komplexe wie z.B. [Mo(N₂)₂(dppe)₂] ($\nu_s(\text{NN})= 2030 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{NN})= 1980 \text{ cm}^{-1}$).[98] Zum einen ist die antisymmetrische Bande zu geringen Wellenzahlen verschoben (pyNP₂: 1944/1968 cm⁻¹, dppe: 1980 cm⁻¹), zum anderen ist die Differenz zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Schwingung größer. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von Hidai *et. al.* für den Komplex mit propylen-verbrückten Phosphinen [Mo(N₂)₂(dppp)₂] ($\nu_s(\text{NN})= 2010 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{NN})= 1925 \text{ cm}^{-1}$) gemacht.[14] Diese Eigenschaft wird dadurch hervorgerufen, dass dppp und pyNP₂ einen Bisswinkel näher an 90° haben (pyNP₂: ~87°, dppe: ~80°) und daher die Wechselwirkung zwischen Metall und Phosphin stärker ausgeprägt ist. Die Folge ist eine etwas stärkere Aktivierung der N₂-Liganden.

Eine weitere intensive Bande im IR-Spektrum ist eine charakteristische Bande des Pyridinringes bei $\nu(\text{C}=\text{N})= 1593 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande ist gegenüber der Bromidvorstufe [MoBr₃(pyNP₂)(thf)] (1596 cm⁻¹) nur unwesentlich verschoben und zeigt daher, dass der Pyridinring nicht an das Metallzentrum koordiniert ist. Weitere intensive Banden bei 1470 cm⁻¹ und 1432 cm⁻¹ entsprechen charakteristischen C=C-Streckschwingungen der Phenylphosphinliganden.

7.4.2 [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)]

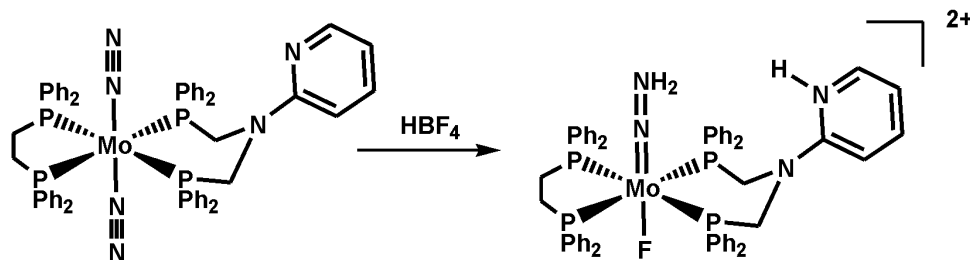
Das MIR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] zeigt große Ähnlichkeit zu dem des analogen dppe-Komplexes. Die symmetrische N-N-Valenzschwingung besitzt eine Bande mit zwei Minima bei 2045 cm⁻¹ und 2033 cm⁻¹. Die antisymmetrische Bande zeigt ein intensives Signal bei 1965 cm⁻¹. Wie beim dppe-Komplex zeigt auch bei [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)] die $\nu_s(\text{NN})$ -Bande eine leichte Aufspaltung. Möglicherweise ist die Bandenstruktur wie im dppe-Komplex auf die Anordnung der Komplexe im Festkörper zurückzuführen. Da die Verbindung aber nicht röntgenographisch charakterisiert werden konnte, ist eine definitive Aussage hierzu nicht möglich.

Der nichtkoordinierte Pyridinring verursacht eine intensive Bande bei 1595 cm⁻¹. Die Lage ist ungefähr die gleiche wie in der Bromidvorstufe (1596 cm⁻¹) und im analogen dppe-Bis(distickstoff)komplex (1593 cm⁻¹).

Abbildung 7.9: MIR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)(pyNP₂)]

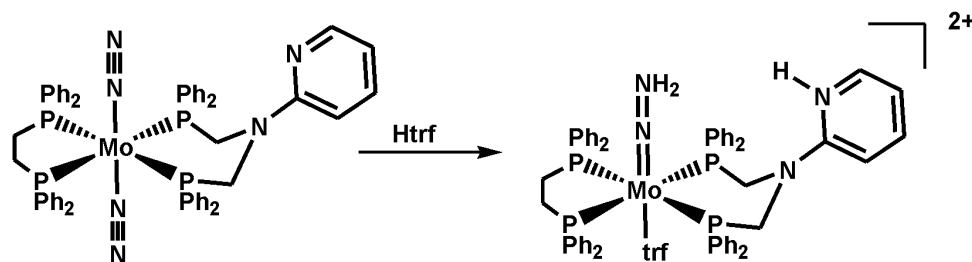
7.5 Synthese von Mo-NNH₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

Die Darstellung der NNH₂-Komplexe erfolgte wie bei der Synthese anderer Hydrazidokomplexe durch Protonierung mit einer starken Säure.[87] Durch Protonierung mit Tetrafluoroborsäure (HBF₄) konnte der Hydrazidokomplex [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ dargestellt werden. Die Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure (Htrf) führte zum analogen Triflatkomplex [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂. Im Unterschied zu anderen Distickstoffkomplexen, bei denen es nur zu einer doppelten Protonierung des Komplexes am N₂-Liganden kommt, erfolgt bei den pyNP₂-Komplexen auch eine sekundäre Protonierung des Pyridinrings.

7.5.1 Synthese von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

Zu einer Lösung aus 300 mg (0.28 mmol) [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] in 8 mL Dichlormethan wurden bei -15°C 0.115 mL HBF₄*Et₂O zugegeben. Der Ansatz wurde für 15 min gerührt und mit 15 mL n-Hexan überschichtet. Der Feststoff wurde abfiltriert und viermal in 20 mL Diethylether gerührt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 270 mg (82%, C₅₇H₅₅N₄B₂F₉P₄Mo, M_W=1208.49 g/mol)

Elementaranalyse	C	H	N
Theoretischer Wert:	56.6	4.6	4.6
Gefundener Wert:	55.0	4.8	3.9

7.5.2 Synthese von [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](trf)₂

Zu einer Lösung aus 300 mg (0.28 mmol) [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] in 8 mL Dichlormethan wurden bei -15°C 0.075 mL Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Der Ansatz wurde für 15 min gerührt und mit 15 mL n-Hexan überschichtet. Es entstand eine ölige Substanz, die vom überstehenden Lösungsmittel befreit wurde. Der Rückstand wurde viermal in 20 mL Diethylether gerührt. Der braun-gelbe Feststoff wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 335 mg (74%, C₆₀H₅₅N₄S₃O₉F₉P₄Mo, M_W=1462.5 g/mol)

Elementaranalyse	C	H	N	S
Theoretischer Wert:	47.4	3.6	3.6	6.3
Gefundener Wert:	45.5	3.9	3.3	7.0

7.6 Kristallstruktur

von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

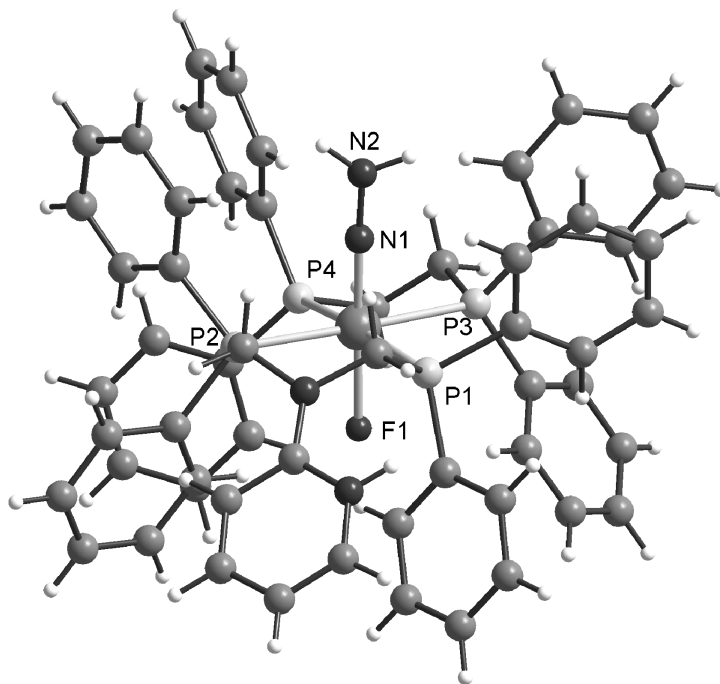


Abbildung 7.10: Kristallstruktur von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

Kristalle des Hydrazidokomplexes [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ konnten durch Diffusion von Diethylether in eine methanolische Lösung des Komplexes über einen Zeitraum von ca. 10 d erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit vier Komplexeinheiten pro Elementarzelle. Die Phosphoratome des dppe- und des pyNP₂-Liganden liegen in einer Ebene des Koordinationsoktaeders. Der NNH₂- und der Fluoroligand stehen in *trans*-Position zu einander. Der Bisswinkel des pyNP₂-Liganden beträgt 89.66° und ist damit etwas größer als im entsprechenden Distickstoffkomplex (86.68°). Der Bisswinkel des dppe-Liganden ist mit 79.53° gegenüber dem N₂-Komplex nahezu unverändert (79.62°). Die Molybdän-Stickstoffbindung hat eine Länge von 1.755 Å und ist damit gegenüber der Mo-N-Bindung des N₂-Komplexes (2.02 Å) verkürzt. Bei der N-N-Bindung kommt es durch die Protonierung zu einer Herabsetzung der Bindungsordnung, was

sich in der Vergrößerung des N-N-Bindungsabstandes von 1.12 Å im N_2 -Komplex auf 1.326 Å im NNH_2 -Komplex zeigt. Der Abstand des Fluoroliganden zum Metallzentrum beträgt 1.9883 Å.

Mo(1)-N(1)	1.755(2)	Mo(1)-P(2)	2.5351(8)
Mo(1)-F(1)	1.9883(16)	Mo(1)-P(3)	2.5699(8)
Mo(1)-P(1)	2.5032(8)	Mo(1)-P(4)	2.5755(8)
N(1)-Mo(1)-F(1)	178.70(10)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.38(2)
N(1)-Mo(1)-P(1)	86.89(9)	P(2)-Mo(1)-P(3)	174.95(3)
F(1)-Mo(1)-P(1)	91.94(5)	N(1)-Mo(1)-P(4)	101.61(9)
N(1)-Mo(1)-P(2)	86.22(8)	F(1)-Mo(1)-P(4)	79.52(5)
F(1)-Mo(1)-P(2)	94.33(5)	P(1)-Mo(1)-P(4)	170.35(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	89.66(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	95.43(3)
N(1)-Mo(1)-P(3)	94.46(8)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.53(2)
F(1)-Mo(1)-P(3)	85.09(5)	N(1)-N(2)	1.326(4)

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$

Kristall	[MoF(NNH ₂)(dppe)(pyNHP ₂)](BF ₄) ₂
Summenformel	C ₅₇ H ₅₅ B ₂ F ₉ MoN ₄ P ₄
Molmasse	1208.49
Kristallgrösse (mm ³)	0.2 x 0.08 x 0.06
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Z	4
a (Å)	12.5791(6)
b (Å)	31.2199(16)
c (Å)	13.8330(9)
α (°)	90
β (°)	94.438(7)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	5416.2(5)
hkl Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -35 ≤ k ≤ 35, -15 ≤ l ≤ 15
Temperatur (K)	170(2)
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1.482
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.435
Absorptionskorrektur	Numerisch
F(000)	2472
θ-Bereich der Datensammlung (°)	1.75 bis 24.10
Beobachtete Reflexe	24176
Unabhängige Reflexe	8538 [R(int) = 0.0319]
Daten/Parameter	8538 / 705
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on F ²	1.017
R (I > 2σ(I))	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0998
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1057
δF (e Å ⁻³)	0.727 / -0.497

Tabelle 7.4: Kristallographische Parameter von
[MoF(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](BF₄)₂

7.7 NMR-Spektroskopie von Mo-NNH₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

Beide Hydrazidokomplexe wurden mit Hilfe der ¹H-, ³¹P-, ¹³C-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie untersucht. Im Mittelpunkt der Untersuchung stand dabei die Frage, ob der pyNP₂-Ligand am Amin- oder Pyridinstickstoff protoniert ist.

7.7.1 [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

7.7.1.1 ³¹P-NMR-Spektroskopie

Das ¹⁹F entkoppelte und das gekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Das entkoppelte Spektrum besitzt die AA'XX'-Struktur eines Vierspinsystems. Das Signal bei 43.5 ppm wird durch die Phosphoratome des dppe-Liganden verursacht, das Signal bei 16.9 ppm kann den pyNP₂-Phosphoratomen zugeordnet werden. Beide Signale sind im Vergleich zu denen des Distickstoffkomplexes hochfeldverschoben (dppe: 61.5 ppm, pyNP₂: 32.3 ppm), was auf die Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums oder eine Änderung der Koordinationsgeometrie des Komplexes zurückzuführen ist.

Durch Simulation konnten folgende Kopplungskonstanten ermittelt werden:

${}^2J_{PP,trans} = 132.0$ Hz (P₁-P₄, P₂-P₃), ${}^2J_{PP,cis} = -26.5$ Hz (P₁-P₃, P₂-P₄), ${}^2J_{PP,cis} = -33.0$ Hz (P₁-P₂) und ${}^{2,3}J_{PP,cis} = 3.0$ Hz (P₃-P₄).

Der in *trans*-Position zum NNH₂-Liganden gebundene Fluoroligand verursacht im ¹⁹F gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum eine weitere Aufspaltung der Signale mit einer Kopplungskonstanten von ${}^2J_{PF,cis} = -31.0$ Hz

7.7.1.2 ¹⁹F-NMR-Spektroskopie

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ ist in Abbildung 7.12 gezeigt. Der koordinierte Fluoroligand zeigt ein Signal in Form eines Quintetts bei 148.1 ppm. Folglich besitzt die Kopplungskonstante zu den Phosphoratomen der beiden Phosphinliganden ungefähr den gleichen Wert von ca. -31 Hz (sonst würde das Signal eine dt-Struktur zeigen). Im ³¹P entkoppelten ¹⁹F-Spektrum zeigt das Signal

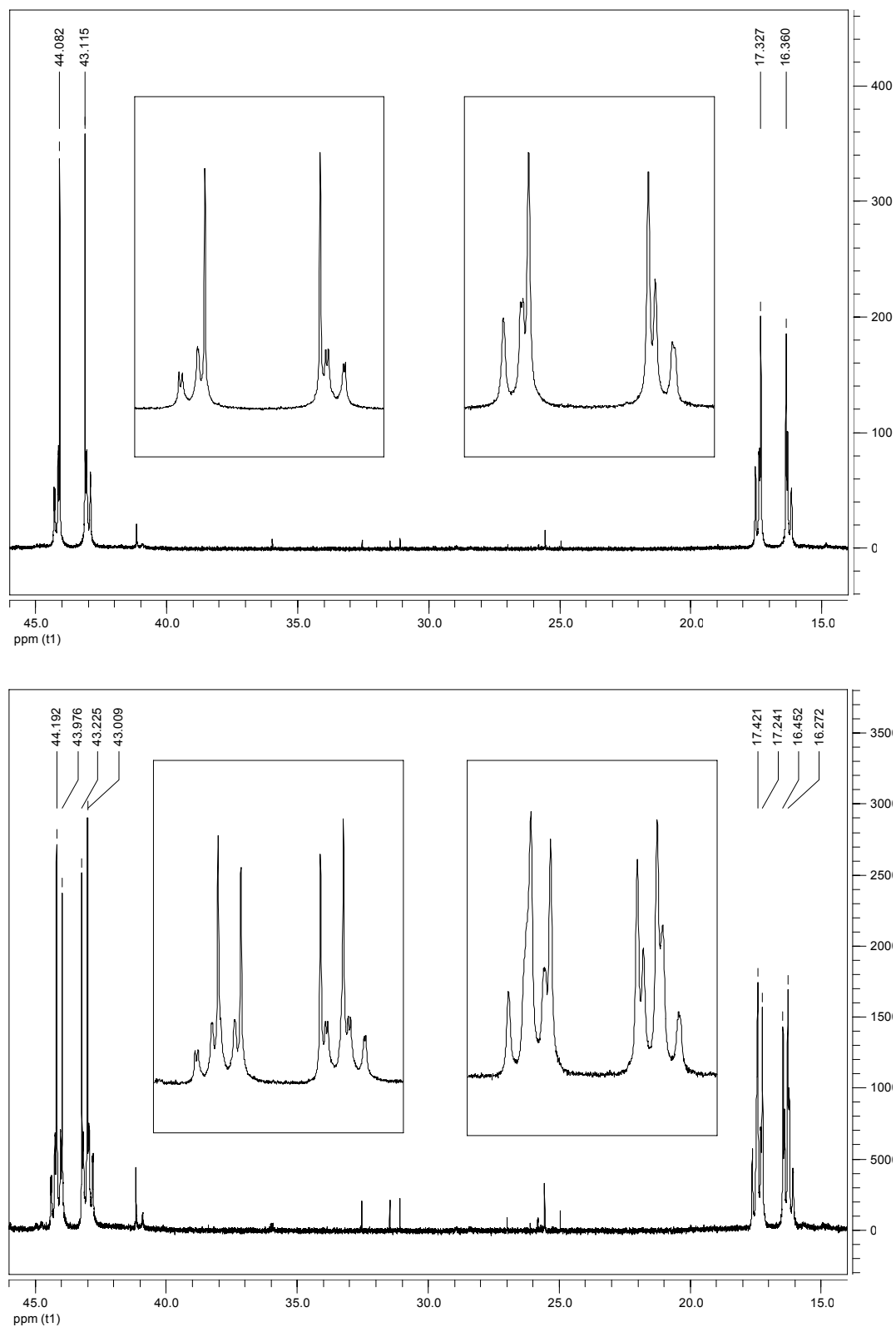


Abbildung 7.11: ¹⁹F-entkoppeltes (oben) und ¹⁹F-gekoppeltes (unten) ³¹P-NMR-Spektrum von [MoF(NNH₂)₂(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

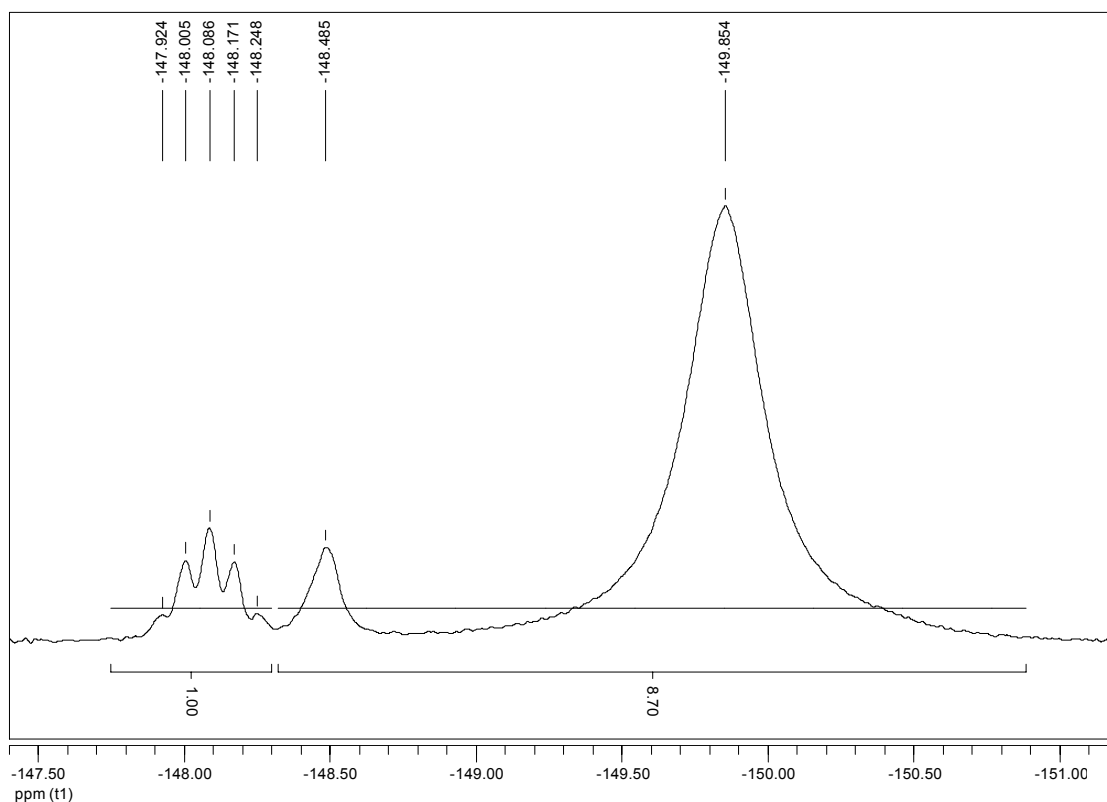


Abbildung 7.12: ¹⁹F-NMR-Spektrum von
 $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$

ein Singulett. Das intensive Signal bei -19.9 ppm wird durch die BF₄⁻-Gegenionen hervorgerufen. Das weniger intensive Signal bei -148.5 ppm kann nicht eindeutig zugeordnet werden, möglicherweise wird es durch eine Verunreinigung hervorgerufen.

7.7.1.3 ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie

Mit der ¹H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Hydrazidokomplex $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$ neben dem NNH₂-Liganden auch am pyNP₂-Liganden protoniert ist. Die Frage, ob der pyNP₂-Ligand am Amin- oder Pyridinstickstoff protoniert ist, konnte durch ein ¹H-¹H-COSY-Spektrum aufgeklärt werden. Ein Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 7.13 gezeigt. Ein NH-Proton konnte dem Peak bei 10.7 ppm zugeordnet werden. Das Signal zeigt drei Kopplungen zu Signalen des Pyridinringes (py⁴, ca. 7.3 ppm; py³/py⁵, 6.5 ppm/5.8 ppm). Eine Kopplung zu den Wasserstoffkernen der Methylenbrücken des pyNP₂-Liganden

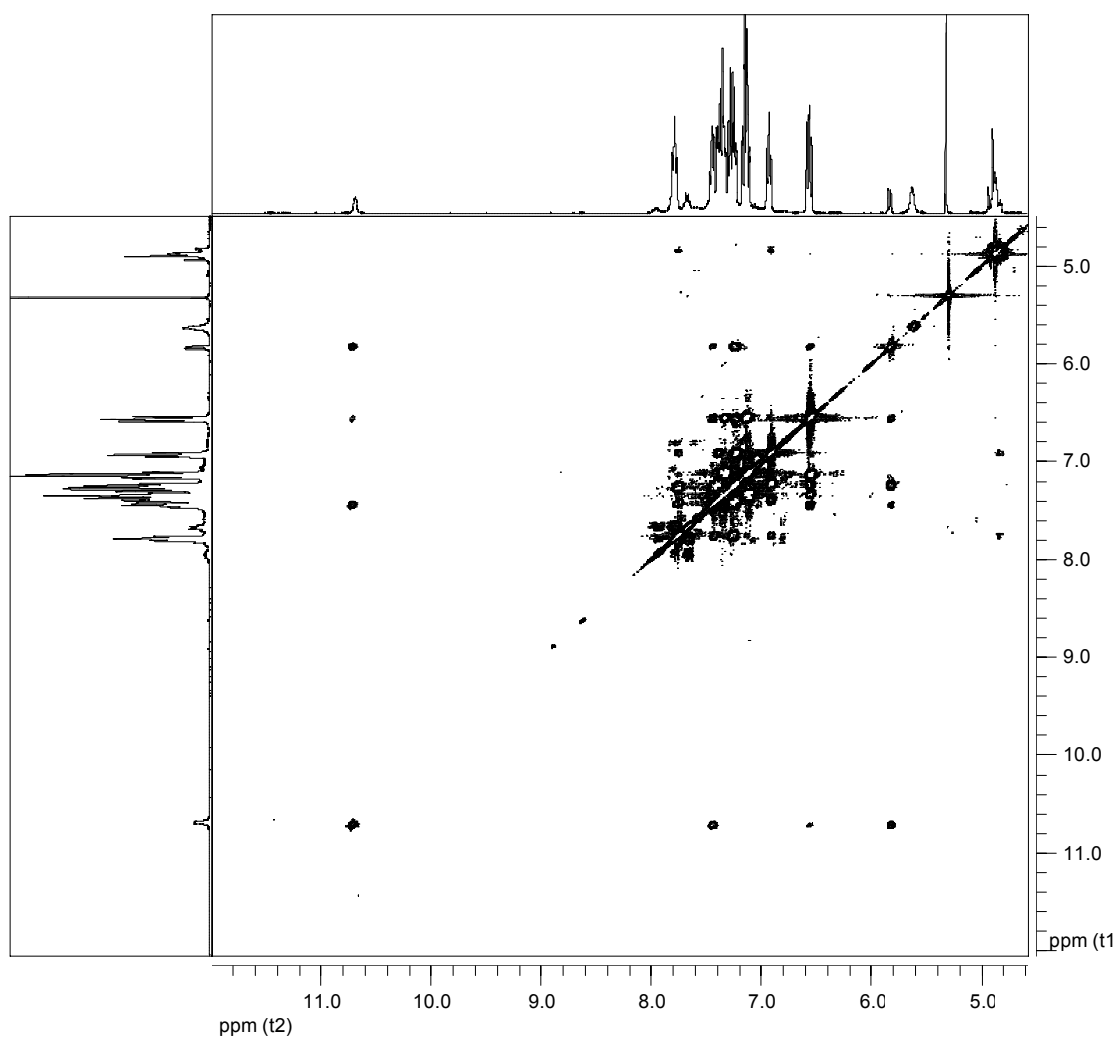


Abbildung 7.13: ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum von
 $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$

(4.9 ppm) ist nicht vorhanden. Die Protonen des Hydrazidoliganden verursachen eine breite Resonanz bei 5.6 ppm.

Daneben sind noch die Signale der Phenylprotonen und eine breite Signalgruppe für die Ethylenbrücke des dppe-Liganden (2.6 ppm) erkennbar.

Die ¹³C- und ¹¹B-NMR spektroskopische Untersuchung lieferte folgende Ergebnisse:
¹³C{¹H} NMR(δ, CCl₂D₂, 20°C): 160.0 (py²), 143.6 (py⁶), 136.5 (py³), 135 - 128 (Ph, pyNP₂/dppe), 113.3 (py⁵), 111.7 (py⁴), 53.3 (NCH₂P), 28.1 (PCH₂CH₂P).

¹¹B{¹H} NMR(δ, CCl₂D₂, 20°C): -0.17 (BF₄⁻)

7.7.2 [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂

7.7.2.1 ³¹P-NMR-Spektroskopie

Das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂ zeigt zwei intensive Signale in Form eines AA'XX'-Spektrums: Das Signal bei 41 ppm wird durch die Phosphoratome des dppe-Liganden hervorgerufen, das Signal bei 19.7 ppm (thf) bzw. 17.7 ppm (CD₂Cl₂) kann den Phosphoratomen des pyNP₂-Liganden zugeordnet werden. Daneben sind noch zwei weitere weniger intensive Signale mit einer AA'XX'-Struktur erkennbar. Eine exakte Zuordnung dieser Spezies konnte nicht erfolgen. Zum einen könnte es sich um eine Verunreinigung aus der Synthese handeln. Diese Möglichkeit erscheint allerdings eher unwahrscheinlich, da die Spezies bei wiederholter Synthese im gleichen Verhältnis zum Hauptprodukt auftritt. Zum anderen könnte es sich um eine Spezies handeln, die in Lösung entsteht.

7.7.2.2 ¹⁹F-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt je ein Signal für das koordinierte Triflation (-76.2 ppm) und das freie Triflation (-78.9 ppm). Das Integralverhältnis des Komplexes [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂ sollte 1:2 (koordiniertes Triflat / freies Triflat) betragen, es liegt aber bei 1:3.3. Möglicherweise trägt auch das Nebenprodukt, das im ³¹P-NMR zu beobachten ist, zur Verschiebung dieses Verhältnisses bei.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) zeigt bei 12.9 ppm das Signal des NH-Protons des protonierten Pyridinrings. Das ¹H-¹H-COSY-Spektrums zeigt eine Wechselwirkung dieses Signals mit den Protonen des Pyridinrings (py⁵, py⁴). Die Protonen des Hydrazidoliganden können einem breiten Singulett bei 6.5 ppm zugeordnet werden. Weitere charakteristische Signale der Verbindung sind neben einer Reihe von Phenylprotonenpeaks die Signale der CH₂-Einheiten des pyNP₂-Liganden (5.0 ppm) und des dppe-Liganden (2.7 ppm).

¹³C{H} NMR(δ, CCl₂D₂, 20°C): 151.5 (py²), 143.6 (py⁶), 136.5 (py³), 135 - 128 (Ph, pyNP₂/dppe), 113.3 (py⁵), 111.8 (py⁴), 53.3 (NCH₂P), 28.1 (PCH₂CH₂P).

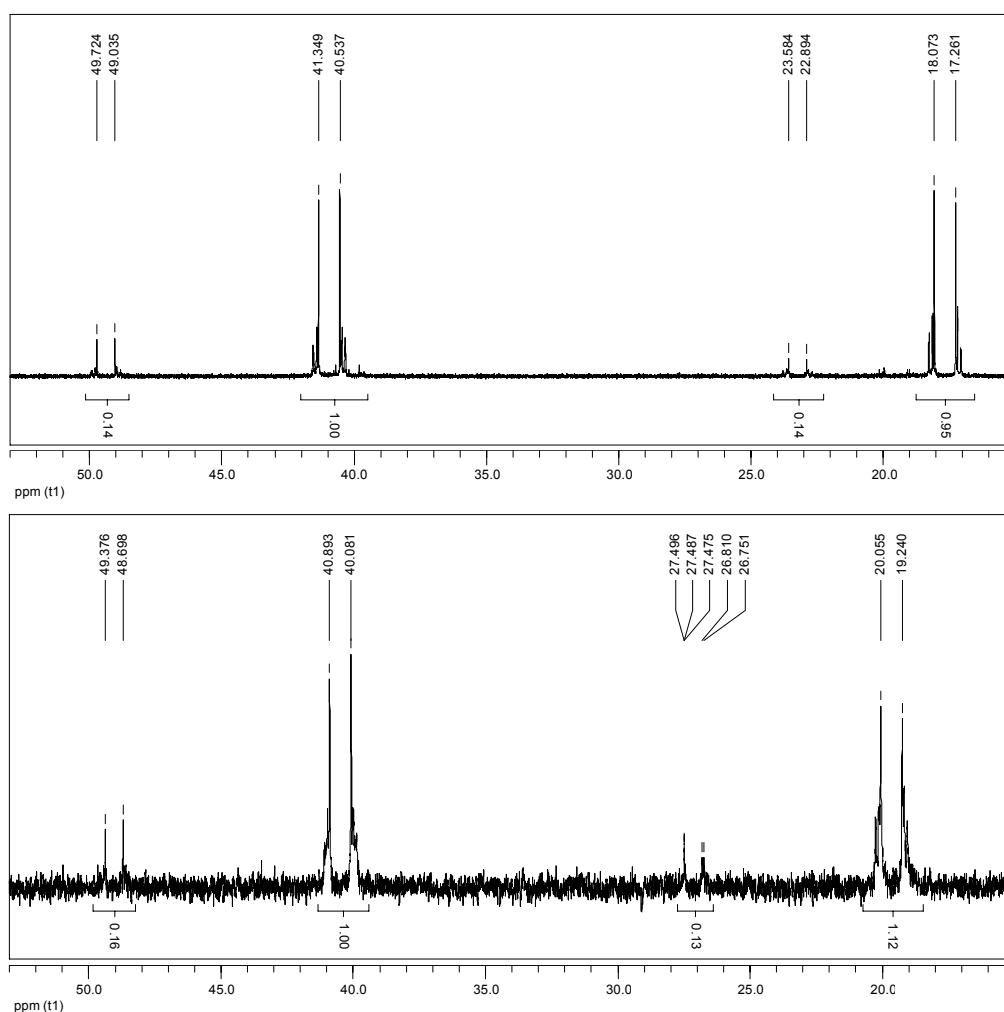


Abbildung 7.14:

³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂ in THF-*d*⁸ (unten) und CD₂Cl₂ (oben)

7.8 IR-Spektroskopie von Mo-NNH₂-Komplexen mit pyNP₂-Coliganden

7.8.1 [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

Das IR-Spektrum von [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ (Abbildung 7.15) zeigt im Unterschied zum entsprechenden Bis(Distickstoff)komplex keine intensiven Banden für die N-N-Valenzschwingungen. Die antisymmetrische und die symmetrische N-H-Schwingung des NNH₂-Liganden verursachen Banden bei $\nu_{as} = 3335 \text{ cm}^{-1}$ und

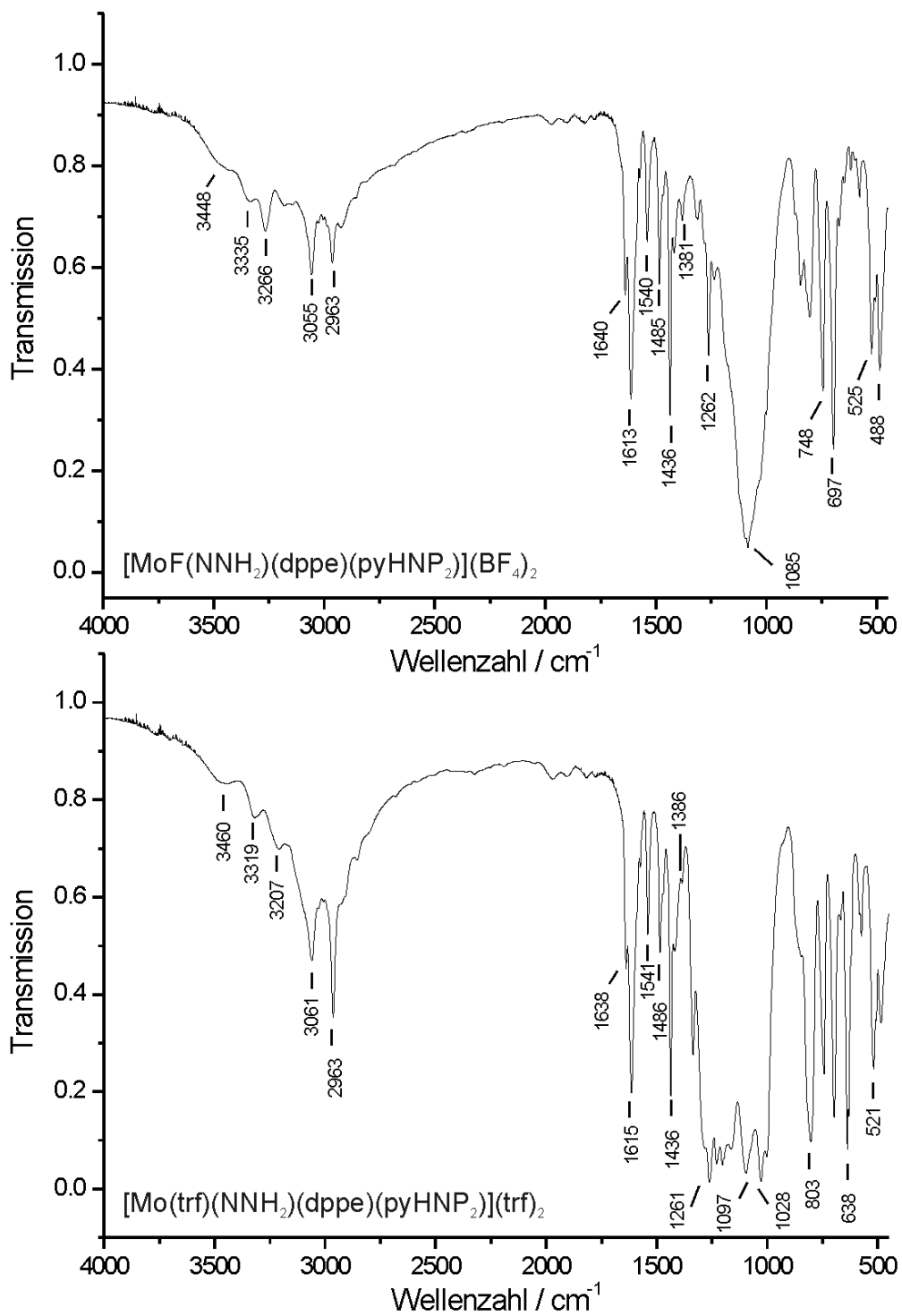


Abbildung 7.15: IR-Spektrum von $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$ (oben) und $[\text{Mo}(\text{trf})(\text{NNH}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{trf})_2$ (unten)

$\nu_{as} = 3266 \text{ cm}^{-1}$ (Vgl. [WF(NNH₂)(dppe)₂](BF₄) 3333 cm⁻¹ / 3258 cm⁻¹).[100] Die N-N-Bande und weitere Banden der MoNNH₂-Einheit können aufgrund der geringen Intensität ohne Isotopensubstitution nicht zugeordnet werden. Die charakteristische Bande des Pyridinrings, die im N₂-Komplex bei $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1593 \text{ cm}^{-1}$ liegt, ist durch die Protonierung auf 1613 cm⁻¹ verschoben. Desweiteren sind die charakteristischen Banden der Phenylphosphinliganden bei 1485 cm⁻¹ und 1436 cm⁻¹ sowie die B-F-Streckschwingung bei 1085 cm⁻¹ im Spektrum zu finden.

7.8.2 [Mo(trf)(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](trf)₂

Die antisymmetrische und die symmetrische N-H-Streckschwingung des Triflat-NNH₂-Komplexes sind im Vergleich zu [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂ bei etwas niedrigeren Wellenzahlen zu finden, $\nu_{as} = 3319 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} = 3207 \text{ cm}^{-1}$. Ansonsten zeigt das Spektrum eine große Ähnlichkeit zu dem des Fluorokomplexes: Die Bande des protonierten Pyridinringes ist bei 1615 cm⁻¹ zu finden, die Banden der Phenylphosphine liegen bei 1486 cm⁻¹ und 1436 cm⁻¹. Die intensiven Absorptionen bei 1261 cm⁻¹ und 1097 cm⁻¹ können den symmetrischen und antisymmetrischen S-O-Schwingungen des Triflats zugordnet werden. Ebenso wie beim Fluorokomplex konnten auch beim Triflatkomplex bis auf die N-H-Schwingungen keine weiteren Banden des Hydrazidoliganden zugeordnet werden.

7.9 Diskussion

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von Mo-N₂- und NNH₂-Komplexen mit dem gemischten P/N-Ligand pyNP₂ dargestellt. Die Synthese erfolgte ausgehend von den Mo(III)-Vorstufen [MoX₃(pyNP₂)(thf)] (X = Cl⁻, Br⁻), an denen der pyNP₂-Ligand koordiniert ist. Aufgrund der *fac*-Geometrie des dreizähligen pyNP₂-Liganden und der *mer*-Koordination des Komplexes [MoX₃(thf)₃] kann der Ligand nur über die beiden Phosphingruppen an das Metallzentrum binden. Die bessere Reaktivität der Bromverbindung im Vergleich zum analogen Chlorokomplex ist in der Literatur für Austauschreaktion gegen Phosphine bekannt.[121][123] Durch Reduktion der Mo(III)-Vorstufe bei Zugabe eines weiteren Diphosphins unter N₂

konnten die Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$ und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{pyNP}_2)]$ dargestellt werden. Weitere Reaktionen wurden ausgehend vom dppe-Komplex durchgeführt, da der dppm Komplex nur in schlechten Ausbeuten darstellbar war und eine geringe Stabilität zeigte.

Im Gegensatz zum in Kapitel 4 vorgestellten Pentaphosphinkomplex konnte für die pyNP_2 -Systeme in keinem Fall eine Mono- N_2 -Verbindung nachgewiesen werden. Dies zeigt, wie stark bei der reduktiven Darstellung die resultierende Komplexgeometrie von der Art der eingesetzten Vorstufe abhängt. Die Bildung des Mono- N_2 -Pentaphosphinkomplexes $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ wird durch die Vorstufe $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ begünstigt, in der der dreizählige Ligand schon vollständig an das Metallzentrum gebunden ist. Die Darstellung eines Mono- N_2 -Komplexes mit einem vollständig koordinierten pyNP_2 -Ligand müsste daher auch ausgehend von einer Molybdänvorstufe erfolgen, bei der der Ligand schon dreizählig an das Metallzentrum gebunden ist. Für die Mo(III)-Halogenidverbindungen ist diese Anordnung aber nur schwer vorstellbar, da sie bevorzugt in *mer*-Anordnung vorliegen und die *fac*-Geometrie häufig zur irreversiblen Dimerisierung der Metallzentren führt.

Durch Protonierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$ konnten die Hydrazidokomplexe $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Mo}(\text{trf})(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{trf})_2$ dargestellt werden. In diesen Verbindungen ist der pyNP_2 -Ligand ebenfalls zweizählig über die Phosphingruppen an das Metallzentrum gebunden, und die *trans*-Position zum NNH_2 -Liganden wird durch das Gegenion der eingesetzten Säure besetzt. Im Gegensatz zu anderen Hydrazidokomplexen dieser Art besitzen die pyNP_2 -Komplexe am Liganden zusätzliche basische Zentren. Diese werden ebenfalls am Pyridinstickstoff protoniert, so dass der Ligand in der Form pyHNP_2^+ vorliegt.

Diese sekundär protonierten Hydrazidokomplexe stellen interessante Verbindungen für weitere Untersuchungen dar (Abbildung 7.16): Zum einen besteht die Möglichkeit der Reaktion mit Basen. Dabei könnte die Deprotonierung am NNH_2 -Ligand stattfinden und zu sekundär protonierten Diazenidokomplexen führen. Die andere Möglichkeit wäre die Deprotonierung des Pyridinrings unter Erhalt des NNH_2 -Liganden. Zum anderen könnte eine Zweielektronenreduktion des sekundär protonierten Komplexes eine N-N-Bindungsspaltung hervorrufen, die zu NH_3 und dem Nitridokomplex

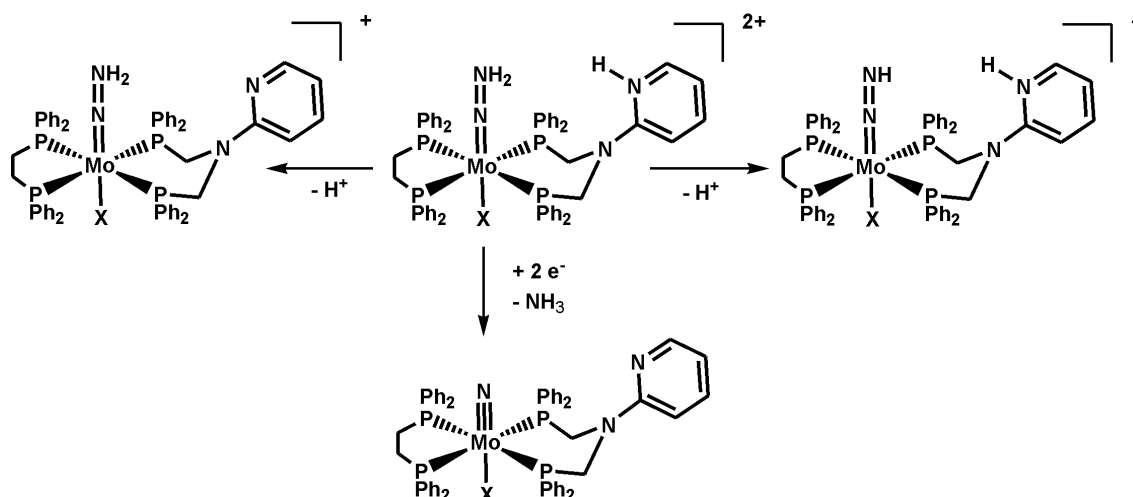


Abbildung 7.16: Möglichkeiten zur weiteren Umsetzung von sekundär protonierte NNH₂-Komplexe

führt.

Neben der Protonierung von [Mo(N₂)₂(dppf)(pyNP₂)] mit Säuren, die ein koordinierendes Gegenion besitzen, könnten außerdem nichtkoordinierende Säuren verwendet werden. Die Koordinationsstelle in *trans*-Position zum NNH₂-Liganden könnte bei Abwesenheit von koordinierenden Gegenionen durch den freien Pyridinliganden besetzt werden, wobei die sekundäre Protonierung am Aminstickstoff erfolgt.

Kapitel 8

Versuche zur Stickstofffixierung unter Verwendung von pyN_2P_4

Zur Darstellung eines stabilen Mo(0)/W(0)-Distickstoffkomplexes mit dem fünfzähligen pyN_2P_4 -Liganden wurden verschiedene Syntheseveruche unternommen. Dabei wurden grundsätzlich Molybdän- oder Wolframvorstufen unter N_2 -Atmosphäre reduziert. Es wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt: Zum einen wurden die Metallvorstufen direkt unter Ligandzugabe reduziert, zum anderen wurde der Ligand erst an die Vorstufe gebunden und anschließend unter Stickstoffzufuhr reduziert. Eine graphische Übersicht der Syntheseveruche ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Keine der Synthesen führte zu einer Verbindung in der der pyN_2P_4 -Ligand fünfzählig in einem Mono- N_2 -Komplex gebunden ist. Bei der einstufigen Syntheser Variante fielen in der Regel braune, vermutlich polymere Feststoffe an, die kein gebundenes N_2 enthielten.

Bei den zweistufigen Syntheseveruchen wurde der pyN_2P_4 -Ligand zuerst an ein Mo(III)-Zentrum gebunden. Dies erfolgte durch Ligandenaustausch an den Komplexen $[\text{MoBr}_3(\text{thf})_3]$ und $(\text{NBu}_4)[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$. Die Reaktionsprodukte waren allerdings schlecht reproduzierbar und zeigten häufig große Abweichung in der Elementaranalyse. Bei der Reduktion der Mo(III)- pyN_2P_4 -Vorstufen unter N_2 zur Oxidationsstufe 0 konnten N_2 -haltige Verbindungen isoliert werden. Das IR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 8.2) zeigt allerdings zwei N-N-Banden. Dies lässt auf die Existenz eines Bis(distickstoff)komplexes schließen, indem der mehrzählige pyN_2P_4 -

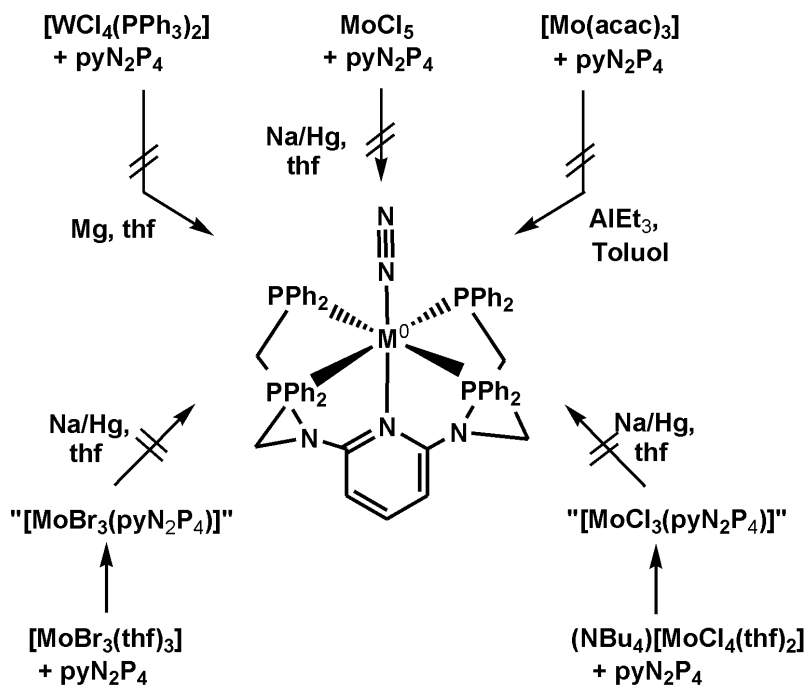


Abbildung 8.1: Versuche zur Darstellung eines Mono- N_2 - pyN_2P_4 -Komplexes

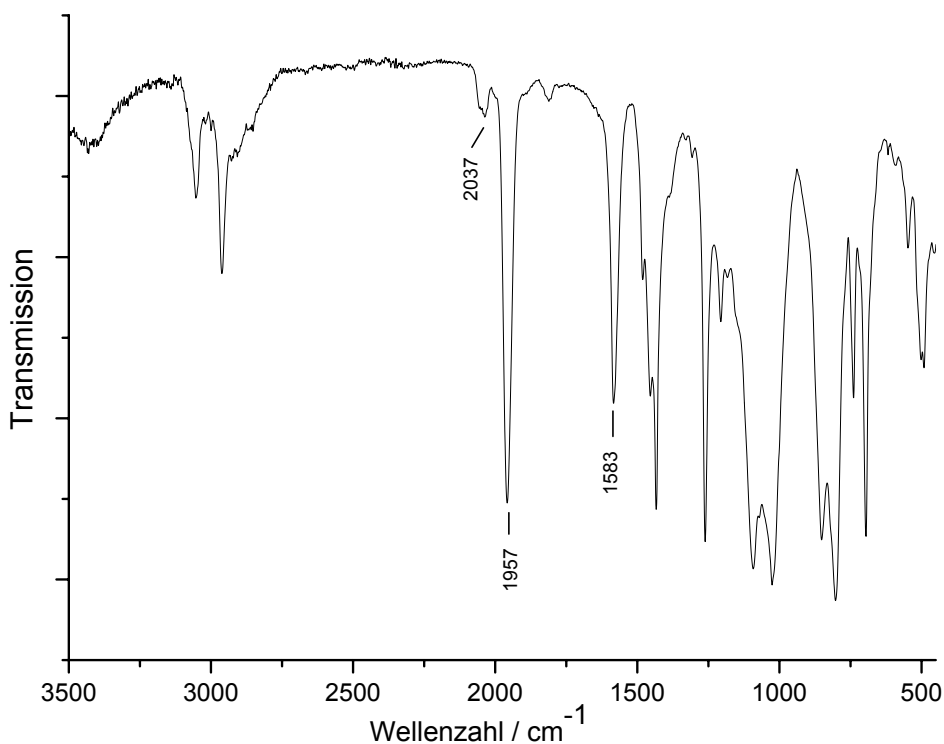


Abbildung 8.2: IR-Spektrum des Reduktionsproduktes von „ $[\text{MoCl}_3(\text{pyN}_2\text{P}_4)]$ “

Ligand verbrückend vorliegt. Ein weiteres Indiz für diese Anordnung ist die Pyridinbande bei 1583 cm^{-1} , die bei einer vollständigen Koordination des Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben sein müsste. Eine genaue Charakterisierung konnte auch mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht erfolgen, da das Spektrum nur eine Reihe breite Signale für koordinierten und nichtkoordinierten Phosphor enthält. Eine vergleichbare Reaktivität wurde bereits für den tetradentaten Phosphinliganden 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan (prP_4) beobachtet.[124] Aus diesem Grund kann vermutet werden, dass es grundsätzlich problematisch ist, polydentate Phosphinliganden unter reduktiven Bedingungen an $\text{Mo}(0)$ - und $\text{W}(0)$ -Zentren zu binden. Bei der Reaktion scheint es immer eine sehr starke Tendenz zur verbrückenden Koordination der Phosphine zu geben.

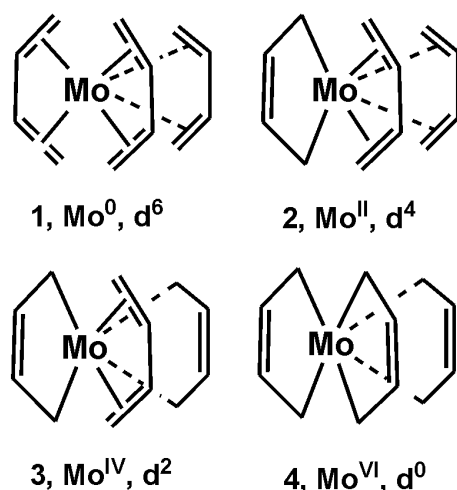
Kapitel 9

Synthese und Charakterisierung von Mo(0)/Mo(I)-Butadienkomplexen

Molybdän(0)-Butadienkomplexe stellen eine interessante Ausgangsverbindung zur Synthese neuer Substanzen dar, allerdings ist über ihre Reaktivität relativ wenig bekannt. Untersucht wurde bisher nur die Umsetzung mit Kohlenmonoxid, bei der über verschiedene Dienzwischenstufen das sehr stabile $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ gebildet wird. Außerdem konnte festgestellt werden, dass der Komplex unter erhöhtem Druck Ethen und Butadien polymerisieren kann.[125]

Die erste Darstellung des Komplexes erfolgte von Skell *et. al.* durch Metallatom-Ligand-Cokondensation, d.h. durch Kondensation von Molybdänatomen auf gekühltem Butadien konnte der Komplex $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ in einer Ausbeute von 50-60% isoliert werden.[126] Die konventionelle Darstellung erfolgte ausgehend von MoCl_5 oder $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_2]$ mit Butadien durch Reduktion mit Mg-Sand oder Mg-Anthracen.[125][127] Neben dem Butadienkomplex konnten mit Hilfe dieser Methode auch die analogen Isopren- und 2,3-Dimethylbutadienkomplexe dargestellt und isoliert werden.[127]

Die Tris(butadien)molybdän(0)-Komplexe besitzen eine trigonal-prismatische Koordination, die für Molybdän in der Oxidationsstufe 0 sehr ungewöhnlich ist. Daher wurde der Komplex mit Hilfe zahlreicher Methoden (Einkristallstrukturanalyse, NMR, Photoelektronenspektroskopie) untersucht.[127][129] Eine umfassende Beschreibung der Bindungsverhältnisse erfolgte durch Kaupp *et. al.* mit

Abbildung 9.1: Resonanzstrukturen des $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ -Komplexes

Hilfe einer Tieftemperatur-Einkristallstrukturanalyse und quantenmechanischer Berechnungen.[130] Die Kristallstruktur zeigt einen Bindungslängenausgleich zwischen den Doppelbindungen und der Einfachbindung der Butadienliganden. Die terminale C-C-Bindung besitzt eine Länge von 1.414 Å, die zentrale C-C-Bindung eine Länge von 1.403 Å (freies Butadien: C=C 1.348 Å, C-C 1.468 Å).[131] Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurde die Wahrscheinlichkeit der unterschiedlichen Resonanzstrukturen berechnet (Abbildung 9.1). Der Ligand kann in zwei unterschiedlichen Extremformen formuliert werden: zum einen als neutraler Ligand mit zwei Doppelbindungen an den terminalen C-C-Bindungen, zum anderen als dianionischer 2,3-Buten-1,4-Diyliligand mit einer Doppelbindung an der zentralen C-C-Bindung. Die dianionische Spezies kann aufgrund der starken Rückbindung in die π^* -Orbitale des Butadiens vorliegen. Die bindungstheoretische Analyse zeigt, dass die Bindungssituation in $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ am besten durch die Resonanzstrukturen **3** und **4** wiedergegeben wird (Abbildung 9.1), während die Strukturen **1** und **4** nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzen.

Im ersten Teil dieses Kapitels erfolgt die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von Tris(butadien)molybdän(0) $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ und Tris(2,3-Dimethylbutadien)molybdän(0) $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$. Dazu wurden die IR- und Ramanspektren der Verbindungen mit Hilfe der berechneten Spektren zugeordnet. Der zweite Teil des Kapitels beschreibt die Umsetzung von Tris(2,3-Dimethylbuta-

dien)molybdän(0) mit Phosphinliganden. Dabei stand die Frage im Vordergrund, inwiefern die Butadien- gegen Phosphinliganden ausgetauscht werden können. Im Gegensatz zu Molybdänhexacarbonyl, bei dem bis zu vier CO-Liganden gegen Phosphine substituiert werden können, konnte auch unter extremen Reaktionsbedingungen keine Bindung eines Phosphinliganden an $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ beobachtet werden.¹

Um die Bindung der Butadienliganden an das Metallzentrum zu schwächen, wurden Austauschreaktionen unter oxidativen Bedingungen untersucht. Dabei wurde ausgehend von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ ein Butadienligand unter Zugabe eines Ferroceniumsalses gegen dppe ausgetauscht. So konnten die Mo(I)-Dimethylbutadienphosphinkomplexe $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{BPh}_4$) dargestellt werden. Die Verbindungen wurden spektroskopisch, elektrochemisch und kristallographisch charakterisiert.

Von allen Oxidationsstufen des Molybdäns ist die Oxidationsstufe +1 die am seltensten vorkommende. Dies kann insbesondere auf die hohe Disproportionierungstendenz zurückgeführt werden, auf die bereits in Kapitel 3 eingegangen wurde. Neben einigen dimeren Mo(I)-Verbindungen sind nur wenige mononukleare Mo(I)-Komplexe bekannt: Ein Beispiel für einen stabilen Mo(I)-Phosphinkomplex ist der Komplex $[\text{Mo}(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, der durch die Einelektronenoxidation des entsprechenden Mo(0)-Komplexes dargestellt werden kann.[136] Ebenfalls durch Einelektronenoxidation konnten Mo(I)-Bisarenkomplexe aus den Mo(0)-Verbindungen synthetisiert werden.[138][143] Die literaturbekanntesten Mo(I)-Verbindungen sind in der Regel extrem luftempfindliche Substanzen. Die hier vorgestellten Verbindungen zeigen hingegen an der Luft sowohl im Feststoff als auch in Lösung keine Anzeichen von Zersetzung.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam konnte der Komplex $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ in die Mo(0)-Verbindung $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$ überführt werden, die ebenfalls kristallographisch untersucht wurde. Als Nebenprodukt der Synthese der Mo(I)-Verbindung konnte bei Verwendung des Oxidationsmittels Ferroceniumtetrafluorborat in geringen Mengen die Mo(III)-

¹Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ mit dppe in Diglyme unter Rückfluss.

Verbindung $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ isoliert werden, die ebenfalls mit Hilfe einer Einkristallstrukturanalyse untersucht wurde.

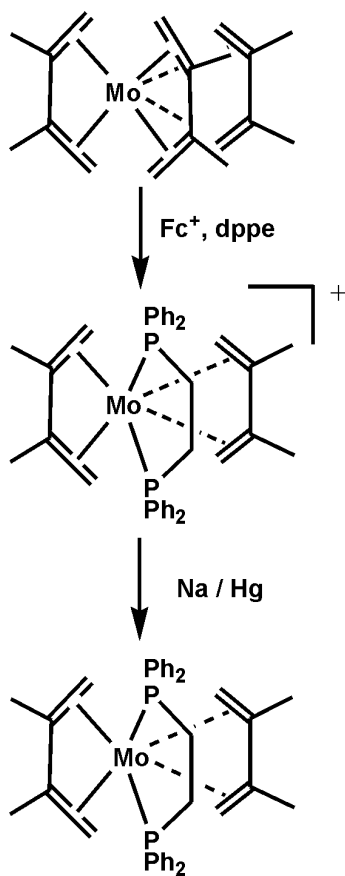
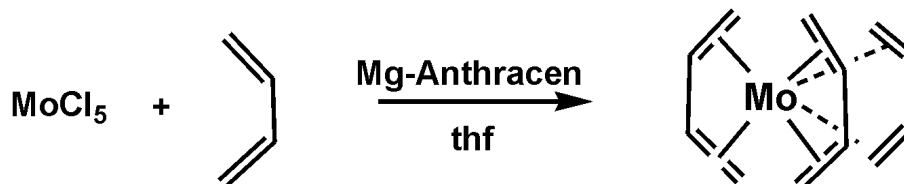


Abbildung 9.2: Syntheschema für Mo(I)- und Mo(0)-Butadien-Phosphinkomplexe

9.1 Synthese und Schwingungsspektroskopie von Tris(butadien)molybdän(0)-Komplexen

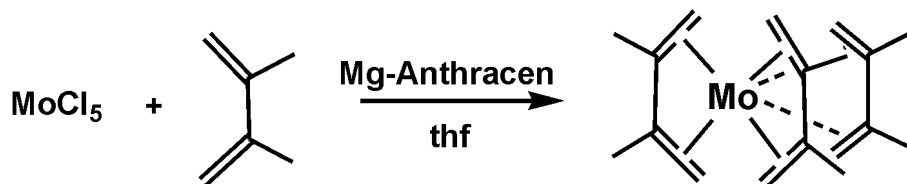
9.1.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$



[127] In einem 500 mL-Schlenkkolben wurden 3.3 g (0.14 mol) Magnesiumpulver und 0.70 g (3.9 mmol) Anthracen i.Vak. leicht erwärmt. Nach Abkühlen wurden 200 mL Tetrahydrofuran und 2-3 Tropfen Methyliodid hinzugegeben. Die Mischung wurde 3 h gerührt, wobei eine Grünfärbung eintrat. Der Ansatz wurden auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es wurden vorsichtig 9.4 g (34 mmol) MoCl_5 sowie 21 mL (0.24 mol) Butadien hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam auf ca. $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 4 h gerührt. Anschließend wurden flüchtige Komponenten i.Vak. entfernt. Der braune Rückstand wurde mehrfach mit insgesamt 350 mL n-Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel i.Vak entfernt, das Rohprodukt in wenig warmen thf gelöst und über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Das kristalline, nadelförmige Produkt wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 630 mg (2.44 mmol, 7% (Lit 10%), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Mo}$, $M_W=258.06\text{ g/mol}$)

Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	55.85	6.98
Gefundener Wert:	55.65	7.05

^1H NMR(δ , C_6D_6 , 20°C): 4.63 (m, 6H, $\text{H}_{\text{central}}$), 1.60 (m, 6H, exo-H), 0.48 (m, 6H, endo-H); $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR(δ , C_6D_6 , 20°C): 101.9 ($\text{C}_{\text{central}}$), 41.0 ($\text{C}_{\text{terminal}}$); ^{95}Mo NMR(δ , C_6D_6 , 20°C): -1886.9.

9.1.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ 

[127] In einem 500 mL-Schlenkkolben wurden 3.3 g (0.14 mol) Magnesiumpulver und 0.70 g (3.9 mmol) Anthracen i.Vak. leicht erwärmt. Nach Abkühlen wurden 200 mL Tetrahydrofuran und 2-3 Tropfen Methyljodid hinzugegeben. Die Mischung wurde 3 h gerührt, wobei eine Grünfärbung eintrat. Der Ansatz wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es wurden vorsichtig 9.4 g (34 mmol) MoCl₅ sowie 21 mL (0.24 mol) 2,3-Dimethylbutadien hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam auf ca. $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 4 h gerührt. Anschließend wurden flüchtige Komponenten i.Vak. entfernt. Der braune Rückstand wurde mehrfach mit insgesamt 250 mL n-Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, das Rohprodukt in wenig warmen thf gelöst und über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Das kristalline Produkt wurde abfiltriert und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 620 mg (1.81 mmol, 5.3%, C₁₈H₃₀Mo, M_W=342.12 g/mol). Durch erneute Extraktion des Reaktionsrückstandes mit 100 mL Toluol und analoger Aufarbeitung konnten weitere 520 mg Produkt isoliert werden.

Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	63.19	8.79
Gefundener Wert:	62.90	9.00

¹H NMR(δ , C₆D₆, 20°C): 1.73 (s, 18H, CH₃), 1.46 (d, 6H, $J = 3.5\text{ Hz}$, *exo*-H), -0.27 (d, 6H, $J = 3.5\text{ Hz}$, *endo*-H); ¹³C{H} NMR(δ , C₆D₆, 20°C): 111.3 (C_{central}), 48.9 (C_{terminal}), 20.1 (-CH₃).

9.1.3 Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

9.1.3.1 DFT-Frequenzrechnung von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

Die IR- und Raman-Spektren des Butadienkomplexes $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Dazu wurde der Komplex basierend auf der Kristallstruktur in C_{3h} -Symmetrie optimiert (B3LYP, LANL2DZ).[130] Die optimierte Struktur $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Eine Auswahl optimierter Bindungslängen im Vergleich zu Literaturwerten ist in Tabelle 9.1 gegeben.

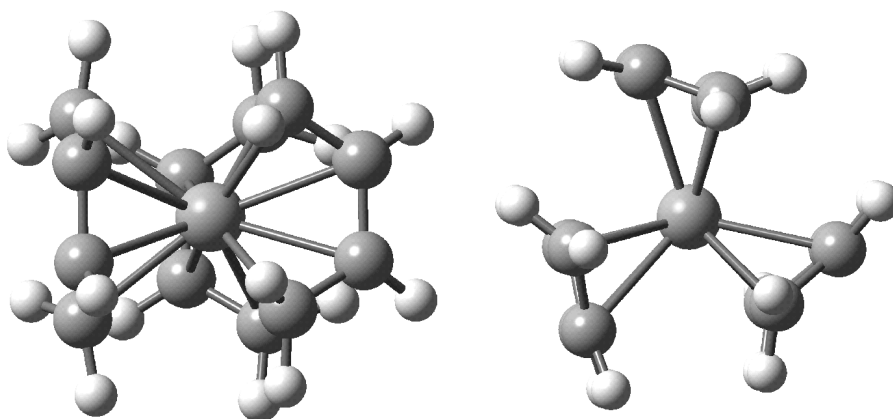


Abbildung 9.3: Optimierte Struktur von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

	B3LYP / LANL2DZ (diese Arbeit)	B3LYP	BP86	Struktur [130]
Mo- C_{terminal}	2.308	2.302	2.294	2.284 / 2.273
Mo- C_{terminal}	2.397	2.367	2.360	2.325 / 2.330
$C_{\text{terminal}}-C_{\text{zentral}}$	1.442	1.427	1.434	1.414
$C_{\text{zentral}}-C_{\text{zentral}}$	1.414	1.401	1.408	1.403 / 1.388

Tabelle 9.1: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

9.1.3.2 IR- und Raman-Spektroskopie

Der Komplex $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ besitzt $3N-6 = 87$ Normalschwingungen. In der Punktgruppe C_{3h} können die Schwingungen A_1' , A_2'' , E_1' und E_2'' -Symmetrie besitzen. Die experimentellen und berechneten IR- und Ramanspektren des Komplexes $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

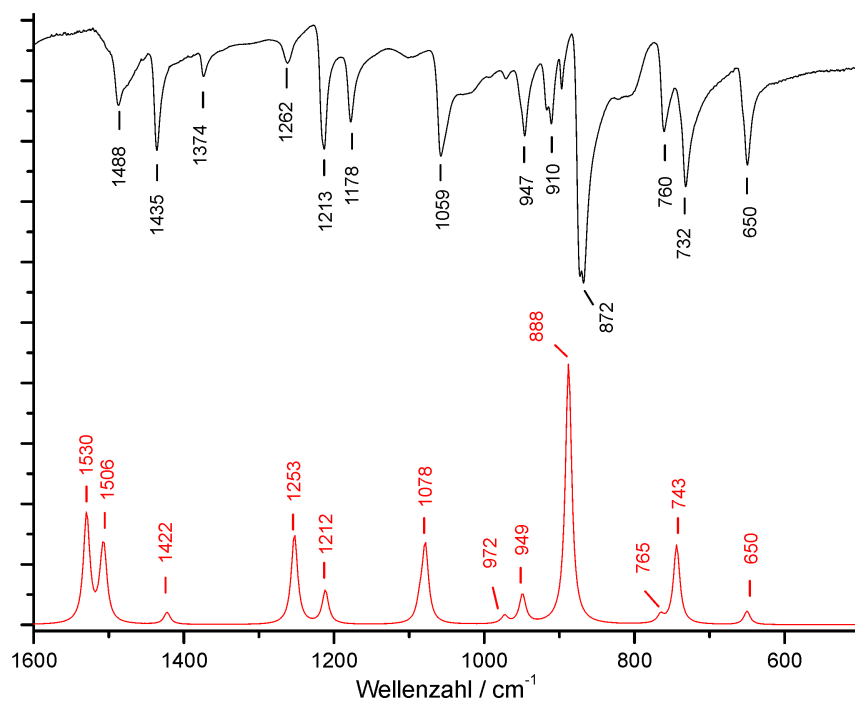


Abbildung 9.4: Experimentelles (oben, schwarz) und berechnetes (unten, rot) IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

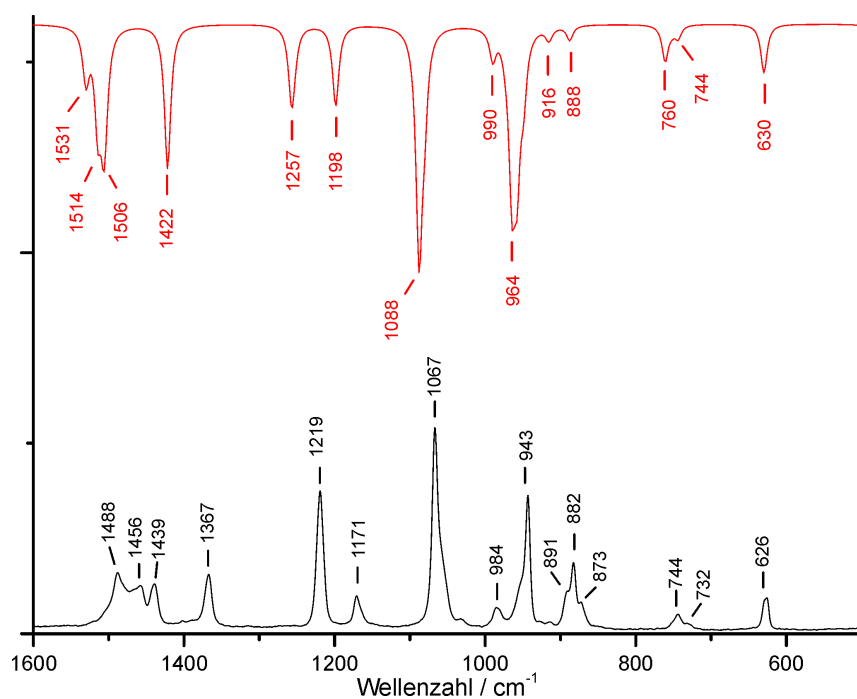


Abbildung 9.5: Experimentelles (unten, schwarz) und berechnetes (oben, rot) Ramanspektrum von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

sind in Abbildung 9.4 und Abbildung 9.5 gezeigt. Grundsätzlich zeigen die berechneten Spektren gegenüber den experimentellen eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen zu höheren Wellenzahlen. Dieser Fehler wird unter anderem dadurch hervorgerufen, dass bei der Berechnung ein harmonisches Potential zugrunde gelegt wird. Die Verschiebung ist bei stark gekoppelten Schwingungen stärker ausgeprägt als bei isolierten.²[133]

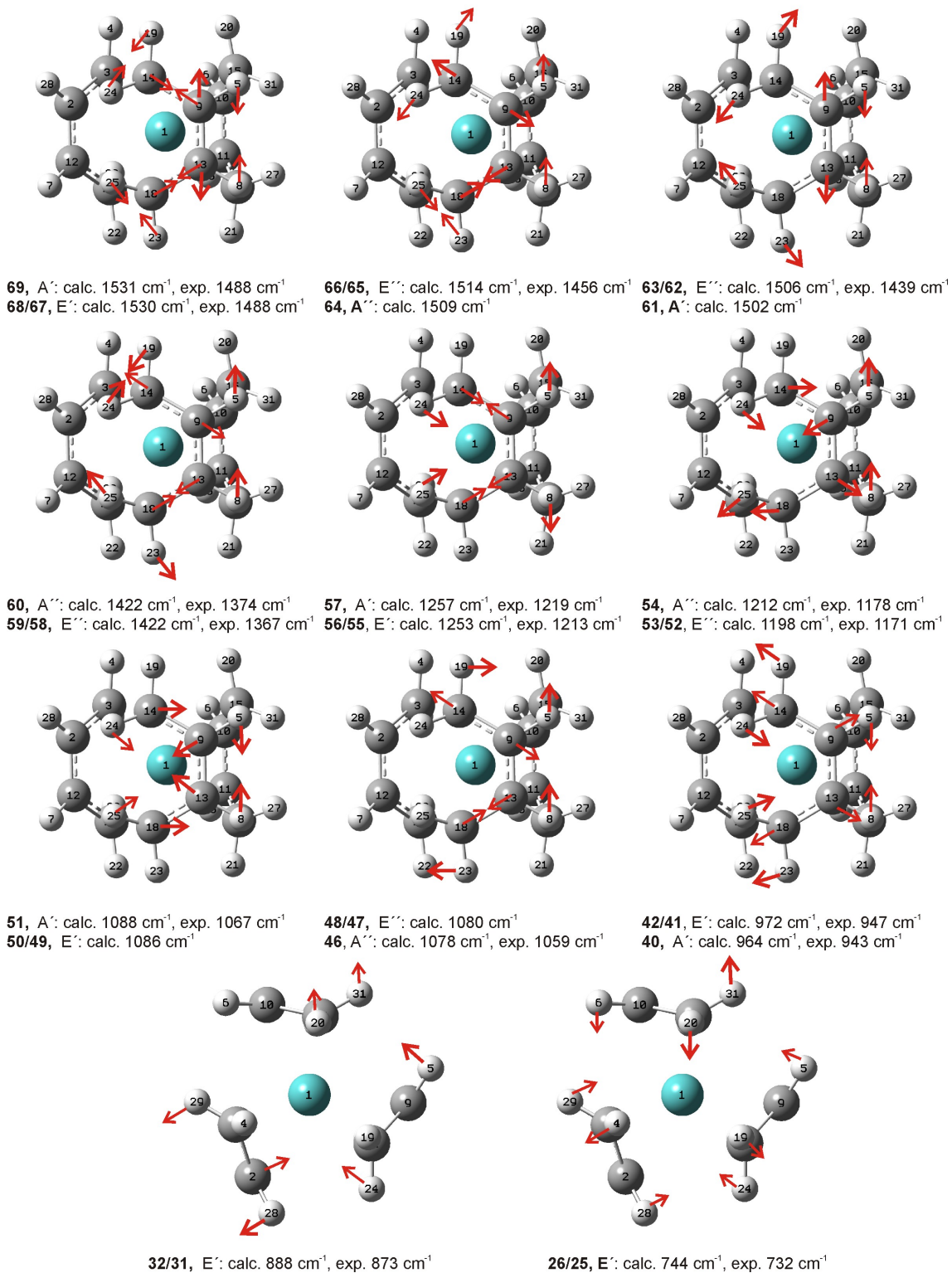
Die Berechnungen zeigen, dass der Komplex 18 C-H-Schwingungen besitzt (3 x A', 3 x A'', 3 x E' und 3 x E''). Sie liegen als Kombination der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen der terminalen CH₂- und der zentralen CH-Gruppen vor.

Unterhalb der C-H-Valenzschwingungen (**87-70**) liegen im IR- und Ramanspektrum Gruppenschwingungen, die Anteile aus C-C-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen besitzen. Eine Auswahl dieser Schwingungen ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Bei 1488 cm⁻¹ (calc. 1531 cm⁻¹) liegt die A'-Bande **69**, die die C-C-Valenzschwingung der zentralen C-C-Bindung enthält. Die zugehörige E'-Mode (**68, 67**) verursacht eine Bande im IR-Spektrum ebenfalls bei 1488 cm⁻¹ (calc. 1530 cm⁻¹). Die E''-Bande, die die Schwingung der terminalen C-C-Bindung enthält, ist im Ramanspektrum bei 1456 cm⁻¹ zu finden (calc. 1514 cm⁻¹). Die entsprechende A''-Bande **64** mit einer berechneten Frequenz von 1509 cm⁻¹ konnte weder im IR- noch im Ramanspektrum identifiziert werden.

Die E'-Schwingungen **63** und **62** sind durch die zentrale C-C-Schwingung und die Deformation der CH₂-Gruppen dominiert. Sie verursachen eine Bande im Ramanspektrum bei 1439 cm⁻¹ und eine Bande im IR-Spektrum bei 1435 cm⁻¹. Wie bei Schwingung **64** besitzt auch die zugehörige A'-Schwingung **61** (calc. 1503 cm⁻¹) keine Intensität in den experimentellen Spektren.

Die Banden bei 1374 cm⁻¹ (calc. 1422 cm⁻¹) im IR- bzw. bei 1367 cm⁻¹ (calc. 1422 cm⁻¹) im Ramanspektrum können der A''-Schwingung **60** und den E''-Schwingungen **59** und **58** zugeordnet werden. Sie bilden die Kombination der Deformationsschwingungen der terminalen CH₂-Einheiten und der Biegeschwingungen der beiden zentralen C-H-Einheiten. Die Schwingungen **57** (A', exp. 1219 cm⁻¹,

²z.B. die N-N-Schwingung von [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] (Kapitel 4).

Abbildung 9.6: Ausgewählte Schwingungen von [Mo(BD)₃]

Mode	Nr.	Frequenz (calc.)	Frequenz (exp.)	Symmetrie
$\nu(\text{CC})_{\text{zentral}} + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH}) + \nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}}$	69	1531	1488 (RA)	A'
$\nu(\text{CC})_{\text{zentral}} + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH}) + \nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}}$	68/76	1530	1488 (IR)	E'
$\nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}} + \delta(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{CHCH})$	66/65	1514	1456 (RA)	E''
$\nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}} + \delta(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{CHCH})$	64	1509	/	A''
$\nu(\text{CC})_{\text{zentral}} + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH})$	63/62	1506	1439 (RA), 1435 (IR)	E'
$\nu(\text{CC})_{\text{zentral}} + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH})$	61	1503	/	A'
$\delta(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{CHCH})$	60	1422	1374 (IR)	A''
$\nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}} + \delta(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{CHCH})$	59/58	1422	1367 (RA)	E''
$\nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}} + \rho_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2)$	57	1257	1219 (RA)	A'
$\nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}} + \delta_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2)$	56/55	1253	1213 (IR)	E'
$\nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}} + \rho_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2)$	54	1212	1178 (IR)	A''
$\delta(\text{CCC})_{\text{asym}} + \rho_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2)$	53/52	1198	1171 (RA)	E''
$\delta(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCC})_{\text{sym}}$	51	1088	1067 (RA)	A'
$\delta(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCC})_{\text{sym}}$	50/49	1086	/	E'
$\rho_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}}$	48/47	1080	/	E''
$\rho_r(\text{CHCH}) + \delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})_{\text{asym,terminal}}$	46	1078	1059 (IR)	A''
$\rho_t(\text{CHCH})_{\text{sym}} + \rho_w(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$	45/44	990	984 (RA)	E''
$\rho_t(\text{CHCH})_{\text{sym}} + \rho_w(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$	43	980	/	A''
$\rho_w(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH})$	42/41	972	947 (IR)	E'
$\nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}} + \nu(\text{CC})_{\text{sym,zentral}} + \rho_w(\text{CH}_2) + \delta(\text{CHCH})$	40	964	943 (RA)	A'
$\nu(\text{CC})_{\text{sym,terminal}} + \nu(\text{CC})_{\text{sym,zentral}} + \rho_w(\text{CH}_2)_{\text{asym}} + \rho_w(\text{CHCH})$	39	958	/	A'
$\rho_w(\text{CH}_2)_{\text{asym}} + \rho_w(\text{CHCH})$	38/37	949	910 (IR)	E'
$\rho_w(\text{CH}_2)_{\text{asym}} + \rho_t(\text{CHCH})$	36	948	/	A''
$\rho_w(\text{CH}_2)_{\text{asym}} + \rho_t(\text{CHCH})$	35/34	916	882 (RA)	E''
$\rho_w(\text{CHCH})_{\text{sym}} + \rho_w(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$	33	912	/	A'
$\rho_w(\text{CHCH})_{\text{sym}} + \rho_w(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$	32/31	888	872 (IR, RA)	E'
$\rho_t(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$	30	765	760 (IR)	A''
$\rho_t(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{CHCH})_{\text{sym}}$	29	760	732 (RA)	A'
$\rho_t(\text{CH}_2) + \delta(\text{CCC})$	28/27	751	/	E''
$\rho_t(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{CHCH}) + \delta(\text{CCC})$	25/26	743	732 (IR, RA)	E'
$\delta(\text{CCC})$	24	650	650 (IR)	E''
$\delta(\text{CCC})$	23/22	630	626 (RA)	E''

Tabelle 9.2: Ausgewählte Schwingungen von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

calc. 1257 cm^{-1}), **56** und **55** (E' , exp. 1213 cm^{-1} , calc. 1253 cm^{-1}) sind ebenfalls eine Kombination der beiden Deformationsschwingungen.

Bei tieferen Wellenzahlen finden sich weitere Kombinationen aus C-H-Deformationsschwingungen, die mit unterschiedlichen C-C-Valenz- oder Deformationsanteilen gemischt sind (Abbildung 9.6).

Im Bereich unter 1000 cm^{-1} liegen die C-H-out-of-plane-Schwingungen der Butadieneinheiten. Die Metall-Ligandschwingungen liegen im Ramanspektrum im Bereich unter 400 cm^{-1} und sind mit einer Reihe von Deformations- und Torsionsschwingungen gekoppelt.

9.1.4 Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$

In Analogie zum Butadienkomplex $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ wurde der 2,3-Dimethylbutadienkomplex $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Berechnung der IR- und Ramanspektren erfolgte basierend auf der optimierten Struktur der Verbindung (Abbildung 9.7). Im Gegensatz zum Butadienkomplex, der in C_{3h} -Symmetrie optimiert wurde, erfolgte die Berechnung von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ in C_1 -Symmetrie. Als Folge dessen sind die Symmetrien der jeweiligen Gruppenschwingungen nicht korrekt wiedergegeben. Die Abweichungen belaufen sich allerdings nur auf wenige Wellenzahlen und können bei einer rein qualitativen Beschreibung der Spektren vernachlässigt werden.

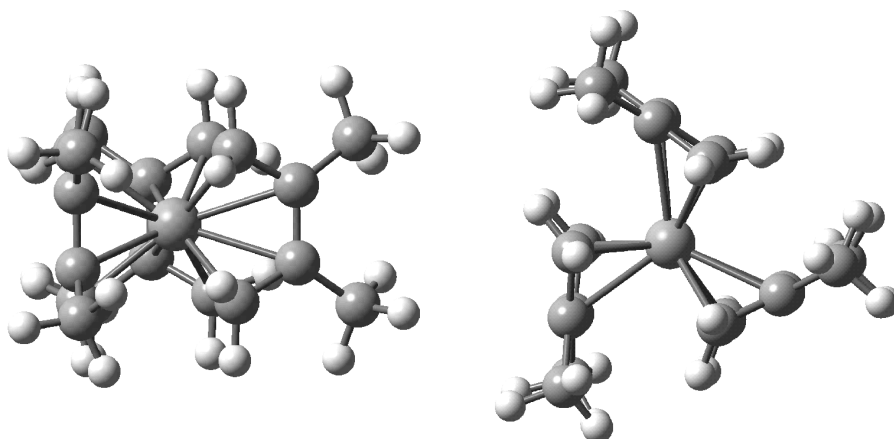


Abbildung 9.7: Optimierte Struktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$

Die experimentellen und berechneten IR- und Ramanspektren von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Das gemessene Ramanspektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten. Wie beim Butadienkomplex sind auch in diesem Spektrum die Schwingungen grundsätzlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, wobei der Effekt bei Schwingungen mit höherer Wellenzahl stärker ausgeprägt ist als bei solchen mit niedriger Wellenzahl. Die Analyse der Schwingungen zeigt, dass die Reihenfolge der Banden vergleichbar mit der des Butadienkomplexes ist. Das Auftreten von zusätzlichen C-H-Deformationsschwingungen der Methylgruppen erschwert die genaue Beschreibung der Moden allerdings, so dass an dieser Stelle auf eine weitergehende Analyse nicht eingegangen wird. Die berechneten Banden des IR-Spektrums können ebenfalls im experimentellen Spektrum identifiziert werden, allerdings sind im experimentellen Spektrum auch einige weitere Banden zu finden, die durch die Rechnung nicht wiedergegeben werden.

	B3LYP / LANL2DZ (diese Arbeit)	BP86	Struktur [130]
Mo-C _{terminal}	2.269	2.262	2.284 / 2.25
Mo-C _{terminal}	2.469	2.427	2.399
C _{terminal} -C _{zentral}	1.455	1.447	1.439
C _{zentral} -C _{zentral}	1.418	1.415	1.403 / 1.396
C _{zentral} -CH ₃	1.516	1.510	1.508

Tabelle 9.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) von $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$

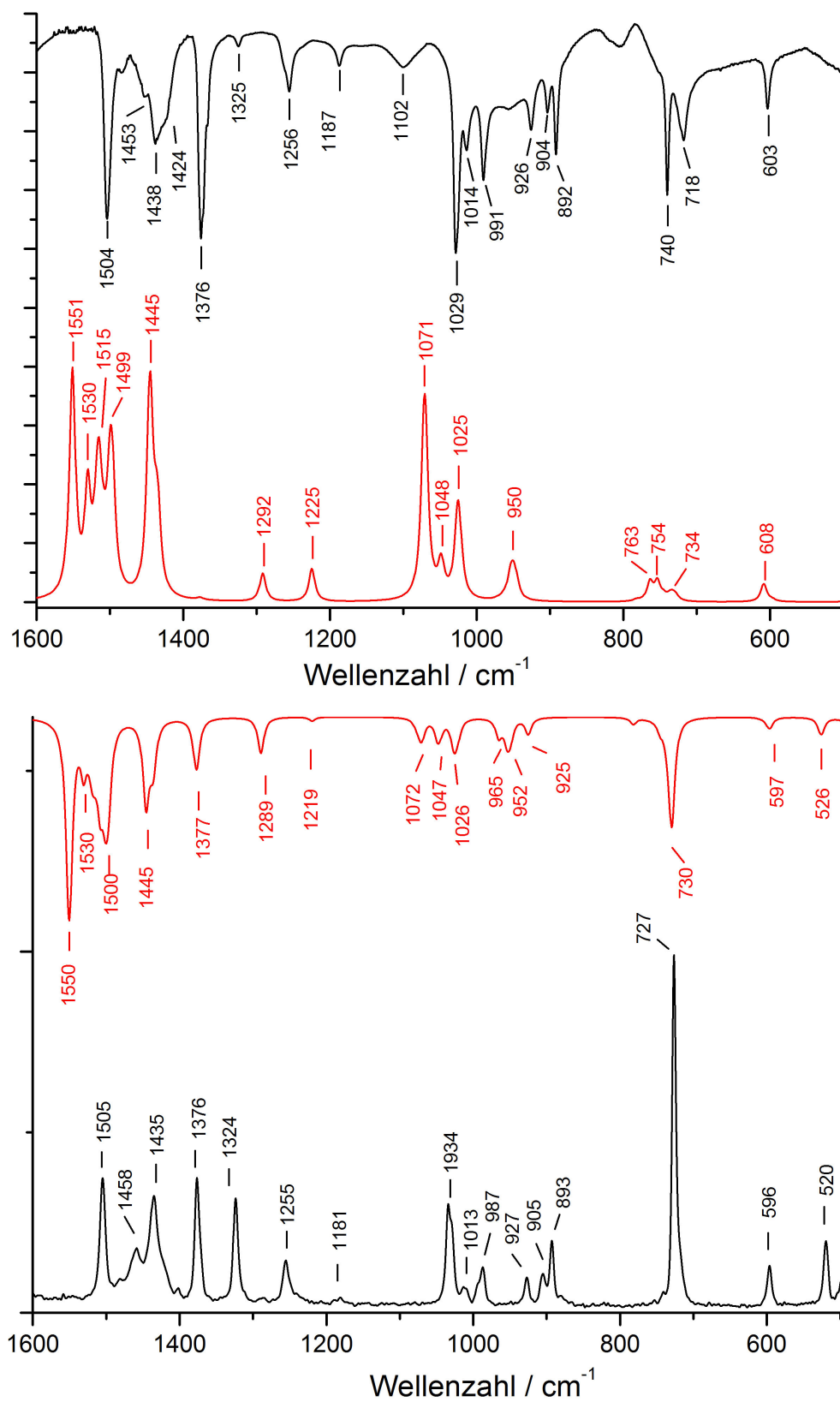
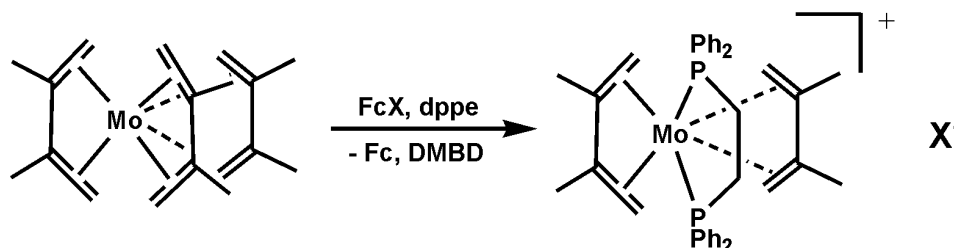


Abbildung 9.8: Experimentelles (schwarz) und berechnetes (rot) IR- (oben) und Ramanspektrum (unten) von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$

9.2 Synthese und Charakterisierung von Mo(I)/Mo(0)-Butadien-Phosphinkomplexen

9.2.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{BPh}_4$)



9.2.1.1 $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$

Eine Mischung aus 185 mg (0.54 mmol) $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$, 185 mg (0.56 mmol) FcPF_6 und 216 mg (0.54 mmol) dppe wurden für 1 h in 10 mL THF gerührt. Die Suspension färbte sich nach wenigen Minuten grün. Zur vollständigen Ausfällung des Produktes wurden 10 mL n-Hexan zugegeben. Der grüne Feststoff wurde von der gelben Lösung abfiltriert, mit 2 x 5 mL n-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausbeute 350 mg (0.44 mmol, 87%, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{F}_6\text{Mo}$, $M_W=803.32$ g/mol).

Eine Kristallisation erfolgte durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Dichlormethanolösung der Verbindung. Verunreinigungen durch $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2]^+$ konnten nach der Kristallisation entfernt werden.

Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	56.8	5.5
Gefundener Wert:	57.1	5.5

9.2.1.2 [Mo(DMBD)₂(dppe)](BF₄)

Synthese analog zu [Mo(DMBD)₂(dppe)](PF₆) (0.5 mmol Ansatz).

Ausbeute 270 mg (0.36 mmol, 72%, C₃₈H₄₄P₂F₄BMo, M_W=745.32 g/mol)

Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	61.2	5.9
Gefundener Wert:	60.9	5.9

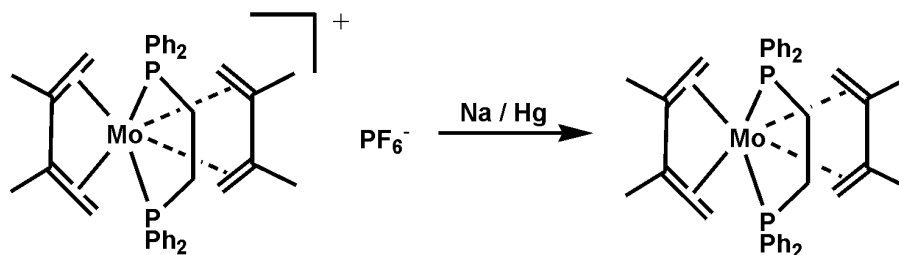
9.2.1.3 [Mo(DMBD)₂(dppe)](BPh₄)

Synthese analog zu [Mo(DMBD)₂(dppe)](PF₆) (0.5 mmol Ansatz).

Ausbeute 200 mg (0.21 mmol, 42%, C₆₂H₅₄P₂BMo, M_W=977.82 g/mol)

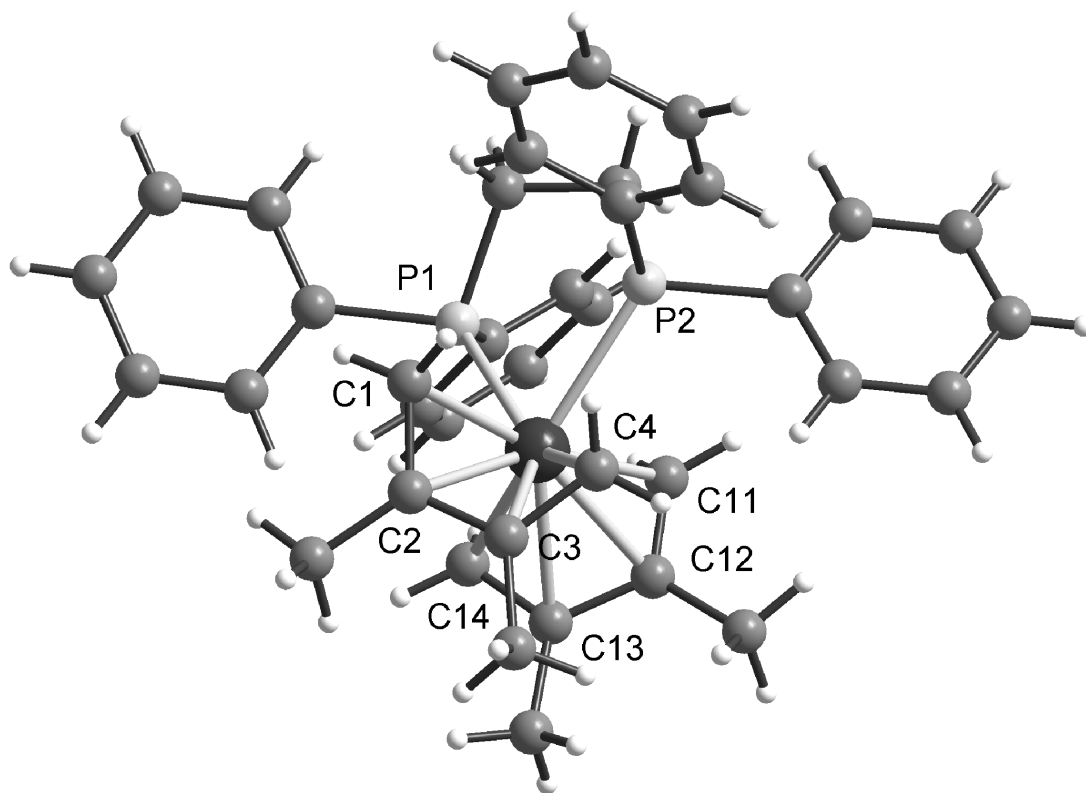
Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	76.2	6.6
Gefundener Wert:	76.4	6.6

9.2.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$



Eine Suspension aus 400 mg (0.5 mmol) $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ in 15 mL THF wurde auf Natriumamalgam (150 mg Natrium in 20 g Hg) gegeben und über Nacht gerührt. Die braune Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert, nicht umgesetztes Edukt abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. auf ca. 3 mL einreduziert. Nach Zugabe von 8 mL Methanol wurde erneut einreduziert, und es wurden weitere 8 mL Methanol zugegeben. Der orange Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 180 mg Rohprodukt (0.27 mmol, 55%, $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Mo}$, $M_W=658.51$ g/mol). Kristallines Produkt konnte durch Überschichten einer benzolischen Lösung mit n-Hexan dargestellt werden.

Elementaranalyse	C	H
Theoretischer Wert:	69.3	6.7
Gefundener Wert:	69.5	6.8

9.2.3 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$ Abbildung 9.9: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$

Einkristalle von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$ (Abbildung 9.9) konnten durch Diffusion von Diethylether in eine verdünnte Acetonitrillösung erhalten werden. Von den analogen BF_4^- - und PF_6^- -Verbindungen konnten keine Kristalle in messbarer Qualität isoliert werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die H-Atome der terminalen CH_2 -Gruppen der Dimethylbutadienliganden wurden mit Hilfe eines Differenzverfahrens lokalisiert und mit einem Reitermodell verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 9.5 gegeben.

Der Komplex ist C_2 -symmetrisch bezüglich einer Drehachse durch die Ethylenbrücke des dppe-Liganden und das Metallzentrum. Die beiden Butadienliganden sind in η^4 -Geometrie an das Molybdänzentrum gebunden. Die nahezu planaren Dieneinheiten sind um ca. 35° gegeneinander verdreht, so dass jeweils eine Methylgruppe des einen

Liganden in Deckung zu einer des anderen Liganden steht. Der dppe-Ligand bindet über die beiden Phosphoratome an das Metallzentrum. Die Bindungsebene des dppe-Liganden ist nicht parallel zu den Dieneinheiten, sondern schräg versetzt: P1 steht daher in *trans*-Position zu C3 und C4, bzw. P2 in *trans*-Position zu C13 und C14. Die C-C-Bindungslängen des Dimethylbutadienliganden zeigen aufgrund der beschriebenen Bindungseigenschaften einen Bindungslängenausgleich und besitzen Werte zwischen 1.423(5) Å und 1.429 Å. Die Abstände zwischen dem Molybdän und den terminalen Kohlenstoffatomen des DMBD-Liganden gleichen sich und betragen zwischen 2.272(4) Å und 2.289 Å. Bei den Abständen zwischen dem Metallzentrum und den zentralen C-Atomen des Dienliganden zeigt sich, dass C3 und C13 (2.367(4) Å, 2.372(4) Å) einen etwas größeren Abstand zum Metallzentrum haben als C2 und C12 (2.344(4) Å, 2.344(3) Å). Dies ist möglicherweise die Folge eines kleinen *trans*-Effektes durch die Phosphineinheiten. Analog zum Ausgangskomplex [Mo(DMBD)₃] sind in [Mo(DMBD)₂(dppe)](BPh₄) die terminalen CH₂-Einheiten nicht mehr planar mit einem sp₂-Bindungswinkel von 120°, sondern zeigen eine leichte Verzerrung zur Tetraederstruktur.

Mo(1)-C(1)	2.272(4)	Mo(1)-C(14)	2.282(3)
Mo(1)-C(11)	2.288(4)	Mo(1)-C(4)	2.289(4)
Mo(1)-C(12)	2.344(4)	Mo(1)-C(2)	2.344(3)
Mo(1)-C(13)	2.367(4)	Mo(1)-C(3)	2.371(4)
Mo(1)-P(2)	2.5395(10)	Mo(1)-P(1)	2.5556(10)
C(1)-C(2)	1.423(5)	C(2)-C(3)	1.423(5)
C(3)-C(4)	1.433(5)	C(11)-C(12)	1.425(6)
C(12)-C(13)	1.418(5)	C(13)-C(14)	1.429(5)
C(1)-C(2)-C(3)	117.4(3)	C(2)-C(3)-C(4)	117.9(4)
P(2)-Mo(1)-P(1)	77.68(3)	C(1)-Mo(1)-C(4)	74.12(14)
C(1)-Mo(1)-P(1)	82.36(10)		

Tabelle 9.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(DMBD)₂(dppe)](BPh₄)

9.2.4 Kristallstruktur von [Mo(DMBD)₂(dppe)]

Einkristalle von [Mo(DMBD)₂(dppe)] konnten aus einer Benzollösung durch Übersichten mit n-Hexan dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der

Kristall	[Mo(DMBD) ₂ (dppe)](BPh ₄)
Summenformel	C ₆₂ H ₆₄ BP ₂ Mo
Molmasse	977.82
Kristallgrösse (mm ³)	0.3 x 0.2 x 0.2
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
a (Å)	11.8561(9)
b (Å)	13.7579(10)
c (Å)	16.2812(14)
α (°)	89.960(9)
β (°)	85.088(10)
γ (°)	71.289(8)
Volumen (Å ³)	2505.1(3)
hkl Bereich	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Temperatur (K)	170(2)
<i>D_{calc}</i> (Mg m ⁻³)	1.296
Gerät	STOE Image plate diffractometer
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.366
<i>F</i> (000)	1026
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.28 bis 26.02
Beobachtete Reflexe	24750
Unabhängige Reflexe	9632 [R(int) = 0.0557]
Daten/Parameter	9632 / 600
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.054
R (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1321
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1381
Δ <i>F</i> (e Å ⁻³)	2.126 / -0.878

Tabelle 9.5: Kristallographische Parameter von [Mo(DMBD)₂(dppe)](BPh₄)

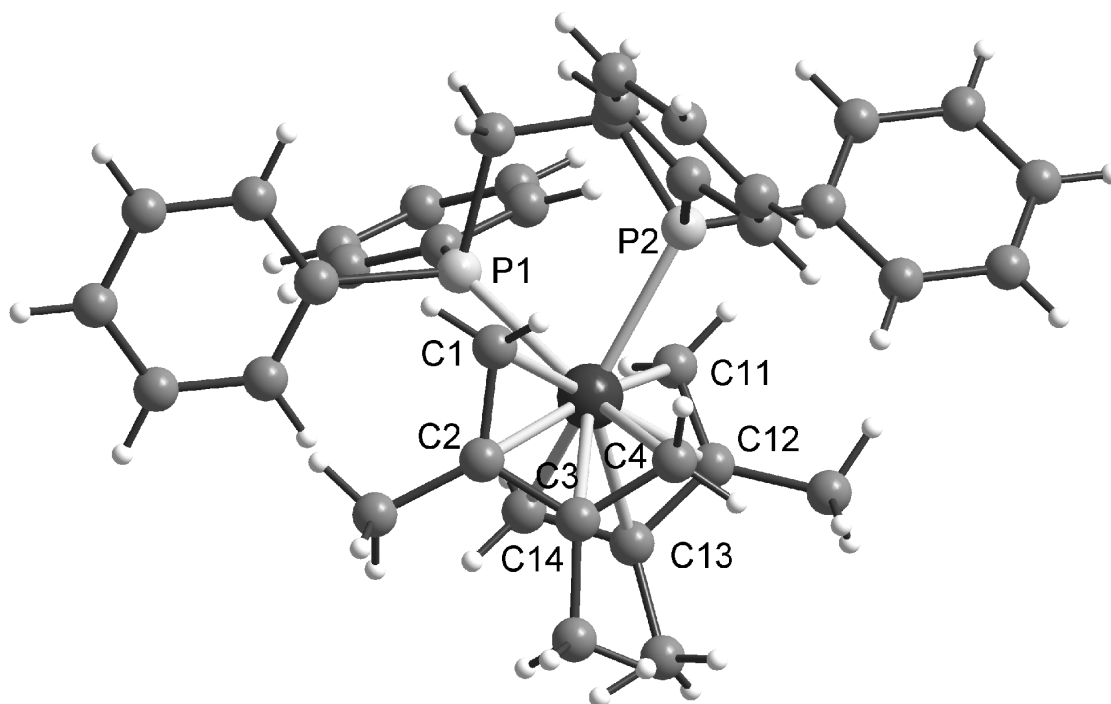


Abbildung 9.10: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$

monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 9.6 zusammengefasst. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 9.7 gegeben.

Die Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$ zeigt grundsätzlich die gleiche Anordnung der Liganden an das Metallzentrum wie im Molybdän(I)-Komplex. In der Literatur wurde eine vergleichbare Koordination beim analogen Bis(trimethylphosphin)butadienkomplex $[\text{Mo}(\text{BD})_2(\text{PMe}_3)_2]$ gefunden, der durch eine Substitutionsreaktion aus $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ dargestellt werden konnte.[137]

Die beiden Dimethylbutadienliganden sind in einem η^4 -Bindungsmodus an das Molybdänzentrum gebunden und wie in der Mo(I)-Verbindung gegeneinander versetzt. Der dppe-Ligand ist so an das Metallzentrum koordiniert, dass P1 in *trans*-Position zu C3 und C4 und P2 in *trans*-Position zu C13 und C14 steht. Durch die Koordination an das Metallzentrum zeigen die Bindungslängen der terminalen und zentralen C-C-Bindungen einen Bindungslängenausgleich und betragen zwischen 1.420(3) Å und 1.440(5) Å. Eine Verkürzung der zentralen gegenüber der terminalen Bindung, die für den Komplex $[\text{Mo}(\text{BD})_2(\text{PMe}_3)_2]$

gefunden wurde, ist nicht erkennbar. Die Mo-C-Bindungslängen zu den terminalen Kohlenstoffatomen sind mit 2.271(2) Å bis 2.287(9) Å vergleichbar mit denen des Mo(I)-Komplexes, während die Abstände der zentralen Kohlenstoffatome zum Metallzentrum gegenüber der höheren Oxidationsstufe verkürzt sind. Die Bindungslängen Mo(1)-C(2) und Mo(1)-C(12) betragen 2.285(4) Å bzw. 2.283(9) Å und sind damit gegenüber der Mo(I)-Verbindung im Mittel um 0.06 Å verkürzt. Dieser Trend ist auch bei den Bindungsabständen Mo(1)-C(3) (2.323(5) Å) und Mo(1)-C(13) (2.307(3) Å) erkennbar, allerdings sind die beiden Bindungen in *trans*-Position zu den Phosphineinheiten wie im Mo(I)-Komplex gegenüber den anderen Mo-C-Bindungen leicht aufgeweitet.

Die terminalen CH₂-Gruppen des 2,3-Dimethylbutadienliganden sind in [Mo(DMBD)₂(dppe)] nicht mehr planar, was durch eine Zunahme des sp³-Charakters des Kohlenstoffatoms erklärt werden kann. Gleiches Verhalten konnte sowohl für die Molybdän(I)-Verbindung als auch für den Trimethylphosphinkomplex beobachtet werden.

Mo(1)-C(14)	2.271(2)	Mo(1)-C(12)	2.283(9)
Mo(1)-C(2)	2.285(4)	Mo(1)-C(1)	2.287(9)
Mo(1)-C(4)	2.289(3)	Mo(1)-C(11)	2.291(6)
Mo(1)-C(13)	2.307(3)	Mo(1)-C(3)	2.323(5)
Mo(1)-P(1)	2.466(3)	Mo(1)-P(2)	2.476(6)
C(1)-C(2)	1.440(5)	C(2)-C(3)	1.420(3)
C(3)-C(4)	1.428(3)	C(11)-C(12)	1.432(5)
C(12)-C(13)	1.420(3)	C(13)-C(14)	1.435(3)
C(3)-C(2)-C(1)	114.63(16)	C(2)-C(3)-C(4)	116.92(15)
P(1)-Mo(1)-P(2)	81.17(1)	C(2)-Mo(1)-C(1)	36.70(6)

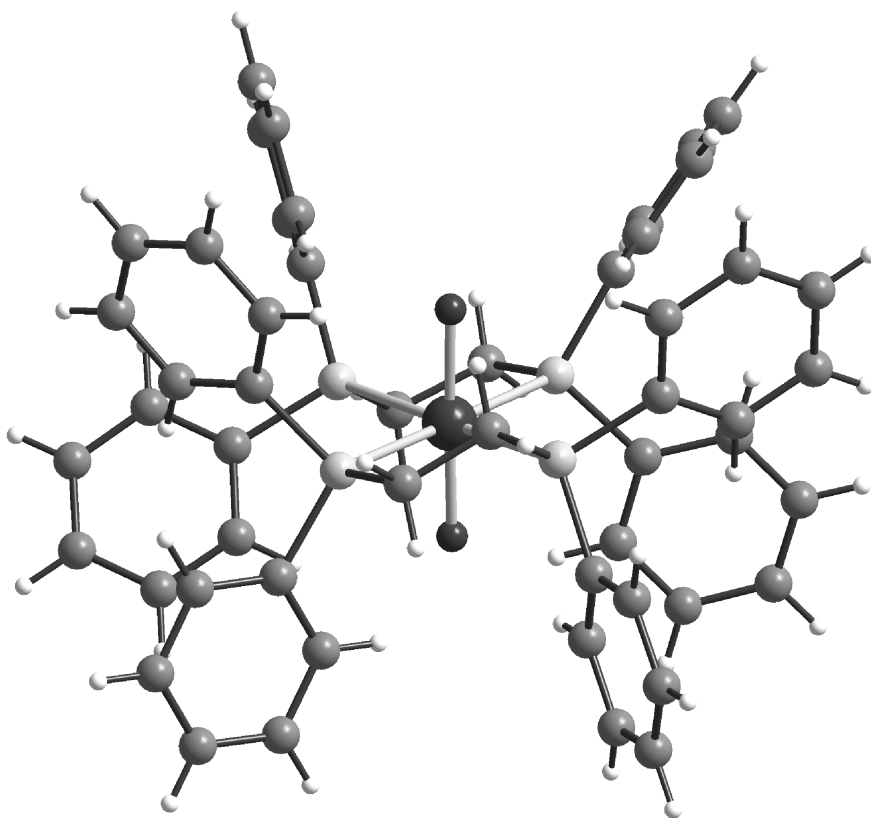
Tabelle 9.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [Mo(DMBD)₂(dppe)](BPh₄)

9.2.5 Kristallstruktur von [MoF₂(dppe)₂](BF₄)

Die Verbindung [MoF₂(dppe)₂](BF₄) fiel als Nebenprodukt der Synthese von [Mo(DMBD)₂(dppe)](BF₄) an. Einkristalle konnten durch Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung der Verbindung dargestellt werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aus-

Kristall	[Mo(DMBD) ₂ (dppe)]
Summenformel	C ₃₈ H ₄₄ MoP ₂
Molmasse	658.61
Kristallgrösse (mm ³)	0.14 x 0.10 x 0.06
Kristallsystem	Monklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Z	4
a (Å)	9.7111(6)
b (Å)	12.4543(6)
c (Å)	26.2801(19)
α (°)	90
β (°)	91.70(1)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3177.0(3)
hkl Bereich	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -34 ≤ l ≤ 34
Temperatur (K)	170(2)
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1.377
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.539
F(000)	1376
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.22 bis 28.05
Beobachtete Reflexe	39264
Unabhängige Reflexe	7658 [R(int) = 0.0236]
Daten/Parameter	7658 / 372
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen F ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on F ²	1.033
R (I > 2σ(I))	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0683
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0704

Tabelle 9.7: Kristallographische Parameter von [Mo(DMBD)₂(dppe)]

Abbildung 9.11: Kristallstruktur von $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$

gewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 9.8 zusammengefasst. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 9.9 gegeben.

Das Molybdänzentrum ist oktaedrisch koordiniert. Die beiden dppe-Liganden liegen in einer Ebene und binden mit einem Bisswinkel von $79.29(2)^\circ$. Die beiden Fluoroliganden stehen senkrecht zu dieser Ebene, der F-Mo-F-Winkel beträgt $178.33(8)^\circ$.

Mo(1)-F(2)	1.8605(16)	Mo(1)-P(1)	2.5518(6)
Mo(1)-P(2)	2.5418(6)	Mo(1)-F(1)	1.8732(17)
Mo(1)-P(3)	2.5260(6)	Mo(1)-P(4)	2.5549(6)
F(2)-Mo(1)-F(1)	178.33(8)	F(2)-Mo(1)-P(3)	86.10(5)
P(2)-Mo(1)-P(1)	79.29(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.29(2)

Tabelle 9.8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$

Kristall	[MoF ₂ (dppe) ₂](BF ₄)
Summenformel	C ₅₂ H ₄₅ BF ₆ P ₄ Mo
Molmasse	1017.53
Kristallgröße (mm ³)	0.22 x 0.18 x 0.06
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Z	4
a (Å)	9.8666(5)
b (Å)	22.5280(16)
c (Å)	21.1750(11)
α (°)	90
β (°)	92.678(6)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	4701.5(5)
hkl Bereich	-12 ≤ h ≤ 13, -29 ≤ k ≤ 29, -27 ≤ l ≤ 27
Temperatur (K)	170(2)
<i>D_{cald}</i> (Mg m ⁻³)	1.438
Gerät	STOE Image plate diffraction system
Strahlung	Mo Kα (λ = 0.71073 Å)
Absorptionskoeff. (μ, mm ⁻¹)	0.475
<i>F</i> (000)	2084
θ-Bereich der Datensammlung (°)	2.41 bis 28.06
Beobachtete Reflexe	23978
Unabhängige Reflexe	11122 [R(int) = 0.0370]
Daten/Parameter	11122 / 578
Strukturlösung	Direkte Methode (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Square gegen <i>F</i> ² (SHELXS-97)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029
R (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0808
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0817
δ <i>F</i> (e Å ⁻³)	0.457 / -0.554

Tabelle 9.9: Kristallographische Parameter von [MoF₂(dppe)₂](BF₄)

9.3 Schwingungsspektroskopie von gemischten Mo(I)/Mo(0)-Butadien-Phosphinkomplexen

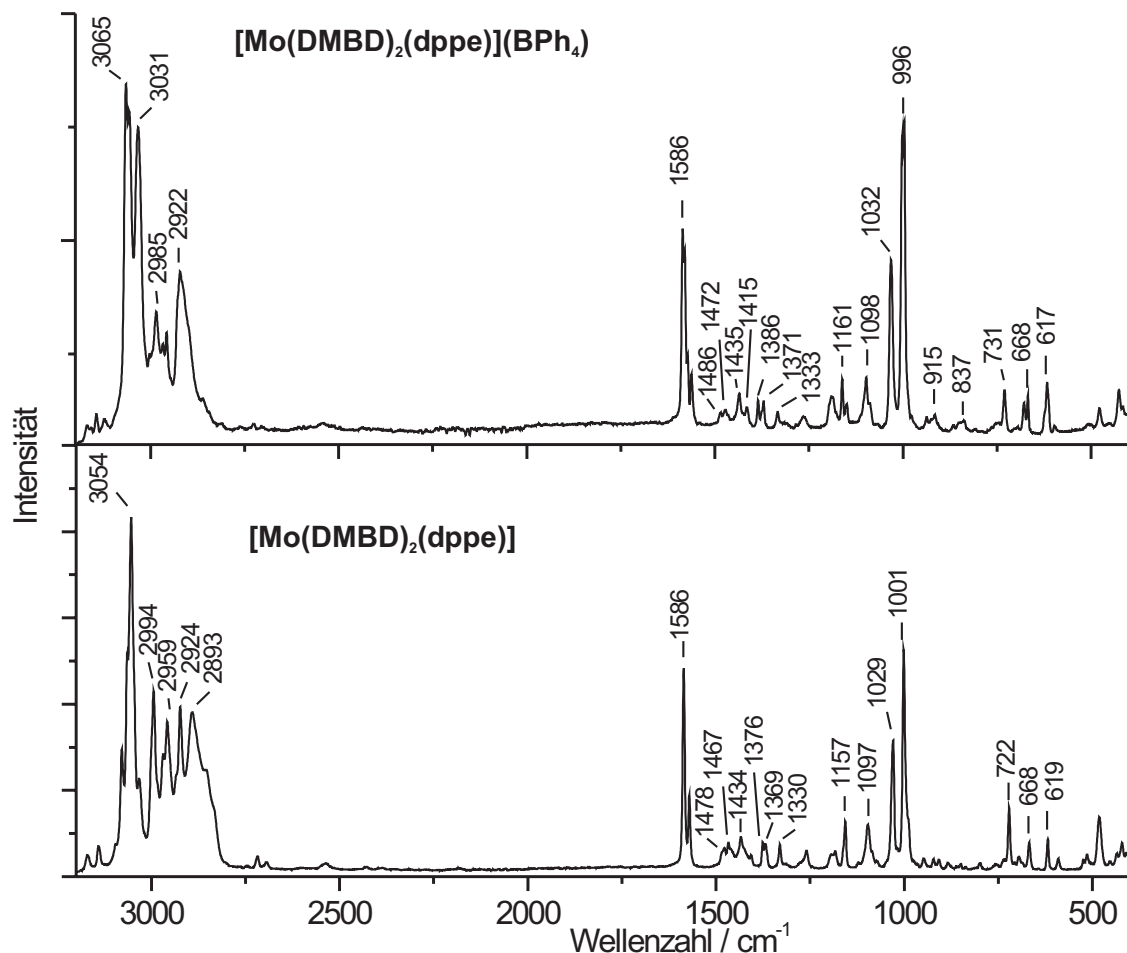


Abbildung 9.12: Ramanspektren von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$

In Abbildung 9.12 sind die Raman-Spektren der Molybdän(I)-Verbindung $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PPh}_4)$ und der entsprechenden Mo(0)-Verbindung $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$ gegenübergestellt. Die Ramanspektren der entsprechenden Mo(I)- PF_6 bzw. BF_4 -Verbindungen unterschieden sich bis auf die charakteristischen Signale der Gegenionen nicht vom gezeigten Spektrum. Die Spektren beider Verbindungen weisen insbesondere im Bereich zwischen 1490 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} eine große Ähnlichkeit auf. Bei diesen Signalen handelt es sich um die Schwingungen der zentralen und terminalen C-C-Bindungen, die mit den

C-H-Deformationsschwingungen insbesondere der Methylreste gekoppelt sind. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Schwingungen konnte daher nicht vorgenommen werden. Allerdings ist eindeutig erkennbar, dass sich sowohl die Reihenfolge als auch die Energie der Schwingungen der Mo(I)- und der Mo(0)-Verbindung kaum unterscheiden.

In Abbildung 9.13 sind die IR-Spektren der Mo(0)- und Mo(I)-Komplexe gezeigt. Die beiden Spektren zeigen die charakteristischen Signale des dppe-Liganden (1484, 1433). Aufgrund der starken Überlagerung der Signale kann keine genaue Zuordnung der Signale erfolgen.

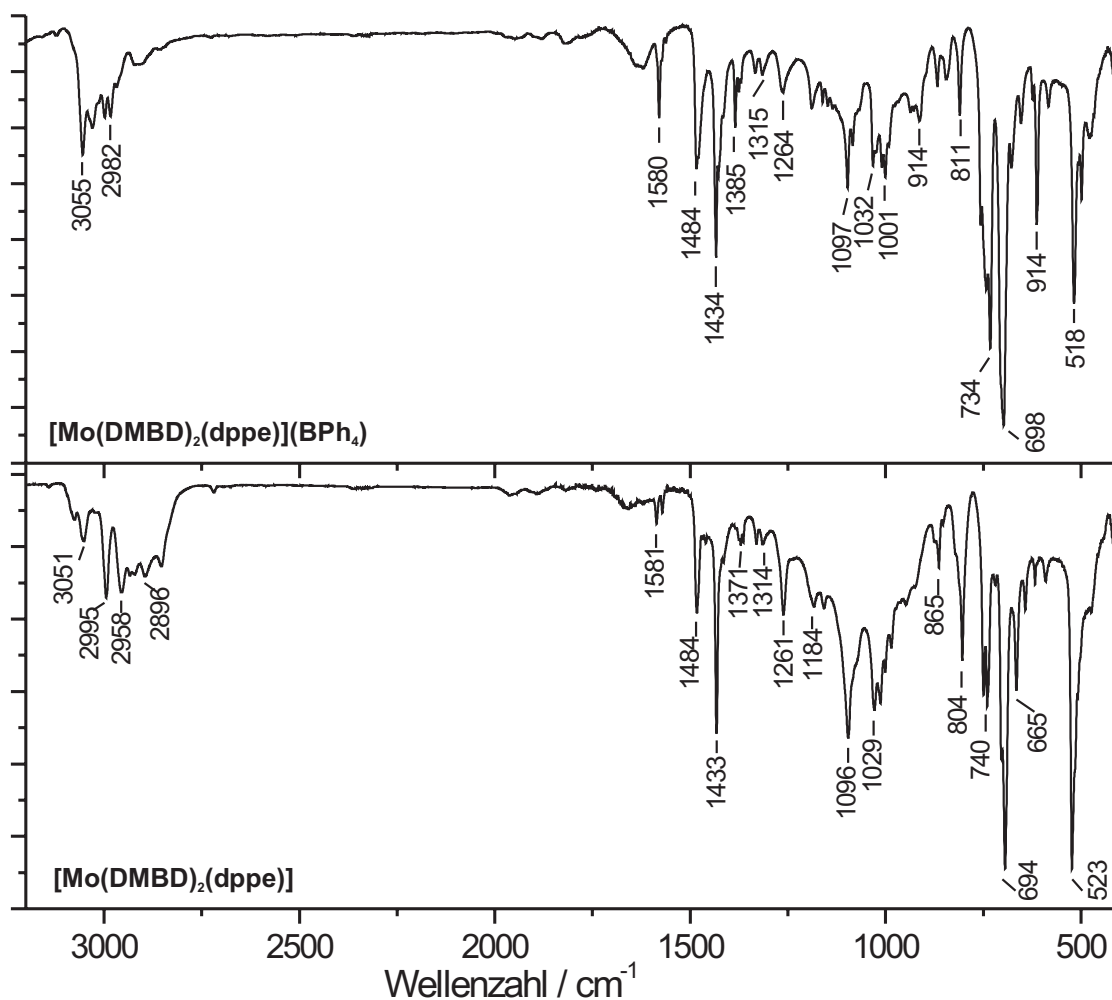


Abbildung 9.13: IR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$

9.4 Magnetische Eigenschaften

von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$

Zur Bestimmung der elektronischen Konfiguration des Molybdän(I)-Komplexes wurden die magnetischen Eigenschaften der Probe mit Hilfe einer Faraday-Waage untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 9.14 dargestellt. Die Messung wurde im Temperaturbereich von 327 K bis 99 K durchgeführt. Es konnte paramagnetisches Verhalten beobachtet werden. Auswertung nach dem Curie-Weiss-Gesetz ergab ein magnetisches Moment von 1.73 B.M.. Dies entspricht 1.00 ungepaarten Elektronen pro Formeleinheit. Vergleichbare Werte konnten auch für andere Mo(I)-Komplexe ermittelt werden.[138]

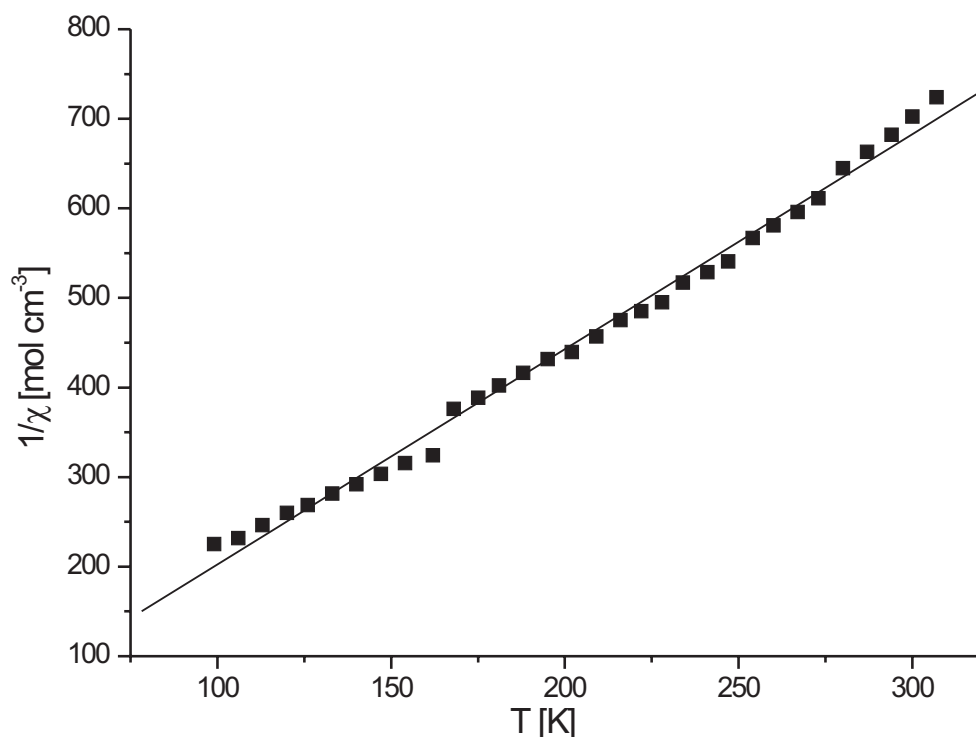


Abbildung 9.14: Magnetische Suszeptibilität von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$

9.5 Elektrochemische Eigenschaften von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Mo(I)-Butadienphosphinkomplexe wurde der Komplex $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ mit Hilfe der cyclischen Voltametrie (CV) und der Differenz-Puls-Voltametrie (DPV) untersucht. Die Messungen erfolgten im Bereich von -2 V bis 2 V in einer 0.1 mol/l-TBA-PF₆-Dichlormethanolösung mit einer Komplexkonzentration von 10⁻³ mol/l.

Das CV und das DPV sind in Abbildung 9.15 dargestellt. Im Bereich von -2 V bis 2 V können im DPV sechs Peaks identifiziert werden, die auch im CV zu beobachten sind (Abbildung 9.15 a), b)). Der quasi-reversible Redoxprozess bei -0.62 V (-1.02 V vs. Fc/Fc⁺ \cong -0.57 V vs. SCE) kann dem Mo(0) \leftrightarrow Mo(I)-Redoxprozess zugeordnet werden. Da die Spitzenpotentialdifferenz ca. 100 mV beträgt, kann das System als quasi-reversibel angesehen werden.³ Abbildung 9.15 d) zeigt den Mo(0) \leftrightarrow Mo(I)-Redoxprozess und den des internen Standards Fc/Fc⁺ in Abhängigkeit der Vorschubspannung. Die Spitzenströme zeigen die bekannte Proportionalität zur Quadratwurzel der Vorschubspannung.

Die Signale bei 0.95 V (0.55 V vs. Fc/Fc⁺), 1.15 V (0.76 V vs. Fc/Fc⁺) und 1.49 V (1.09 V vs. Fc/Fc⁺) sind irreversible Oxidationen des Mo(I)-Komplexes. Möglicherweise wird der Komplex unter Zersetzung zu höheren Mo-Oxidationsstufen oxidiert. Ein ebenfalls irreversibler Redoxprozess konnte bei -1.27 V (-1.67 V vs. Fc/Fc⁺) beobachtet werden. Diese Signale wurden erst nach mehrmaligem Durchlaufen des Spannungsprofils beobachtet. Durch Anlegen einer konstanten Spannung von 2 V (5 min) konnte das System wieder in den Ausgangszustand versetzt werden. Daher kann vermutet werden, dass es sich hierbei um einen reduktiven Zersetzungsprozess handelt, dessen Reaktionsprodukte auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren.

Der Zusatz des internen Standards Ferrocen hatte keine Auswirkung auf die quasi-reversible Mo(I)-Mo(0)-Reaktion. Die irreversiblen Redoxprozesse zeigen bei Zusatz von Ferrocen allerdings eine nicht weiter analysierte Veränderung.

³Bei reversiblen Systemen ist für ein Einelektronenprozess die Spitzenpotentialdifferenz gleich 59 mV.

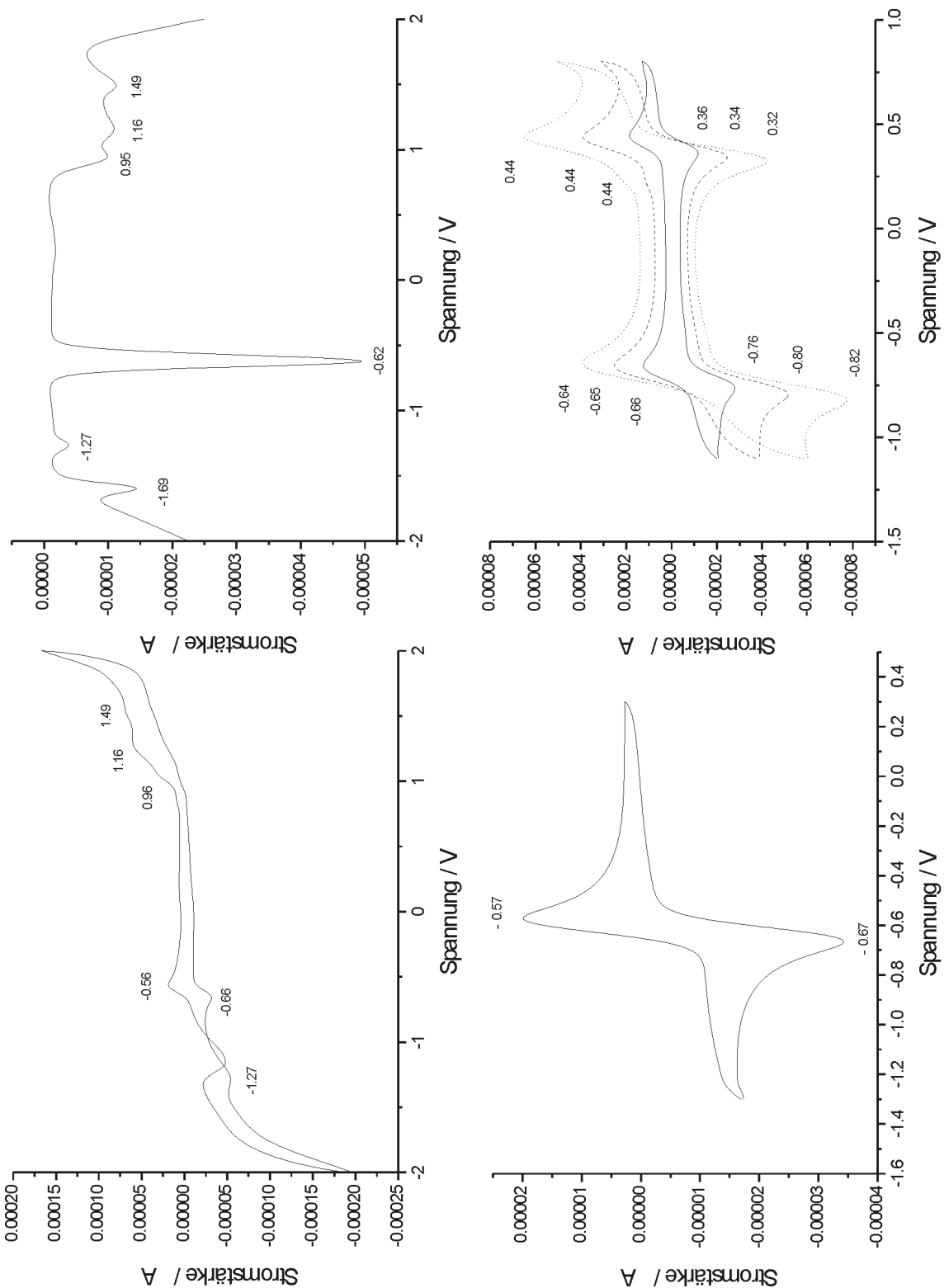


Abbildung 9.15: a) CV, -2 V bis 2 V, oxidativ, nach der Gleichgewichtseinstellung (links oben); b) DPV, wie a) (rechts oben); c) CV, -1.3 V bis 0.3 V (links unten); d) CV, -1.1 V bis 0.8 V, Vorschubspannung 100 mV/s: durchgezogene Linie, Vorschubspannung 400 mV/s: gestrichelte Linie, Vorschubspannung 1000 mV/s: gepunktete Linie, Ferrocenzusatz (rechts unten)

9.6 ESR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$

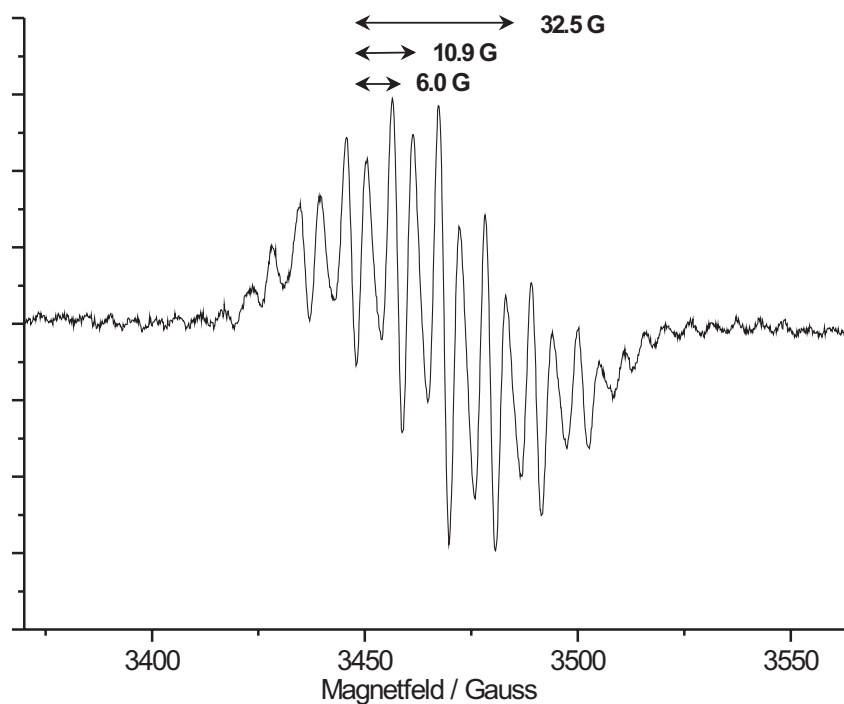


Abbildung 9.16: ESR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ (CH_2Cl_2 , RT)

Das ESR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ zeigt ein stark gekoppeltes Signal bei $g = 2.0146$ (Abbildung 9.16). Die Hyperfeinstruktur des Signals wird durch Elektron-Kern-Kopplungen zu den Phosphoratomen des dppe-Liganden und den 2x4 Wasserstoffatomen der terminalen CH_2 -Gruppen hervorgerufen. Im Spektrum können Kopplungskonstanten von 6.0 G, 10.9 G und 32.5 G identifiziert werden. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass die 32.5 G Kopplung durch die Wechselwirkung zu den beiden Phosphoratomen hervorgerufen sein könnte, während die beiden anderen Kopplungen die Wechselwirkung zu den CH_2 -Protonen darstellen.[139] Eine exakte Simulation des Spektrums konnte bisher nicht durchgeführt werden, da weitere Kopplungen zu den 5/2-Kernen der Isotope ^{95}Mo (15.92 %) und ^{97}Mo (9.55 %) vorliegen, die nicht vollständig zugeordnet werden können.

9.7 Diskussion

Dieses Kapitel beschreibt im ersten Teil die Synthese und schwingungsspektroskopische Charakterisierung von $[\text{Mo}(\text{DB})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Interpretation der Schwingungsspektren des Butadienkomplexes. Die Synthese von $[\text{Mo}(\text{DB})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ erfolgte nach den literaturbekannten Vorschriften.[125][127] Die IR- und Ramanspektren der beiden Verbindungen wurden mit den berechneten Spektren verglichen. Für den Butadienkomplex $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ erfolgte eine vollständige Zuordnung der Banden im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} .

Die Valenzschwingungen der C-C-Bindungen konnten im Bereich von 1488 cm^{-1} bis 1439 cm^{-1} identifiziert werden. Ein qualitativer Vergleich der C-C-Schwingungsfrequenzen des Butadienliganden mit den Frequenzen anderer C-C-Bindungen zeigt, dass sie im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen.⁴ Außerdem ist die Differenz zwischen den Frequenzen der terminalen und zentralen C-C-Bindung relativ gering. Diese experimentellen Ergebnisse stehen insofern im Einklang mit den bekannten Bindungsbeschreibungen, als der Effekt des Bindungslängenausgleichs im Butadienliganden korrekt wiedergegeben wird. Die relativ niedrigen Energien der C-C-Schwingungen zwischen 1488 cm^{-1} und 1439 cm^{-1} zeigen allerdings, dass keine der C-C-Bindungen im Butadienligand mehr als echte Doppelbindung beschrieben werden kann. Vielmehr liegt ein stark konjugiertes System vor, in dem die C-C-Bindungen durch die Koordination aktiviert werden. Eine detailliertere Beschreibung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse konnte bisher noch nicht durchgeführt werden, da die berechneten Kraftkonstanten eine starke Abhängigkeit vom zugrundegelegten Kraftfeld zeigen.

Diese resonanzstabilisierte Bindung der Butadienliganden an das Metallzentrum spiegelt sich auch in der hohen Stabilität der Komplexe gegenüber Substitutionsreaktionen wider. Ein Ligandenaustausch gegen Phosphinliganden konnte nur bei gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums beobachtet werden. Die so dargestellten Molybdän(I)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{BPh}_4$) konnten kristallographisch charakterisiert werden. Durch Reduktion der Mo(I)-Verbindung

⁴Freies 1,3-Butadien: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1643\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{C}) = 1205\text{ cm}^{-1}$ [142].

mit Natriumamalgam konnte der Mo(0)-Komplex $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$ isoliert und ebenfalls kristallographisch charakterisiert werden. Die elektrochemischen Untersuchungen (CV, DPV) zeigen, dass die Reduktion der Mo(I)- zur Mo(0)-Spezies ein quasireversibler Redoxprozess bei -0.57 V vs. SCE ist. Das paramagnetische Verhalten des Komplexes $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{PF}_6)$ bestätigt die Beschreibung als low-spin Mo(I)- d^5 -Komplex. Das ESR-Spektrum der Verbindung zeigt ein stark aufgespaltenes Signal. Die vorläufige Analyse der Hyperfeinstruktur zeigt die Kopplung zu den 2 x 4 Protonen der terminalen CH_2 -Gruppen der 2,3-Dimethylbutadienliganden und zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen des dppe-Liganden

Die hier vorgestellten Verbindungen stellen eine neue, interessante Verbindungsklasse der seltenen Molybdän(I)-Komplexe dar. Desweiteren bietet die beschriebene Synthesemethode das Potential, eine ganze Reihe weiterer Verbindungen darzustellen. Variationsmöglichkeiten sind hierbei zum einen die Verwendung anderer Phosphin- aber auch Amin- oder Arsinliganden, zum anderen könnte anstelle des Dimethylbutadienkomplexes $[\text{Mo}(\text{DMBD})_3]$ auch der Butadienkomplex $[\text{Mo}(\text{BD})_3]$ als Ausgangsverbindung verwendet werden. Eine weitere interessante Möglichkeit wäre die Darstellung der analogen Wolframkomplexe, da die Chemie der mononuklearen W(I)-Verbindungen bis auf wenige Beispiele unbekannt ist.[140][141]

Fraglich bleibt allerdings, inwiefern die hier vorgestellten Butadienverbindungen für die Stickstofffixierung verwendet werden können, da die hohe Stabilität der koordinierten Dienliganden einer vollständigen Umsetzung im Wege steht.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Die katalytische Umsetzung von N_2 zu NH_3 unter Normalbedingungen ist wohl eine der interessantesten Herausforderungen der anorganischen Chemie. In der Natur liegt mit dem Enzym Nitrogenase ein Katalysator vor, der diese Reaktion - wenn auch unter hohem Energieaufwand - ermöglicht. In der bioanorganischen Chemie bzw. Koordinationschemie existieren grundsätzlich zwei Systeme, die die Umsetzung von N_2 zu NH_3 katalysieren: Das Schrock-System, mit dessen Hilfe sechs Katalysezyklen durchgeführt wurden, und das Chatt-System, das eine Umsetzung in drei Zyklen erlaubt. Grundsätzlich stellt damit das Schrock-System den effektiveren Katalysator dar, obwohl man berücksichtigen muss, dass die Reaktionen unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden. Das Chatt-System, das auf $Mo(0)/W(0)$ -Komplexen mit Diphosphinliganden basiert, besitzt großes Potential zur Weiterentwicklung, insbesondere im Bereich der Phosphinliganden.

Diese Dissertation ist die Fortführung einer Reihe von Untersuchungen an Modellkomplexen, die im Chatt-Zyklus eine Rolle spielen.[100][77][78][81][88] Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Beschreibung des theoretischen Verlaufs des Chatt-Zyklus und der Untersuchung der N_2 -Aktivierung in Abhängigkeit der Coliganden. Diese grundlegenden Betrachtungen sind erforderlich, um die Eigenschaften eines funktionierenden Katalysators zu ermitteln.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte der Mechanismus des Chatt-Zyklus an zwei unterschiedlichen Modellsystemen in seinen Einzelreaktionen beschrieben werden. Die Ergebnisse der Rechnungen stehen in Einklang zu den experimentellen Unter-

suchungen. Es konnte gezeigt werden, dass der N_2 -Ligand schrittweise protoniert und reduziert wird. Die Spaltung der N-N-Bindung kann über zwei unterschiedliche Reaktionswege erfolgen: Zum einen besteht die Möglichkeit, dass immer am terminalen Stickstoff protoniert wird und so die Spaltung ausgehend vom NNH_3 -Komplex erfolgt. Zum anderen ist es möglich, dass aufgrund einer Protonierung am koordinierten Stickstoff der $NHNH_2$ -Komplex entsteht. Die N-N-Bindungsspaltung führt dann zu NH_3 und dem Imidokomplex. Über diesen Reaktionsweg kann ebenfalls die Bildung von Hydrazin beschrieben werden, die bei experimentellen Untersuchungen in der Regel beobachtet wird.

Nach der Spaltung der N-N-Bindung erfolgt die Bildung des zweiten Äquivalentes NH_3 durch schrittweise Protonierung und Reduktion des Nitrido- bzw. Imidokomplexes. In der Rückbildung eines katalytisch aktiven N_2 -Komplexes unterscheiden sich die beiden untersuchten Systeme. Das Pentaphosphinsystem, das ein fixiertes Phosphin in *trans*-Position zu den Stickstoffliganden besitzt, ermöglicht einen Katalysezyklus über den $Mo(0)$ -Distickstoffkomplex. Das Tetraphosphinsystem, das im Reaktionszyklus ein Gegenion (F^-) in *trans*-Position zu den Stickstoffliganden bindet, kann unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht wieder auf die Oxidationsstufe $Mo(0)$ reduziert werden. Eine zyklische Reaktion ist dennoch möglich, da der $Mo(I)$ -Distickstoffkomplex ausreichend aktiviert ist, um eine Protonierung des N_2 -Liganden zu ermöglichen. Die katalytisch aktive $Mo(I)$ -Spezies ist allerdings labil gegenüber Disproportionierungsreaktionen und daher als Katalysator ungeeignet.

Um die Aktivierung des N_2 -Liganden in Abhängigkeit vom *trans*-Liganden zu ermitteln, wurde der Pentaphosphinkomplex $[Mo(N_2)(dpepp)(dppm)]$ spektroskopisch und theoretisch untersucht. Außerdem wurde ein Vergleich mit dem Bis(distickstoff)-Tetraphosphin- und dem *trans*-Nitril-Tetraphosphinkomplex vorgenommen. Die Untersuchungen zeigen, dass der *trans*-Nitrilkomplex den am höchsten aktivierten Distickstoffliganden besitzt, gefolgt vom P5-Komplex. Der Bis(distickstoff)komplex zeigt die schwächste Aktivierung. Grundsätzlich sind Mono- N_2 -Komplexe also stärker aktiviert als Bis(distickstoff)komplexe. Der Grund dafür ist, dass in den Bis(distickstoff)komplexen, die beiden N_2 -Liganden über die Rückbindung um die Ladung

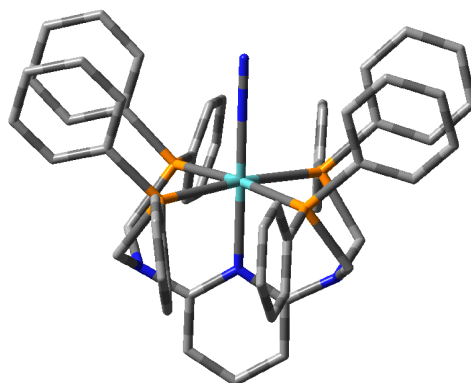


Abbildung 10.1: Zielverbindung: Mono-N₂-Komplex mit dem fünfzähligen pyN₂P₄-Liganden

des Molybdänzentrums konkurrieren. Die Aktivierungsunterschiede bei den Mono-N₂-Komplexen können darauf zurückgeführt werden, dass der *trans*-Phosphinligand zwar Ladung auf das Metallzentrum doniert, diese aber nicht über die Rückbindung auf den N₂-Liganden übertragen wird. Anders ist es im Nitrilkomplex, in dem durch den schwachen σ -Donor und π -Akzeptor in *trans*-Position der N₂-Ligand ein stärkerer π -Akzeptor wird.

Basierend auf diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass ein verbesserter Katalysator ein sterisch abgeschirmter Mono-N₂-Komplex sein sollte. Wichtig ist, dass die *trans*-Position gegen die Bindung eines anionischen Liganden geschützt ist, damit im Katalysezyklus eine einfache Reduktion zur Oxidationsstufe Mo(0) möglich ist. Desweiteren sollte neben den vier Phosphinen in der Ebene in *trans*-Position zu den Stickstoffliganden kein Ligand mit starken π -Akzeptoreigenschaften stehen, der die Aktivierung des N₂-Liganden herabsetzt. Ein möglicher Komplex, der diese Voraussetzungen erfüllt, ist in Abbildung 10.1 dargestellt: Der fünfzählige Ligand pyN₂P₄ ist an ein Mono-N₂-Komplex gebunden. In *trans*-Position zum N₂-Liganden ist ein Pyridinligand koordiniert, der eine ausreichende Aktivierung des Distickstoffes und eine Abschirmung gegen Ligandenaustausch ermöglichen sollte. Außerdem ist dieser Komplex an den ungebundenen Aminfunktionen des Liganden sekundär protonierbar. Dies könnte insofern positive Auswirkungen auf den Katalysezyklus haben, als dass durch die sekundäre Protonierung die

Redoxpotentiale einiger Reduktionsschritte herabgesetzt werden könnten.

Die Darstellung des fünfzähligen Liganden pyN_2P_4 erfolgte mit Hilfe der phosphoranalogen Mannich-Reaktion ausgehend von 2,6-Diaminopyridin. In einer einstufigen Reaktion konnte der Ligand in guter Ausbeute dargestellt werden. Desweiteren wurden die Liganden N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-aminopyridin (pyNP_2), N,N'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-Diaminopyridin (PpyP) und N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminothiazol (thiazNP) synthetisiert.

Der pyNP_2 -Ligand konnte zweizählig an Molybdän(III)-Halogenidvorstufen gebunden werden, die zu Mo(0)-Bis(distickstoff)komplexen reduziert wurden. Eine Bildung von Mono- N_2 -Komplexen mit koordinierten Pyridinliganden konnte nicht beobachtet werden. Die Protonierung der pyNP_2 -Distickstoffkomplexe führte unter Austausch des *trans*-Liganden zur Bildung von NNH_2 -Komplexen. Neben der Protonierung des N_2 -Liganden kam es auch zur Protonierung des Pyridinrings. Die Versuche, den fünfzähligen pyN_2P_4 -Liganden unter reduktiven Bedingungen an Molybdän(0)-Zentren zu binden, um so zur Zielverbindung (Abbildung 10.1) zu kommen, waren hingegen erfolglos.

Die Untersuchungen zeigen, wie stark die Produktbildung bei der reduktiven Darstellung von N_2 -Komplexen von der Natur der Vorstufe abhängt. So kann zum Beispiel bei der Reduktion der Mo(III)-Vorstufe $[\text{MoCl}_3(\text{dpepp})]$ der Mono- N_2 -Komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$ dargestellt werden, während die Reduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{pyNP}_2)(\text{thf})]$ zum Bis(distickstoff)komplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$ führt. Offenbar erfordert eine vollständige Koordination eines mehrzähligen Liganden an ein Mo(0)-Zentrum eine vorherige vollständige Koordination an den Precursor höherer Oxidationsstufe. Diese Vermutung wird auch dadurch bestätigt, dass es nicht möglich war, den fünfzähligen pyN_2P_4 -Ligand reduktiv an Molybdän zu binden. Folglich muss für jeden Liganden, der drei- oder mehrzählig ist, eine definierte Vorstufe gefunden werden. Wie am einfachen Beispiel der Substitutionsreaktion von $[\text{MoX}_3(\text{thf})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) gezeigt werden konnte, haben bei den Molybdänverbindungen schon anscheinend geringfügige Änderungen des Precursors große Auswirkungen auf dessen Reaktivität. Außerdem kommt für die meisten Molybdänverbindungen hinzu, dass sie eine hohe Oxophilie und

Dimerisierungstendenz zeigen. Dies stellt ein weiteres Problem bei der Suche nach geeigneten Vorstufen dar.

Als alternative Synthesestrategie besteht die Möglichkeit, den polydentaten Phosphinliganden durch Ligandensubstitution an ein Molybdänzentrum in der Oxidationsstufe 0 zu binden. Für die meisten Molybdän(0)-Verbindungen besteht allerdings ein grundsätzliches Problem: Zur Stabilisierung des elektronenreichen Metallzentrums sind in der Regel π -Akzeptorliganden (z.B. CO, Arene, Butadiene) nötig. Der Austausch der π -Akzeptorliganden gegen donierende Phosphine führt dazu, dass die verbleibenden Akzeptorliganden stärker gebunden werden. Aus diesem Grund wird ein vollständiger Austausch unwahrscheinlich. Dieser Effekt lässt sich am besten beim Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ nachvollziehen, bei dem der Austausch der ersten beiden Carbonylliganden deutlich schneller ist als der Austausch der dritten oder vierten CO-Einheit. Eine weitergehende Substitution ist dann in der Regel nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Substitutionschemie von Tris(butadien)molybdän(0)-Verbindungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Verbindung sehr inert gegen Ligandenaustausch mit Phosphinen ist. Unter Verwendung eines Oxidationsmittels (Ferroceniumsalze) konnte einer der Dienliganden gegen das Diphosphin dppe ausgetauscht und so eine neue Art von Mo(I)-Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Ein weiterer Ligandenaustausch wurde nicht beobachtet.

Grundsätzlich kann somit festgestellt werden, dass die Bindung von polydentaten Phosphinen mit großen synthetischen Problemen verbunden ist. Eine weitere Untersuchung der Substitutionschemie der Molybdän(0)-Verbindungen scheint trotzdem sinnvoll. Möglicherweise führen photochemische Reaktionsbedingungen, die Reaktion in Autoklaven oder unter Mikrowelleneinstrahlung zu einer höheren Reaktivität.

Das abschließende Ziel bleibt die Synthese eines Komplexes, der die Reaktion von N_2 zu NH_3 katalysiert, ohne dabei nach wenigen Zyklen zu zerfallen. Wünschenswert wäre ebenfalls die Möglichkeit, den Katalysator auf einer Elektrodenoberfläche zu fixieren, um so eine elektrochemische Reaktion zu ermöglichen. Das grundsätzliche

Problem der bekannten Systeme ist die fehlende Stabilität der Komplexe unter Reaktionsbedingungen. Eine Verbesserung der Stabilität kann aber nur durch polydentate Liganden erreicht werden, die das Reaktionszentrum gegen alle Substitutions- und Nebenreaktionen abschirmen. Wie die DFT-Rechnungen gezeigt haben, muss die Aktivierung des Distickstoffliganden in der katalytisch aktiven Spezies nicht sehr hoch, sondern nur ausreichend groß sein, um die erste Protonierung zu ermöglichen. Die folgenden Reaktionsschritte sollten dann kein grundsätzliches Problem darstellen. Diese Überlegung wird durch die Tatsache unterstützt, dass der schwierigste Prozess bei der Spaltung der N-N-Dreifachbindung des N_2 -Moleküls die Spaltung der ersten der drei Bindungen ist.

Fraglich bleibt, ob eine homogen katalysierte Reaktion unter Normalbedingungen jemals den Haber-Bosch-Prozess in der technischen Anwendung ablösen kann. Grundsätzlich sind die hier vorgestellten Systeme aufgrund ihrer Instabilität und der hohen Herstellungskosten nicht für eine industrielle Verwendung geeignet, insbesondere wenn man berücksichtigt, dass Ammoniak kein sehr hochwertiges Produkt, sondern ein billiger Grundstoff ist. Außerdem steht der hohe Energiebedarf der technischen Stickstofffixierung, der schätzungsweise einige Prozent des weltweiten Energieverbrauchs beträgt, in einem vertretbaren Verhältnis zum hohen Nutzen des Verfahrens.

Kapitel 11

Geräte und Methoden

11.1 Synthese und Probenvorbereitung

Die Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6, Stickstoff 5.0) mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die Lagerung und Probenvorbereitung der Ausgangssubstanzen und Produkte erfolgte unter Argon- und Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun). Die verwendeten Lösungsmittel hatten den Reinheitsgrad *pro analysis*, wurden nach den unten genannten Methoden getrocknet und vor Gebrauch unter Argon frisch destilliert.

- Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium-Kalium-Legierung oder Lithiumaluminiumhydrid destilliert.
- Toluol wurde über Natrium destilliert.
- Acetonitril, Dichlormethan, Benzol und n-Hexan wurden über Calciumhydrid destilliert.
- Methanol wurde über Magnesiummethanolat destilliert.
- Ethanol wurde über Natriumethanolat destilliert.

Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt. Die ^{15}N -Isotopensubstitutionen wurden unter Verwendung von 98% isopenreinem N_2 -Gas durchgeführt. Für die Deuterierung wurde 98% isopenreine Trifluormethansulfonsäure- d_1 verwendet.

Die C-H-N-S-Elementaranalysen wurden mit einem Euro Vector Euro EA 3000 durchgeführt. Die Halogenwertbestimmung erfolgte nach dem Veraschen der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat mit potentiometrischen Endpunktsbestimmung.

11.2 Spektroskopische Methoden

11.2.1 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson oder an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Kaliumbromid-Pressling (Pressdruck 10 t/cm²) gemessen. Dabei wurde in einem Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ gemessen.

11.2.2 FIR-Spektroskopie

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Rubidiumjodid- oder Polyethylen-Pressling (Pressdruck 10 bzw. 5 t/cm²) gemessen. Dies erfolgte in einem Meßbereich von 200 bis 650 cm⁻¹.

11.2.3 FT-Raman-Spektroskopie

Die FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NgYAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm der Firma Adlas Lübeck verwendet. Der Meßbereich lag zwischen 20 und 3300 cm⁻¹. Die Auflösung betrug 2 cm⁻¹. Zur Sicherstellung der Inertgasbedingungen wurde die Substanz unter Schutzgas in einen Probenhalter mit Glasabdeckung und Gummidichtung gepresst oder in eine Glaskapillare gefüllt, die mit Sekundenkleber verschlossen wurde.

11.2.4 NMR-Spektroskopie und Simulation

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer ^1H -Frequenz von 400,13 MHz gemessen (^{31}P : 161,975 MHz, ^{15}N : 40,545 MHz, ^{19}F : 376.475 MHz, ^{11}B : 128.37 MHz, ^{13}C : 110.62 MHz, ^{95}Mo : 26.08 MHz).

Referenzierung: H_3PO_4 85%-ig $\delta_{^{31}\text{P}} = 0$ ppm, CH_3NO_2 $\delta_{^{15}\text{N}} = 0$ ppm, TMS $\delta_{^1\text{H}} = 0$ ppm, $\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$, 1 : 1^{Vol} $\delta_{^{19}\text{F}} = 0$ ppm ($\text{CF}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$), $(\text{TBA})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ in CD_3CN $\delta_{^{11}\text{B}} = 15.9$ ppm $\cong \delta_{^{11}\text{B}} = 0$ ppm ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) und $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ges. in D_2O $\delta_{^{95}\text{Mo}} = 0$ ppm wurden als substitutive Standards benutzt. Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 300 K durchgeführt.

Die Simulation der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der in MestReC implementierten Simulationsfunktion.

11.2.5 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Messung wurde an einem Bruker ESP-300E Spektrometer durchgeführt. Die Messung erfolgte einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan bei Raumtemperatur (MW-Freq.: 9.770188 GHz, MW-Power: 2.517851 MW)

11.3 Kristallstrukturbestimmung

Die Strukturdaten der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$, thiazNP, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)(\text{pyNP}_2)]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PpyP})]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{thiazNP})]$, $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})(\text{pyNP}_2)]$, $[\text{MoF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})(\text{pyHNP}_2)](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})](\text{BPh}_4)$, $[\text{Mo}(\text{DMBD})_2(\text{dppe})]$ und $[\text{MoF}_2(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$ wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durch ein Image Plate Diffraction system (IPDS) der Firma STOE & CIE ermittelt. Die Daten von pyNP_2 wurden mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer Fr 590 der Firma Enraf-Nonius ermittelt. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden mit SHELXS-97 durchgeführt, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F2.[144] Alle Nichtwasserstoffatome, außer die fehlgeordneten, wurden anisotropisch verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit dem

Reitermodell verfeinert. Die N-H Wasserstoffatome, deren Position nicht mit einer Differenzmethode ermittelt wurde, wurden ebenfalls in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Fehlgeordnete Atome wurden mit Hilfe eines Split-Modells verfeinert.

11.4 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden mit einer Bruker B-SU 20 Faraday-Waage mit einer Vakuum-Mikrowaage Sartorius 4411 durchgeführt. Die Messungen erfolgten temperaturabhängig bei einer Feldstärke von 15 KGauss.

11.5 Quantenmechanische Rechnungen

Für alle Modelle wurden DFT-Rechnungen unter Verwendung von Beckes drei Parameter Hybrid Funktional LYP Korrelation-Funktional von Lee, Yang und Parr (B3LYP) durchgeführt.[145] Als Basissatz wurde Lan2DZ verwendet, der die Dunning/Huzinaga Basisfunktionen (D95) für die erste Übergangsmetallreihe und effektive Kernpotentiale (Los Alamos) plus DZ-Funktionen für alle anderen Atome enthält.[146][147][148] Die Ladung der natürlichen Populationsanalyse (NPA) wurde mit dem NBO-Formalismus (natural bond orbital formalism) analysiert.[149]-[152] Alle Strukturen waren voll optimiert, die Frequenzrechnungen zeigten keine negativen Frequenzen. Die Solvenskorrekturen (Benzol) wurden mit Hilfe des molarized continuum model (PCM) durchgeführt.[154][155][156] Für alle Rechnungen wurden die in GAUSSIAN 98 oder GAUSSIAN 03 implementierten Prozeduren verwendet.[153] Die Darstellung der Strukturen und Wellenfunktionen erfolgte mit GAUSS VIEW. Um genauere Energiewerte zur Berechnung der Katalysezyklen (Kapitel 3) zu erhalten, wurde für die auftretenden Intermediate, Säure- und Reduktionsäquivalente auf Basis der optimierten Strukturen eine single point Rechnung mit dem größeren Basissatz TZVP durchgeführt. Diese Rechnung erfolgte mit Hilfe des Programms ORCA.[157]

11.6 Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA)

Bei der quantenchemisch-basierte Normalkoordinatenanalyse (QCB-NCA) wird eine volle f-Matrix einer Gaussian 98 Frequenzrechnung verwendet. Die f-Matrix aus der DFT-Rechnung in kartesischen Koordinaten wurde mit Hilfe des Programmes REDONG in interne Koordinaten überführt.[158] Mit Hilfe des Programmes FFIT können in dieser f-Matrix ausgewählte Kraftkonstanten an experimentelle Schwingungsfrequenzen angepasst werden. Die anderen Elemente der f-Matrix behalten den Wert aus der Gaussian-Rechnung.

11.7 Elektrochemie

Elektrochemische Messungen (Cyclovoltametrie, Differenz-Puls-Voltametrie) wurden an einem EG und G PAR Model 273 A Potentiostaten mit Hilfe einer Platin-Knopf-Arbeits Elektrode, Silber-Stab-Gegenelektrode und Platin-Stab-Hilfselektrode durchgeführt. Der Aufbau wurde mit Hilfe der EG und G PAR M270 Software gesteuert. Zur Referenzierung wurde als interner Standard Ferrocen zugesetzt.

Literaturverzeichnis

- [1] T.A. Bazhenova, A.E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 69.
- [2] A.F.Hollemann, E.Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, **2007**.
- [3] B.A.MacKay, M.D.Fryzuk, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 385.
- [4] F.Studt, F.Tuczek, *J. Comp. Chem.*, **2006**, 27, 1278.
- [5] A.D.Allen, C.V.Senoff, *Chem. Comm.*, **1965**, 24, 621.
- [6] J.Chatt, J.R.Dilworth, R.L.Richards, *Chem. Rev.*, **1978**, 76, 589.
- [7] J.Zhang, M.Gandelman, L.J.W.Shimon, H.Rozenberg, D.Milstein, *Organometallics*, **2004**, 23, 4026.
- [8] O.Franke, B.E.Wiesler, N.Lehnert, C.Näther, V.Ksenofontov, J.Neuhausen, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3491.
- [9] O.Franke, B.E.Wiesler, N.Lehnert, F.Tuczek, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2002**, 628, 2395.
- [10] O.Franke, B.E.Wiesler, N.Lehnert, G.Peters, P.Burger, F.Tuczek, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2006**, 632, 1247.
- [11] B.E.Wiesler, *Dissertation*, Universität Mainz, **1999**.
- [12] T.A.George, D.J.Rose, Y.Chang, Q.Chen, J.Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1295.
- [13] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1115.
- [14] M. Hidai, K.Tominari, Y.Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 110.
- [15] T. Tatsumi, M. Hidai, Y.Uchida, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2530.
- [16] C.M.Habeck, N.Lehnert, C.Näther, F.Tuczek, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 337, 11.
- [17] T.Tastumi, H.Tominaga, M.Hidai, Y.Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 199, 63.
- [18] M.Hidai, Y. Mizobe, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 358.

- [19] R.R. Schrock, *Acc. of Chem. Res.*, **2005**, 38, 955.
- [20] D.V. Yandulov, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6252.
- [21] D.V. Yandulov, R.R. Schrock, A.L. Rheingold, C. Ceccarelli, W.M. Davis, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 796.
- [22] V. Ritleng, D.V. Yandulov, W.W. Weare, R.R. Schrock, A.S. Hock, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6150.
- [23] A.Scherer, K.Kollak, A.Lützen, M.Friedemann, D.Haase; W.Saak, R.Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1003.
- [24] F.Studt, N.Lehnert, B.E.Wiesler, A.Scherer, R.Beckhaus, F.Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 291.
- [25] R.Duchateau, S.Gambarotta, N.Beydoun, C.Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8986.
- [26] P.L.Holland, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 296.
- [27] M.D.Fryzuk, J.B.Love, S.Rettig, V.G.Young, *Science*, **1997**, 275, 1445.
- [28] F.Studt, L.Morello, N.Lehnert, M.D.Fryzuk, F.Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 520.
- [29] E.A.MacLachlan, M.D.Fryzuk, *Organometallics*, **2006**, 25, 1530.
- [30] J.A.Pool, E.Lobkovsky, P.J.Chirik, *Nature*, **2004**, 527.
- [31] J.A.Pool, E.Lobkovsky, P.J.Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2241.
- [32] F.Tuczek, N.Lehnert, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 19.
- [33] M.D.Fryzuk, S.A.Johnson, S.Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11024.
- [34] F.Studt, B.A.MacKay, M.D.Fryzuk, F.Tuczek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 280.
- [35] F.Studt, B.A.MacKay, S.A.Johnson, B.O.Patrick, M.D.Fryzuk, F.Tuczek, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 604.
- [36] B.A.MacKay, S.A.Johnson, B.O.Patrick, M.D.Fryzuk, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 315.
- [37] B.A.MacKay, M.D.Fryzuk, S.A.Johnson, B.O.Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3709.
- [38] M.D.Fryzuk, B.A.MacKay, B.O.Patrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3234.
- [39] B.A.MacKay, B.O.Patrick, M.D.Fryzuk, *Organometallics*, **2005**, 24, 3836.
- [40] F.Studt, B.A.MacKay, M.D.Fryzuk, F.Tuczek, *Dalton Trans.*, **2006**, 1137.

- [41] G.J. Leigh, *The World's Greatest Fix*, **2004**, Oxford University Press.
- [42] G.Ertl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1983**, *31*, 178.
- [43] F.Haber, G. van Oort, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **1905**, *44*, 341.
- [44] G.Ertl, *J. Vak. Sci.*, **1983**, 1247.
- [45] G.Ertl, M.Huber, S.B.Lee, M.Weiss, *Appl. Surf. Sci.*, **1981**, *8*, 373.
- [46] T.Rayment, R.Schlögl, J.M.Thomas, G.Ertl, *Nature*, **1985**, *315*, 311.
- [47] I. Dybkjaer, in: *Ammonia: Catalysis and Manufacture*, **1995**, A. Nielsen, Ed.; Springer.
- [48] H.W.Heldt, *Pflanzenbiochemie*, **1998**, 314.
- [49] M.M.Georgiadis, H.Komiya, P.Chakrabarti, D.Woo, J.J.Komuc, D.C.Rees, *Science*, **1992**, *257*, 1653.
- [50] J.Kim, D.Woo, D.C.Rees, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 7104.
- [51] J.Kim, D.C.Rees, *Science*, **1992**, *257*, 1677.
- [52] J.T.Bolin, N.Campobasso, S.W.Muchmore, T.V.Morgan, L.E.Mortenson, *Science*, **1992**, *257*, 1653.
- [53] J.Kim, D.C.Rees, *Nature*, **1992**, *360*, 533.
- [54] O.Einsle, F.A.Tezcan, S.L.A.Andrade, B.Schmid, M.Yoshida, J.B.Howard, *Science*, **2002**, *297*, 1969.
- [55] R.P.Hausinger, J.B.Howard, *J. Biol. Chem.*, **1983**, *258*, 13486.
- [56] K.K.Surerus, M.P.Hendrich, P.D.Christie, D.Rottgard, W.H.Orme-Johnson, E.Munck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8597.
- [57] J.E.Morningstar, M.K.Johnson, E.E.Case, B.J.Hales, *Biochemistry*, **1987**, *26*, 1795.
- [58] H.I.Lee, P.M.C.Laryukhin, R.Y.Igarashi, D.R.Dean, L.C.Seefeldt, B.M.Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5604.
- [59] B.K.Burgess, D.J.Lowe, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2983.
- [60] D.Sellmann, A.Fürsattel, J.Sutter, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200*, 545.
- [61] R.N.F.Thorneley, D.J.Lowe, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, *1*, 576.
- [62] P.E.M.Siegbahn, J. Westerberg, M.Svensson, R.H.Crabtree, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 1615.
- [63] T.H.Rod, J.K.Norskov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12751.

- [64] M.C.Durrant, *Biochemistry*, **2002**, *41*, 13934.
- [65] M.C.Durrant, *Biochemistry*, **2002**, *41*, 13946.
- [66] I.Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11852.
- [67] I.Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1076.
- [68] J.Kästner, P.E.Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2998.
- [69] D.V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **2003**, *301*, 76.
- [70] D.V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1103.
- [71] R.R.Schrock, *Acc. of Chem. Res.*, **2005**, *38*, 955.
- [72] F.Studt, F.Tuczek, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5639.
- [73] R.A.Alberty, *J. Biol. Chem.*, **1994**, *269*, 7099.
- [74] R.A.Alberty, R.N.Goldberg, *Biochemistry*, **1992**, *31*, 10610.
- [75] J.Chatt, A.J.Pearmann, R.L.Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1520.
- [76] A.Galindo, A. Hills, D.L.Hughes, R.L.Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 283.
- [77] K.H.Horn, N.Lehnert, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1076.
- [78] F.Tuczek, K.H.Horn, N.Lehnert, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *245*, 107.
- [79] J.Chatt, A.J.Pearmann, R.L.Richards, *Nature*, **1975**, *253*, 39.
- [80] C.J.Pickett, J.Talarmin, *Nature*, **1985**, *317*, 652.
- [81] K.Mersmann, K.H.Horn, N.Böres, N.Lehnert, F.Studt, F.Paulat, G.Peters, I.Ivanovic-Burmazovic, R.van Eldik, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3031.
- [82] R.A.Henderson, G.J.Leigh, C.J.Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 425.
- [83] A.Dreher, F.Tuczek, *Manuskript in Vorbereitung*
- [84] M.F.C.Guedes da Silva, J.J.R. Frausto da Silva, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 219.
- [85] T.Uchida, Y.Uchida, M.Hidai, T.Kodama, *Acta Cryst.*, **1975**, *B31*, 1197.
- [86] T.A.George, C.D.Seibold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6859.
- [87] M.Hidai, T.Kodama, M.Sato, M.Harakawa, Y.Uchida, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2694.
- [88] K.Mersmann, A.Hauser, N.Lehnert, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5044.

- [89] J.R.Dilworth, P.L.Dahlstrom, J.R.Hyde, J.Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 71, 21.
- [90] C.J.Picket, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **1996**, 1, 601.
- [91] C.M.Elson, *Inorg. Chem. Acta*, **1976**, 18, 209.
- [92] T.I.Al-Salih, C.J.Picket, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 1255.
- [93] T.A.George, R.C.Tisdale, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2909.
- [94] Y.Alias, S.K.Ibrahim, M.A.Queiros, A.Fonseca, J.Talarmin, F.Volant, C.J.Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 4807.
- [95] T.A.George, R.A.Kovar, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 285.
- [96] T.A.George, L.Ma, S.N.Shailh, R.C.Tisdale, J.Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4789.
- [97] J.R.Dilworth, R.L.Richards, *Inorg. Synth.*, **1980**, 20, 119.
- [98] N.Lehnert, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1671.
- [99] N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., **1990**, Academic Press, Orlando, Florida.
- [100] N.Lehnert, F.Tuczek, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1659.
- [101] S.Nonovan-Mtunzi, R.L.Richards, J.Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 469.
- [102] S.Nonovan-Mtunzi, R.L.Richards, J.Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2729.
- [103] J.W.Gleeson, W.R.Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5385.
- [104] S.Nonovan-Mtunzi, R.L.Richards, J.Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1329.
- [105] K.Keller, A.Tzschach, *Z. Chem.*, **1984**, 10 365.
- [106] A.L.Balch, M.M.Olmstead, S.P.Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 168, 255.
- [107] Q.-S.Li, C.-Q.Wan, F.-B.Xu, H.-B.Song, Z.-Z.Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2283.
- [108] G.Märkl, G.Y.Jin, C.Schoerner, *Tetrahedron Lett.*, **1980** 21, 1845.
- [109] Q.Zhang, S.M.Aucott, A.M.Z.Slawin, J.D.Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1635.
- [110] A.A.Karasik, R.N.Naumov, Y.S.Spiridonova, O.G.Sinyashin, P.Lönnecke, E.Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 205.

- [111] C.J.Curtis, A.Miedaner, R.Ciancanelli, W.W.Ellis, B.C.Noll, M.Rakowski Du-Bois, D.L.DuBois, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 216.
- [112] H.Hellmann, J.Bader, H.Birkner, O.Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.*, **1962**, 659, 49.
- [113] S.E.Durran, M.B.Smith, A.M.Z.Slawin, J.W.Steed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2771.
- [114] S.J.Coles, S.E.Durran, M.B.Hursthouse, A.M.Z.Slawin, M.B.Smith, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 416.
- [115] D.P.Tate, W.R.Knipple, J.M.Augl, *Inorg. Chem.*, **1992**, 1, 433.
- [116] W.Schirmer, U.Flörke, H.-J.Haupt, *Z. Allg. Anorg Chem.*, **1987**, 545, 83.
- [117] D.Benito-Garagorri, E.Becker, J.Wiedermann, W.Lackner, M.Pollak, K.Mereiter, J.Kisala, K.Kirchner, *Organometallics*, **2006**, 25, 1900.
- [118] M.Ardon, G. Hogarth, D.T.W.Oscroft, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2429.
- [119] C.Zimmermann, W.Bauer, F.W.Heinemann, A.Grohmann, *Z. Naturforsch. B*, **2002**, 11, 1256.
- [120] C.Zimmermann, F.W.Heinemann, A.Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3506.
- [121] B.E.Owens, R.Poli, A.L.Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1456.
- [122] J.A.Broomhead, J.Budge, W.Grumley, *Inorg. Synth.*, **1976**, 16, 235.
- [123] R.Poli, J.C.Gordon, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4550.
- [124] C.Hoberg, *Dissertation*, **2006**, Kiel.
- [125] W.Gausing, G.Wilke, *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 201.
- [126] P.S.Skell, E.M.Van Dam, M.P.Silvon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 626.
- [127] B.Bogdanovic, H.Bönnemann, R.Goddard, A.Startsev, J.M.Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 299, 374.
- [128] R.Benn, G.Schroth, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 228, 71.
- [129] J.C.Green, M.R.Kelly, P.D.Grebenik, C.E.Briant, M.A.McEvoy, D.M.P.Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 228, 239.
- [130] M.Kaupp, T.Kopf, A.Murso, D.Stalke, C.Strohmann, J.H.Hanks, F.G.Cloke, P.B.Hitchcock, *Organometallics*, **2002**, 21, 5021.
- [131] D.C.McKean, N.C.Craig, Y.N. Panchenko, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8044 (und dort angegebene Referenzen).
- [132] W.Tang, X.Zhang, T.Bally, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4373.

- [133] F.Paulat, V.K.K.Praneeth, C.Näther, N.Lehnert, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2835.
- [134] P.Pulay, W.Meyer, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 473 (und dort angegebene Referenzen).
- [135] C.H.Choi, M.Kertesz, S.Dobrin, J.Michl, *Theor. Chem. Acc.*, **1999**, *102*, 196.
- [136] F.G.N.Cloke, P.J.Fyne, V.C.Gibson, M.L.H.Green, M.J.Ledoux, R.N.Perutz, A.Dix, A.Gourdon, K.Prout, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *277*, 61.
- [137] M.Brookhart, K.Cox, F.G.N.Cloke, J.C.Green, M.L.H.Green, P.M.Hare, J.Bashkin, A.E.Derome, P.D.Grebenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 423.
- [138] W.E.Silverthorn, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1835.
- [139] G.M.Aston, S.Badriya, R.D.Farley, R.W.Grime, S.J.Ledger, F.E.Mabbs, E.J.L.McInnes, H.W.Morris, A.Ricalton, C.C.Rowlands, K.Wagner, M.W.Whiteley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4379.
- [140] R.F.Lang, T.D.Ju, G.Kiss, C.D.Hoff, J.C.Bryan, G.J.Kubas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7917.
- [141] T.Beissel, B.S.P.C.D.Vedova, K.Wieghardt, R.Boese, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1736.
- [142] Y.N.Panchenko, *Spectrochim. Acta*, **1975**, *31*, 1201.
- [143] D.O'Hare, M.Kurmoo, R.Lewis, H.Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1351.
- [144] W.S.Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for the solution and refinement of crystal structures. **1997**. University of Göttingen.
- [145] A.D.Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [146] T.H.Dunning, P.J.Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, H.F.Schaefer Edt., **1976**.
- [147] J.P.Hay, W.R.Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270.
- [148] J.P.Hay, W.R.Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284.
- [149] J.P. Foster, F.Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7211.
- [150] A.B.Rives, F. Weinhold, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **1980**, *14*, 201.
- [151] A.E.Reed, R.B.Weinstock, F.Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 735.
- [152] A.E.Reed, L.A.Curtiss, F.Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899.

- [153] *Gaussian 03*, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [154] M.T.Cancès, B.Mennucci, J.Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 3032.
- [155] M.Cossi, V.Barone, B.Mennucci, J.Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *286*, 253.
- [156] B.Mennucci, J.Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5151.
- [157] F.Neese, *ORCA*, Version 2.2; Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr, Germany, **2004**.
- [158] A.Allouche, J.Pourcin, *Spectrochim. Acta*, **1993**, *49A*, 571.

Kristallographischer Anhang

I. [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)]

There are three crystallographically independent complexes in the asymmetric unit. Altogether three phenyl rings in these complexes are disordered and were refined using a split model. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters except the carbon atoms of one disordered phenyl ring. The hydrogen atoms were placed in ideal position and were refined isotropic using the riding Model.

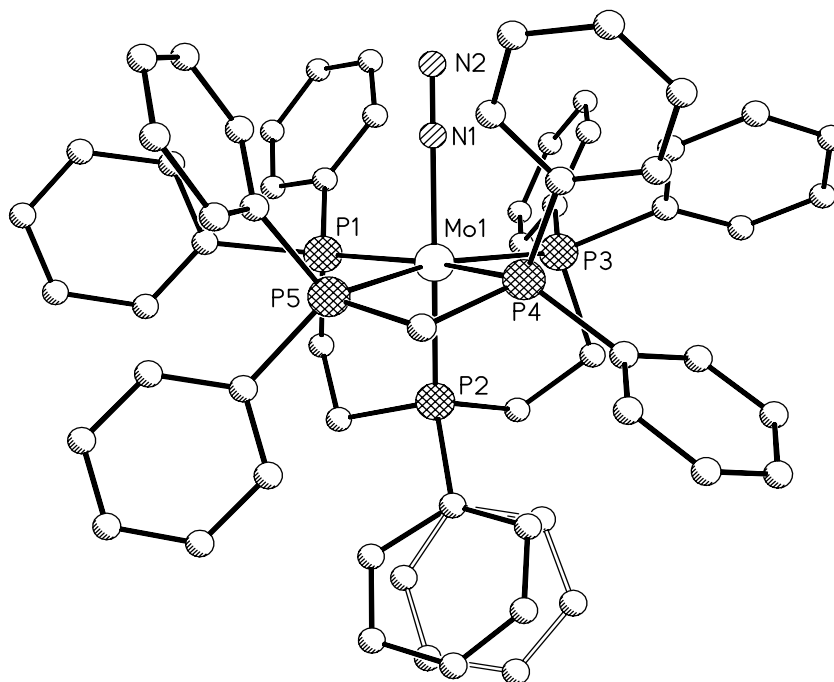


Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix21. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3222(1)	9311(1)	1563(1)	27(1)
N(1)	4213(4)	9337(2)	935(2)	31(1)
N(2)	4765(5)	9345(3)	590(2)	46(2)
P(1)	2197(1)	8558(1)	1333(1)	32(1)
C(1)	1332(6)	8147(4)	1864(2)	46(2)
C(2)	960(6)	8602(4)	2220(3)	49(2)
P(2)	2062(2)	9016(1)	2310(1)	37(1)
C(3)	2625(6)	8340(3)	2707(2)	39(2)
C(4)	3772(6)	8358(3)	2621(2)	39(2)
P(3)	4328(1)	8503(1)	1969(1)	31(1)
C(11)	2742(6)	7846(3)	1043(2)	36(2)
C(12)	2116(6)	7373(4)	989(2)	45(2)
C(13)	2534(7)	6869(4)	736(2)	51(2)
C(14)	3527(7)	6834(4)	540(3)	56(2)
C(15)	4139(7)	7296(4)	604(3)	58(2)
C(16)	3750(6)	7799(3)	855(3)	44(2)

C(21)	1286(6)	8825(3)	919(2)	41(2)
C(22)	233(7)	8899(5)	1072(3)	63(2)
C(23)	-412(7)	9062(5)	740(3)	72(3)
C(24)	-28(7)	9181(4)	259(3)	59(2)
C(25)	993(7)	9125(4)	105(3)	53(2)
C(26)	1660(6)	8932(4)	426(2)	46(2)
C(31)	1466(7)	9517(3)	2775(3)	66(3)
C(32)	2009(16)	9830(9)	2999(6)	67(15)
C(33)	1392(13)	10201(8)	3308(6)	40(4)
C(34)	372(12)	10246(8)	3392(6)	43(4)
C(35)	-216(13)	9943(9)	3142(7)	54(5)
C(36)	350(12)	9575(10)	2808(8)	61(6)
C(32')	2175(13)	9774(6)	3012(4)	53(8)
C(33')	1842(10)	10089(6)	3423(4)	48(3)
C(34')	826(10)	10139(6)	3605(5)	57(4)
C(35')	118(10)	9918(6)	3377(4)	55(4)
C(36')	466(10)	9584(7)	2997(5)	57(4)
C(41)	4646(6)	7652(3)	1853(2)	40(2)
C(42)	3971(7)	7160(3)	2046(3)	55(2)
C(43)	4201(9)	6525(4)	1963(4)	75(3)
C(44)	5110(11)	6354(4)	1693(4)	84(4)
C(45)	5823(9)	6824(4)	1500(3)	75(3)
C(46)	5582(8)	7470(4)	1584(3)	62(2)
C(51)	5634(6)	8701(3)	1995(2)	41(2)
C(52)	6141(6)	9168(4)	1637(3)	48(2)
C(53)	7103(6)	9349(4)	1658(3)	64(2)
C(54)	7582(8)	9059(5)	2017(4)	78(3)
C(55)	7111(8)	8587(5)	2370(4)	76(3)
C(56)	6149(7)	8410(4)	2350(3)	57(2)
P(4)	3940(1)	10314(1)	1706(1)	34(1)
C(60)	2826(6)	10856(3)	1587(3)	51(2)
P(5)	2212(1)	10304(1)	1308(1)	38(1)
C(61)	4206(6)	10533(3)	2257(2)	41(2)
C(62)	4760(7)	10098(4)	2546(3)	53(2)
C(63)	4962(8)	10256(4)	2962(3)	66(2)
C(64)	4580(8)	10867(5)	3096(3)	71(3)
C(65)	4067(8)	11297(4)	2807(3)	70(3)
C(66)	3883(7)	11142(4)	2390(3)	55(2)
C(71)	4975(5)	10754(3)	1271(2)	34(2)
C(72)	4912(6)	10869(3)	794(2)	42(2)
C(73)	5632(7)	11234(4)	460(3)	55(2)
C(74)	6412(6)	11482(4)	610(3)	52(2)
C(75)	6503(6)	11354(4)	1079(3)	49(2)
C(76)	5797(5)	10991(3)	1414(3)	44(2)
C(81)	844(6)	10499(3)	1496(3)	46(2)
C(82)	438(7)	10700(4)	1926(3)	63(2)
C(83)	-605(8)	10835(4)	2051(4)	81(3)
C(84)	-1262(8)	10781(5)	1756(5)	90(4)
C(85)	-874(7)	10582(6)	1326(4)	87(4)
C(86)	159(6)	10451(5)	1200(3)	68(3)
C(91)	2350(6)	10696(4)	664(3)	50(2)
C(92)	2084(8)	11334(4)	538(4)	84(3)
C(93)	2249(10)	11600(5)	32(5)	100(4)
C(94)	2639(9)	11211(7)	-306(4)	93(4)
C(95)	2887(7)	10573(6)	-170(3)	77(3)
C(96)	2749(6)	10316(5)	313(3)	58(2)

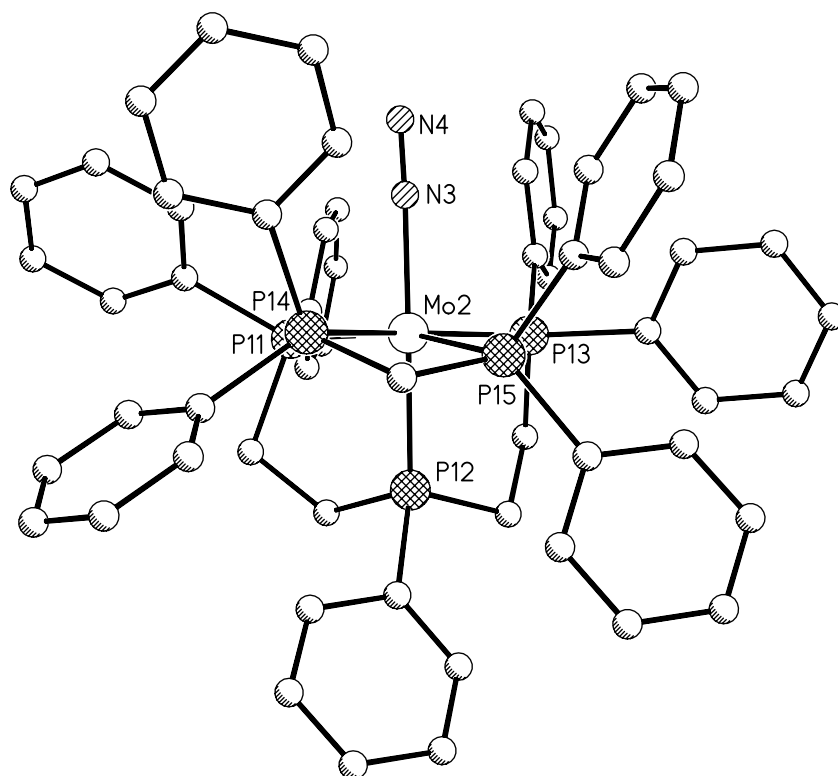


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix21. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(2)	189(1)	4229(1)	1763(1)	30(1)
N(3)	-890(5)	4199(3)	2367(2)	44(2)
N(4)	-1504(6)	4191(4)	2688(3)	75(2)
P(11)	-855(1)	5031(1)	1322(1)	35(1)
C(101)	-306(5)	5119(4)	670(2)	43(2)
C(102)	827(6)	5183(4)	597(2)	45(2)
P(12)	1393(1)	4547(1)	1031(1)	35(1)
C(103)	2402(5)	5022(3)	1140(2)	38(2)
C(104)	1920(5)	5479(3)	1500(2)	37(2)
P(13)	1155(1)	4998(1)	2028(1)	28(1)
C(111)	-2677(6)	4390(4)	1674(3)	55(2)
C(112)	-3671(6)	4243(5)	1653(4)	65(2)
C(113)	-4151(7)	4524(5)	1305(4)	75(3)
C(114)	-3684(7)	5008(6)	951(4)	79(3)
C(115)	-2709(6)	5177(5)	965(3)	62(2)
C(116)	-2211(5)	4868(4)	1317(3)	44(2)
C(121)	-1056(5)	5892(3)	1414(2)	37(2)
C(122)	-1616(6)	6035(4)	1847(3)	48(2)
C(123)	-1803(7)	6674(4)	1932(3)	58(2)
C(124)	-1408(7)	7187(4)	1594(3)	59(2)
C(125)	-841(7)	7055(4)	1164(3)	57(2)
C(126)	-684(6)	6422(4)	1075(3)	50(2)
C(131)	2105(6)	4038(4)	600(3)	45(2)
C(132)	1516(6)	3694(4)	360(3)	53(2)
C(133)	1973(7)	3338(5)	16(3)	66(3)

C(134)	2998(9)	3278(6)	-109(4)	102(4)
C(135)	3610(7)	3610(6)	121(4)	85(3)
C(136)	3140(6)	3991(5)	463(3)	66(3)
C(141)	2130(5)	4717(3)	2408(2)	28(2)
C(142)	3166(5)	4782(3)	2250(2)	40(2)
C(143)	3855(6)	4559(3)	2552(3)	43(2)
C(144)	3531(6)	4256(3)	3009(3)	50(2)
C(145)	2500(6)	4181(4)	3173(3)	52(2)
C(146)	1816(6)	4423(3)	2880(2)	40(2)
C(151)	517(5)	5643(3)	2378(2)	29(2)
C(152)	-244(6)	5462(3)	2758(2)	46(2)
C(153)	-731(6)	5905(4)	3050(3)	54(2)
C(154)	-467(6)	6543(3)	2955(3)	45(2)
C(155)	289(7)	6725(3)	2572(3)	56(2)
C(156)	770(6)	6287(3)	2278(2)	41(2)
P(14)	-495(1)	3229(1)	1592(1)	41(1)
C(160)	619(5)	2691(4)	1709(3)	50(2)
P(15)	1194(1)	3234(1)	2011(1)	37(1)
C(161)	-732(6)	3011(4)	1029(3)	46(2)
C(162)	-1313(6)	3422(4)	754(3)	57(2)
C(163)	-1508(7)	3244(5)	338(3)	72(3)
C(164)	-1118(8)	2657(5)	196(3)	75(3)
C(165)	-568(7)	2242(5)	475(3)	70(3)
C(166)	-382(6)	2408(4)	892(3)	60(2)
C(171)	-1557(6)	2801(4)	2019(3)	45(2)
C(172)	-1509(7)	2672(5)	2499(3)	64(3)
C(173)	-2242(7)	2327(6)	2827(3)	79(3)
C(174)	-3057(7)	2107(5)	2675(3)	73(3)
C(175)	-3120(6)	2234(5)	2204(3)	62(2)
C(176)	-2383(6)	2580(4)	1874(3)	52(2)
C(181)	2570(5)	3059(3)	1825(3)	40(2)
C(182)	2999(6)	2814(4)	1406(3)	56(2)
C(183)	4040(7)	2689(5)	1279(3)	67(3)
C(184)	4673(6)	2794(4)	1573(3)	62(2)
C(185)	4260(6)	3030(4)	1993(3)	56(2)
C(186)	3232(6)	3159(3)	2117(3)	45(2)
C(191)	1041(5)	2802(3)	2637(3)	43(2)
C(192)	1426(7)	2158(4)	2739(4)	78(3)
C(193)	1256(10)	1853(5)	3217(6)	108(5)
C(194)	741(9)	2177(6)	3594(5)	96(4)
C(195)	374(6)	2809(4)	3491(3)	62(2)
C(196)	521(6)	3115(4)	3015(3)	45(2)

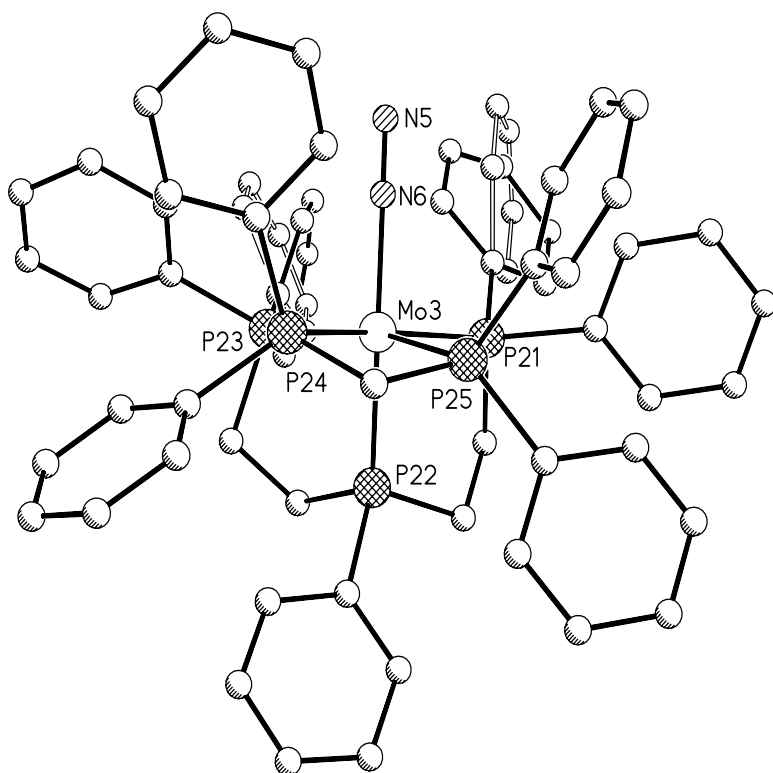


Table 3. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix21. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(3)	3453(1)	7494(1)	5029(1)	40(1)
N(5)	1891(6)	7462(4)	6001(2)	68(2)
N(6)	2446(5)	7465(3)	5658(2)	45(2)
P(21)	4476(2)	8216(1)	5291(1)	48(1)
C(201)	5314(6)	8665(5)	4766(3)	72(3)
C(202)	5692(6)	8188(6)	4391(3)	77(3)
P(22)	4600(2)	7807(1)	4288(1)	58(1)
C(203)	4032(6)	8511(4)	3903(2)	51(2)
C(204)	2913(6)	8486(4)	3985(2)	45(2)
P(23)	2361(2)	8332(1)	4636(1)	49(1)
C(211)	3914(6)	8895(4)	5635(2)	44(2)
C(212)	4596(13)	9279(7)	5695(5)	37(3)
C(213)	4202(16)	9781(8)	5953(6)	43(5)
C(214)	3150(30)	9840(20)	6114(10)	61(10)
C(215)	2538(16)	9425(11)	6020(7)	84(6)
C(216)	2924(10)	8929(7)	5761(5)	37(3)
C(412)	4114(19)	9620(12)	5616(8)	60(6)
C(413)	3650(30)	10047(14)	5918(11)	58(9)
C(414)	2910(40)	9870(20)	6314(12)	55(10)
C(415)	2641(14)	9213(8)	6400(6)	46(4)
C(416)	3131(13)	8781(8)	6094(7)	45(4)
C(221)	5395(6)	7896(4)	5693(2)	48(2)
C(222)	6432(8)	7858(7)	5549(3)	104(5)
C(223)	7083(8)	7642(6)	5877(4)	92(4)
C(224)	6694(8)	7450(4)	6337(3)	66(3)

C(225)	5661(8)	7455(4)	6488(3)	54(2)
C(226)	5023(6)	7681(3)	6167(2)	40(2)
C(231)	5175(7)	7312(5)	3803(3)	68(3)
C(232)	4533(8)	7029(4)	3579(3)	65(3)
C(233)	4887(9)	6707(4)	3195(3)	67(3)
C(234)	5868(10)	6650(5)	3020(3)	79(3)
C(235)	6562(8)	6892(5)	3227(3)	78(3)
C(236)	6202(8)	7242(6)	3631(3)	85(3)
C(241)	2093(9)	9191(6)	4760(3)	69(3)
C(242)	2605(18)	9820(10)	4429(9)	45(5)
C(243)	2450(20)	10444(13)	4509(9)	49(6)
C(244)	1879(17)	10547(12)	4964(11)	54(7)
C(245)	1532(14)	10042(10)	5283(7)	56(5)
C(246)	1681(15)	9406(7)	5185(5)	51(4)
C(542)	2630(20)	9575(13)	4635(9)	59(7)
C(543)	2360(30)	10249(17)	4718(8)	65(8)
C(544)	1440(20)	10404(15)	4971(11)	65(7)
C(545)	771(14)	9913(9)	5160(6)	61(5)
C(546)	1022(13)	9269(8)	5061(6)	49(4)
C(251)	1060(7)	8161(5)	4605(3)	61(2)
C(252)	565(7)	7690(5)	4942(3)	69(3)
C(253)	-387(7)	7518(6)	4916(3)	72(3)
C(254)	-843(8)	7826(7)	4545(4)	95(4)
C(255)	-383(9)	8291(7)	4214(4)	93(4)
C(256)	545(8)	8459(6)	4250(3)	78(3)
P(24)	2743(2)	6514(1)	4841(1)	45(1)
C(260)	3861(6)	5956(5)	4922(3)	57(2)
P(25)	4459(2)	6471(1)	5244(1)	44(1)
C(261)	2444(6)	6328(4)	4280(3)	53(2)
C(262)	1870(7)	6780(4)	4015(3)	56(2)
C(263)	1655(8)	6650(5)	3591(3)	75(3)
C(264)	1999(9)	6069(6)	3429(3)	92(4)
C(265)	2553(9)	5599(6)	3696(4)	105(4)
C(266)	2774(8)	5742(5)	4117(3)	77(3)
C(271)	1716(6)	6085(4)	5265(2)	49(2)
C(272)	1780(6)	5968(4)	5749(2)	52(2)
C(273)	1058(7)	5634(5)	6081(3)	65(2)
C(274)	240(7)	5418(5)	5945(3)	66(3)
C(275)	163(7)	5537(6)	5466(3)	73(3)
C(276)	891(6)	5865(5)	5130(3)	65(3)
C(281)	5829(6)	6285(4)	5056(2)	51(2)
C(282)	6252(7)	6121(5)	4608(3)	61(2)
C(283)	7275(7)	5977(5)	4478(3)	76(3)
C(284)	7920(7)	6014(6)	4794(3)	89(4)
C(285)	7506(7)	6184(7)	5232(3)	97(4)
C(286)	6500(6)	6299(6)	5367(3)	83(3)
C(291)	4329(6)	6001(4)	5853(2)	44(2)
C(292)	4633(8)	5338(5)	5924(3)	74(3)
C(293)	4491(10)	4989(5)	6376(4)	91(3)
C(294)	4037(7)	5283(5)	6767(4)	73(3)
C(295)	3753(6)	5932(4)	6708(3)	52(2)
C(296)	3896(5)	6294(4)	6250(2)	40(2)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)].

Mo(1)-N(1)	2.025(6)	P(4)-C(60)	1.853(8)
Mo(1)-P(1)	2.4181(17)	P(4)-C(71)	1.872(6)
Mo(1)-P(2)	2.4214(18)	C(60)-P(5)	1.834(8)
Mo(1)-P(3)	2.4562(17)	P(5)-C(81)	1.846(8)
Mo(1)-P(5)	2.4687(18)	P(5)-C(91)	1.883(7)
Mo(1)-P(4)	2.4965(17)	C(61)-C(66)	1.396(11)
N(1)-N(2)	1.119(8)	C(61)-C(62)	1.396(11)
P(1)-C(11)	1.851(7)	C(62)-C(63)	1.374(11)
P(1)-C(21)	1.863(7)	C(63)-C(64)	1.419(13)
P(1)-C(1)	1.865(6)	C(64)-C(65)	1.359(14)
C(1)-C(2)	1.499(11)	C(65)-C(66)	1.366(12)
C(2)-P(2)	1.855(8)	C(71)-C(72)	1.375(10)
P(2)-C(31)	1.853(8)	C(71)-C(76)	1.402(10)
P(2)-C(3)	1.872(6)	C(72)-C(73)	1.400(10)
C(3)-C(4)	1.517(10)	C(73)-C(74)	1.375(11)
C(4)-P(3)	1.868(6)	C(74)-C(75)	1.363(11)
P(3)-C(51)	1.856(7)	C(75)-C(76)	1.388(10)
P(3)-C(41)	1.857(7)	C(81)-C(82)	1.370(12)
C(11)-C(16)	1.360(10)	C(81)-C(86)	1.390(12)
C(11)-C(12)	1.393(9)	C(82)-C(83)	1.397(13)
C(12)-C(13)	1.394(11)	C(83)-C(84)	1.363(15)
C(13)-C(14)	1.346(12)	C(84)-C(85)	1.364(17)
C(14)-C(15)	1.373(11)	C(85)-C(86)	1.383(13)
C(15)-C(16)	1.381(11)	C(91)-C(92)	1.358(12)
C(21)-C(26)	1.400(10)	C(91)-C(96)	1.384(12)
C(21)-C(22)	1.402(11)	C(92)-C(93)	1.455(15)
C(22)-C(23)	1.398(12)	C(93)-C(94)	1.366(17)
C(23)-C(24)	1.371(12)	C(94)-C(95)	1.355(16)
C(24)-C(25)	1.360(12)	C(95)-C(96)	1.389(11)
C(25)-C(26)	1.400(11)	Mo(2)-N(3)	2.035(7)
C(31)-C(32)	1.332(16)	Mo(2)-P(12)	2.4303(18)
C(31)-C(36')	1.380(14)	Mo(2)-P(13)	2.4418(15)
C(31)-C(32')	1.456(14)	Mo(2)-P(11)	2.446(2)
C(31)-C(36)	1.481(17)	Mo(2)-P(15)	2.4641(19)
C(32)-C(33)	1.383(16)	Mo(2)-P(14)	2.4998(16)
C(33)-C(34)	1.34(2)	N(3)-N(4)	1.113(9)
C(34)-C(35)	1.413(17)	P(11)-C(121)	1.845(7)
C(35)-C(36)	1.397(17)	P(11)-C(101)	1.865(7)
C(32')-C(33')	1.426(13)	P(11)-C(116)	1.885(7)
C(33')-C(34')	1.368(18)	C(101)-C(102)	1.512(10)
C(34')-C(35')	1.402(15)	C(102)-P(12)	1.885(7)
C(35')-C(36')	1.377(14)	P(12)-C(131)	1.839(7)
C(41)-C(42)	1.397(11)	P(12)-C(103)	1.846(6)
C(41)-C(46)	1.404(12)	C(103)-C(104)	1.538(9)
C(42)-C(43)	1.383(12)	C(104)-P(13)	1.856(6)
C(43)-C(44)	1.370(15)	P(13)-C(151)	1.864(6)
C(44)-C(45)	1.398(15)	P(13)-C(141)	1.867(6)
C(45)-C(46)	1.407(12)	C(111)-C(116)	1.400(11)
C(51)-C(56)	1.378(10)	C(111)-C(112)	1.411(11)
C(51)-C(52)	1.409(10)	C(112)-C(113)	1.327(13)
C(52)-C(53)	1.392(11)	C(113)-C(114)	1.404(14)
C(53)-C(54)	1.358(13)	C(114)-C(115)	1.397(12)
C(54)-C(55)	1.388(14)	C(115)-C(116)	1.367(11)
C(55)-C(56)	1.388(12)	C(121)-C(122)	1.391(10)
P(4)-C(61)	1.829(7)	C(121)-C(126)	1.405(10)

C(122)-C(123)	1.387(11)	Mo(3)-P(24)	2.500(2)
C(123)-C(124)	1.389(12)	N(5)-N(6)	1.118(8)
C(124)-C(125)	1.379(12)	P(21)-C(221)	1.865(7)
C(125)-C(126)	1.376(11)	P(21)-C(201)	1.867(8)
C(131)-C(136)	1.371(11)	P(21)-C(211)	1.883(8)
C(131)-C(132)	1.443(10)	C(201)-C(202)	1.572(14)
C(132)-C(133)	1.357(11)	C(202)-P(22)	1.821(10)
C(133)-C(134)	1.356(14)	P(22)-C(231)	1.880(9)
C(134)-C(135)	1.433(14)	P(22)-C(203)	1.891(7)
C(135)-C(136)	1.389(12)	C(203)-C(204)	1.482(11)
C(141)-C(142)	1.390(9)	C(204)-P(23)	1.863(7)
C(141)-C(146)	1.396(9)	P(23)-C(251)	1.835(9)
C(142)-C(143)	1.393(10)	P(23)-C(241)	1.872(11)
C(143)-C(144)	1.369(11)	C(211)-C(216)	1.309(15)
C(144)-C(145)	1.387(11)	C(211)-C(212)	1.320(15)
C(145)-C(146)	1.379(10)	C(211)-C(416)	1.521(18)
C(151)-C(152)	1.372(9)	C(211)-C(412)	1.55(2)
C(151)-C(156)	1.381(9)	C(212)-C(213)	1.39(3)
C(152)-C(153)	1.390(10)	C(213)-C(214)	1.40(5)
C(153)-C(154)	1.374(10)	C(214)-C(215)	1.34(5)
C(154)-C(155)	1.374(11)	C(215)-C(216)	1.38(2)
C(155)-C(156)	1.382(11)	C(412)-C(413)	1.38(4)
P(14)-C(161)	1.847(7)	C(413)-C(414)	1.38(6)
P(14)-C(160)	1.847(8)	C(414)-C(415)	1.42(5)
P(14)-C(171)	1.876(7)	C(415)-C(416)	1.40(2)
C(160)-P(15)	1.834(6)	C(221)-C(222)	1.376(13)
P(15)-C(181)	1.848(8)	C(221)-C(226)	1.376(10)
P(15)-C(191)	1.861(8)	C(222)-C(223)	1.405(13)
C(161)-C(162)	1.372(12)	C(223)-C(224)	1.337(14)
C(161)-C(166)	1.395(11)	C(224)-C(225)	1.372(13)
C(162)-C(163)	1.388(11)	C(225)-C(226)	1.383(10)
C(163)-C(164)	1.383(14)	C(231)-C(236)	1.378(13)
C(164)-C(165)	1.356(14)	C(231)-C(232)	1.389(14)
C(165)-C(166)	1.374(11)	C(232)-C(233)	1.373(12)
C(171)-C(172)	1.379(11)	C(233)-C(234)	1.322(14)
C(171)-C(176)	1.397(10)	C(234)-C(235)	1.368(15)
C(172)-C(173)	1.383(12)	C(235)-C(236)	1.459(14)
C(173)-C(174)	1.392(12)	C(241)-C(542)	1.09(3)
C(174)-C(175)	1.356(12)	C(241)-C(246)	1.374(17)
C(175)-C(176)	1.391(12)	C(241)-C(546)	1.54(2)
C(181)-C(186)	1.387(10)	C(241)-C(242)	1.61(2)
C(181)-C(182)	1.390(11)	C(242)-C(243)	1.35(4)
C(182)-C(183)	1.390(12)	C(243)-C(244)	1.42(4)
C(183)-C(184)	1.364(12)	C(244)-C(245)	1.33(4)
C(184)-C(185)	1.380(12)	C(245)-C(246)	1.39(2)
C(185)-C(186)	1.376(11)	C(542)-C(543)	1.47(5)
C(191)-C(196)	1.400(11)	C(543)-C(544)	1.35(5)
C(191)-C(192)	1.404(11)	C(544)-C(545)	1.39(4)
C(192)-C(193)	1.402(17)	C(545)-C(546)	1.42(2)
C(193)-C(194)	1.410(18)	C(251)-C(252)	1.376(13)
C(194)-C(195)	1.374(15)	C(251)-C(256)	1.382(11)
C(195)-C(196)	1.398(11)	C(252)-C(253)	1.376(12)
Mo(3)-N(6)	2.035(7)	C(253)-C(254)	1.375(15)
Mo(3)-P(22)	2.409(2)	C(254)-C(255)	1.343(16)
Mo(3)-P(21)	2.416(2)	C(255)-C(256)	1.351(15)
Mo(3)-P(23)	2.4640(19)	P(24)-C(271)	1.840(8)
Mo(3)-P(25)	2.484(2)	P(24)-C(261)	1.846(7)

P(24)-C(260)	1.851(8)	C(2)-P(2)-Mo(1)	111.6(2)
C(260)-P(25)	1.849(8)	C(3)-P(2)-Mo(1)	111.3(2)
P(25)-C(281)	1.845(8)	C(4)-C(3)-P(2)	111.2(4)
P(25)-C(291)	1.849(7)	C(3)-C(4)-P(3)	111.7(4)
C(261)-C(266)	1.387(12)	C(51)-P(3)-C(41)	96.6(3)
C(261)-C(262)	1.394(11)	C(51)-P(3)-C(4)	100.2(3)
C(262)-C(263)	1.382(11)	C(41)-P(3)-C(4)	100.6(3)
C(263)-C(264)	1.380(15)	C(51)-P(3)-Mo(1)	120.2(2)
C(264)-C(265)	1.400(16)	C(41)-P(3)-Mo(1)	126.4(2)
C(265)-C(266)	1.386(12)	C(4)-P(3)-Mo(1)	108.6(2)
C(271)-C(276)	1.378(11)	C(16)-C(11)-C(12)	119.3(7)
C(271)-C(272)	1.394(10)	C(16)-C(11)-P(1)	120.3(5)
C(272)-C(273)	1.370(11)	C(12)-C(11)-P(1)	120.3(6)
C(273)-C(274)	1.368(12)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(8)
C(274)-C(275)	1.386(11)	C(14)-C(13)-C(12)	121.4(7)
C(275)-C(276)	1.374(12)	C(13)-C(14)-C(15)	118.8(7)
C(281)-C(282)	1.389(11)	C(14)-C(15)-C(16)	121.2(8)
C(281)-C(286)	1.396(11)	C(11)-C(16)-C(15)	120.1(7)
C(282)-C(283)	1.376(12)	C(26)-C(21)-C(22)	117.7(7)
C(283)-C(284)	1.387(13)	C(26)-C(21)-P(1)	118.6(6)
C(284)-C(285)	1.368(14)	C(22)-C(21)-P(1)	123.6(5)
C(285)-C(286)	1.347(12)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(8)
C(291)-C(296)	1.391(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.8(9)
C(291)-C(292)	1.400(12)	C(25)-C(24)-C(23)	119.3(7)
C(292)-C(293)	1.372(13)	C(24)-C(25)-C(26)	121.5(7)
C(293)-C(294)	1.386(15)	C(25)-C(26)-C(21)	120.1(8)
C(294)-C(295)	1.366(14)	C(32)-C(31)-C(36')	107.0(11)
C(295)-C(296)	1.396(10)	C(32)-C(31)-C(32')	8.9(11)
		C(36')-C(31)-C(32')	113.7(10)
N(1)-Mo(1)-P(1)	91.55(14)	C(32)-C(31)-C(36)	126.8(12)
N(1)-Mo(1)-P(2)	167.04(15)	C(36')-C(31)-C(36)	23.8(8)
P(1)-Mo(1)-P(2)	79.25(6)	C(32')-C(31)-C(36)	134.7(11)
N(1)-Mo(1)-P(3)	91.33(16)	C(32)-C(31)-P(2)	122.4(10)
P(1)-Mo(1)-P(3)	97.86(6)	C(36')-C(31)-P(2)	130.2(8)
P(2)-Mo(1)-P(3)	81.03(6)	C(32')-C(31)-P(2)	114.8(8)
N(1)-Mo(1)-P(5)	95.48(15)	C(36)-C(31)-P(2)	110.5(8)
P(1)-Mo(1)-P(5)	95.86(6)	C(31)-C(32)-C(33)	111.4(15)
P(2)-Mo(1)-P(5)	94.54(6)	C(34)-C(33)-C(32)	126.4(14)
P(3)-Mo(1)-P(5)	164.51(6)	C(33)-C(34)-C(35)	123.0(13)
N(1)-Mo(1)-P(4)	89.46(14)	C(36)-C(35)-C(34)	114.4(15)
P(1)-Mo(1)-P(4)	164.09(6)	C(35)-C(36)-C(31)	117.7(14)
P(2)-Mo(1)-P(4)	101.90(6)	C(33')-C(32')-C(31)	122.0(13)
P(3)-Mo(1)-P(4)	97.99(6)	C(34')-C(33')-C(32')	118.9(12)
P(5)-Mo(1)-P(4)	68.25(6)	C(33')-C(34')-C(35')	120.7(11)
N(2)-N(1)-Mo(1)	179.2(6)	C(36')-C(35')-C(34')	118.8(12)
C(11)-P(1)-C(21)	95.0(3)	C(35')-C(36')-C(31)	125.4(12)
C(11)-P(1)-C(1)	100.3(3)	C(42)-C(41)-C(46)	117.2(7)
C(21)-P(1)-C(1)	100.5(3)	C(42)-C(41)-P(3)	121.0(6)
C(11)-P(1)-Mo(1)	123.1(2)	C(46)-C(41)-P(3)	121.7(6)
C(21)-P(1)-Mo(1)	122.6(2)	C(43)-C(42)-C(41)	121.5(9)
C(1)-P(1)-Mo(1)	111.0(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.8(9)
C(2)-C(1)-P(1)	111.0(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0(8)
C(1)-C(2)-P(2)	108.4(5)	C(44)-C(45)-C(46)	118.8(10)
C(31)-P(2)-C(2)	101.8(4)	C(41)-C(46)-C(45)	121.5(9)
C(31)-P(2)-C(3)	97.9(3)	C(56)-C(51)-C(52)	117.4(7)
C(2)-P(2)-C(3)	99.2(3)	C(56)-C(51)-P(3)	123.2(6)
C(31)-P(2)-Mo(1)	130.2(2)	C(52)-C(51)-P(3)	119.5(5)

C(53)-C(52)-C(51)	120.8(7)	P(12)-Mo(2)-P(15)	94.14(7)
C(54)-C(53)-C(52)	120.2(8)	P(13)-Mo(2)-P(15)	97.13(6)
C(53)-C(54)-C(55)	120.2(9)	P(11)-Mo(2)-P(15)	162.49(6)
C(56)-C(55)-C(54)	119.5(9)	N(3)-Mo(2)-P(14)	88.84(17)
C(51)-C(56)-C(55)	121.7(8)	P(12)-Mo(2)-P(14)	102.08(6)
C(61)-P(4)-C(60)	103.7(4)	P(13)-Mo(2)-P(14)	165.00(7)
C(61)-P(4)-C(71)	98.5(3)	P(11)-Mo(2)-P(14)	97.44(6)
C(60)-P(4)-C(71)	100.2(3)	P(15)-Mo(2)-P(14)	67.93(6)
C(61)-P(4)-Mo(1)	130.3(2)	N(4)-N(3)-Mo(2)	177.5(7)
C(60)-P(4)-Mo(1)	94.7(2)	C(121)-P(11)-C(101)	101.3(3)
C(71)-P(4)-Mo(1)	123.3(2)	C(121)-P(11)-C(116)	98.1(3)
P(5)-C(60)-P(4)	98.1(3)	C(101)-P(11)-C(116)	100.9(3)
C(60)-P(5)-C(81)	103.8(4)	C(121)-P(11)-Mo(2)	123.4(2)
C(60)-P(5)-C(91)	104.1(4)	C(101)-P(11)-Mo(2)	109.4(3)
C(81)-P(5)-C(91)	98.3(3)	C(116)-P(11)-Mo(2)	120.2(3)
C(60)-P(5)-Mo(1)	96.2(2)	C(102)-C(101)-P(11)	109.5(5)
C(81)-P(5)-Mo(1)	128.5(2)	C(101)-C(102)-P(12)	110.0(5)
C(91)-P(5)-Mo(1)	122.2(3)	C(131)-P(12)-C(103)	102.0(3)
C(66)-C(61)-C(62)	118.9(7)	C(131)-P(12)-C(102)	98.5(3)
C(66)-C(61)-P(4)	120.7(6)	C(103)-P(12)-C(102)	98.9(3)
C(62)-C(61)-P(4)	120.3(6)	C(131)-P(12)-Mo(2)	129.2(3)
C(63)-C(62)-C(61)	121.0(8)	C(103)-P(12)-Mo(2)	111.3(2)
C(62)-C(63)-C(64)	118.4(9)	C(102)-P(12)-Mo(2)	112.3(2)
C(65)-C(64)-C(63)	120.5(8)	C(104)-C(103)-P(12)	108.3(5)
C(64)-C(65)-C(66)	120.8(8)	C(103)-C(104)-P(13)	109.2(4)
C(65)-C(66)-C(61)	120.3(8)	C(104)-P(13)-C(151)	102.4(3)
C(72)-C(71)-C(76)	118.4(6)	C(104)-P(13)-C(141)	101.4(3)
C(72)-C(71)-P(4)	118.8(5)	C(151)-P(13)-C(141)	96.7(3)
C(76)-C(71)-P(4)	122.8(5)	C(104)-P(13)-Mo(2)	109.5(2)
C(71)-C(72)-C(73)	120.8(7)	C(151)-P(13)-Mo(2)	121.8(2)
C(74)-C(73)-C(72)	119.9(7)	C(141)-P(13)-Mo(2)	121.76(18)
C(75)-C(74)-C(73)	120.0(7)	C(116)-C(111)-C(112)	117.3(8)
C(74)-C(75)-C(76)	120.8(7)	C(113)-C(112)-C(111)	122.5(10)
C(75)-C(76)-C(71)	120.1(7)	C(112)-C(113)-C(114)	119.9(8)
C(82)-C(81)-C(86)	115.9(8)	C(115)-C(114)-C(113)	119.2(9)
C(82)-C(81)-P(5)	123.1(7)	C(116)-C(115)-C(114)	120.2(9)
C(86)-C(81)-P(5)	120.9(7)	C(115)-C(116)-C(111)	120.8(7)
C(81)-C(82)-C(83)	120.7(10)	C(115)-C(116)-P(11)	121.7(6)
C(84)-C(83)-C(82)	122.2(11)	C(111)-C(116)-P(11)	117.4(6)
C(83)-C(84)-C(85)	118.0(10)	C(122)-C(121)-C(126)	116.9(7)
C(84)-C(85)-C(86)	119.8(10)	C(122)-C(121)-P(11)	118.6(5)
C(85)-C(86)-C(81)	123.3(10)	C(126)-C(121)-P(11)	124.6(5)
C(92)-C(91)-C(96)	119.9(8)	C(123)-C(122)-C(121)	120.9(7)
C(92)-C(91)-P(5)	121.9(8)	C(122)-C(123)-C(124)	120.9(8)
C(96)-C(91)-P(5)	118.2(6)	C(125)-C(124)-C(123)	119.0(8)
C(91)-C(92)-C(93)	118.0(11)	C(126)-C(125)-C(124)	119.9(8)
C(94)-C(93)-C(92)	120.6(9)	C(125)-C(126)-C(121)	122.3(7)
C(95)-C(94)-C(93)	120.0(10)	C(136)-C(131)-C(132)	117.1(7)
C(94)-C(95)-C(96)	119.9(11)	C(136)-C(131)-P(12)	125.9(6)
C(91)-C(96)-C(95)	121.5(9)	C(132)-C(131)-P(12)	116.8(6)
N(3)-Mo(2)-P(12)	166.20(19)	C(133)-C(132)-C(131)	121.1(8)
N(3)-Mo(2)-P(13)	92.06(16)	C(134)-C(133)-C(132)	121.6(8)
P(12)-Mo(2)-P(13)	79.60(5)	C(133)-C(134)-C(135)	119.1(8)
N(3)-Mo(2)-P(11)	91.18(19)	C(136)-C(135)-C(134)	119.2(9)
P(12)-Mo(2)-P(11)	79.15(6)	C(131)-C(136)-C(135)	121.9(8)
P(13)-Mo(2)-P(11)	97.51(6)	C(142)-C(141)-C(146)	117.1(6)
N(3)-Mo(2)-P(15)	97.82(19)	C(142)-C(141)-P(13)	123.9(5)

C(146)-C(141)-P(13)	119.0(5)	C(194)-C(195)-C(196)	119.3(10)
C(141)-C(142)-C(143)	121.0(7)	C(195)-C(196)-C(191)	122.4(7)
C(144)-C(143)-C(142)	120.8(7)	N(6)-Mo(3)-P(22)	166.2(2)
C(143)-C(144)-C(145)	119.2(7)	N(6)-Mo(3)-P(21)	90.41(17)
C(146)-C(145)-C(144)	119.9(7)	P(22)-Mo(3)-P(21)	80.47(8)
C(145)-C(146)-C(141)	121.9(7)	N(6)-Mo(3)-P(23)	90.55(18)
C(152)-C(151)-C(156)	118.5(6)	P(22)-Mo(3)-P(23)	80.52(7)
C(152)-C(151)-P(13)	117.6(5)	P(21)-Mo(3)-P(23)	97.86(8)
C(156)-C(151)-P(13)	123.9(5)	N(6)-Mo(3)-P(25)	97.73(19)
C(151)-C(152)-C(153)	121.5(6)	P(22)-Mo(3)-P(25)	93.67(7)
C(154)-C(153)-C(152)	119.9(7)	P(21)-Mo(3)-P(25)	96.66(7)
C(155)-C(154)-C(153)	118.5(7)	P(23)-Mo(3)-P(25)	163.21(7)
C(154)-C(155)-C(156)	121.8(6)	N(6)-Mo(3)-P(24)	91.46(18)
C(151)-C(156)-C(155)	119.8(6)	P(22)-Mo(3)-P(24)	100.17(8)
C(161)-P(14)-C(160)	102.9(4)	P(21)-Mo(3)-P(24)	164.09(7)
C(161)-P(14)-C(171)	99.0(3)	P(23)-Mo(3)-P(24)	97.92(7)
C(160)-P(14)-C(171)	101.9(4)	P(25)-Mo(3)-P(24)	67.44(6)
C(161)-P(14)-Mo(2)	131.1(3)	N(5)-N(6)-Mo(3)	178.7(7)
C(160)-P(14)-Mo(2)	94.9(2)	C(221)-P(21)-C(201)	101.8(4)
C(171)-P(14)-Mo(2)	121.5(2)	C(221)-P(21)-C(211)	95.2(3)
P(15)-C(160)-P(14)	97.8(3)	C(201)-P(21)-C(211)	101.8(4)
C(160)-P(15)-C(181)	103.3(3)	C(221)-P(21)-Mo(3)	121.3(3)
C(160)-P(15)-C(191)	102.9(3)	C(201)-P(21)-Mo(3)	110.3(3)
C(181)-P(15)-C(191)	98.6(3)	C(211)-P(21)-Mo(3)	122.9(2)
C(160)-P(15)-Mo(2)	96.5(3)	C(202)-C(201)-P(21)	108.4(7)
C(181)-P(15)-Mo(2)	127.5(2)	C(201)-C(202)-P(22)	108.7(6)
C(191)-P(15)-Mo(2)	123.6(3)	C(202)-P(22)-C(231)	102.8(5)
C(162)-C(161)-C(166)	118.8(7)	C(202)-P(22)-C(203)	99.9(4)
C(162)-C(161)-P(14)	120.3(6)	C(231)-P(22)-C(203)	98.1(3)
C(166)-C(161)-P(14)	120.8(7)	C(202)-P(22)-Mo(3)	110.9(2)
C(161)-C(162)-C(163)	119.8(9)	C(231)-P(22)-Mo(3)	129.7(3)
C(164)-C(163)-C(162)	120.6(10)	C(203)-P(22)-Mo(3)	111.2(3)
C(165)-C(164)-C(163)	119.5(8)	C(204)-C(203)-P(22)	110.6(5)
C(164)-C(165)-C(166)	120.4(9)	C(203)-C(204)-P(23)	111.5(5)
C(165)-C(166)-C(161)	120.8(9)	C(251)-P(23)-C(204)	99.9(4)
C(172)-C(171)-C(176)	117.6(7)	C(251)-P(23)-C(241)	97.5(5)
C(172)-C(171)-P(14)	119.0(5)	C(204)-P(23)-C(241)	100.1(4)
C(176)-C(171)-P(14)	123.3(6)	C(251)-P(23)-Mo(3)	120.4(3)
C(171)-C(172)-C(173)	121.6(7)	C(204)-P(23)-Mo(3)	108.3(2)
C(172)-C(173)-C(174)	119.9(9)	C(241)-P(23)-Mo(3)	126.2(3)
C(175)-C(174)-C(173)	119.3(8)	C(216)-C(211)-C(212)	130.2(12)
C(174)-C(175)-C(176)	120.9(7)	C(216)-C(211)-C(416)	42.4(8)
C(175)-C(176)-C(171)	120.6(8)	C(212)-C(211)-C(416)	108.9(11)
C(186)-C(181)-C(182)	116.6(7)	C(216)-C(211)-C(412)	98.9(12)
C(186)-C(181)-P(15)	119.5(6)	C(212)-C(211)-C(412)	37.8(10)
C(182)-C(181)-P(15)	123.9(5)	C(416)-C(211)-C(412)	100.9(11)
C(181)-C(182)-C(183)	122.0(7)	C(216)-C(211)-P(21)	116.3(7)
C(184)-C(183)-C(182)	120.1(8)	C(212)-C(211)-P(21)	113.4(10)
C(183)-C(184)-C(185)	118.7(8)	C(416)-C(211)-P(21)	122.4(8)
C(186)-C(185)-C(184)	121.2(7)	C(412)-C(211)-P(21)	136.3(10)
C(185)-C(186)-C(181)	121.3(7)	C(211)-C(212)-C(213)	114.6(16)
C(196)-C(191)-C(192)	118.8(8)	C(212)-C(213)-C(214)	119(2)
C(196)-C(191)-P(15)	120.2(5)	C(215)-C(214)-C(213)	120(2)
C(192)-C(191)-P(15)	121.0(7)	C(214)-C(215)-C(216)	121(2)
C(193)-C(192)-C(191)	118.2(11)	C(211)-C(216)-C(215)	114.9(13)
C(192)-C(193)-C(194)	122.3(9)	C(413)-C(412)-C(211)	128.4(17)
C(195)-C(194)-C(193)	119.0(10)	C(414)-C(413)-C(412)	124(2)

C(413)-C(414)-C(415)	116(2)	C(255)-C(256)-C(251)	123.1(11)
C(416)-C(415)-C(414)	120(2)	C(271)-P(24)-C(261)	98.5(4)
C(415)-C(416)-C(211)	130.8(14)	C(271)-P(24)-C(260)	101.9(4)
C(222)-C(221)-C(226)	116.8(7)	C(261)-P(24)-C(260)	102.4(3)
C(222)-C(221)-P(21)	124.6(6)	C(271)-P(24)-Mo(3)	121.1(3)
C(226)-C(221)-P(21)	118.5(6)	C(261)-P(24)-Mo(3)	131.6(3)
C(221)-C(222)-C(223)	121.5(9)	C(260)-P(24)-Mo(3)	95.9(3)
C(224)-C(223)-C(222)	119.9(10)	P(25)-C(260)-P(24)	96.8(4)
C(223)-C(224)-C(225)	120.0(8)	C(281)-P(25)-C(260)	103.4(4)
C(224)-C(225)-C(226)	120.0(8)	C(281)-P(25)-C(291)	97.0(3)
C(221)-C(226)-C(225)	121.7(8)	C(260)-P(25)-C(291)	102.9(4)
C(236)-C(231)-C(232)	117.1(9)	C(281)-P(25)-Mo(3)	128.4(3)
C(236)-C(231)-P(22)	124.0(9)	C(260)-P(25)-Mo(3)	96.5(3)
C(232)-C(231)-P(22)	118.7(7)	C(291)-P(25)-Mo(3)	124.3(3)
C(233)-C(232)-C(231)	122.5(10)	C(266)-C(261)-C(262)	118.9(7)
C(234)-C(233)-C(232)	121.1(11)	C(266)-C(261)-P(24)	121.4(6)
C(233)-C(234)-C(235)	120.7(9)	C(262)-C(261)-P(24)	119.7(6)
C(234)-C(235)-C(236)	119.1(10)	C(263)-C(262)-C(261)	120.2(8)
C(231)-C(236)-C(235)	119.5(11)	C(264)-C(263)-C(262)	120.2(9)
C(542)-C(241)-C(246)	95.6(18)	C(263)-C(264)-C(265)	120.6(8)
C(542)-C(241)-C(546)	125.7(17)	C(266)-C(265)-C(264)	118.3(10)
C(246)-C(241)-C(546)	43.5(9)	C(265)-C(266)-C(261)	121.6(9)
C(542)-C(241)-C(242)	22.0(17)	C(276)-C(271)-C(272)	117.9(7)
C(246)-C(241)-C(242)	104.0(14)	C(276)-C(271)-P(24)	123.7(6)
C(546)-C(241)-C(242)	119.1(12)	C(272)-C(271)-P(24)	118.3(6)
C(542)-C(241)-P(23)	123.9(16)	C(273)-C(272)-C(271)	121.3(7)
C(246)-C(241)-P(23)	128.7(11)	C(274)-C(273)-C(272)	120.4(7)
C(546)-C(241)-P(23)	110.5(11)	C(273)-C(274)-C(275)	118.8(8)
C(242)-C(241)-P(23)	125.1(11)	C(276)-C(275)-C(274)	121.0(8)
C(243)-C(242)-C(241)	127(2)	C(275)-C(276)-C(271)	120.5(7)
C(242)-C(243)-C(244)	116(2)	C(282)-C(281)-C(286)	116.4(8)
C(245)-C(244)-C(243)	120(2)	C(282)-C(281)-P(25)	123.1(6)
C(244)-C(245)-C(246)	122.2(19)	C(286)-C(281)-P(25)	120.4(6)
C(241)-C(246)-C(245)	128.7(16)	C(283)-C(282)-C(281)	122.0(8)
C(241)-C(542)-C(543)	122(3)	C(282)-C(283)-C(284)	119.8(8)
C(544)-C(543)-C(542)	120(3)	C(285)-C(284)-C(283)	118.2(9)
C(543)-C(544)-C(545)	119(3)	C(286)-C(285)-C(284)	122.1(9)
C(544)-C(545)-C(546)	120.5(19)	C(285)-C(286)-C(281)	121.4(8)
C(545)-C(546)-C(241)	113.0(15)	C(296)-C(291)-C(292)	118.6(7)
C(252)-C(251)-C(256)	116.7(9)	C(296)-C(291)-P(25)	120.6(6)
C(252)-C(251)-P(23)	119.1(6)	C(292)-C(291)-P(25)	120.8(6)
C(256)-C(251)-P(23)	124.1(8)	C(293)-C(292)-C(291)	120.2(9)
C(253)-C(252)-C(251)	121.0(9)	C(292)-C(293)-C(294)	120.6(9)
C(254)-C(253)-C(252)	119.0(11)	C(295)-C(294)-C(293)	120.2(8)
C(255)-C(254)-C(253)	121.3(10)	C(294)-C(295)-C(296)	119.8(8)
C(254)-C(255)-C(256)	118.8(10)	C(291)-C(296)-C(295)	120.6(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix21. 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)30(1)	19(1)	19(1)	29(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
N(1)35(4)	26(3)	26(3)	31(3)	-1(2)	-8(3)	-6(2)
N(2)46(4)	48(4)	48(4)	41(4)	-5(3)	-4(3)	-5(3)
P(1)33(1)	28(1)	28(1)	31(1)	4(1)	-5(1)	-8(1)
C(1)47(5)	45(4)	45(4)	42(4)	12(3)	-3(3)	-29(4)
C(2)34(5)	56(5)	56(5)	45(4)	17(4)	6(3)	-9(4)
P(2)45(1)	27(1)	27(1)	32(1)	4(1)	7(1)	0(1)
C(3)71(6)	19(3)	19(3)	22(3)	2(3)	-1(3)	-3(3)
C(4)72(6)	21(3)	21(3)	23(3)	1(3)	-10(3)	-4(3)
P(3)43(1)	19(1)	19(1)	30(1)	-1(1)	-9(1)	1(1)
C(11)48(5)	27(3)	27(3)	36(4)	1(3)	-19(3)	-6(3)
C(12)53(5)	51(4)	51(4)	33(4)	1(3)	-10(3)	-22(4)
C(13)83(7)	42(4)	42(4)	33(4)	-8(3)	-19(4)	-15(4)
C(14)78(7)	41(4)	41(4)	50(5)	-18(4)	-13(5)	7(4)
C(15)45(5)	54(5)	54(5)	80(6)	-35(4)	-8(4)	4(4)
C(16)38(5)	43(4)	43(4)	56(4)	-18(4)	-11(4)	-7(4)
C(21)36(5)	44(4)	44(4)	39(4)	8(3)	-6(3)	-1(3)
C(22)49(6)	89(7)	89(7)	46(5)	-2(4)	-11(4)	6(5)
C(23)38(6)	113(8)	113(8)	63(6)	-12(5)	-15(4)	21(5)
C(24)57(7)	62(5)	62(5)	65(6)	-13(4)	-33(5)	17(4)
C(25)68(7)	55(5)	55(5)	34(4)	-5(3)	-14(4)	8(4)
C(26)44(5)	49(4)	49(4)	40(4)	2(3)	-4(4)	4(4)
C(31)67(6)	41(4)	41(4)	54(5)	23(4)	43(4)	21(4)
C(41)64(6)	29(4)	29(4)	32(4)	-8(3)	-20(4)	10(4)
C(42)55(6)	31(4)	31(4)	83(6)	-18(4)	-18(4)	0(4)
C(43)89(8)	40(5)	40(5)	110(8)	-21(5)	-41(7)	0(5)
C(44)150(12)	32(5)	32(5)	90(7)	-29(5)	-61(8)	14(6)
C(45)109(9)	55(6)	55(6)	72(6)	-33(5)	-35(6)	34(6)
C(46)80(7)	53(5)	53(5)	56(5)	-17(4)	-19(5)	9(5)
C(51)49(5)	29(4)	29(4)	44(4)	-3(3)	-12(4)	0(3)
C(52)42(5)	41(4)	41(4)	60(5)	-10(4)	-12(4)	6(4)
C(53)37(5)	63(5)	63(5)	86(6)	-3(5)	-2(5)	-5(4)
C(54)49(6)	79(7)	79(7)	115(8)	-20(6)	-30(6)	1(5)
C(55)70(7)	80(7)	80(7)	83(7)	0(6)	-35(6)	-7(6)
C(56)64(6)	47(5)	47(5)	66(5)	2(4)	-33(5)	-2(4)
P(4)35(1)	25(1)	25(1)	39(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(60)37(5)	29(4)	29(4)	77(5)	0(4)	2(4)	3(3)
P(5)31(1)	25(1)	25(1)	50(1)	11(1)	1(1)	-1(1)
C(61)48(5)	35(4)	35(4)	37(4)	-7(3)	3(3)	-10(3)
C(62)67(6)	43(4)	43(4)	54(5)	-14(4)	-11(4)	-14(4)
C(63)86(7)	63(6)	63(6)	54(5)	-14(4)	-15(5)	-12(5)
C(64)90(8)	82(7)	82(7)	47(5)	-33(5)	-5(5)	-21(6)
C(65)94(8)	57(5)	57(5)	61(6)	-25(5)	-8(5)	5(5)
C(66)64(6)	44(5)	44(5)	57(5)	-16(4)	-3(4)	0(4)
C(71)32(4)	13(3)	13(3)	50(4)	1(3)	5(3)	-4(3)
C(72)40(5)	39(4)	39(4)	47(4)	-5(3)	1(3)	-13(3)
C(73)66(6)	51(5)	51(5)	46(4)	-1(4)	2(4)	-25(4)
C(74)42(5)	48(4)	48(4)	58(5)	-5(4)	14(4)	-18(4)
C(75)28(4)	47(4)	47(4)	69(6)	-10(4)	-2(4)	-7(4)
C(76)32(4)	44(4)	44(4)	51(4)	0(3)	-3(3)	-9(4)
C(81)29(4)	30(4)	30(4)	65(5)	16(3)	5(4)	5(3)
C(82)43(6)	45(5)	45(5)	90(7)	-2(4)	9(5)	-7(4)

C(83)52(7)	53(5)	109(8)	4(5)	36(6)	8(5)
C(84)28(6)	91(8)	121(10)	43(7)	7(6)	6(5)
C(85)34(6)	127(9)	80(7)	46(7)	-5(5)	-13(6)
C(86)35(5)	89(7)	66(6)	22(5)	-1(4)	-6(5)
C(91)29(5)	47(5)	60(5)	28(4)	-3(4)	1(4)
C(92)78(7)	56(6)	89(7)	46(5)	1(6)	17(5)
C(93)102(10)	59(7)	117(10)	41(7)	-20(8)	11(6)
C(94)67(8)	119(10)	71(7)	50(7)	-13(6)	-9(7)
C(95)40(5)	130(9)	52(5)	22(6)	-12(4)	-7(6)
C(96)35(5)	78(6)	53(5)	15(5)	-13(4)	2(4)
Mo(2)23(1)	38(1)	36(1)	-20(1)	-7(1)	-7(1)
N(3) 27(4)	66(4)	49(4)	-31(3)	-8(3)	-5(3)
N(4) 45(5)	117(7)	66(5)	-40(5)	6(4)	-16(5)
P(11)24(1)	49(1)	37(1)	-16(1)	-7(1)	-5(1)
C(101)34(4)	56(5)	42(4)	-14(3)	-11(3)	1(4)
C(102)47(5)	60(5)	29(4)	-10(3)	-1(3)	-6(4)
P(12)25(1)	51(1)	34(1)	-23(1)	-5(1)	-5(1)
C(103)35(4)	53(4)	29(3)	-14(3)	-1(3)	-21(3)
C(104)36(4)	37(4)	39(4)	-8(3)	-7(3)	-12(3)
P(13)29(1)	29(1)	28(1)	-13(1)	-5(1)	-6(1)
C(111)31(5)	62(5)	77(6)	-31(4)	-6(4)	-10(4)
C(112)30(5)	79(6)	98(7)	-36(5)	-19(5)	-5(4)
C(113)43(6)	83(7)	116(8)	-42(6)	-26(6)	-16(5)
C(114)38(6)	114(8)	97(7)	-31(7)	-33(5)	-1(6)
C(115)42(5)	81(6)	69(6)	-16(5)	-22(4)	-4(5)
C(116)27(4)	58(5)	54(4)	-25(4)	-10(3)	-8(4)
C(121)23(4)	49(4)	40(4)	-11(3)	-6(3)	-4(3)
C(122)52(5)	53(5)	37(4)	-7(3)	-6(4)	7(4)
C(123)64(6)	58(5)	53(5)	-21(4)	-6(4)	16(4)
C(124)60(6)	50(5)	71(6)	-20(4)	-22(5)	6(4)
C(125)64(6)	48(5)	59(5)	-8(4)	-6(4)	-12(4)
C(126)52(5)	59(5)	37(4)	-6(4)	0(3)	-11(4)
C(131)29(5)	63(5)	45(4)	-26(4)	1(3)	-3(4)
C(132)43(5)	75(6)	52(5)	-33(4)	-20(4)	-7(4)
C(133)53(6)	93(7)	66(6)	-54(5)	-12(4)	0(5)
C(134)91(10)	130(10)	105(8)	-95(8)	-4(7)	-5(7)
C(135)37(6)	122(9)	99(8)	-69(7)	19(5)	6(6)
C(136)36(5)	91(7)	78(6)	-47(5)	-1(4)	-5(5)
C(141)32(4)	19(3)	41(4)	-17(3)	-11(3)	-9(3)
C(142)37(5)	45(4)	41(4)	-8(3)	-13(3)	-7(3)
C(143)28(4)	48(4)	62(5)	-21(4)	-16(4)	-6(3)
C(144)55(6)	36(4)	73(6)	-18(4)	-38(4)	1(4)
C(145)53(6)	44(4)	61(5)	3(4)	-25(4)	-5(4)
C(146)44(5)	31(4)	49(4)	-3(3)	-16(4)	-16(3)
C(151)38(4)	28(3)	26(3)	-12(3)	-12(3)	-1(3)
C(152)57(5)	29(4)	43(4)	-4(3)	12(4)	-12(4)
C(153)49(5)	51(5)	54(5)	-12(4)	12(4)	-11(4)
C(154)52(5)	37(4)	46(4)	-17(3)	-3(4)	3(4)
C(155)97(7)	27(4)	44(4)	-4(3)	-6(4)	-24(4)
C(156)56(5)	36(4)	32(4)	-10(3)	1(3)	-18(4)
P(14)29(1)	47(1)	58(1)	-36(1)	-11(1)	-11(1)
C(160)27(4)	46(4)	88(6)	-44(4)	-13(4)	1(3)
P(15)27(1)	31(1)	59(1)	-26(1)	-12(1)	-5(1)
C(161)29(4)	65(5)	56(5)	-31(4)	-10(4)	-22(4)
C(162)47(5)	75(6)	63(5)	-42(5)	-8(4)	-20(5)
C(163)70(7)	98(7)	66(6)	-40(5)	-30(5)	-17(6)
C(164)81(7)	105(8)	60(6)	-57(6)	-15(5)	-29(6)

C(165)58(6)	94(7)	78(6)	-61(6)	-23(5)	1(5)
C(166)46(5)	67(5)	82(6)	-46(5)	-17(4)	-5(4)
C(171)33(5)	48(4)	63(5)	-37(4)	-6(3)	-10(4)
C(172)49(6)	96(7)	59(5)	-35(5)	-9(4)	-29(5)
C(173)65(7)	125(9)	56(5)	-34(6)	-5(5)	-40(6)
C(174)43(6)	120(8)	67(6)	-44(6)	0(4)	-29(6)
C(175)32(5)	94(7)	72(6)	-42(5)	-11(4)	-17(5)
C(176)32(5)	73(5)	65(5)	-36(4)	-17(4)	-8(4)
C(181)34(4)	24(3)	67(5)	-17(3)	-14(4)	-3(3)
C(182)32(5)	66(5)	81(6)	-39(5)	-17(4)	0(4)
C(183)42(6)	79(6)	89(7)	-43(5)	-13(5)	7(5)
C(184)18(5)	63(5)	107(7)	-33(5)	-2(4)	4(4)
C(185)29(5)	56(5)	91(6)	-26(5)	-21(4)	-3(4)
C(186)36(5)	37(4)	73(5)	-26(4)	-17(4)	-7(3)
C(191)36(4)	23(4)	75(5)	-7(3)	-22(4)	-13(3)
C(192)52(6)	36(5)	144(10)	1(6)	-26(6)	-3(4)
C(193)75(9)	37(6)	202(15)	38(8)	-41(9)	-13(6)
C(194)56(7)	93(9)	122(10)	62(8)	-32(7)	-27(7)
C(195)41(5)	68(6)	68(6)	10(5)	-6(4)	-10(4)
C(196)43(5)	35(4)	56(5)	-1(4)	-14(4)	-4(3)
Mo(3)30(1)	72(1)	17(1)	-5(1)	-8(1)	15(1)
N(5)47(5)	116(7)	42(4)	-25(4)	10(4)	-28(4)
N(6)28(4)	78(5)	36(4)	-13(3)	-18(3)	-2(3)
P(21)30(1)	88(2)	22(1)	4(1)	-5(1)	0(1)
C(201)41(5)	134(9)	38(4)	15(5)	-7(4)	-31(6)
C(202)38(5)	156(10)	25(4)	12(5)	2(3)	4(6)
P(22)48(1)	100(2)	17(1)	1(1)	-6(1)	31(1)
C(203)66(6)	58(5)	25(4)	-5(3)	-10(4)	23(4)
C(204)64(6)	44(4)	30(4)	-9(3)	-23(4)	25(4)
P(23)47(1)	70(1)	31(1)	-16(1)	-19(1)	28(1)
C(211)41(5)	48(4)	40(4)	12(3)	-15(4)	0(4)
C(212)52(10)	23(7)	39(8)	3(6)	-21(7)	-14(7)
C(213)71(15)	37(10)	27(8)	4(7)	-26(9)	-4(8)
C(214)90(30)	48(15)	60(30)	-40(20)	-20(20)	27(15)
C(215)78(15)	107(16)	79(14)	-58(14)	-2(11)	-8(12)
C(216)32(9)	52(8)	31(7)	-24(7)	-6(6)	10(6)
C(412)73(18)	53(14)	46(14)	7(12)	10(12)	-31(13)
C(413)80(20)	42(16)	45(18)	1(12)	0(15)	-36(16)
C(414)80(20)	43(14)	60(20)	-45(16)	-10(20)	-7(13)
C(415)58(12)	42(10)	37(10)	-9(8)	3(8)	-14(9)
C(416)35(11)	38(9)	52(11)	5(8)	5(9)	6(8)
C(221)34(5)	80(6)	35(4)	-23(4)	-11(3)	10(4)
C(222)52(7)	221(15)	45(5)	-41(7)	-22(5)	25(8)
C(223)38(6)	173(12)	78(7)	-56(7)	-29(5)	36(7)
C(224)85(8)	60(5)	74(6)	-33(5)	-56(6)	17(5)
C(225)89(8)	38(4)	46(4)	-9(3)	-37(5)	-1(4)
C(226)58(5)	32(4)	37(4)	-14(3)	-17(4)	-3(3)
C(231)60(6)	97(7)	21(4)	22(4)	14(4)	47(5)
C(232)89(7)	71(6)	28(4)	5(4)	-17(4)	26(5)
C(233)102(9)	57(5)	29(4)	-4(4)	1(5)	25(5)
C(234)124(11)	66(6)	37(5)	-6(4)	4(6)	10(6)
C(235)64(7)	94(7)	54(6)	-5(5)	18(5)	31(6)
C(236)77(8)	130(9)	33(5)	1(5)	0(5)	28(7)
C(241)88(9)	78(8)	47(5)	-32(6)	-35(6)	52(6)
C(242)47(11)	26(13)	63(16)	-9(10)	-12(11)	4(9)
C(243)54(13)	44(14)	48(17)	-17(11)	2(14)	-4(10)
C(244)29(14)	48(14)	97(17)	-33(12)	-24(13)	1(11)

C(245)53(13)	77(14)	44(11)	-33(10)	1(9)	-7(10)
C(246)67(13)	40(9)	43(9)	-14(7)	-2(8)	6(8)
C(542)78(17)	36(18)	69(19)	-21(13)	-26(16)	18(14)
C(543)78(18)	80(20)	35(16)	-29(15)	21(15)	-11(16)
C(544)80(20)	64(17)	72(16)	-38(13)	-26(18)	-8(16)
C(545)38(11)	74(13)	75(12)	-39(10)	-11(9)	34(10)
C(546)43(11)	57(10)	56(10)	-19(8)	-21(8)	2(8)
C(251)53(6)	90(7)	41(4)	-14(5)	-19(4)	29(5)
C(252)38(6)	109(8)	63(6)	-32(6)	-16(4)	29(5)
C(253)32(5)	120(8)	67(6)	-25(6)	-12(4)	12(5)
C(254)48(7)	153(12)	99(9)	-53(8)	-33(6)	25(7)
C(255)62(8)	148(11)	69(7)	-10(7)	-35(6)	35(7)
C(256)57(7)	126(9)	57(5)	-20(5)	-34(5)	38(6)
P(24)39(1)	76(1)	25(1)	-16(1)	-15(1)	18(1)
C(260)41(5)	93(6)	41(4)	-22(4)	-18(4)	21(4)
P(25)33(1)	73(1)	25(1)	-10(1)	-11(1)	15(1)
C(261)51(5)	78(6)	33(4)	-18(4)	-19(4)	20(4)
C(262)64(6)	77(6)	35(4)	-22(4)	-23(4)	9(5)
C(263)84(8)	101(8)	44(5)	-14(5)	-28(5)	6(6)
C(264)86(8)	151(11)	56(6)	-53(7)	-35(6)	16(8)
C(265)103(10)	135(10)	102(8)	-85(8)	-47(7)	45(8)
C(266)74(7)	103(8)	69(6)	-46(6)	-39(5)	33(6)
C(271)34(5)	77(6)	36(4)	-15(4)	-9(3)	11(4)
C(272)47(5)	82(6)	29(4)	-1(4)	-17(4)	-2(4)
C(273)57(6)	97(7)	42(5)	-4(5)	-16(4)	-7(5)
C(274)50(6)	104(7)	39(5)	2(4)	-3(4)	-2(5)
C(275)37(5)	134(9)	52(5)	-16(5)	-15(4)	0(6)
C(276)33(5)	130(8)	36(4)	-16(5)	-16(4)	10(5)
C(281)39(5)	80(6)	33(4)	-18(4)	-8(3)	19(4)
C(282)47(6)	100(7)	32(4)	-4(4)	-13(4)	24(5)
C(283)57(7)	120(8)	41(5)	-15(5)	7(4)	30(6)
C(284)35(6)	167(11)	62(6)	-17(6)	-11(5)	23(6)
C(285)29(6)	212(14)	54(6)	-42(7)	-15(4)	31(7)
C(286)30(6)	180(11)	49(5)	-50(6)	-17(4)	16(6)
C(291)36(5)	61(5)	38(4)	-4(4)	-18(3)	5(4)
C(292)91(8)	75(6)	53(5)	-6(5)	-24(5)	36(6)
C(293)112(10)	54(6)	101(9)	10(6)	-35(7)	24(6)
C(294)48(6)	93(8)	68(6)	29(6)	-15(5)	-17(5)
C(295)46(5)	76(6)	38(4)	2(4)	-14(4)	-21(4)
C(296)34(4)	56(4)	36(4)	-11(3)	-16(3)	-5(3)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for felix21.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	751	7994	1761	55
H(1B)	1694	7766	2015	55
H(2A)	634	8357	2525	59
H(2B)	459	8924	2102	59
H(3A)	2348	8379	3043	47
H(3B)	2438	7921	2647	47
H(4A)	4057	7943	2768	47
H(4B)	3960	8705	2775	47
H(12)	1420	7393	1122	54
H(13)	2114	6548	701	61
H(14)	3796	6498	362	67
H(15)	4836	7269	474	69
H(16)	4182	8110	896	52
H(22)	-41	8838	1401	75
H(23)	-1118	9091	847	86
H(24)	-465	9300	38	71
H(25)	1257	9217	-224	63
H(26)	2359	8876	310	55
H(32)	2722	9801	2953	81
H(33)	1717	10446	3475	48
H(34)	35	10491	3627	52
H(35)	-929	9984	3196	65
H(36)	34	9371	2612	73
H(32')	2874	9731	2891	64
H(33')	2313	10260	3566	57
H(34')	600	10323	3887	69
H(35')	-582	9996	3481	66
H(36')	-18	9386	2880	68
H(42)	3346	7264	2236	65
H(43)	3726	6206	2093	90
H(44)	5255	5920	1638	101
H(45)	6451	6710	1317	90
H(46)	6059	7788	1456	74
H(52)	5826	9360	1380	57
H(53)	7421	9673	1423	77
H(54)	8236	9178	2027	94
H(55)	7440	8390	2621	91
H(56)	5842	8081	2585	69
H(60A)	2399	10968	1882	61
H(60B)	3022	11256	1368	61
H(62)	4997	9692	2454	64
H(63)	5345	9965	3153	79
H(64)	4681	10976	3387	85
H(65)	3836	11706	2896	84
H(66)	3536	11447	2192	66
H(72)	4379	10701	690	51
H(73)	5581	11310	135	66
H(74)	6883	11740	388	62
H(75)	7050	11513	1178	58
H(76)	5870	10904	1736	52
H(82)	867	10746	2139	76

H(83)	-863	10969	2350	97
H(84)	-1961	10879	1845	108
H(85)	-1308	10533	1116	105
H(86)	411	10324	899	81
H(92)	1802	11597	772	101
H(93)	2085	12043	-65	120
H(94)	2736	11386	-632	112
H(95)	3151	10305	-402	93
H(96)	2932	9875	403	69
H(10A)	-447	4736	540	51
H(10B)	-619	5505	501	51
H(10C)	966	5618	648	54
H(10D)	1139	5128	269	54
H(10E)	2923	4728	1268	45
H(10F)	2723	5277	839	45
H(10G)	1486	5819	1350	44
H(10H)	2453	5689	1600	44
H(112)	-4008	3934	1896	79
H(113)	-4803	4400	1297	90
H(114)	-4024	5214	706	95
H(115)	-2393	5506	733	74
H(116)	-1548	4978	1319	52
H(122)	-1870	5694	2086	58
H(123)	-2204	6761	2223	70
H(124)	-1524	7619	1657	70
H(125)	-563	7396	933	69
H(126)	-315	6341	776	60
H(132)	804	3717	444	63
H(133)	1569	3128	-139	79
H(134)	3302	3022	-344	122
H(135)	4322	3571	42	102
H(136)	3542	4222	604	79
H(142)	3406	4980	1935	48
H(143)	4551	4618	2441	52
H(144)	4000	4100	3209	60
H(145)	2269	3966	3484	62
H(146)	1118	4388	3001	48
H(152)	-440	5029	2822	55
H(153)	-1241	5768	3313	64
H(154)	-796	6849	3148	54
H(155)	483	7158	2507	67
H(156)	1269	6426	2012	49
H(16A)	425	2283	1918	59
H(16B)	1061	2595	1413	59
H(162)	-1578	3823	847	69
H(163)	-1909	3525	150	86
H(164)	-1233	2546	-92	90
H(165)	-312	1839	383	84
H(166)	-15	2111	1086	72
H(172)	-965	2822	2606	77
H(173)	-2189	2241	3152	94
H(174)	-3558	1873	2896	88
H(175)	-3670	2087	2100	74
H(176)	-2443	2666	1550	63
H(182)	2573	2730	1202	67
H(183)	4308	2531	991	80
H(184)	5377	2708	1491	74

H(185)	4690	3104	2198	67
H(186)	2972	3317	2406	54
H(192)	1787	1937	2494	93
H(193)	1494	1418	3288	130
H(194)	649	1963	3912	115
H(195)	29	3033	3737	74
H(196)	262	3546	2947	54
H(20A)	4938	9044	4623	87
H(20B)	5896	8818	4868	87
H(20C)	6174	7854	4512	93
H(20D)	6038	8430	4090	93
H(20E)	4212	8923	3980	61
H(20F)	4313	8492	3565	61
H(20G)	2733	8139	3829	55
H(20H)	2622	8900	3841	55
H(212)	5293	9219	5574	44
H(213)	4634	10074	6019	52
H(214)	2879	10182	6288	73
H(215)	1836	9470	6133	101
H(216)	2508	8639	5681	45
H(412)	4622	9792	5364	72
H(413)	3838	10481	5851	69
H(414)	2606	10174	6516	66
H(415)	2136	9067	6662	56
H(416)	2944	8347	6188	54
H(222)	6713	7980	5224	124
H(223)	7790	7632	5772	110
H(224)	7128	7311	6558	79
H(225)	5387	7304	6810	65
H(226)	4317	7689	6276	48
H(232)	3830	7060	3695	78
H(233)	4423	6525	3055	80
H(234)	6092	6441	2750	95
H(235)	7260	6833	3110	93
H(236)	6667	7419	3774	102
H(242)	3063	9745	4150	54
H(243)	2702	10792	4277	59
H(244)	1749	10972	5039	65
H(245)	1174	10117	5585	68
H(246)	1472	9080	5444	61
H(542)	3286	9472	4471	71
H(543)	2826	10575	4595	78
H(544)	1253	10837	5019	78
H(545)	148	10008	5355	73
H(546)	582	8926	5168	59
H(252)	882	7482	5194	83
H(253)	-720	7196	5147	87
H(254)	-1491	7707	4524	114
H(255)	-701	8497	3962	111
H(256)	855	8794	4023	94
H(26A)	3673	5538	5116	69
H(26B)	4287	5883	4616	69
H(262)	1628	7175	4125	67
H(263)	1273	6959	3412	89
H(264)	1861	5988	3137	110
H(265)	2768	5197	3593	125
H(266)	3158	5435	4296	92

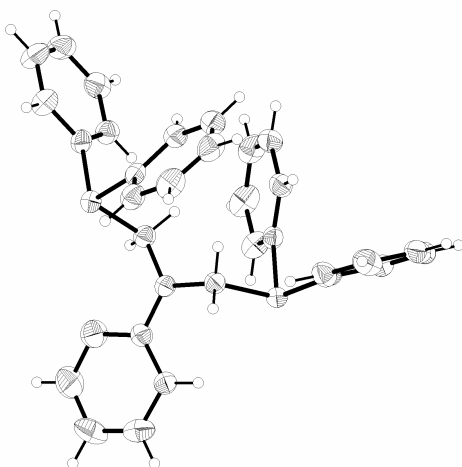
H(272)	2329	6123	5849	63
H(273)	1125	5553	6404	78
H(274)	-260	5192	6173	80
H(275)	-395	5390	5368	88
H(276)	825	5941	4807	78
H(282)	5825	6109	4388	73
H(283)	7535	5853	4177	92
H(284)	8623	5924	4709	107
H(285)	7938	6223	5445	116
H(286)	6244	6391	5678	99
H(292)	4935	5133	5660	89
H(293)	4704	4545	6420	110
H(294)	3924	5036	7074	88
H(295)	3462	6133	6975	63
H(296)	3698	6740	6210	48

II. N,N-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridin (pyNP₂)

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	Wyck.	x	y	z	U
P1	2i	0.86885(5)	0.41906(5)	0.54895(4)	
P2	2i	0.64069(5)	0.15495(5)	0.86420(4)	
N1	2i	0.70531(17)	0.37758(16)	0.73197(12)	
N2	2i	0.6551(2)	0.4694(2)	0.87786(14)	
C1	2i	0.8576(2)	0.39837(18)	0.41947(14)	
C2	2i	0.7322(2)	0.4214(2)	0.37953(16)	
H2	2i	0.64950	0.44180	0.42180	0.0490
C3	2i	0.7278(3)	0.4148(2)	0.27829(18)	
H3	2i	0.64240	0.43130	0.25290	0.0590
C4	2i	0.8491(3)	0.3840(2)	0.21515(17)	
H4	2i	0.84600	0.37990	0.14690	0.0600
C5	2i	0.9761(3)	0.3591(2)	0.25327(17)	
H5	2i	1.05880	0.33670	0.21100	0.0570
C6	2i	0.9801(2)	0.3675(2)	0.35410(16)	
H6	2i	1.06540	0.35240	0.37870	0.0470
C7	2i	1.00567(19)	0.2408(2)	0.61047(15)	
C8	2i	1.0182(2)	0.1159(2)	0.59230(16)	
H8	2i	0.96440	0.12210	0.54040	0.0450
C9	2i	1.1102(2)	-0.0179(2)	0.65062(17)	
H9	2i	1.11810	-0.10070	0.63770	0.0550
C10	2i	1.1898(2)	-0.0273(2)	0.72786(18)	
H10	2i	1.25050	-0.11690	0.76770	0.0600
C11	2i	1.1797(2)	0.0953(3)	0.74613(19)	
H11	2i	1.23390	0.08840	0.79810	0.0630
C12	2i	1.0887(2)	0.2293(2)	0.68715(17)	
H12	2i	1.08340	0.31180	0.69900	0.0510
C13	2i	0.70826(19)	0.3940(2)	0.61919(14)	
H13A	2i	0.62240	0.47620	0.58900	0.0360
H13B	2i	0.70820	0.30960	0.60800	0.0360
C14	2i	0.7699(2)	0.23294(19)	0.80150(14)	
H14A	2i	0.81870	0.23470	0.85670	0.0380
H14B	2i	0.84120	0.17050	0.76120	0.0380
C15	2i	0.6099(2)	0.1185(2)	0.74659(14)	
C16	2i	0.4784(2)	0.2042(2)	0.69849(16)	
H16	2i	0.40450	0.26740	0.73200	0.0490
C17	2i	0.4564(3)	0.1963(3)	0.60139(18)	
H17	2i	0.36840	0.25420	0.56980	0.0610
C18	2i	0.5650(3)	0.1027(3)	0.55173(17)	
H18	2i	0.55140	0.09980	0.48540	0.0610
C19	2i	0.6937(3)	0.0133(2)	0.59997(17)	
H19	2i	0.76570	-0.05240	0.56730	0.0550
C20	2i	0.7163(2)	0.0210(2)	0.69659(15)	
H20	2i	0.80360	-0.03970	0.72870	0.0450
C21	2i	0.7673(2)	-0.0250(2)	0.93387(14)	
C22	2i	0.9140(2)	-0.0703(2)	0.93717(15)	
H22	2i	0.95400	-0.00700	0.90200	0.0450
C23	2i	1.0013(2)	-0.2083(2)	0.99202(16)	
H23	2i	1.09920	-0.23690	0.99300	0.0520
C24	2i	0.9441(3)	-0.3034(2)	1.04500(17)	
H24	2i	1.00300	-0.39600	1.08170	0.0620
C25	2i	0.7991(3)	-0.2604(2)	1.04341(19)	
H25	2i	0.76000	-0.32430	1.07910	0.0690

C26	2i	0.7114(3)	-0.1226(2)	0.98896(17)		
H26	2i	0.61350	-0.09460	0.98910	0.0560	
C27	2i	0.6591(2)	0.4948(2)	0.77161(15)		
C28	2i	0.6175(2)	0.6310(2)	0.70471(15)		
H28	2i	0.62270	0.64570	0.63190	0.0410	
C29	2i	0.6050(3)	0.5855(3)	0.91709(19)		
H29	2i	0.60080	0.57050	0.98990	0.0720	
C30	2i	0.5604(3)	0.7233(3)	0.8548(2)		
H30	2i	0.52580	0.80040	0.88430	0.0730	
C31	2i	0.5684(2)	0.7438(2)	0.7487(2)		
H31	2i	0.53980	0.83650	0.70480	0.0600	



Anisotropic displacement parameters (in Å²)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0321(3)	0.0261(2)	0.0296(3)	-0.0116(2)	0.0009(2)	-0.00711(19)
P2	0.0352(3)	0.0315(3)	0.0277(3)	-0.0143(2)	0.0020(2)	-0.0071(2)
N1	0.0398(9)	0.0281(8)	0.0246(8)	-0.0125(7)	-0.0006(7)	-0.0047(6)
N2	0.0650(13)	0.0510(11)	0.0358(10)	-0.0262(10)	-0.0049(9)	-0.0121(8)
C1	0.0420(11)	0.0196(9)	0.0278(9)	-0.0103(8)	0.0002(8)	-0.0038(7)
C2	0.0406(12)	0.0378(11)	0.0355(11)	-0.0084(9)	-0.0037(9)	-0.0105(9)
C3	0.0564(14)	0.0423(12)	0.0428(12)	-0.0112(11)	-0.0136(11)	-0.0115(10)
C4	0.0760(17)	0.0316(11)	0.0302(11)	-0.0123(11)	-0.0052(11)	-0.0082(9)
C5	0.0637(15)	0.0296(11)	0.0360(12)	-0.0138(10)	0.0139(11)	-0.0087(9)
C6	0.0457(12)	0.0298(10)	0.0370(11)	-0.0152(9)	0.0043(9)	-0.0070(8)
C7	0.0283(9)	0.0315(10)	0.0294(10)	-0.0109(8)	0.0021(7)	-0.0055(8)
C8	0.0397(11)	0.0334(10)	0.0327(10)	-0.0092(9)	0.0001(8)	-0.0090(8)
C9	0.0479(13)	0.0318(11)	0.0420(12)	-0.0066(10)	0.0037(10)	-0.0086(9)
C10	0.0348(12)	0.0433(12)	0.0500(14)	-0.0069(10)	-0.0046(10)	0.0041(10)
C11	0.0404(12)	0.0598(15)	0.0511(14)	-0.0243(11)	-0.0145(10)	0.0036(11)
C12	0.0390(11)	0.0448(12)	0.0434(12)	-0.0213(10)	-0.0073(9)	-0.0037(10)
C13	0.0305(10)	0.0291(9)	0.0278(9)	-0.0112(8)	-0.0014(7)	-0.0069(7)
C14	0.0359(10)	0.0295(10)	0.0279(9)	-0.0129(8)	-0.0031(8)	-0.0052(8)
C15	0.0352(10)	0.0308(10)	0.028(1)	-0.0171(8)	0.0009(8)	-0.0034(8)
C16	0.0373(11)	0.0395(11)	0.0387(11)	-0.0153(9)	-0.0023(9)	-0.0029(9)
C17	0.0498(13)	0.0555(14)	0.0421(13)	-0.0229(12)	-0.0149(10)	0.0001(11)
C18	0.0755(17)	0.0547(14)	0.0320(11)	-0.0372(13)	-0.0115(11)	-0.0041(10)
C19	0.0604(14)	0.0406(12)	0.0401(12)	-0.0247(11)	0.0036(10)	-0.0143(10)
C20	0.0416(11)	0.0343(10)	0.0345(11)	-0.0161(9)	-0.0012(9)	-0.0076(8)
C21	0.0435(11)	0.0351(10)	0.0236(9)	-0.0178(9)	-0.0011(8)	-0.0062(8)

C22	0.0440(11)	0.0354(10)	0.0305(10)	-0.0164(9)	-0.0047(8)	-0.0057(8)
C23	0.0505(13)	0.0420(12)	0.0340(11)	-0.0125(10)	-0.0103(9)	-0.0111(9)
C24	0.0706(17)	0.0321(11)	0.0376(12)	-0.0114(11)	-0.0114(11)	-0.0008(9)
C25	0.0783(18)	0.0397(13)	0.0492(14)	-0.0308(13)	0.0004(12)	0.0020(11)
C26	0.0514(13)	0.0442(12)	0.0440(12)	-0.0244(11)	-0.0005(10)	-0.0044(10)
C27	0.0315(10)	0.034(1)	0.032(1)	-0.0142(8)	-0.0001(8)	-0.0107(8)
C28	0.0357(10)	0.030(1)	0.0321(10)	-0.0111(8)	-0.0013(8)	-0.0053(8)
C29	0.0831(19)	0.0720(17)	0.0409(13)	-0.0390(15)	-0.0007(12)	-0.0263(12)
C30	0.0712(18)	0.0501(14)	0.0705(18)	-0.0199(13)	-0.0029(14)	-0.0356(13)
C31	0.0482(13)	0.0327(11)	0.0645(15)	-0.0146(10)	-0.0087(11)	-0.0077(10)

Selected geometric parameters (Å, °)

P1—C1	1.834(4)	C9—C10	1.379(9)
P1—C7	1.836(23)	C10—C11	1.377(6)
P1—C13	1.880(11)	C11—C12	1.389(18)
P2—C15	1.836(6)	C15—C20	1.390(14)
P2—C21	1.838(23)	C15—C16	1.393(15)
P2—C14	1.866(12)	C16—C17	1.384(5)
N1—C27	1.378(9)	C17—C18	1.374(14)
N1—C13	1.455(4)	C18—C19	1.376(16)
N1—C14	1.459(18)	C19—C20	1.379(5)
N2—C27	1.354(5)	C21—C22	1.392(7)
N2—C29	1.359(10)	C21—C26	1.395(11)
C1—C2	1.387(8)	C22—C23	1.385(17)
C1—C6	1.397(12)	C23—C24	1.376(11)
C2—C3	1.381(4)	C24—C25	1.377(7)
C3—C4	1.372(12)	C25—C26	1.384(17)
C4—C5	1.384(8)	C27—C28	1.379(15)
C5—C6	1.382(4)	C28—C31	1.369(10)
C7—C12	1.389(9)	C29—C30	1.368(15)
C7—C8	1.391(5)	C30—C31	1.357(5)
C8—C9	1.388(18)		
C1—P1—C7	101.04(9)	N1—C13—P1	112.71(13)
C1—P1—C13	100.68(9)	N1—C14—P2	114.44(13)
C7—P1—C13	97.71(10)	C20—C15—C16	118.3(2)
C15—P2—C21	100.72(9)	C20—C15—P2	123.11(15)
C15—P2—C14	97.22(9)	C16—C15—P2	118.18(15)
C21—P2—C14	99.12(9)	C17—C16—C15	120.74(21)
C27—N1—C13	121.21(16)	C18—C17—C16	119.84(22)
C27—N1—C14	120.03(16)	C17—C18—C19	120.18(28)
C13—N1—C14	118.29(15)	C18—C19—C20	120.17(22)
C27—N2—C29	116.95(19)	C19—C20—C15	120.68(18)
C2—C1—C6	117.85(21)	C22—C21—C26	117.67(23)
C2—C1—P1	123.86(15)	C22—C21—P2	125.03(16)
C6—C1—P1	118.13(14)	C26—C21—P2	117.30(15)
C3—C2—C1	121.34(21)	C23—C22—C21	120.99(20)
C4—C3—C2	120.12(21)	C24—C23—C22	120.40(19)
C3—C4—C5	119.81(29)	C23—C24—C25	119.54(27)
C6—C5—C4	120.07(22)	C24—C25—C26	120.30(23)

C5—C6—C1	120.80(19)	C25—C26—C21	121.11(20)
C12—C7—C8	118.74(19)	N2—C27—N1	116.96(17)
C12—C7—P1	118.22(16)	N2—C27—C28	122.47(18)
C8—C7—P1	122.62(15)	N1—C27—C28	120.57(18)
C9—C8—C7	120.80(19)	C31—C28—C27	117.99(19)
C10—C9—C8	119.65(20)	N2—C29—C30	123.26(27)
C11—C10—C9	120.27(21)	C31—C30—C29	117.88(23)
C10—C11—C12	120.15(24)	C30—C31—C28	121.44(22)
C11—C12—C7	120.37(21)		

III. N-Diphenylphosphinomethyl-2-Aminothiazol (thiazNP)

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic using a riding model. The N-H hydrogen atom were located in difference map and refined with varying coordinates and varying isotropic displacement parameters.

Table 1. 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)
S(1)	3049(1)	5918(1)	5103(1)	33(1)
C(1)	3920(1)	5385(1)	5065(1)	25(1)
N(1)	4588(1)	5912(1)	5637(1)	27(1)
C(2)	3639(1)	6893(2)	5960(1)	39(1)
C(3)	4416(1)	6758(1)	6135(1)	33(1)
N(2)	3901(1)	4493(1)	4507(1)	30(1)
C(4)	3149(1)	3969(1)	3851(1)	31(1)
P(1)	3339(1)	2542(1)	3452(1)	27(1)
C(11)	3654(1)	1681(1)	4538(1)	25(1)
C(12)	3652(1)	2059(1)	5384(1)	30(1)
C(13)	3903(1)	1345(2)	6174(1)	36(1)
C(14)	4144(1)	236(2)	6124(1)	39(1)
C(15)	4147(1)	-151(2)	5291(1)	45(1)
C(16)	3920(1)	566(1)	4513(1)	36(1)
C(21)	2280(1)	2110(1)	2788(1)	25(1)
C(22)	1930(1)	1204(1)	3062(1)	27(1)
C(23)	1125(1)	928(1)	2538(1)	33(1)
C(24)	646(1)	1559(1)	1740(1)	35(1)
C(25)	983(1)	2453(1)	1452(1)	37(1)
C(26)	1792(1)	2716(1)	1957(1)	32(1)

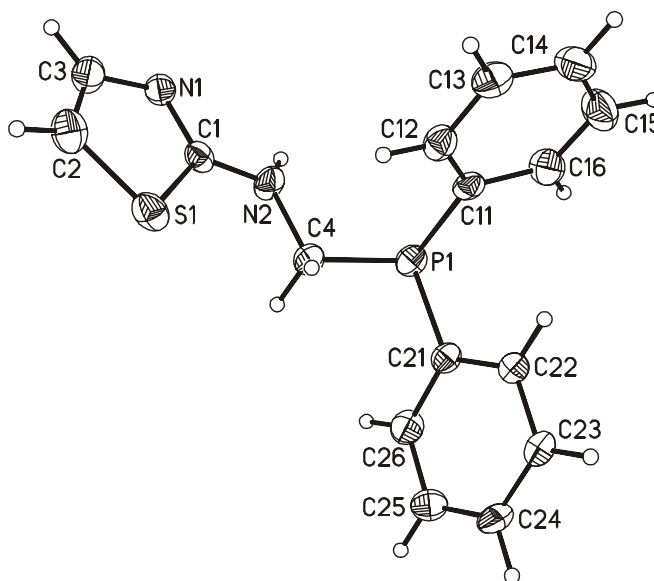


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

S(1)-C(2)	1.7278(19)	C(11)-C(16)	1.395(2)
S(1)-C(1)	1.7456(15)	C(12)-C(13)	1.385(2)
C(1)-N(1)	1.314(2)	C(13)-C(14)	1.378(2)
C(1)-N(2)	1.344(2)	C(14)-C(15)	1.377(3)
N(1)-C(3)	1.373(2)	C(15)-C(16)	1.378(3)
C(2)-C(3)	1.343(3)	C(21)-C(22)	1.395(2)
N(2)-C(4)	1.449(2)	C(21)-C(26)	1.402(2)
C(4)-P(1)	1.8608(16)	C(22)-C(23)	1.383(2)
P(1)-C(11)	1.8293(15)	C(23)-C(24)	1.381(2)
P(1)-C(21)	1.8348(16)	C(24)-C(25)	1.382(2)
C(11)-C(12)	1.390(2)	C(25)-C(26)	1.382(3)
C(2)-S(1)-C(1)	89.00(8)	C(14)-C(15)-C(16)	120.41(16)
N(1)-C(1)-N(2)	123.57(14)	C(15)-C(16)-C(11)	121.02(15)
N(1)-C(1)-S(1)	114.32(11)	C(16)-C(11)-P(1)	117.21(12)
N(2)-C(1)-S(1)	122.09(11)	C(13)-C(12)-C(11)	120.94(14)
C(1)-N(1)-C(3)	109.95(13)	C(14)-C(13)-C(12)	120.24(15)
C(3)-C(2)-S(1)	109.59(13)	C(15)-C(14)-C(13)	119.52(16)
C(2)-C(3)-N(1)	117.13(15)	C(22)-C(21)-C(26)	117.90(14)
C(1)-N(2)-C(4)	121.87(14)	C(22)-C(21)-P(1)	123.57(12)
N(2)-C(4)-P(1)	110.48(11)	C(26)-C(21)-P(1)	118.53(12)
C(11)-P(1)-C(21)	101.63(7)	C(23)-C(22)-C(21)	120.93(14)
C(11)-P(1)-C(4)	102.08(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120.40(15)
C(21)-P(1)-C(4)	97.14(7)	C(23)-C(24)-C(25)	119.55(16)
C(12)-C(11)-C(16)	117.82(14)	C(24)-C(25)-C(26)	120.43(15)
C(12)-C(11)-P(1)	124.97(12)	C(25)-C(26)-C(21)	120.73(15)

Table 3. 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
S(1) 24(1)	33(1)	47(1)	6(1)	18(1)	4(1)
C(1) 21(1)	22(1)	32(1)	7(1)	12(1)	1(1)
N(1) 22(1)	25(1)	32(1)	0(1)	11(1)	0(1)
C(2) 42(1)	34(1)	46(1)	-1(1)	25(1)	5(1)
C(3) 38(1)	28(1)	33(1)	-2(1)	15(1)	-1(1)
N(2) 19(1)	27(1)	45(1)	-6(1)	14(1)	-7(1)
C(4) 21(1)	26(1)	40(1)	0(1)	9(1)	-5(1)
P(1) 24(1)	29(1)	31(1)	-1(1)	14(1)	-5(1)
C(11) 16(1)	28(1)	28(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
C(12) 30(1)	29(1)	34(1)	-6(1)	15(1)	-1(1)
C(13) 36(1)	42(1)	29(1)	-5(1)	13(1)	-4(1)
C(14) 33(1)	42(1)	35(1)	7(1)	8(1)	3(1)
C(15) 52(1)	33(1)	46(1)	2(1)	19(1)	14(1)
C(16) 40(1)	35(1)	35(1)	-6(1)	16(1)	6(1)
C(21) 27(1)	26(1)	22(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C(22) 27(1)	25(1)	27(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
C(23) 31(1)	26(1)	37(1)	-3(1)	11(1)	-8(1)
C(24) 28(1)	35(1)	31(1)	-10(1)	2(1)	-6(1)
C(25) 40(1)	38(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(26) 40(1)	32(1)	24(1)	1(1)	13(1)	-5(1)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3443	7442	6260	47
H(3)	4829	7227	6585	40
H(1N2)	4360(14)	4366(18)	4446(15)	48(6)
H(4A)	2874	4475	3291	37
H(4B)	2790	3876	4170	37
H(12)	3477	2816	5422	37
H(13)	3910	1622	6751	43
H(14)	4306	-258	6662	47
H(15)	4307	-918	5252	54
H(16)	3944	296	3950	44
H(22)	2250	771	3616	33
H(23)	899	300	2729	39
H(24)	90	1381	1391	42
H(25)	656	2889	902	44
H(26)	2020	3315	1739	39

IV. [Mo(CO)₃(NCCH₃)(pyNP₂)] * 2 THF

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The crystals contain two THF molecules which are completely disordered. Because no reasonable structure model can be found the data were corrected for disordered solvent using the Squeeze option in Platon.

Table 1. 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)	2461(1)	2227(1)	3989(1)	29(1)
P(1)	799(1)	2464(1)	4600(1)	26(1)
P(2)	3215(1)	3196(1)	4561(1)	29(1)
O(1)	1746(2)	1027(2)	3185(1)	70(1)
O(2)	1582(2)	4111(2)	2789(1)	55(1)
O(3)	4548(2)	1995(2)	3251(1)	67(1)
N(1)	1745(2)	4515(2)	5890(1)	37(1)
N(2)	1369(2)	3817(2)	5126(1)	28(1)
N(4)	2976(2)	886(2)	4860(1)	44(1)
C(1)	1515(3)	4734(2)	6444(2)	46(1)
C(2)	669(3)	4506(2)	6817(2)	51(1)
C(3)	18(3)	4000(2)	6622(1)	46(1)
C(4)	234(2)	3755(2)	6063(1)	37(1)
C(5)	1102(2)	4038(2)	5699(1)	29(1)
C(6)	540(2)	3646(2)	4747(1)	29(1)
C(7)	2257(2)	4156(2)	4752(1)	29(1)
C(11)	743(2)	1524(2)	5418(1)	31(1)
C(12)	244(3)	753(2)	5468(2)	45(1)
C(13)	289(3)	-19(2)	6073(2)	61(1)
C(14)	801(3)	-13(2)	6621(2)	60(1)
C(15)	1304(3)	748(2)	6576(2)	57(1)
C(16)	1283(3)	1507(2)	5974(1)	41(1)
C(21)	-506(2)	2613(2)	4202(1)	33(1)
C(22)	-588(3)	2733(2)	3536(1)	40(1)
C(23)	-1568(3)	2885(3)	3221(2)	53(1)
C(24)	-2468(3)	2923(3)	3567(2)	57(1)
C(25)	-2393(3)	2805(3)	4234(2)	60(1)
C(26)	-1418(3)	2653(2)	4547(2)	46(1)
C(31)	3959(2)	2468(2)	5348(2)	39(1)
C(32)	3706(3)	2581(2)	5950(2)	48(1)
C(33)	4232(4)	1952(3)	6540(2)	76(1)
C(34)	5030(5)	1205(3)	6535(3)	104(2)
C(35)	5318(5)	1089(4)	5933(3)	110(2)
C(36)	4768(3)	1709(3)	5350(2)	72(1)
C(41)	4134(2)	3983(2)	4114(1)	36(1)
C(42)	4873(3)	4234(3)	4455(2)	51(1)
C(43)	5531(3)	4861(3)	4112(2)	63(1)
C(44)	5445(3)	5260(3)	3432(2)	61(1)
C(45)	4715(3)	5016(3)	3088(2)	59(1)
C(46)	4066(3)	4377(2)	3428(2)	49(1)

C(101)	1964(3)	1458(2)	3498(2)	43(1)
C(102)	1915(2)	3415(2)	3242(1)	36(1)
C(103)	3792(3)	2076(2)	3534(1)	41(1)
C(104)	3151(3)	235(2)	5336(2)	56(1)
C(105)	3365(4)	-606(3)	5957(2)	100(2)
Mo(2)	7648(1)	1109(1)	1071(1)	31(1)
P(3)	5864(1)	1978(1)	501(1)	30(1)
P(4)	8315(1)	2634(1)	417(1)	30(1)
O(11)	6967(2)	-810(2)	1989(1)	72(1)
O(12)	7081(2)	1916(2)	2220(1)	60(1)
O(13)	9892(2)	122(2)	1759(1)	76(1)
<hr/>				
N(11)	6600(2)	5303(2)	-907(1)	38(1)
N(12)	6357(2)	3855(2)	-97(1)	30(1)
N(14)	7907(2)	565(2)	235(1)	43(1)
C(51)	6258(3)	6060(2)	-1473(2)	46(1)
C(52)	5334(3)	6207(2)	-1818(2)	50(1)
C(53)	4698(3)	5519(2)	-1575(1)	45(1)
C(54)	5016(2)	4727(2)	-1004(1)	39(1)
C(55)	5980(2)	4647(2)	-672(1)	30(1)
C(56)	5618(2)	3317(2)	326(1)	32(1)
C(57)	7355(2)	3810(2)	232(1)	32(1)
C(61)	5599(2)	1876(2)	-308(1)	37(1)
C(62)	6112(3)	2369(2)	-858(2)	48(1)
C(63)	5980(4)	2242(3)	-1462(2)	66(1)
C(64)	5361(4)	1614(3)	-1519(2)	80(1)
C(65)	4871(4)	1101(3)	-972(2)	80(1)
C(66)	4985(3)	1229(3)	-368(2)	58(1)
C(71)	4654(2)	1749(2)	946(1)	37(1)
C(72)	3660(3)	2130(2)	621(2)	49(1)
C(73)	2752(3)	1994(3)	963(2)	59(1)
C(74)	2819(3)	1490(3)	1638(2)	60(1)
C(75)	3788(3)	1134(2)	1970(2)	58(1)
C(76)	4711(3)	1254(2)	1628(2)	44(1)
C(81)	9354(2)	2987(2)	806(1)	35(1)
C(82)	9507(3)	2670(3)	1486(2)	54(1)
C(83)	10230(3)	3015(3)	1778(2)	68(1)
C(84)	10796(3)	3687(3)	1390(2)	57(1)
C(85)	10688(3)	3970(3)	722(2)	60(1)
C(86)	9970(3)	3624(2)	426(2)	48(1)
C(91)	8856(2)	2667(2)	-384(1)	34(1)
C(92)	8536(3)	3414(2)	-988(1)	42(1)
C(93)	8943(3)	3337(3)	-1577(2)	59(1)
C(94)	9662(3)	2525(3)	-1571(2)	62(1)
C(95)	10003(3)	1793(3)	-973(2)	56(1)
C(96)	9600(3)	1860(2)	-388(2)	45(1)
C(111)	7188(3)	-108(2)	1633(2)	45(1)
C(112)	7297(2)	1627(2)	1788(1)	39(1)
C(113)	9078(3)	482(2)	1496(1)	44(1)
C(114)	7960(3)	350(2)	-222(2)	51(1)
C(115)	8040(4)	104(4)	-832(2)	85(1)

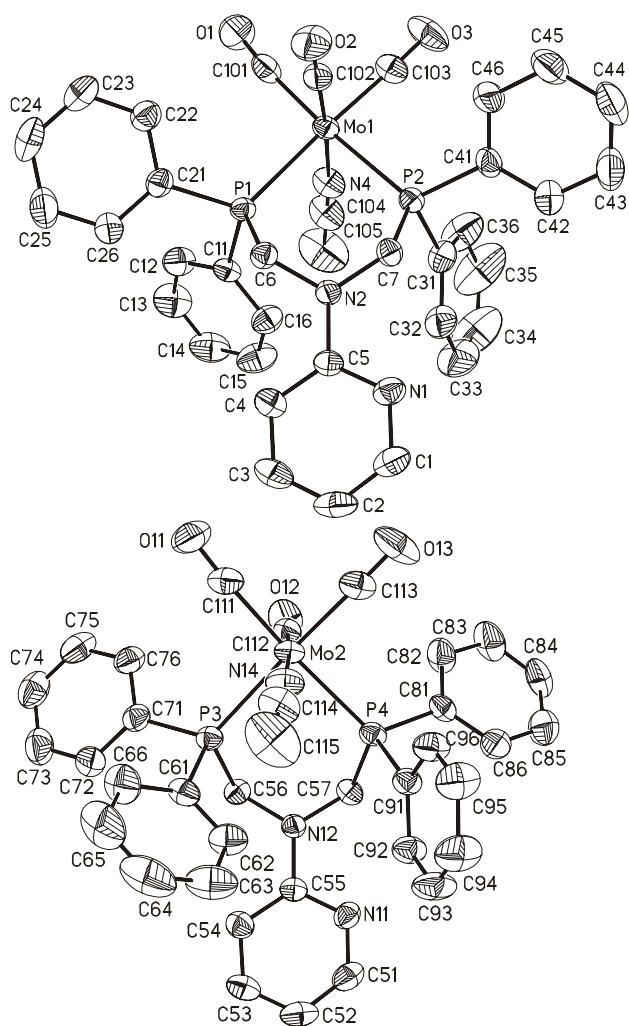


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(102)	1.951(3)	Mo(1)-N(4)	2.211(3)
Mo(1)-C(103)	1.974(3)	Mo(1)-P(2)	2.5156(7)
Mo(1)-C(101)	1.992(3)	Mo(1)-P(1)	2.5247(8)
C(102)-Mo(1)-C(103)	89.26(12)	C(101)-Mo(1)-P(2)	175.65(9)
C(102)-Mo(1)-C(101)	88.82(12)	N(4)-Mo(1)-P(2)	89.86(7)
C(103)-Mo(1)-C(101)	85.68(13)	C(102)-Mo(1)-P(1)	90.90(9)
C(102)-Mo(1)-N(4)	176.29(11)	C(103)-Mo(1)-P(1)	177.21(9)
C(103)-Mo(1)-N(4)	94.40(11)	C(101)-Mo(1)-P(1)	97.11(9)
C(101)-Mo(1)-N(4)	90.83(11)	N(4)-Mo(1)-P(1)	85.48(7)
C(102)-Mo(1)-P(2)	90.77(8)	P(2)-Mo(1)-P(1)	87.23(2)
C(103)-Mo(1)-P(2)	89.99(9)		
O(1)-C(101)	1.146(4)	N(4)-C(104)	1.130(4)
O(2)-C(102)	1.165(3)	C(104)-C(105)	1.467(5)
O(3)-C(103)	1.148(4)	N(4)-C(104)-C(105)	179.2(4)
Mo(2)-C(112)	1.959(3)	Mo(2)-N(14)	2.207(2)
Mo(2)-C(113)	1.982(3)	Mo(2)-P(4)	2.5192(8)
Mo(2)-C(111)	1.989(3)	Mo(2)-P(3)	2.5199(8)

C(112)-Mo(2)-C(113)	90.18(12)	C(113)-Mo(2)-P(4)	90.50(10)
C(112)-Mo(2)-C(111)	88.07(12)	C(111)-Mo(2)-P(4)	176.33(9)
C(113)-Mo(2)-C(111)	86.40(13)	N(14)-Mo(2)-P(4)	90.75(7)
C(112)-Mo(2)-N(14)	175.34(11)	C(112)-Mo(2)-P(3)	89.74(9)
C(113)-Mo(2)-N(14)	94.41(11)	C(113)-Mo(2)-P(3)	177.28(10)
C(111)-Mo(2)-N(14)	91.45(11)	C(111)-Mo(2)-P(3)	96.31(10)
C(112)-Mo(2)-P(4)	89.98(9)	N(14)-Mo(2)-P(3)	85.71(7)
P(4)-Mo(2)-P(3)	86.78(2)		
O(11)-C(111)	1.144(4)	N(14)-C(114)	1.130(4)
O(12)-C(112)	1.160(4)	C(114)-C(115)	1.474(5)
O(13)-C(113)	1.144(4)	N(14)-C(114)-C(115)	178.0(4)
P(1)-C(11)	1.838(3)	C(15)-C(16)	1.389(4)
P(1)-C(21)	1.841(3)	C(21)-C(22)	1.382(4)
P(1)-C(6)	1.861(2)	C(21)-C(26)	1.382(4)
P(2)-C(31)	1.831(3)	C(22)-C(23)	1.386(4)
P(2)-C(41)	1.844(3)	C(23)-C(24)	1.369(5)
P(2)-C(7)	1.860(3)	C(24)-C(25)	1.383(5)
N(1)-C(5)	1.340(3)	C(25)-C(26)	1.379(5)
N(1)-C(1)	1.351(4)	C(31)-C(32)	1.385(5)
N(2)-C(5)	1.402(3)	C(31)-C(36)	1.386(5)
N(2)-C(7)	1.453(3)	C(32)-C(33)	1.383(5)
N(2)-C(6)	1.464(3)	C(33)-C(34)	1.369(7)
C(1)-C(2)	1.366(5)	C(34)-C(35)	1.397(8)
C(2)-C(3)	1.383(5)	C(35)-C(36)	1.382(6)
C(3)-C(4)	1.381(4)	C(41)-C(46)	1.382(4)
C(4)-C(5)	1.399(4)	C(41)-C(42)	1.389(4)
C(11)-C(16)	1.382(4)	C(42)-C(43)	1.390(5)
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(43)-C(44)	1.371(6)
C(12)-C(13)	1.398(4)	C(44)-C(45)	1.380(5)
C(13)-C(14)	1.364(5)	C(45)-C(46)	1.390(4)
C(14)-C(15)	1.380(5)		
C(11)-P(1)-C(21)	102.91(13)	C(11)-C(16)-C(15)	120.7(3)
C(11)-P(1)-C(6)	105.48(12)	C(22)-C(21)-C(26)	118.8(3)
C(31)-P(2)-C(41)	102.37(14)	C(22)-C(21)-P(1)	119.7(2)
C(31)-P(2)-C(7)	104.99(13)	C(26)-C(21)-P(1)	121.4(2)
C(41)-P(2)-C(7)	96.99(12)	C(21)-C(22)-C(23)	120.6(3)
C(5)-N(1)-C(1)	117.6(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)
C(5)-N(2)-C(7)	120.2(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(3)
C(5)-N(2)-C(6)	118.8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.2(4)
C(7)-N(2)-C(6)	115.8(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	124.4(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	117.7(3)	C(32)-C(31)-P(2)	123.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(3)	C(36)-C(31)-P(2)	117.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.0(3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.4(4)
N(1)-C(5)-C(4)	121.7(2)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(4)
N(1)-C(5)-N(2)	116.0(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(4)
C(4)-C(5)-N(2)	122.2(2)	C(36)-C(35)-C(34)	119.6(5)
N(2)-C(6)-P(1)	116.33(18)	C(35)-C(36)-C(31)	121.1(4)
N(2)-C(7)-P(2)	114.79(17)	C(46)-C(41)-C(42)	118.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)	118.7(3)	C(46)-C(41)-P(2)	120.3(2)
C(16)-C(11)-P(1)	121.5(2)	C(42)-C(41)-P(2)	121.1(2)
C(12)-C(11)-P(1)	119.4(2)	C(41)-C(42)-C(43)	120.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(3)

C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.4(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(3)	C(41)-C(46)-C(45)	120.7(3)
P(3)-C(61)	1.838(3)	C(65)-C(66)	1.390(5)
P(3)-C(71)	1.839(3)	C(71)-C(76)	1.389(4)
P(3)-C(56)	1.862(3)	C(71)-C(72)	1.393(4)
P(4)-C(91)	1.833(3)	C(72)-C(73)	1.381(5)
P(4)-C(81)	1.836(3)	C(73)-C(74)	1.379(5)
P(4)-C(57)	1.864(3)	C(74)-C(75)	1.368(6)
N(11)-C(55)	1.337(3)	C(75)-C(76)	1.395(5)
N(11)-C(51)	1.351(4)	C(81)-C(82)	1.375(4)
N(12)-C(55)	1.396(3)	C(81)-C(86)	1.385(4)
N(12)-C(57)	1.456(3)	C(82)-C(83)	1.395(5)
N(12)-C(56)	1.458(3)	C(83)-C(84)	1.380(5)
C(51)-C(52)	1.356(5)	C(84)-C(85)	1.351(5)
C(52)-C(53)	1.386(5)	C(85)-C(86)	1.397(4)
C(53)-C(54)	1.378(4)	C(91)-C(96)	1.392(4)
C(54)-C(55)	1.408(4)	C(91)-C(92)	1.393(4)
C(61)-C(62)	1.388(4)	C(92)-C(93)	1.392(4)
C(61)-C(66)	1.394(4)	C(93)-C(94)	1.375(5)
C(62)-C(63)	1.390(4)	C(94)-C(95)	1.379(5)
C(63)-C(64)	1.374(6)	C(95)-C(96)	1.380(4)
C(64)-C(65)	1.376(7)		
C(61)-P(3)-C(71)	103.96(14)	C(63)-C(64)-C(65)	119.7(3)
C(61)-P(3)-C(56)	103.96(12)	C(64)-C(65)-C(66)	120.3(4)
C(71)-P(3)-C(56)	96.63(12)	C(65)-C(66)-C(61)	120.4(4)
C(91)-P(4)-C(81)	102.44(13)	C(76)-C(71)-C(72)	118.4(3)
C(91)-P(4)-C(57)	105.11(12)	C(76)-C(71)-P(3)	120.4(2)
C(81)-P(4)-C(57)	95.90(12)	C(72)-C(71)-P(3)	121.0(2)
C(91)-P(4)-Mo(2)	115.78(9)	C(73)-C(72)-C(71)	120.9(3)
C(81)-P(4)-Mo(2)	118.47(9)	C(74)-C(73)-C(72)	120.1(4)
C(57)-P(4)-Mo(2)	116.34(9)	C(75)-C(74)-C(73)	119.8(4)
C(55)-N(11)-C(51)	117.4(3)	C(74)-C(75)-C(76)	120.6(3)
C(55)-N(12)-C(57)	119.6(2)	C(71)-C(76)-C(75)	120.1(3)
C(55)-N(12)-C(56)	119.8(2)	C(82)-C(81)-C(86)	117.8(3)
C(57)-N(12)-C(56)	115.7(2)	C(82)-C(81)-P(4)	121.1(2)
N(11)-C(51)-C(52)	125.1(3)	C(86)-C(81)-P(4)	121.0(2)
C(51)-C(52)-C(53)	117.3(3)	C(81)-C(82)-C(83)	120.6(3)
C(54)-C(53)-C(52)	120.0(3)	C(84)-C(83)-C(82)	120.5(3)
C(53)-C(54)-C(55)	118.7(3)	C(85)-C(84)-C(83)	119.4(3)
N(11)-C(55)-N(12)	116.6(2)	C(84)-C(85)-C(86)	120.3(3)
N(11)-C(55)-C(54)	121.6(2)	C(81)-C(86)-C(85)	121.3(3)
N(12)-C(55)-C(54)	121.7(2)	C(96)-C(91)-C(92)	118.1(3)
N(12)-C(56)-P(3)	116.52(18)	C(96)-C(91)-P(4)	117.1(2)
N(12)-C(57)-P(4)	114.91(17)	C(92)-C(91)-P(4)	124.7(2)
C(62)-C(61)-C(66)	118.7(3)	C(93)-C(92)-C(91)	120.3(3)
C(62)-C(61)-P(3)	119.5(2)	C(94)-C(93)-C(92)	120.6(3)
C(66)-C(61)-P(3)	121.3(3)	C(93)-C(94)-C(95)	119.5(3)
C(61)-C(62)-C(63)	120.2(3)	C(94)-C(95)-C(96)	120.2(3)
C(64)-C(63)-C(62)	120.6(4)	C(95)-C(96)-C(91)	121.3(3)

Table 3. 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)31(1)	27(1)	28(1)	28(1)	-12(1)	6(1)	-4(1)
P(1) 30(1)	26(1)	25(1)	25(1)	-10(1)	3(1)	-6(1)
P(2) 27(1)	32(1)	30(1)	30(1)	-12(1)	3(1)	-5(1)
O(1) 84(2)	80(2)	80(2)	80(2)	-59(2)	24(2)	-42(2)
O(2) 63(2)	48(1)	40(1)	40(1)	0(1)	-8(1)	-6(1)
O(3) 49(2)	73(2)	60(2)	60(2)	-9(1)	25(1)	6(1)
N(1) 40(2)	37(1)	37(1)	37(1)	-20(1)	1(1)	-4(1)
N(2) 29(1)	30(1)	32(1)	32(1)	-17(1)	6(1)	-8(1)
N(4) 44(2)	34(1)	47(2)	47(2)	-10(1)	7(1)	2(1)
C(1) 52(2)	50(2)	40(2)	40(2)	-25(1)	-6(1)	-4(2)
C(2) 64(2)	59(2)	30(2)	30(2)	-22(1)	0(1)	5(2)
C(3) 52(2)	46(2)	32(1)	32(1)	-6(1)	14(1)	-4(2)
C(4) 40(2)	35(1)	37(2)	37(2)	-12(1)	9(1)	-8(1)
C(5) 33(2)	25(1)	28(1)	28(1)	-10(1)	3(1)	-2(1)
C(6) 30(2)	28(1)	31(1)	31(1)	-13(1)	1(1)	-4(1)
C(7) 29(2)	26(1)	31(1)	31(1)	-9(1)	3(1)	-8(1)
C(11)36(2)	27(1)	29(1)	29(1)	-11(1)	9(1)	-7(1)
C(12)63(2)	37(2)	41(2)	41(2)	-14(1)	7(1)	-20(2)
C(13)87(3)	36(2)	58(2)	58(2)	-9(2)	16(2)	-26(2)
C(14)90(3)	41(2)	37(2)	37(2)	0(1)	12(2)	-14(2)
C(15)84(3)	43(2)	34(2)	34(2)	-4(1)	-9(2)	-5(2)
C(16)51(2)	35(2)	38(2)	38(2)	-12(1)	-3(1)	-9(1)
C(21)35(2)	29(1)	37(1)	37(1)	-15(1)	0(1)	-9(1)
C(22)40(2)	41(2)	40(2)	40(2)	-18(1)	-1(1)	-7(1)
C(23)53(2)	59(2)	48(2)	48(2)	-23(2)	-14(2)	-8(2)
C(24)41(2)	59(2)	76(2)	76(2)	-29(2)	-18(2)	-9(2)
C(25)34(2)	77(3)	78(3)	78(3)	-36(2)	6(2)	-16(2)
C(26)37(2)	61(2)	48(2)	48(2)	-27(2)	6(1)	-15(2)
C(31)36(2)	34(1)	44(2)	44(2)	-11(1)	-8(1)	-3(1)
C(32)47(2)	51(2)	39(2)	39(2)	-6(1)	-9(1)	-8(2)
C(33)92(3)	78(3)	42(2)	42(2)	-2(2)	-20(2)	-14(3)
C(34)135(5)	62(3)	90(4)	90(4)	-7(3)	-64(4)	9(3)
C(35)105(4)	73(3)	135(5)	135(5)	-46(3)	-73(4)	48(3)
C(36)64(3)	67(2)	83(3)	83(3)	-41(2)	-32(2)	25(2)
C(41)27(2)	41(2)	46(2)	46(2)	-24(1)	11(1)	-9(1)
C(42)42(2)	64(2)	54(2)	54(2)	-25(2)	6(2)	-21(2)
C(43)47(2)	75(3)	84(3)	84(3)	-38(2)	12(2)	-32(2)
C(44)53(2)	59(2)	86(3)	86(3)	-36(2)	35(2)	-29(2)
C(45)73(3)	61(2)	54(2)	54(2)	-24(2)	29(2)	-33(2)
C(46)61(2)	55(2)	42(2)	42(2)	-20(2)	15(2)	-33(2)
C(101)41(2)	46(2)	48(2)	48(2)	-21(1)	19(1)	-13(1)
C(102)36(2)	41(2)	37(2)	37(2)	-21(1)	7(1)	-10(1)
C(103)41(2)	38(2)	39(2)	39(2)	-9(1)	7(1)	0(1)
C(104)49(2)	43(2)	62(2)	62(2)	-8(2)	6(2)	7(2)
C(105)105(4)	63(3)	77(3)	77(3)	23(2)	3(3)	24(3)
Mo(2)37(1)	28(1)	24(1)	24(1)	-8(1)	-2(1)	1(1)
P(3) 36(1)	26(1)	29(1)	29(1)	-10(1)	-1(1)	-5(1)
P(4) 31(1)	34(1)	23(1)	23(1)	-10(1)	-1(1)	-2(1)
O(11)93(2)	52(2)	61(2)	61(2)	3(1)	-8(1)	-31(2)
O(12)56(2)	90(2)	49(1)	49(1)	-45(1)	10(1)	-13(1)
O(13)52(2)	102(2)	57(2)	57(2)	-27(2)	-13(1)	29(2)

Table 3. 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}
N(11)37(1)	30(1)	42(1)	-8(1)	6(1)	-7(1)	
N(12)30(1)	25(1)	33(1)	-8(1)	-2(1)	-5(1)	
N(14)54(2)	35(1)	37(1)	-14(1)	-1(1)	2(1)	
C(51)50(2)	34(2)	46(2)	-6(1)	14(2)	-5(1)	
C(52)64(2)	43(2)	31(2)	-6(1)	4(1)	3(2)	
C(53)50(2)	49(2)	33(2)	-13(1)	-8(1)	0(2)	
C(54)39(2)	40(2)	37(2)	-14(1)	-2(1)	-7(1)	
C(55)34(2)	27(1)	29(1)	-11(1)	1(1)	-1(1)	
C(56)33(2)	27(1)	34(1)	-11(1)	5(1)	-3(1)	
C(57)32(2)	33(1)	33(1)	-16(1)	-3(1)	-3(1)	
C(61)43(2)	31(1)	38(2)	-15(1)	-9(1)	-1(1)	
C(62)63(2)	45(2)	38(2)	-18(1)	-1(2)	-5(2)	
C(63)99(3)	60(2)	38(2)	-24(2)	-4(2)	3(2)	
C(64)110(4)	79(3)	60(3)	-46(2)	-32(3)	9(3)	
C(65)98(4)	80(3)	86(3)	-55(3)	-25(3)	-20(3)	
C(66)70(3)	54(2)	62(2)	-33(2)	-5(2)	-18(2)	
C(71)41(2)	27(1)	43(2)	-11(1)	3(1)	-8(1)	
C(72)44(2)	44(2)	54(2)	-11(2)	-2(2)	-8(1)	
C(73)38(2)	56(2)	81(3)	-23(2)	4(2)	-10(2)	
C(74)51(2)	48(2)	82(3)	-22(2)	22(2)	-13(2)	
C(75)64(3)	42(2)	57(2)	-7(2)	20(2)	-10(2)	
C(76)46(2)	34(2)	45(2)	-6(1)	7(1)	-6(1)	
C(81)28(2)	43(2)	33(1)	-16(1)	-2(1)	1(1)	
C(82)45(2)	88(3)	36(2)	-25(2)	2(1)	-22(2)	
C(83)51(2)	122(4)	41(2)	-41(2)	-3(2)	-22(2)	
C(84)34(2)	83(3)	66(2)	-41(2)	-4(2)	-12(2)	
C(85)55(2)	64(2)	65(2)	-22(2)	-1(2)	-24(2)	
C(86)50(2)	56(2)	40(2)	-14(1)	-3(1)	-16(2)	
C(91)35(2)	39(2)	28(1)	-12(1)	1(1)	-4(1)	
C(92)43(2)	44(2)	31(1)	-10(1)	4(1)	3(1)	
C(93)70(3)	68(2)	24(1)	-6(2)	4(2)	5(2)	
C(94)76(3)	67(2)	37(2)	-21(2)	17(2)	3(2)	
C(95)66(3)	51(2)	47(2)	-21(2)	15(2)	6(2)	
C(96)49(2)	42(2)	35(2)	-10(1)	4(1)	4(1)	
C(111)56(2)	39(2)	36(2)	-8(1)	-6(1)	-3(1)	
C(112)37(2)	43(2)	33(1)	-9(1)	-3(1)	-6(1)	
C(113)48(2)	47(2)	31(1)	-14(1)	4(1)	6(1)	
C(114)55(2)	48(2)	53(2)	-29(2)	-1(2)	4(2)	
C(115)89(3)	112(4)	76(3)	-72(3)	-6(2)	0(3)	

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

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1969	5062	6582	48(9)
H(2)	533	4689	7192	69(11)
H(3)	-567	3823	6869	66(11)
H(4)	-196	3403	5928	38(8)
H(6A)	421	4175	4314	26(7)
H(6B)	-116	3686	4981	45(9)
H(7A)	2635	4441	5005	33(7)
H(7B)	1982	4674	4333	33(7)

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

	x	y	z	U(eq)
H(12)	-125	752	5095	55(10)
H(13)	-36	-546	6102	61(10)
H(14)	810	-524	7030	98(15)
H(15)	1662	750	6952	80(13)
H(16)	1640	2016	5944	46(9)
H(22)	26	2709	3294	38(8)
H(23)	-1616	2964	2768	72(12)
H(24)	-3133	3032	3353	66(11)
H(25)	-3008	2824	4474	78(13)
H(26)	-1374	2579	4999	62(11)
H(32)	3162	3095	5958	62(11)
H(33)	4043	2038	6943	82(14)
H(34)	5381	769	6936	102(16)
H(35)	5890	600	5923	130(20)
H(36)	4938	1610	4948	55(10)
H(42)	4925	3979	4922	41(8)
H(43)	6042	5009	4349	58(10)
H(44)	5879	5697	3202	68(11)
H(45)	4653	5285	2621	71(12)
H(46)	3578	4207	3188	44(9)
H(10A)	3599	-403	6305	149
H(10B)	3912	-1107	5894	149
H(10C)	2725	-865	6082	149
H(51)	6695	6521	-1640	56(10)
H(52)	5133	6753	-2207	63(11)
H(53)	4051	5593	-1799	48(9)
H(54)	4597	4250	-838	60(10)
H(56A)	5624	3425	751	38(8)
H(56B)	4906	3597	116	42(8)
H(57A)	7688	4339	-51	51(9)
H(57B)	7204	3925	649	38(8)
H(62)	6550	2789	-823	75(12)
H(63)	6319	2590	-1834	64(11)
H(64)	5272	1539	-1930	93(14)
H(65)	4459	661	-1009	81(13)
H(66)	4646	878	3	62(11)
H(72)	3605	2487	162	58(10)
H(73)	2086	2240	734	67(11)
H(74)	2200	1396	1870	59(10)
H(75)	3832	804	2432	64(11)
H(76)	5374	1001	1860	40(8)
H(82)	9121	2217	1756	43(9)
H(83)	10334	2786	2244	88(14)
H(84)	11251	3947	1589	70(12)
H(85)	11100	4401	454	78(13)
H(86)	9902	3829	-40	67(11)
H(92)	8044	3972	-999	46(9)
H(93)	8724	3845	-1982	63(11)
H(94)	9919	2470	-1971	66(11)
H(95)	10512	1246	-964	62(11)
H(96)	9832	1352	16	63(11)
H(11A)	7349	43	-966	127
H(11B)	8532	-509	-747	127
H(11C)	8291	616	-1183	127

V. [Mo(CO)₄(PpyP)] * 2 THF

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters, except one disordered carbon atom. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The N-H H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and refined using a riding model. One carbon atom of one solvent molecules is disordered and was refined using a split model.

Table 1. 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)	3319(1)	6476(1)	6253(1)	23(1)
N(1)	4778(1)	5856(1)	5172(1)	24(1)
C(1)	5536(1)	6204(1)	5194(1)	26(1)
C(2)	5885(2)	6544(1)	4790(1)	31(1)
C(3)	5424(2)	6506(1)	4353(1)	34(1)
C(4)	4640(2)	6148(1)	4317(1)	33(1)
C(5)	4339(1)	5837(1)	4744(1)	25(1)
N(2)	5945(1)	6210(1)	5648(1)	32(1)
C(6)	5709(1)	5713(1)	6007(1)	30(1)
P(1)	4823(1)	5924(1)	6464(1)	26(1)
C(11)	5438(2)	6421(1)	6914(1)	31(1)
C(12)	6156(2)	6802(2)	6782(1)	59(1)
C(13)	6605(2)	7186(2)	7129(1)	69(1)
C(14)	6329(2)	7198(1)	7605(1)	53(1)
C(15)	5617(2)	6823(2)	7744(1)	53(1)
C(16)	5171(2)	6437(1)	7403(1)	46(1)
C(21)	4812(2)	5111(1)	6764(1)	30(1)
C(22)	4105(2)	4684(1)	6688(1)	35(1)
C(23)	4123(2)	4045(1)	6871(1)	44(1)
C(24)	4854(2)	3831(1)	7135(1)	49(1)
C(25)	5561(2)	4247(1)	7216(1)	48(1)
C(26)	5545(2)	4885(1)	7035(1)	40(1)
N(3)	3561(1)	5482(1)	4750(1)	29(1)
C(7)	3277(1)	5124(1)	5180(1)	26(1)
P(2)	2644(1)	5642(1)	5633(1)	23(1)
C(31)	1989(1)	5008(1)	5953(1)	28(1)
C(32)	1263(2)	5208(1)	6238(1)	38(1)
C(33)	775(2)	4752(2)	6503(1)	48(1)
C(34)	1003(2)	4092(1)	6493(1)	47(1)
C(35)	1713(2)	3887(1)	6214(1)	45(1)
C(36)	2210(2)	4342(1)	5945(1)	36(1)
C(41)	1808(1)	5965(1)	5198(1)	26(1)
C(42)	1173(2)	5544(1)	4992(1)	38(1)
C(43)	581(2)	5768(1)	4639(1)	44(1)
C(44)	609(2)	6413(1)	4487(1)	44(1)
C(45)	1232(2)	6833(1)	4683(1)	43(1)
C(46)	1833(2)	6612(1)	5035(1)	34(1)
C(51)	2779(2)	5985(1)	6836(1)	35(1)
O(51)	2480(1)	5745(1)	7181(1)	59(1)
C(52)	3866(2)	7024(1)	5698(1)	33(1)
O(52)	4136(1)	7367(1)	5400(1)	53(1)
C(53)	3638(2)	7173(1)	6731(1)	38(1)
O(53)	3755(2)	7594(1)	7009(1)	60(1)
C(54)	2195(2)	6968(1)	6182(1)	33(1)
O(54)	1549(1)	7279(1)	6165(1)	55(1)
O(1)	7807(1)	6734(1)	5625(1)	78(1)
C(61)	8168(2)	7285(2)	5876(2)	64(1)

C(61')	8042(12)	6971(17)	6121(8)	93(9)
C(62)	8990(3)	7023(2)	6107(2)	96(1)
C(63)	9329(2)	6569(3)	5724(2)	105(2)
C(64)	8519(2)	6363(2)	5440(2)	75(1)
O(2)	2523(2)	5394(1)	3785(1)	71(1)
C(71)	2401(2)	6020(2)	3579(1)	70(1)
C(72)	1723(3)	5980(2)	3190(2)	94(1)
C(73)	1745(2)	5295(2)	3046(1)	71(1)
C(74)	1947(2)	4949(2)	3525(2)	95(2)

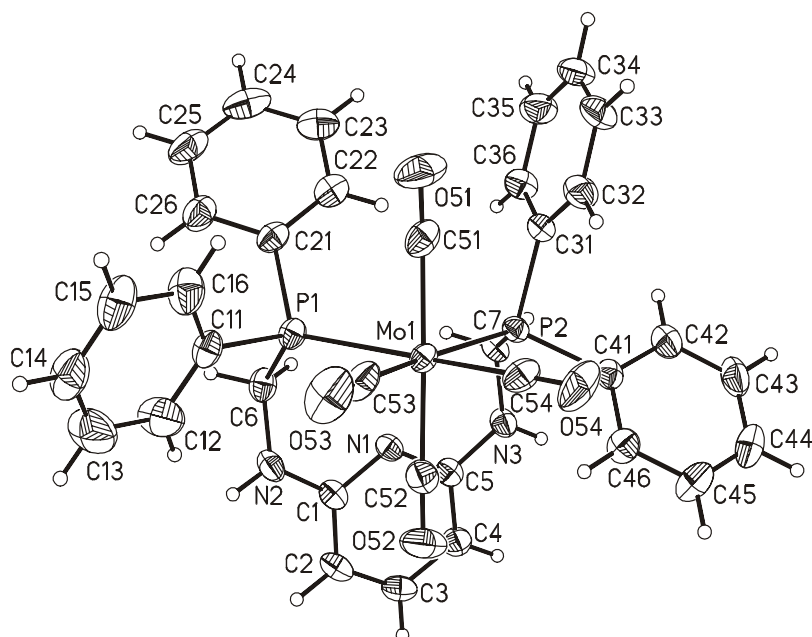


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(54)	1.964(2)	Mo(1)-C(52)	2.045(2)
Mo(1)-C(53)	1.979(3)	Mo(1)-P(1)	2.5778(6)
Mo(1)-C(51)	2.039(3)	Mo(1)-P(2)	2.5906(6)
C(54)-Mo(1)-C(53)	84.67(10)	C(51)-Mo(1)-P(1)	87.74(6)
C(54)-Mo(1)-C(51)	89.18(9)	C(52)-Mo(1)-P(1)	92.88(6)
C(53)-Mo(1)-C(51)	86.25(10)	C(54)-Mo(1)-P(2)	86.27(7)
C(54)-Mo(1)-C(52)	89.68(9)	C(53)-Mo(1)-P(2)	170.77(7)
C(53)-Mo(1)-C(52)	89.92(10)	C(51)-Mo(1)-P(2)	91.84(7)
C(51)-Mo(1)-C(52)	176.09(9)	C(52)-Mo(1)-P(2)	91.81(7)
C(54)-Mo(1)-P(1)	171.66(7)	P(1)-Mo(1)-P(2)	101.573(18)
C(53)-Mo(1)-P(1)	87.39(7)		
C(51)-O(51)	1.145(3)	C(53)-O(53)	1.153(3)
C(52)-O(52)	1.141(3)	C(54)-O(54)	1.155(3)
N(1)-C(5)	1.337(3)	C(22)-C(23)	1.389(3)
N(1)-C(1)	1.338(3)	C(23)-C(24)	1.378(4)
C(1)-N(2)	1.377(3)	C(24)-C(25)	1.371(4)
C(1)-C(2)	1.397(3)	C(25)-C(26)	1.384(4)
C(2)-C(3)	1.376(3)	N(3)-C(7)	1.439(3)
C(3)-C(4)	1.384(3)	C(7)-P(2)	1.875(2)
C(4)-C(5)	1.394(3)	P(2)-C(31)	1.836(2)

C(5)-N(3)	1.368(3)	P(2)-C(41)	1.841(2)
N(2)-C(6)	1.447(3)	C(31)-C(36)	1.391(3)
C(6)-P(1)	1.866(2)	C(31)-C(32)	1.395(3)
P(1)-C(11)	1.834(2)	C(32)-C(33)	1.382(4)
P(1)-C(21)	1.839(2)	C(33)-C(34)	1.380(4)
C(11)-C(12)	1.371(4)	C(34)-C(35)	1.370(4)
C(11)-C(16)	1.386(4)	C(35)-C(36)	1.391(3)
C(12)-C(13)	1.395(4)	C(41)-C(46)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.358(5)	C(41)-C(42)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.363(4)	C(42)-C(43)	1.383(4)
C(15)-C(16)	1.385(4)	C(43)-C(44)	1.373(4)
C(21)-C(22)	1.382(3)	C(44)-C(45)	1.370(4)
C(21)-C(26)	1.399(3)	C(45)-C(46)	1.386(3)
C(5)-N(1)-C(1)	118.04(18)	C(21)-C(22)-C(23)	121.2(2)
N(1)-C(1)-N(2)	114.90(19)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.9(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.1(2)
N(2)-C(1)-C(2)	122.18(19)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117.6(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.0(2)	C(5)-N(3)-C(7)	121.81(18)
C(3)-C(4)-C(5)	117.0(2)	N(3)-C(7)-P(2)	113.49(15)
N(1)-C(5)-N(3)	114.90(19)	C(31)-P(2)-C(41)	100.92(10)
N(1)-C(5)-C(4)	123.47(19)	C(31)-P(2)-C(7)	100.75(10)
N(3)-C(5)-C(4)	121.6(2)	C(41)-P(2)-C(7)	97.01(10)
C(1)-N(2)-C(6)	119.31(18)	C(36)-C(31)-C(32)	118.4(2)
N(2)-C(6)-P(1)	117.47(15)	C(36)-C(31)-P(2)	123.15(17)
C(11)-P(1)-C(21)	101.62(10)	C(32)-C(31)-P(2)	118.32(18)
C(11)-P(1)-C(6)	102.27(11)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(2)
C(21)-P(1)-C(6)	95.44(10)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)
C(12)-C(11)-C(16)	117.7(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(2)
C(12)-C(11)-P(1)	121.87(19)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(3)
C(16)-C(11)-P(1)	120.45(19)	C(35)-C(36)-C(31)	120.6(2)
C(11)-C(12)-C(13)	121.0(3)	C(46)-C(41)-C(42)	118.0(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)	C(46)-C(41)-P(2)	121.60(16)
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(3)	C(42)-C(41)-P(2)	120.14(18)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.8(2)
C(15)-C(16)-C(11)	121.0(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.2(2)
C(22)-C(21)-C(26)	118.2(2)	C(45)-C(44)-C(43)	119.8(2)
C(22)-C(21)-P(1)	120.19(17)	C(44)-C(45)-C(46)	120.5(2)
C(26)-C(21)-P(1)	121.41(19)	C(41)-C(46)-C(45)	120.7(2)
C(51)-O(51)	1.145(3)	C(61')-C(62)	1.422(17)
C(52)-O(52)	1.141(3)	C(62)-C(63)	1.480(6)
C(53)-O(53)	1.153(3)	C(63)-C(64)	1.497(5)
C(54)-O(54)	1.155(3)	O(2)-C(71)	1.399(4)
O(1)-C(64)	1.399(4)	O(2)-C(74)	1.433(5)
O(1)-C(61)	1.414(4)	C(71)-C(72)	1.467(5)
O(1)-C(61')	1.471(17)	C(72)-C(73)	1.444(5)
C(61)-C(62)	1.479(6)	C(73)-C(74)	1.511(6)
C(64)-O(1)-C(61)	107.9(3)	C(71)-O(2)-C(74)	107.2(3)
C(64)-O(1)-C(61')	108.8(10)	O(2)-C(71)-C(72)	109.2(3)
C(61)-O(1)-C(61')	38.0(13)	C(73)-C(72)-C(71)	103.5(3)
O(1)-C(61)-C(62)	103.8(3)	C(72)-C(73)-C(74)	102.5(3)
C(62)-C(61')-O(1)	103.9(12)	O(2)-C(74)-C(73)	104.6(3)
C(61')-C(62)-C(61)	37.8(13)	C(62)-C(63)-C(64)	105.0(3)
C(61')-C(62)-C(63)	108.3(10)	O(1)-C(64)-C(63)	106.3(3)
C(61)-C(62)-C(63)	102.1(3)		

Table 3. 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)24(1)	22(1)	22(1)	22(1)	0(1)	0(1)	4(1)
N(1) 24(1)	25(1)	24(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(1) 24(1)	26(1)	28(1)	28(1)	-6(1)	5(1)	-1(1)
C(2) 29(1)	27(1)	37(1)	37(1)	-5(1)	10(1)	-7(1)
C(3) 40(1)	31(1)	32(1)	32(1)	4(1)	11(1)	-3(1)
C(4) 34(1)	36(1)	27(1)	27(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(5) 23(1)	25(1)	28(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
N(2) 24(1)	41(1)	31(1)	31(1)	-3(1)	2(1)	-9(1)
C(6) 28(1)	35(1)	29(1)	29(1)	-4(1)	-2(1)	5(1)
P(1) 26(1)	28(1)	24(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	4(1)
C(11)34(1)	31(1)	30(1)	30(1)	-4(1)	-6(1)	8(1)
C(12)84(2)	60(2)	32(2)	32(2)	-7(1)	0(1)	-29(2)
C(13)91(2)	63(2)	52(2)	52(2)	-11(2)	-5(2)	-37(2)
C(14)68(2)	43(2)	47(2)	47(2)	-13(1)	-21(2)	4(1)
C(15)59(2)	71(2)	29(1)	29(1)	-16(1)	-10(1)	13(2)
C(16)41(1)	64(2)	34(2)	34(2)	-11(1)	-2(1)	3(1)
C(21)34(1)	32(1)	23(1)	23(1)	1(1)	3(1)	8(1)
C(22)41(1)	33(1)	30(1)	30(1)	0(1)	1(1)	5(1)
C(23)58(2)	33(1)	42(2)	42(2)	3(1)	9(1)	-1(1)
C(24)73(2)	36(1)	39(2)	39(2)	10(1)	17(1)	14(1)
C(25)52(2)	51(2)	41(2)	41(2)	16(1)	2(1)	20(1)
C(26)37(1)	45(2)	38(1)	38(1)	6(1)	-2(1)	9(1)
N(3) 25(1)	39(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-5(1)
C(7) 23(1)	25(1)	29(1)	29(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
P(2) 20(1)	22(1)	25(1)	25(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(31)24(1)	31(1)	30(1)	30(1)	3(1)	1(1)	-4(1)
C(32)29(1)	43(1)	41(1)	41(1)	3(1)	9(1)	1(1)
C(33)31(1)	67(2)	44(2)	44(2)	8(1)	12(1)	-8(1)
C(34)45(1)	54(2)	41(2)	41(2)	14(1)	2(1)	-21(1)
C(35)52(2)	36(1)	46(2)	46(2)	8(1)	-1(1)	-11(1)
C(36)36(1)	33(1)	39(1)	39(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(41)21(1)	30(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
C(42)32(1)	39(1)	44(2)	44(2)	1(1)	-3(1)	-6(1)
C(43)29(1)	59(2)	43(2)	43(2)	-4(1)	-8(1)	-8(1)
C(44)38(1)	56(2)	37(1)	37(1)	-4(1)	-11(1)	14(1)
C(45)60(2)	34(1)	35(1)	35(1)	-1(1)	-13(1)	10(1)
C(46)40(1)	31(1)	31(1)	31(1)	-5(1)	-6(1)	-1(1)
C(51)37(1)	37(1)	32(1)	32(1)	1(1)	0(1)	14(1)
O(51)68(1)	66(1)	42(1)	42(1)	22(1)	21(1)	15(1)
C(52)31(1)	27(1)	40(1)	40(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
O(52)56(1)	42(1)	60(1)	60(1)	17(1)	15(1)	-7(1)
C(53)46(1)	33(1)	35(1)	35(1)	2(1)	-10(1)	11(1)
O(53)91(2)	38(1)	52(1)	52(1)	-21(1)	-24(1)	10(1)
C(54)42(1)	34(1)	21(1)	21(1)	1(1)	2(1)	6(1)
O(54)52(1)	68(1)	45(1)	45(1)	9(1)	4(1)	40(1)
O(1) 34(1)	84(2)	117(2)	117(2)	-37(2)	-2(1)	-13(1)
C(61)55(2)	57(2)	79(3)	79(3)	-14(2)	2(2)	-13(2)
C(62)86(3)	111(3)	90(3)	90(3)	8(3)	-31(2)	-30(3)
C(63)42(2)	150(4)	123(4)	123(4)	-5(3)	1(2)	20(2)
C(64)80(2)	71(2)	74(3)	74(3)	-14(2)	11(2)	2(2)
O(2) 62(1)	94(2)	57(1)	57(1)	3(1)	-25(1)	8(1)
C(71)56(2)	86(3)	69(2)	69(2)	-17(2)	-2(2)	10(2)
C(72)98(3)	86(3)	97(3)	97(3)	1(3)	-42(2)	7(2)
C(73)55(2)	107(3)	52(2)	52(2)	-20(2)	-12(2)	8(2)
C(74)52(2)	70(2)	164(5)	164(5)	21(3)	-19(2)	1(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6416	6789	4816	37
H(3)	5645	6727	4074	41
H(4)	4324	6116	4019	39
H(1N2)	6476	6372	5640	38
H(6A)	6252	5597	6190	36
H(6B)	5518	5318	5829	36
H(12)	6348	6805	6452	70
H(13)	7102	7438	7032	82
H(14)	6627	7463	7837	63
H(15)	5427	6826	8074	64
H(16)	4680	6181	7504	56
H(22)	3604	4829	6510	42
H(23)	3638	3760	6815	53
H(24)	4867	3399	7260	59
H(25)	6060	4098	7395	58
H(26)	6030	5168	7095	48
H(1N3)	3267	5477	4478	34
H(7A)	3805	4939	5344	31
H(7B)	2898	4755	5077	31
H(32)	1105	5656	6250	46
H(33)	283	4891	6692	57
H(34)	672	3785	6677	56
H(35)	1865	3438	6204	54
H(36)	2700	4198	5757	43
H(42)	1148	5101	5094	46
H(43)	157	5479	4503	52
H(44)	202	6567	4249	52
H(45)	1252	7274	4578	52
H(46)	2261	6904	5164	41
H(61A)	7751	7450	6125	76
H(61B)	8309	7641	5645	76
H(61C)	7767	7400	6187	112
H(61D)	7851	6656	6373	112
H(62A)	8854	6787	6413	115
H(62B)	9419	7376	6176	115
H(62C)	9242	6905	6428	115
H(62D)	9165	7477	6030	115
H(63A)	9621	6186	5874	126
H(63B)	9759	6793	5510	126
H(64A)	8602	6451	5088	90
H(64B)	8406	5891	5484	90
H(71A)	2966	6179	3441	84
H(71B)	2207	6330	3834	84
H(72A)	1131	6102	3316	112
H(72B)	1875	6268	2913	112
H(73A)	2214	5214	2801	86
H(73B)	1168	5154	2911	86
H(74A)	1397	4869	3712	114
H(74B)	2247	4527	3466	114

VI. [Mo(CO)₄(thiazNP)] * 2 THF

Comments:

All non-hydrogen atoms except those of the disordered THF molecule were refined using anisotropic displacement parameters. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The N-H hydrogen atom was located in difference map, their bond lengths set to ideal values and was refined isotropic using a riding model. Three C atoms of one THF molecule are disordered in two orientations and were refined using a split model.

Table 1. 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)	5962(1)	5222(1)	7386(1)	28(1)
C(1)	3960(2)	6004(3)	5959(2)	33(1)
N(1)	3925(2)	7095(2)	6424(2)	37(1)
C(2)	4700(2)	7789(3)	6752(2)	35(1)
N(2)	5526(2)	7317(2)	7009(1)	34(1)
C(3)	6152(3)	8322(3)	7271(2)	44(1)
C(4)	5795(3)	9518(3)	7235(2)	54(1)
S(1)	4632(1)	9464(1)	6843(1)	50(1)
P(1)	4496(1)	4554(1)	6473(1)	27(1)
C(11)	3633(2)	3834(3)	6805(2)	31(1)
C(12)	3893(3)	2774(3)	7261(2)	49(1)
C(13)	3264(3)	2125(4)	7504(3)	59(1)
C(14)	2382(3)	2544(4)	7315(2)	53(1)
C(15)	2124(3)	3615(4)	6884(2)	56(1)
C(16)	2740(2)	4267(4)	6621(2)	45(1)
C(21)	4473(2)	3434(3)	5745(2)	30(1)
C(22)	5209(2)	2622(3)	5812(2)	36(1)
C(23)	5187(2)	1748(3)	5271(2)	43(1)
C(24)	4444(2)	1696(3)	4659(2)	41(1)
C(25)	3712(3)	2503(3)	4584(2)	46(1)
C(26)	3723(2)	3361(3)	5127(2)	43(1)
O(1)	4932(3)	5392(4)	8528(2)	91(1)
C(31)	5283(3)	5366(4)	8110(2)	46(1)
O(2)	7760(2)	6120(3)	8562(2)	68(1)
C(32)	7101(2)	5827(3)	8124(2)	41(1)
O(3)	7107(2)	4754(3)	6330(2)	59(1)
C(33)	6678(2)	4973(3)	6683(2)	37(1)
O(4)	6557(2)	2449(2)	7965(2)	60(1)
C(34)	6319(2)	3481(3)	7737(2)	38(1)
O(5)	2517(2)	8949(3)	5823(2)	75(1)
C(41)	1791(4)	9507(5)	6006(3)	70(1)
C(42)	1291(7)	10345(10)	5413(6)	61(2)
C(43)	2095(8)	10923(12)	5235(7)	83(3)
C(44)	2737(8)	9928(10)	5329(6)	63(2)
C(42')	1561(8)	10729(10)	5560(6)	64(2)
C(43')	1874(7)	10408(10)	4935(6)	65(2)
C(44')	2550(8)	9458(12)	5165(7)	74(3)
O(6)	8362(4)	4625(5)	5046(3)	116(2)
C(51)	8805(4)	5675(6)	5446(4)	97(2)
C(52)	9704(6)	5179(7)	5966(4)	108(2)
C(53)	9536(5)	3745(7)	5944(4)	104(2)
C(54)	8616(5)	3536(8)	5459(5)	128(3)

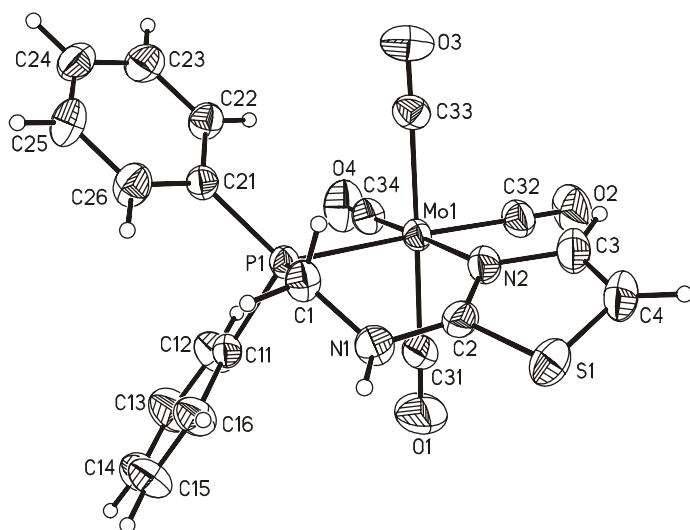


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(34)	1.937(3)	Mo(1)-C(33)	2.052(3)
Mo(1)-C(32)	1.992(3)	Mo(1)-N(2)	2.310(2)
Mo(1)-C(31)	2.034(3)	Mo(1)-P(1)	2.4980(8)
C(34)-Mo(1)-C(32)	86.82(14)	C(31)-Mo(1)-N(2)	89.60(13)
C(34)-Mo(1)-C(31)	88.34(15)	C(33)-Mo(1)-N(2)	93.79(11)
C(32)-Mo(1)-C(31)	90.23(14)	C(34)-Mo(1)-P(1)	95.23(10)
C(34)-Mo(1)-C(33)	88.26(13)	C(32)-Mo(1)-P(1)	177.31(10)
C(32)-Mo(1)-C(33)	89.12(14)	C(31)-Mo(1)-P(1)	88.10(11)
C(31)-Mo(1)-C(33)	176.57(14)	C(33)-Mo(1)-P(1)	92.68(10)
C(34)-Mo(1)-N(2)	177.78(12)	N(2)-Mo(1)-P(1)	85.53(7)
C(32)-Mo(1)-N(2)	92.36(12)		
C(1)-N(1)	1.462(4)	C(11)-C(16)	1.389(4)
C(1)-P(1)	1.845(3)	C(12)-C(13)	1.389(5)
N(1)-C(2)	1.369(4)	C(13)-C(14)	1.367(6)
C(2)-N(2)	1.310(4)	C(14)-C(15)	1.372(6)
C(2)-S(1)	1.741(3)	C(15)-C(16)	1.397(5)
N(2)-C(3)	1.399(4)	C(21)-C(22)	1.388(4)
C(3)-C(4)	1.343(5)	C(21)-C(26)	1.389(4)
C(4)-S(1)	1.720(4)	C(22)-C(23)	1.387(4)
P(1)-C(11)	1.827(3)	C(23)-C(24)	1.375(5)
P(1)-C(21)	1.832(3)	C(24)-C(25)	1.378(5)
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(25)-C(26)	1.383(4)
N(1)-C(1)-P(1)	112.3(2)	C(16)-C(11)-P(1)	124.2(2)
C(2)-N(1)-C(1)	119.4(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.7(3)
N(2)-C(2)-N(1)	126.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.6(4)
N(2)-C(2)-S(1)	114.4(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.2(3)
N(1)-C(2)-S(1)	119.5(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.3(4)
C(2)-N(2)-C(3)	110.1(3)	C(11)-C(16)-C(15)	119.6(3)
C(4)-C(3)-N(2)	115.7(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118.9(3)
C(3)-C(4)-S(1)	110.4(3)	C(22)-C(21)-P(1)	119.9(2)
C(4)-S(1)-C(2)	89.33(17)	C(26)-C(21)-P(1)	121.2(2)
C(11)-P(1)-C(21)	101.15(13)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(3)
C(11)-P(1)-C(1)	105.81(14)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(3)
C(21)-P(1)-C(1)	100.89(13)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.6(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(3)
C(12)-C(11)-P(1)	117.2(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(3)

O(1)-C(31)	1.126(5)	O(3)-C(33)	1.131(4)
O(2)-C(32)	1.145(4)	O(4)-C(34)	1.166(4)
O(5)-C(41)	1.411(5)	C(42')-C(43')	1.499(14)
O(5)-C(44')	1.414(12)	C(43')-C(44')	1.399(15)
O(5)-C(44)	1.514(10)	O(6)-C(54)	1.367(9)
C(41)-C(42)	1.458(11)	O(6)-C(51)	1.383(8)
C(41)-C(42')	1.510(11)	C(51)-C(52)	1.528(10)
C(42)-C(43)	1.523(15)	C(52)-C(53)	1.498(9)
C(43)-C(44)	1.400(15)	C(53)-C(54)	1.455(9)
C(41)-O(5)-C(44')	110.6(5)	C(43')-C(42')-C(41)	102.4(7)
C(41)-O(5)-C(44)	104.9(5)	C(44')-C(43')-C(42')	107.3(9)
C(44')-O(5)-C(44)	23.4(5)	C(43')-C(44')-O(5)	108.1(9)
O(5)-C(41)-C(42)	107.4(5)	C(54)-O(6)-C(51)	107.9(6)
O(5)-C(41)-C(42')	104.5(5)	O(6)-C(51)-C(52)	107.4(5)
C(42)-C(41)-C(42')	22.5(5)	C(53)-C(52)-C(51)	101.4(6)
C(41)-C(42)-C(43)	98.7(8)	C(54)-C(53)-C(52)	106.8(6)
C(44)-C(43)-C(42)	106.5(10)	O(6)-C(54)-C(53)	107.7(7)
C(43)-C(44)-O(5)	105.9(8)		

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic

displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)24(1)	29(1)	29(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(1) 31(2)	27(1)	38(2)	38(2)	1(1)	5(1)	1(1)
N(1) 32(1)	28(1)	50(2)	50(2)	1(1)	11(1)	5(1)
C(2) 41(2)	28(1)	41(2)	41(2)	-4(1)	19(1)	-2(1)
N(2) 34(1)	28(1)	41(1)	41(1)	-2(1)	12(1)	-4(1)
C(3) 44(2)	36(2)	51(2)	51(2)	-8(1)	12(2)	-10(1)
C(4) 57(2)	33(2)	70(3)	70(3)	-15(2)	21(2)	-13(2)
S(1) 58(1)	26(1)	69(1)	69(1)	-9(1)	24(1)	2(1)
P(1) 24(1)	25(1)	31(1)	31(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
C(11)28(1)	27(1)	36(1)	36(1)	-5(1)	9(1)	-4(1)
C(12)39(2)	44(2)	65(2)	65(2)	11(2)	17(2)	1(1)
C(13)56(2)	49(2)	76(3)	76(3)	17(2)	29(2)	-4(2)
C(14)52(2)	58(2)	60(2)	60(2)	-6(2)	31(2)	-17(2)
C(15)30(2)	71(2)	68(3)	68(3)	-5(2)	18(2)	-3(2)
C(16)32(2)	48(2)	56(2)	56(2)	4(2)	14(2)	4(1)
C(21)30(1)	29(1)	30(1)	30(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
C(22)35(2)	32(1)	38(2)	38(2)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(23)48(2)	32(1)	54(2)	54(2)	-5(1)	22(2)	6(1)
C(24)56(2)	34(1)	38(2)	38(2)	-7(1)	21(2)	-5(1)
C(25)52(2)	46(2)	32(2)	32(2)	-8(1)	3(2)	-3(2)
C(26)38(2)	44(2)	40(2)	40(2)	-6(1)	3(1)	8(1)
O(1) 86(3)	134(3)	71(2)	71(2)	-27(2)	53(2)	-29(2)
C(31)41(2)	56(2)	45(2)	45(2)	-11(2)	20(2)	-11(1)
O(2) 45(2)	93(2)	52(2)	52(2)	-12(2)	-4(1)	-21(2)
C(32)35(2)	49(2)	37(2)	37(2)	-4(1)	9(1)	-10(1)
O(3) 57(2)	68(2)	63(2)	63(2)	7(1)	35(2)	13(1)
C(33)32(2)	36(1)	44(2)	44(2)	3(1)	14(1)	5(1)
O(4) 66(2)	37(1)	64(2)	64(2)	12(1)	3(2)	4(1)
C(34)35(2)	38(2)	38(2)	38(2)	0(1)	9(1)	-2(1)
O(5) 77(2)	82(2)	78(2)	78(2)	29(2)	43(2)	44(2)
C(41)75(3)	79(3)	70(3)	70(3)	19(2)	43(3)	31(2)

O(6)109(4)	131(4)	87(3)	0(3)	1(3)	18(3)
C(51)70(4)	90(4)	121(5)	6(4)	19(4)	10(3)
C(52)104(6)	124(6)	86(5)	-1(4)	16(4)	-11(4)
C(53)95(5)	103(5)	94(4)	12(4)	5(4)	17(4)
C(54)95(5)	131(6)	134(7)	-3(5)	4(5)	28(5)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4305	6263	5643	40
H(1B)	3341	5786	5657	40
H(1N1)	3369	7597	6245	45
H(3)	6781	8170	7460	53
H(4)	6133	10278	7401	64
H(12)	4501	2492	7408	59
H(13)	3446	1392	7800	71
H(14)	1958	2102	7480	64
H(15)	1522	3917	6762	67
H(16)	2551	4995	6322	54
H(22)	5724	2664	6226	43
H(23)	5683	1189	5324	52
H(24)	4436	1109	4291	50
H(25)	3205	2470	4164	55
H(26)	3218	3900	5077	51
H(41A)	2026	10013	6449	84
H(41B)	1391	8826	6082	84
H(41C)	1978	9711	6519	84
H(41D)	1268	8917	5887	84
H(42A)	940	11010	5564	74
H(42B)	887	9850	5010	74
H(43A)	1902	11237	4738	100
H(43B)	2355	11653	5555	100
H(44A)	3355	10268	5545	75
H(44B)	2691	9526	4868	75
H(42C)	906	10906	5405	76
H(42D)	1890	11480	5826	76
H(43C)	1364	10079	4534	79
H(43D)	2118	11184	4775	79
H(44C)	3149	9841	5230	88
H(44D)	2445	8765	4806	88
H(51A)	8432	6056	5712	116
H(51B)	8919	6343	5131	116
H(52A)	10218	5394	5799	129
H(52B)	9818	5530	6449	129
H(53A)	9977	3288	5770	124
H(53B)	9593	3421	6425	124
H(54A)	8600	2778	5155	153
H(54B)	8199	3383	5733	153

VII. [Mo(N₂)₂(dppe)(pyNP₂)] * 2 C₆H₆

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The compound contain 1.5 molecules benzene per formula unit. One of these benzene molecule is located on a center of inversion.

Table 1. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2056(1)	2993(1)	2701(1)	16(1)
N(3)	3714(3)	2944(2)	2096(2)	22(1)
N(4)	4612(3)	2865(3)	1718(2)	34(1)
N(5)	347(3)	3027(2)	3251(2)	25(1)
N(6)	-607(4)	3072(3)	3565(2)	40(1)
N(1)	1365(3)	1483(3)	-113(2)	35(1)
C(1)	1980(4)	986(3)	362(2)	28(1)
C(2)	2277(6)	-65(3)	374(3)	56(2)
C(3)	1971(7)	-580(4)	-143(3)	72(2)
C(4)	1399(6)	-73(4)	-664(3)	61(2)
C(5)	1088(5)	944(4)	-611(2)	46(1)
N(2)	2261(3)	1549(2)	872(2)	25(1)
C(6)	3218(4)	1108(3)	1269(2)	26(1)
P(1)	2637(1)	1243(1)	2260(1)	21(1)
C(11)	1581(4)	447(3)	2323(2)	27(1)
C(12)	2009(4)	-603(3)	2199(3)	39(1)
C(13)	1185(5)	-1167(3)	2206(3)	51(1)
C(14)	-64(5)	-723(4)	2348(3)	47(1)
C(15)	-487(5)	302(4)	2465(3)	46(1)
C(16)	334(4)	881(3)	2450(2)	34(1)
C(21)	3983(4)	394(3)	2551(2)	33(1)
C(22)	3822(5)	-182(3)	3151(3)	48(1)
C(23)	4852(7)	-754(4)	3409(3)	71(2)
C(24)	6010(7)	-739(4)	3071(4)	84(3)
C(25)	6186(5)	-185(4)	2478(4)	73(2)
C(26)	5164(4)	395(3)	2223(3)	50(1)
C(7)	2028(4)	2644(3)	798(2)	24(1)
P(2)	1209(1)	3430(1)	1618(1)	17(1)
C(31)	-405(3)	3462(3)	1676(2)	21(1)
C(32)	-807(4)	2814(3)	1280(2)	33(1)
C(33)	-2055(4)	2893(4)	1386(3)	45(1)
C(34)	-2907(4)	3603(3)	1850(3)	39(1)
C(35)	-2512(4)	4242(3)	2235(2)	36(1)
C(36)	-1277(3)	4166(3)	2147(2)	28(1)
C(41)	1259(3)	4631(3)	1201(2)	21(1)
C(42)	332(4)	5216(3)	869(2)	34(1)
C(43)	410(5)	6143(3)	599(3)	49(1)
C(44)	1410(5)	6474(3)	631(3)	48(1)
C(45)	2343(4)	5904(3)	939(2)	40(1)
C(46)	2261(4)	4994(3)	1215(2)	30(1)
P(3)	2864(1)	2635(1)	3826(1)	21(1)
C(51)	2657(4)	3853(3)	4303(2)	26(1)

C(52)	1463(4)	4589(3)	4210(2)	24(1)
P(4)	1525(1)	4723(1)	3236(1)	19(1)
C(61)	4485(4)	2054(3)	3874(2)	25(1)
C(62)	5375(4)	2432(3)	3451(2)	36(1)
C(63)	6597(4)	2105(4)	3493(3)	45(1)
C(64)	6959(4)	1380(4)	3978(3)	46(1)
C(65)	6117(4)	978(3)	4394(3)	46(1)
C(66)	4876(4)	1320(3)	4348(2)	38(1)
C(71)	2011(4)	2010(3)	4520(2)	24(1)
C(72)	2000(4)	2117(3)	5253(2)	33(1)
<hr/>				
C(73)	1267(4)	1706(3)	5766(2)	39(1)
C(74)	530(5)	1179(4)	5563(3)	48(1)
C(75)	514(5)	1067(4)	4850(3)	53(1)
C(76)	1263(5)	1464(3)	4338(2)	38(1)
C(81)	9(3)	5579(3)	3198(2)	23(1)
C(82)	-1060(4)	5513(3)	3659(2)	31(1)
C(83)	-2216(4)	6072(3)	3554(3)	41(1)
C(84)	-2312(4)	6695(3)	2981(3)	44(1)
C(85)	-1262(4)	6786(3)	2535(3)	38(1)
C(86)	-118(4)	6247(3)	2632(2)	29(1)
C(91)	2484(3)	5605(3)	3072(2)	22(1)
C(92)	2086(4)	6553(3)	3425(2)	30(1)
C(93)	2803(4)	7221(3)	3298(3)	41(1)
C(94)	3910(4)	6960(3)	2813(3)	39(1)
C(95)	4321(4)	6024(3)	2466(2)	37(1)
C(96)	3612(4)	5346(3)	2603(2)	28(1)
C(101)	5523(7)	6376(6)	304(4)	82(2)
C(102)	4970(6)	7395(8)	373(4)	99(3)
C(103)	5394(7)	7968(5)	799(5)	95(3)
C(104)	6302(7)	7531(5)	1148(4)	76(2)
C(105)	6817(6)	6547(5)	1071(3)	70(2)
C(106)	6452(7)	5967(5)	659(3)	73(2)
C(111)	5137(7)	4575(6)	5638(4)	77(2)
C(112)	5927(7)	4142(5)	5033(5)	83(2)
C(113)	5794(7)	4576(6)	4386(4)	81(2)

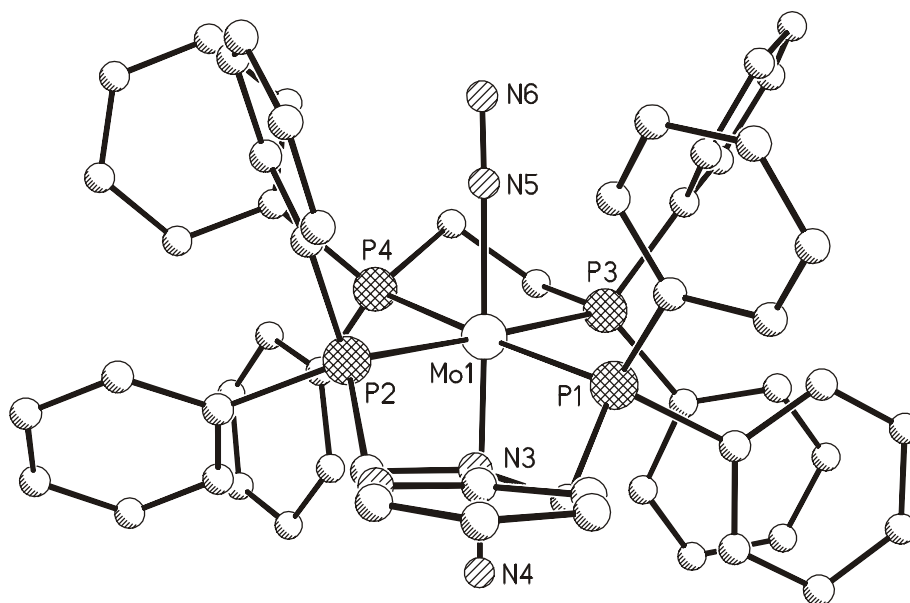


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-N(3)	2.014(4)	Mo(1)-P(2)	2.4440(10)
Mo(1)-N(5)	2.032(4)	Mo(1)-P(4)	2.4838(9)
Mo(1)-P(1)	2.4428(10)	Mo(1)-P(3)	2.4848(10)
N(3)-Mo(1)-N(5)	176.28(12)		
N(3)-Mo(1)-P(1)	81.82(9)	P(1)-Mo(1)-P(4)	175.51(4)
N(5)-Mo(1)-P(1)	96.56(9)	P(2)-Mo(1)-P(4)	97.59(3)
N(3)-Mo(1)-P(2)	87.26(9)	N(3)-Mo(1)-P(3)	93.72(9)
N(5)-Mo(1)-P(2)	89.32(9)	N(5)-Mo(1)-P(3)	89.76(9)
P(1)-Mo(1)-P(2)	86.89(3)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.89(3)
N(3)-Mo(1)-P(4)	98.68(8)	P(2)-Mo(1)-P(3)	177.15(4)
N(5)-Mo(1)-P(4)	83.20(9)	P(4)-Mo(1)-P(3)	79.62(3)
N(3)-N(4)	1.119(4)	C(21)-C(22)	1.393(7)
N(5)-N(6)	1.130(5)	C(22)-C(23)	1.406(7)
N(1)-C(1)	1.323(5)	C(23)-C(24)	1.370(10)
N(1)-C(5)	1.351(5)	C(24)-C(25)	1.367(10)
C(1)-N(2)	1.390(4)	C(25)-C(26)	1.400(7)
C(1)-C(2)	1.401(6)	C(7)-P(2)	1.848(4)
C(2)-C(3)	1.376(6)	P(2)-C(31)	1.831(4)
C(3)-C(4)	1.373(7)	P(2)-C(41)	1.841(4)
C(4)-C(5)	1.355(7)	C(31)-C(36)	1.378(5)
N(2)-C(6)	1.450(5)	C(31)-C(32)	1.403(5)
N(2)-C(7)	1.476(4)	C(32)-C(33)	1.388(6)
C(6)-P(1)	1.866(4)	C(33)-C(34)	1.366(6)
P(1)-C(11)	1.842(4)	C(34)-C(35)	1.378(6)
P(1)-C(21)	1.846(4)	C(35)-C(36)	1.376(5)
C(11)-C(16)	1.371(6)	C(41)-C(46)	1.387(5)
C(11)-C(12)	1.408(5)	C(41)-C(42)	1.403(5)
C(12)-C(13)	1.385(6)	C(42)-C(43)	1.395(6)
C(13)-C(14)	1.375(7)	C(43)-C(44)	1.366(7)
C(14)-C(15)	1.373(7)	C(44)-C(45)	1.374(7)
C(15)-C(16)	1.396(6)	C(45)-C(46)	1.377(6)
C(21)-C(26)	1.383(7)		
C(1)-N(1)-C(5)	118.1(4)		
N(1)-C(1)-N(2)	117.5(3)	C(21)-C(26)-C(25)	120.9(6)
N(1)-C(1)-C(2)	121.1(4)	N(2)-C(7)-P(2)	115.8(3)
N(2)-C(1)-C(2)	121.2(4)	C(31)-P(2)-C(41)	101.67(16)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(4)	C(31)-P(2)-C(7)	104.08(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(5)	C(41)-P(2)-C(7)	94.95(16)
C(5)-C(4)-C(3)	116.7(4)	C(36)-C(31)-C(32)	118.2(3)
N(1)-C(5)-C(4)	124.7(4)	C(36)-C(31)-P(2)	117.3(3)
C(1)-N(2)-C(6)	121.5(3)	C(32)-C(31)-P(2)	124.5(3)
C(1)-N(2)-C(7)	119.1(3)	C(33)-C(32)-C(31)	119.1(4)
C(6)-N(2)-C(7)	114.1(3)	C(34)-C(33)-C(32)	121.8(4)
N(2)-C(6)-P(1)	112.3(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.0(4)
C(11)-P(1)-C(21)	102.05(18)	C(36)-C(35)-C(34)	120.1(4)
C(11)-P(1)-C(6)	98.07(17)	C(35)-C(36)-C(31)	121.7(3)
C(21)-P(1)-C(6)	99.05(19)	C(46)-C(41)-C(42)	117.1(4)
C(16)-C(11)-C(12)	117.8(4)	C(46)-C(41)-P(2)	119.0(3)
C(16)-C(11)-P(1)	119.9(3)	C(42)-C(41)-P(2)	123.9(3)
C(12)-C(11)-P(1)	122.1(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.3(4)	C(44)-C(43)-C(42)	120.4(4)
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.3(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118.8(4)	C(44)-C(45)-C(46)	119.4(4)

C(14)-C(15)-C(16)	120.7(5)	C(45)-C(46)-C(41)	122.4(4)
C(11)-C(16)-C(15)	121.2(4)	C(61)-P(3)-C(71)	103.77(17)
C(26)-C(21)-C(22)	118.9(4)	C(61)-P(3)-C(51)	98.11(17)
C(26)-C(21)-P(1)	120.5(4)	C(71)-P(3)-C(51)	100.86(17)
C(22)-C(21)-P(1)	120.3(4)	C(52)-C(51)-P(3)	109.9(2)
C(21)-C(22)-C(23)	119.9(6)	C(51)-C(52)-P(4)	107.4(3)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(6)	C(81)-P(4)-C(91)	100.34(16)
C(25)-C(24)-C(23)	121.1(5)	C(81)-P(4)-C(52)	102.95(17)
C(24)-C(25)-C(26)	119.4(7)	C(91)-P(4)-C(52)	98.84(17)
P(3)-C(61)	1.840(4)	C(73)-C(74)	1.372(6)
P(3)-C(71)	1.840(4)	C(74)-C(75)	1.370(7)
P(3)-C(51)	1.861(3)	C(75)-C(76)	1.382(7)
C(51)-C(52)	1.510(5)	C(81)-C(82)	1.390(5)
C(52)-P(4)	1.847(4)	C(81)-C(86)	1.410(6)
P(4)-C(81)	1.836(4)	C(82)-C(83)	1.395(6)
P(4)-C(91)	1.846(4)	C(83)-C(84)	1.382(7)
C(61)-C(66)	1.387(6)	C(84)-C(85)	1.372(7)
C(61)-C(62)	1.392(6)	C(85)-C(86)	1.372(6)
C(62)-C(63)	1.375(6)	C(91)-C(96)	1.384(5)
C(63)-C(64)	1.386(7)	C(91)-C(92)	1.400(5)
C(64)-C(65)	1.363(7)	C(92)-C(93)	1.390(6)
C(65)-C(66)	1.399(6)	C(93)-C(94)	1.381(7)
C(71)-C(76)	1.384(5)	C(94)-C(95)	1.380(6)
C(71)-C(72)	1.400(5)	C(95)-C(96)	1.397(6)
C(72)-C(73)	1.383(6)		
C(66)-C(61)-C(62)	117.3(4)	C(82)-C(81)-C(86)	117.6(4)
C(66)-C(61)-P(3)	124.4(3)	C(82)-C(81)-P(4)	122.2(3)
C(62)-C(61)-P(3)	118.0(3)	C(86)-C(81)-P(4)	119.7(3)
C(63)-C(62)-C(61)	122.3(4)	C(81)-C(82)-C(83)	121.1(4)
C(62)-C(63)-C(64)	119.1(5)	C(84)-C(83)-C(82)	120.0(4)
C(65)-C(64)-C(63)	120.4(4)	C(85)-C(84)-C(83)	119.4(4)
C(64)-C(65)-C(66)	120.0(4)	C(86)-C(85)-C(84)	121.4(4)
C(61)-C(66)-C(65)	120.9(4)	C(85)-C(86)-C(81)	120.5(4)
C(76)-C(71)-C(72)	116.5(4)	C(96)-C(91)-C(92)	118.4(3)
C(76)-C(71)-P(3)	120.5(3)	C(96)-C(91)-P(4)	121.1(3)
C(72)-C(71)-P(3)	122.9(3)	C(92)-C(91)-P(4)	120.5(3)
C(73)-C(72)-C(71)	121.4(4)	C(93)-C(92)-C(91)	120.5(4)
C(74)-C(73)-C(72)	120.3(4)	C(94)-C(93)-C(92)	120.2(4)
C(75)-C(74)-C(73)	119.7(4)	C(95)-C(94)-C(93)	119.9(4)
C(74)-C(75)-C(76)	119.8(4)	C(94)-C(95)-C(96)	119.9(4)
C(75)-C(76)-C(71)	122.3(4)	C(91)-C(96)-C(95)	121.0(4)
C(101)-C(106)	1.363(10)	C(103)-C(104)	1.346(10)
C(101)-C(102)	1.376(11)	C(104)-C(105)	1.326(9)
C(102)-C(103)	1.382(10)	C(105)-C(106)	1.330(8)
C(106)-C(101)-C(102)	119.4(7)	C(105)-C(104)-C(103)	119.9(7)
C(101)-C(102)-C(103)	118.1(7)	C(104)-C(105)-C(106)	121.6(7)
C(104)-C(103)-C(102)	120.6(7)	C(105)-C(106)-C(101)	120.3(7)
C(111)-C(112)	1.351(10)	C(112)-C(113)	1.377(10)
C(111)-C(113A)	1.364(10)	C(113)-C(111A)	1.364(10)
C(112)-C(111)-C(113A)	120.9(6)	C(111A)-C(113)-C(112)	120.0(7)
C(111)-C(112)-C(113)	119.2(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: -x+1,-y+1,-z+1

Table 3. 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)19(1)	12(1)	18(1)	1(1)	-7(1)	-5(1)
N(3) 26(2)	17(2)	29(2)	-1(1)	-15(2)	-8(1)
N(4) 27(2)	36(2)	40(2)	-8(2)	-3(2)	-14(2)
N(5) 30(2)	21(2)	27(2)	-2(1)	-9(2)	-10(1)
N(6) 35(2)	47(2)	39(2)	2(2)	2(2)	-21(2)
N(1) 46(2)	32(2)	30(2)	-1(2)	-18(2)	-6(2)
C(1) 35(2)	27(2)	25(2)	-4(2)	-9(2)	-10(2)
C(2) 99(4)	24(2)	56(3)	-2(2)	-49(3)	-10(2)
C(3)127(6)	28(3)	71(4)	-6(3)	-56(4)	-14(3)
C(4) 96(5)	45(3)	56(3)	-7(3)	-44(3)	-22(3)
C(5) 66(3)	45(3)	34(3)	-4(2)	-28(2)	-12(2)
N(2) 33(2)	17(2)	26(2)	-3(1)	-12(2)	-5(1)
C(6) 30(2)	16(2)	28(2)	-6(2)	-7(2)	-2(2)
P(1) 26(1)	13(1)	27(1)	1(1)	-13(1)	-5(1)
C(11)39(2)	22(2)	27(2)	6(2)	-15(2)	-15(2)
C(12)51(3)	18(2)	56(3)	3(2)	-25(2)	-13(2)
C(13)84(4)	25(2)	63(3)	12(2)	-42(3)	-29(2)
C(14)73(4)	47(3)	43(3)	11(2)	-23(3)	-45(3)
C(15)48(3)	60(3)	41(3)	-5(2)	-8(2)	-33(2)
C(16)41(3)	29(2)	39(3)	-2(2)	-16(2)	-16(2)
C(21)43(3)	14(2)	49(3)	-5(2)	-30(2)	-4(2)
C(22)74(4)	26(2)	48(3)	1(2)	-41(3)	-3(2)
C(23)114(6)	32(3)	69(4)	-6(3)	-64(4)	7(3)
C(24)98(6)	38(3)	120(6)	-20(4)	-84(5)	22(3)
C(25)47(3)	47(3)	123(6)	-25(4)	-50(4)	15(3)
C(26)38(3)	33(2)	84(4)	-6(2)	-35(3)	-1(2)
C(7) 31(2)	16(2)	24(2)	0(2)	-6(2)	-6(2)
P(2) 20(1)	13(1)	19(1)	2(1)	-7(1)	-6(1)
C(31)26(2)	16(2)	26(2)	5(2)	-14(2)	-8(2)
C(32)28(2)	28(2)	44(3)	-11(2)	-7(2)	-8(2)
C(33)34(3)	55(3)	58(3)	-11(2)	-15(2)	-27(2)
C(34)28(2)	43(3)	51(3)	1(2)	-11(2)	-16(2)
C(35)26(2)	39(2)	42(3)	-8(2)	-6(2)	-7(2)
C(36)24(2)	30(2)	34(2)	-4(2)	-10(2)	-10(2)
C(41)29(2)	16(2)	20(2)	0(1)	-7(2)	-7(2)
C(42)41(3)	29(2)	37(2)	9(2)	-18(2)	-11(2)
C(43)67(3)	33(2)	53(3)	27(2)	-32(3)	-13(2)
C(44)70(4)	31(2)	51(3)	20(2)	-17(3)	-26(2)
C(45)48(3)	35(2)	48(3)	13(2)	-13(2)	-26(2)
C(46)34(2)	29(2)	31(2)	8(2)	-9(2)	-16(2)
P(3) 30(1)	17(1)	21(1)	3(1)	-11(1)	-9(1)
C(51)38(2)	21(2)	22(2)	0(2)	-9(2)	-14(2)
C(52)32(2)	20(2)	22(2)	-6(2)	-3(2)	-9(2)
P(4) 21(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	-5(1)	-6(1)
C(61)33(2)	22(2)	23(2)	2(2)	-10(2)	-9(2)
C(62)34(2)	43(3)	34(2)	14(2)	-16(2)	-12(2)
C(63)32(2)	57(3)	51(3)	11(2)	-14(2)	-17(2)
C(64)30(2)	53(3)	54(3)	0(2)	-18(2)	-2(2)
C(65)42(3)	40(3)	51(3)	13(2)	-19(2)	0(2)
C(66)39(3)	33(2)	40(3)	9(2)	-13(2)	-5(2)
C(71)29(2)	17(2)	27(2)	4(2)	-10(2)	-5(2)

Table 3. 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(72)41(3)	31(2)	28(2)	-1(2)	-8(2)	-12(2)
C(73)49(3)	41(2)	23(2)	3(2)	-1(2)	-13(2)
C(74)61(3)	50(3)	40(3)	18(2)	-7(2)	-31(3)
C(75)83(4)	50(3)	47(3)	21(2)	-26(3)	-48(3)
C(76)63(3)	34(2)	32(2)	12(2)	-21(2)	-29(2)
C(81)23(2)	16(2)	29(2)	-8(2)	-8(2)	-4(1)
C(82)28(2)	31(2)	34(2)	-11(2)	-4(2)	-9(2)
C(83)22(2)	43(3)	54(3)	-27(2)	-3(2)	-5(2)
C(84)31(3)	35(2)	65(3)	-20(2)	-22(2)	3(2)
C(85)39(3)	21(2)	56(3)	-6(2)	-28(2)	-1(2)
C(86)30(2)	20(2)	41(2)	-4(2)	-12(2)	-7(2)
C(91)23(2)	18(2)	26(2)	8(2)	-10(2)	-6(2)
C(92)28(2)	21(2)	42(2)	-4(2)	-7(2)	-8(2)
C(93)44(3)	19(2)	65(3)	1(2)	-16(2)	-13(2)
C(94)39(3)	28(2)	62(3)	11(2)	-20(2)	-22(2)
C(95)30(2)	39(2)	45(3)	9(2)	-6(2)	-17(2)
C(96)24(2)	26(2)	37(2)	-1(2)	-11(2)	-9(2)
C(101)71(5)	117(6)	65(4)	-26(4)	23(4)	-62(5)
C(102)36(4)	140(8)	101(6)	10(6)	-6(4)	1(4)
C(103)72(5)	57(4)	122(7)	-16(4)	22(5)	10(4)
C(104)70(5)	80(5)	71(4)	-15(4)	11(4)	-24(4)
C(105)67(4)	76(4)	57(4)	3(3)	-2(3)	-14(3)
C(106)85(5)	61(4)	64(4)	9(3)	12(4)	-26(3)
C(111)101(6)	85(5)	67(5)	32(4)	-40(4)	-46(4)
C(112)76(5)	71(4)	109(6)	19(4)	-25(5)	-26(4)
C(113)101(6)	84(5)	70(5)	-5(4)	-3(4)	-55(5)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2678	-411	728	67
H(3)	2154	-1285	-139	86
H(4)	1232	-415	-1039	73
H(5)	647	1301	-945	56
H(6A)	3882	1433	1143	31
H(6B)	3562	392	1129	31
H(12)	2859	-923	2111	47
H(13)	1484	-1866	2113	61
H(14)	-618	-1113	2363	56
H(15)	-1338	616	2558	55
H(16)	27	1582	2527	41
H(22)	3025	-187	3383	57
H(23)	4747	-1145	3813	85
H(24)	6695	-1117	3249	101
H(25)	6986	-194	2244	88
H(26)	5281	792	1824	60
H(7A)	1547	2845	421	28
H(7B)	2820	2790	635	28
H(32)	-238	2333	948	40

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

	x	y	z	U(eq)
H(33)	-2322	2445	1132	54
H(34)	-3750	3656	1905	47
H(35)	-3088	4731	2560	43
H(36)	-1021	4606	2415	34
H(42)	-345	4982	829	40
H(43)	-230	6542	393	58
H(44)	1460	7096	442	57
H(45)	3032	6132	962	48
H(46)	2907	4606	1421	35
H(51A)	2647	3746	4815	31
H(51B)	3347	4127	4109	31
H(52A)	1366	5240	4443	29
H(52B)	765	4337	4427	29
H(62)	5132	2928	3124	43
H(63)	7180	2370	3198	54
H(64)	7788	1164	4021	56
H(65)	6372	471	4710	55
H(66)	4298	1050	4642	45
H(72)	2501	2476	5400	39
H(73)	1273	1789	6255	46
H(74)	38	895	5912	58
H(75)	-4	720	4708	63
H(76)	1264	1361	3850	46
H(82)	-1002	5085	4047	37
H(83)	-2929	6024	3874	49
H(84)	-3090	7053	2897	52
H(85)	-1328	7227	2154	45
H(86)	588	6323	2319	35
H(92)	1327	6741	3750	36
H(93)	2533	7852	3543	49
H(94)	4383	7419	2720	47
H(95)	5076	5844	2138	44
H(96)	3906	4704	2374	34
H(101)	5263	5965	15	98
H(102)	4323	7694	137	118
H(103)	5046	8668	845	114
H(104)	6570	7924	1447	91
H(105)	7456	6252	1314	84
H(106)	6836	5272	613	87
H(111)	5230	4287	6082	93
H(112)	6560	3551	5053	100
H(113)	6344	4287	3962	97

VIII. [MoF(NNH₂)(dppe)(pyHNP₂)](BF₄)₂

Comments:

All non-hydrogen atoms except two disordered fluorine atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. Only the isotropic displacement parameters of the two hydrazide hydrogen atoms were refined. An numerical absorption correction was performed (T_{\min}/T_{\max} : 0.8152, 0.9535). One of the two tetrafluoroborate anions is disordered and was refined using a split model.

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	1019(1)	1481(1)	2849(1)	18(1)
F(1)	2085(1)	1717(1)	2003(1)	23(1)
N(1)	94(2)	1279(1)	3620(2)	25(1)
N(2)	-567(4)	1129(2)	4240(3)	94(2)
C(1)	2510(3)	967(1)	4908(2)	23(1)
N(3)	2925(2)	653(1)	4248(2)	25(1)
C(2)	2109(3)	416(1)	3655(2)	26(1)
P(1)	2330(1)	1499(1)	4306(1)	18(1)
P(2)	1512(1)	707(1)	2561(1)	20(1)
C(11)	1921(2)	1821(1)	5315(2)	20(1)
C(12)	1252(3)	1646(1)	5967(2)	30(1)
C(13)	849(3)	1902(1)	6675(2)	38(1)
C(14)	1109(3)	2330(1)	6747(2)	33(1)
C(15)	1774(3)	2508(1)	6104(2)	29(1)
C(16)	2172(3)	2255(1)	5385(2)	25(1)
C(21)	3723(2)	1636(1)	4168(2)	20(1)
C(22)	4412(3)	1770(1)	4955(2)	28(1)
C(23)	5489(3)	1830(1)	4844(3)	39(1)
C(24)	5890(3)	1761(1)	3954(3)	43(1)
C(25)	5213(3)	1631(1)	3173(3)	39(1)
C(26)	4132(3)	1570(1)	3272(2)	28(1)
C(31)	3978(3)	560(1)	4229(2)	28(1)
N(4)	4695(2)	723(1)	4921(2)	32(1)
C(32)	5761(3)	652(1)	4949(3)	44(1)
C(33)	6175(3)	400(1)	4273(3)	52(1)
C(34)	5476(3)	220(1)	3558(3)	48(1)
C(35)	4398(3)	295(1)	3523(3)	38(1)
C(41)	2374(3)	548(1)	1620(2)	25(1)
C(42)	2805(3)	855(1)	1041(2)	28(1)
C(43)	3453(3)	733(1)	315(2)	35(1)
C(44)	3690(3)	308(1)	182(2)	39(1)
C(45)	3275(3)	-3(1)	760(3)	39(1)
C(46)	2603(3)	115(1)	1473(2)	34(1)
C(51)	309(3)	384(1)	2290(2)	24(1)
C(52)	-67(3)	330(1)	1323(2)	30(1)
C(53)	-1037(3)	129(1)	1077(3)	39(1)
C(54)	-1642(3)	-24(1)	1797(3)	39(1)
C(55)	-1271(3)	18(1)	2756(3)	38(1)
C(56)	-301(3)	224(1)	3006(2)	34(1)
C(61)	-635(3)	2356(1)	2013(2)	26(1)
C(62)	-315(3)	2152(1)	1074(2)	26(1)
P(3)	415(1)	2263(1)	3002(1)	19(1)

P(4)	-145(1)	1569(1)	1246(1)	21(1)
C(71)	1408(2)	2677(1)	2819(2)	22(1)
C(72)	2489(3)	2580(1)	2986(2)	24(1)
C(73)	3260(3)	2894(1)	2910(2)	30(1)
C(74)	2969(3)	3308(1)	2649(2)	33(1)
C(75)	1904(3)	3407(1)	2474(2)	34(1)
C(76)	1120(3)	3097(1)	2552(2)	29(1)
C(81)	-282(2)	2441(1)	4045(2)	24(1)
C(82)	-130(3)	2842(1)	4469(3)	38(1)
C(83)	-724(4)	2967(1)	5232(3)	48(1)
C(84)	-1438(3)	2691(1)	5600(3)	45(1)
C(85)	-1586(3)	2291(2)	5196(3)	51(1)
C(86)	-1021(3)	2167(1)	4415(3)	44(1)
C(91)	-1517(2)	1374(1)	1138(2)	25(1)
C(92)	-1915(3)	1154(1)	1905(3)	34(1)
C(93)	-2950(3)	993(1)	1819(3)	46(1)
C(94)	-3590(3)	1045(1)	970(3)	49(1)
C(95)	-3208(3)	1264(1)	209(3)	43(1)
C(96)	-2178(3)	1433(1)	283(3)	32(1)
C(101)	390(3)	1412(1)	103(2)	26(1)
C(102)	-50(3)	1079(1)	-473(2)	32(1)
C(103)	417(3)	957(1)	-1313(3)	43(1)
C(104)	1324(4)	1158(1)	-1571(3)	48(1)
C(105)	1758(3)	1492(1)	-1016(3)	46(1)
C(106)	1299(3)	1621(1)	-178(2)	35(1)
B(1)	8584(5)	736(1)	6062(3)	54(1)
F(11)	8620(2)	426(1)	5326(2)	51(1)
F(12)	8015(2)	1086(1)	5657(2)	75(1)
F(13)	9582(3)	873(1)	6352(2)	92(1)
F(14)	8082(4)	574(1)	6816(2)	121(2)
B(2)	4325(4)	915(2)	7489(3)	50(1)
F(21)	3455(2)	663(1)	7320(3)	86(1)
F(22)	4572(3)	1108(1)	6688(2)	91(1)
F(23)	4438(5)	1146(2)	8308(3)	101(2)
F(24)	5286(4)	640(1)	7543(5)	117(2)
F(23')	3722(9)	1376(4)	7539(9)	90(3)
F(24')	4766(12)	852(5)	8209(12)	107(4)

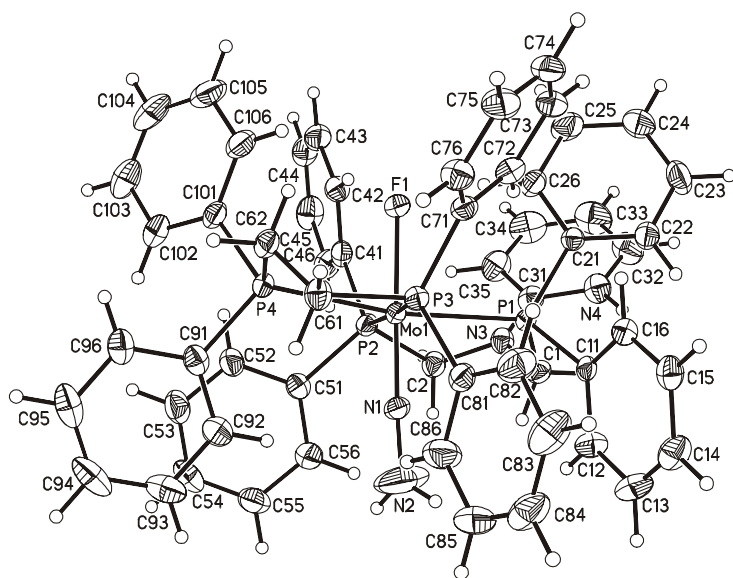


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-N(1)	1.755(2)	Mo(1)-P(2)	2.5351(8)
Mo(1)-F(1)	1.9883(16)	Mo(1)-P(3)	2.5699(8)
Mo(1)-P(1)	2.5032(8)	Mo(1)-P(4)	2.5755(8)
N(1)-Mo(1)-F(1)	178.70(10)	P(1)-Mo(1)-P(3)	95.38(2)
N(1)-Mo(1)-P(1)	86.89(9)	P(2)-Mo(1)-P(3)	174.95(3)
F(1)-Mo(1)-P(1)	91.94(5)	N(1)-Mo(1)-P(4)	101.61(9)
N(1)-Mo(1)-P(2)	86.22(8)	F(1)-Mo(1)-P(4)	79.52(5)
F(1)-Mo(1)-P(2)	94.33(5)	P(1)-Mo(1)-P(4)	170.35(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	89.66(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	95.43(3)
N(1)-Mo(1)-P(3)	94.46(8)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.53(2)
F(1)-Mo(1)-P(3)	85.09(5)	N(1)-N(2)	1.326(4)
C(1)-N(3)	1.464(4)	P(1)-C(11)	1.825(3)
C(1)-P(1)	1.865(3)	P(1)-C(21)	1.828(3)
N(3)-C(31)	1.358(4)	P(2)-C(41)	1.827(3)
N(3)-C(2)	1.464(4)	P(2)-C(51)	1.833(3)
C(2)-P(2)	1.872(3)	C(31)-N(4)	1.363(4)
C(11)-C(12)	1.392(4)	C(31)-C(35)	1.412(5)
C(11)-C(16)	1.395(4)	N(4)-C(32)	1.356(5)
C(12)-C(13)	1.390(5)	C(32)-C(33)	1.358(6)
C(13)-C(14)	1.377(5)	C(33)-C(34)	1.390(6)
C(14)-C(15)	1.385(5)	C(34)-C(35)	1.373(6)
C(15)-C(16)	1.391(4)	C(41)-C(42)	1.385(4)
C(21)-C(26)	1.394(4)	C(41)-C(46)	1.402(5)
C(21)-C(22)	1.402(4)	C(42)-C(43)	1.395(5)
C(22)-C(23)	1.388(5)	C(43)-C(44)	1.374(5)
C(23)-C(24)	1.383(5)	C(44)-C(45)	1.384(5)
C(24)-C(25)	1.384(5)	C(45)-C(46)	1.397(5)
C(25)-C(26)	1.389(5)	C(51)-C(56)	1.392(4)
C(51)-C(52)	1.394(5)	C(55)-C(56)	1.398(5)
C(52)-C(53)	1.392(5)	C(61)-C(62)	1.528(4)
C(53)-C(54)	1.385(5)	C(61)-P(3)	1.849(3)
C(54)-C(55)	1.379(5)	C(62)-P(4)	1.847(3)
N(3)-C(1)-P(1)	110.77(19)	C(26)-C(21)-P(1)	118.8(2)
C(31)-N(3)-C(1)	123.5(3)	C(22)-C(21)-P(1)	122.0(2)
C(31)-N(3)-C(2)	121.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)
C(1)-N(3)-C(2)	114.7(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)
N(3)-C(2)-P(2)	115.4(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)
C(11)-P(1)-C(21)	106.27(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120.8(3)
C(11)-P(1)-C(1)	100.36(13)	C(25)-C(26)-C(21)	119.9(3)
C(21)-P(1)-C(1)	99.86(13)	N(3)-C(31)-N(4)	120.0(3)
C(41)-P(2)-C(51)	103.38(14)	N(3)-C(31)-C(35)	123.8(3)
C(41)-P(2)-C(2)	102.78(14)	N(4)-C(31)-C(35)	116.2(3)
C(51)-P(2)-C(2)	99.87(14)	C(32)-N(4)-C(31)	123.9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.7(3)	N(4)-C(32)-C(33)	120.4(4)
C(12)-C(11)-P(1)	120.0(2)	C(32)-C(33)-C(34)	118.0(4)
C(16)-C(11)-P(1)	120.9(2)	C(35)-C(34)-C(33)	121.6(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.2(3)	C(34)-C(35)-C(31)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(3)	C(42)-C(41)-C(46)	119.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(3)	C(42)-C(41)-P(2)	120.3(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(3)	C(46)-C(41)-P(2)	120.4(2)
C(15)-C(16)-C(11)	120.6(3)	C(41)-C(42)-C(43)	120.2(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.0(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(3)
C(44)-C(45)-C(46)	120.0(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.3(3)
C(45)-C(46)-C(41)	119.9(3)	C(56)-C(51)-C(52)	118.4(3)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(56)-C(51)-P(2)	123.0(2)	C(55)-C(54)-C(53)	119.7(3)
C(52)-C(51)-P(2)	118.4(2)	C(54)-C(55)-C(56)	120.4(3)
C(53)-C(52)-C(51)	121.0(3)	C(51)-C(56)-C(55)	120.5(3)
C(54)-C(53)-C(52)	120.0(3)		
P(3)-C(71)	1.829(3)	P(4)-C(91)	1.825(3)
P(3)-C(81)	1.832(3)	P(4)-C(101)	1.833(3)
C(71)-C(72)	1.395(4)	C(91)-C(92)	1.390(5)
C(71)-C(76)	1.403(4)	C(91)-C(96)	1.403(5)
C(72)-C(73)	1.389(4)	C(92)-C(93)	1.393(5)
C(73)-C(74)	1.383(5)	C(93)-C(94)	1.381(6)
C(74)-C(75)	1.378(5)	C(94)-C(95)	1.373(6)
C(75)-C(76)	1.392(5)	C(95)-C(96)	1.395(5)
C(81)-C(82)	1.389(5)	C(101)-C(102)	1.397(5)
C(81)-C(86)	1.391(5)	C(101)-C(106)	1.398(5)
C(82)-C(83)	1.395(5)	C(102)-C(103)	1.394(5)
C(83)-C(84)	1.370(6)	C(103)-C(104)	1.373(6)
C(84)-C(85)	1.377(6)	C(104)-C(105)	1.381(6)
C(85)-C(86)	1.393(5)	C(105)-C(106)	1.395(5)
C(62)-C(61)-P(3)	110.1(2)	C(92)-C(91)-P(4)	119.7(3)
C(61)-C(62)-P(4)	109.7(2)	C(96)-C(91)-P(4)	121.4(3)
C(71)-P(3)-C(81)	105.53(13)	C(91)-C(92)-C(93)	120.2(3)
C(71)-P(3)-C(61)	104.15(14)	C(94)-C(93)-C(92)	120.6(4)
C(81)-P(3)-C(61)	100.23(14)	C(95)-C(94)-C(93)	119.7(3)
C(91)-P(4)-C(101)	104.38(14)	C(94)-C(95)-C(96)	120.6(4)
C(91)-P(4)-C(62)	102.59(14)	C(95)-C(96)-C(91)	119.9(3)
C(101)-P(4)-C(62)	101.48(14)	C(102)-C(101)-C(106)	119.1(3)
C(72)-C(71)-C(76)	118.5(3)	C(102)-C(101)-P(4)	122.4(2)
C(72)-C(71)-P(3)	119.3(2)	C(106)-C(101)-P(4)	118.5(2)
C(76)-C(71)-P(3)	122.1(2)	C(103)-C(102)-C(101)	120.3(3)
C(73)-C(72)-C(71)	120.7(3)	C(104)-C(103)-C(102)	120.3(4)
C(74)-C(73)-C(72)	120.5(3)	C(103)-C(104)-C(105)	120.0(3)
C(75)-C(74)-C(73)	119.4(3)	C(104)-C(105)-C(106)	120.6(4)
C(74)-C(75)-C(76)	121.0(3)	C(105)-C(106)-C(101)	119.7(4)
C(75)-C(76)-C(71)	120.0(3)	C(83)-C(84)-C(85)	119.4(3)
C(82)-C(81)-C(86)	118.3(3)	C(84)-C(85)-C(86)	120.4(4)
C(82)-C(81)-P(3)	123.2(2)	C(81)-C(86)-C(85)	120.6(4)
C(86)-C(81)-P(3)	118.4(2)	C(92)-C(91)-C(96)	118.9(3)
C(81)-C(82)-C(83)	120.4(3)	C(84)-C(83)-C(82)	120.8(4)
B(1)-F(14)	1.358(5)	B(2)-F(24')	1.119(15)
B(1)-F(13)	1.358(6)	B(2)-F(22)	1.320(5)
B(1)-F(12)	1.400(6)	B(2)-F(23)	1.343(6)
B(1)-F(11)	1.408(5)	B(2)-F(21)	1.353(5)
F(14)-B(1)-F(13)	111.4(4)	B(2)-F(24)	1.479(8)
F(14)-B(1)-F(12)	110.1(5)	B(2)-F(23')	1.631(13)
F(13)-B(1)-F(12)	107.6(3)	F(24')-B(2)-F(22)	134.0(9)
F(14)-B(1)-F(11)	110.1(3)	F(24')-B(2)-F(23)	48.0(9)
F(13)-B(1)-F(11)	110.5(4)	F(22)-B(2)-F(23)	116.5(4)
F(12)-B(1)-F(11)	107.0(4)	F(24')-B(2)-F(21)	113.0(9)
F(21)-B(2)-F(24)	108.6(4)		
F(24')-B(2)-F(23')	108.5(11)		
F(22)-B(2)-F(23')	76.8(5)		
F(23)-B(2)-F(23')	60.5(5)		
F(21)-B(2)-F(23')	98.5(6)		
F(24)-B(2)-F(23')	152.9(6)		

F(22)-B(2)-F(21)	111.1(4)
F(23)-B(2)-F(21)	119.4(4)
F(24)-B(2)-F(24)	60.4(9)
F(22)-B(2)-F(24)	93.6(4)
F(23)-B(2)-F(24)	103.7(5)

Table 3. 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)	19(1)	14(1)	0(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
F(1) 25(1)	25(1)	20(1)	2(1)	4(1)	4(1)	-3(1)
N(1) 32(2)	25(1)	19(1)	-3(1)	7(1)	7(1)	-9(1)
N(2)137(4)	90(3)	64(3)	-20(2)	63(3)	63(3)	-65(3)
C(1) 27(2)	23(2)	20(2)	3(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
N(3) 28(2)	21(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2) 31(2)	23(2)	23(2)	1(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
P(1) 20(1)	21(1)	14(1)	1(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
P(2) 25(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	2(1)	-3(1)
C(11)17(2)	29(2)	15(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
C(12)30(2)	31(2)	31(2)	1(1)	11(1)	11(1)	1(1)
C(13)39(2)	45(2)	31(2)	4(2)	16(2)	16(2)	6(2)
C(14)35(2)	37(2)	29(2)	-6(1)	6(2)	6(2)	12(2)
C(15)29(2)	28(2)	29(2)	-6(1)	-3(1)	-3(1)	3(1)
C(16)24(2)	28(2)	22(2)	-1(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(21)19(2)	21(1)	20(2)	2(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(22)24(2)	35(2)	25(2)	-5(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(23)25(2)	50(2)	41(2)	-11(2)	-4(2)	-4(2)	-7(2)
C(24)25(2)	62(2)	44(2)	-4(2)	9(2)	9(2)	-6(2)
C(25)31(2)	56(2)	31(2)	-2(2)	12(2)	12(2)	5(2)
C(26)27(2)	36(2)	20(2)	1(1)	2(1)	2(1)	3(1)
C(31)32(2)	25(2)	26(2)	7(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
N(4) 31(2)	31(1)	34(2)	3(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)
C(32)32(2)	47(2)	51(2)	12(2)	-8(2)	-8(2)	3(2)
C(33)34(2)	54(2)	66(3)	9(2)	5(2)	5(2)	11(2)
C(34)51(3)	39(2)	55(3)	1(2)	15(2)	15(2)	14(2)
C(35)44(2)	35(2)	36(2)	-3(2)	4(2)	4(2)	5(2)
C(41)24(2)	29(2)	21(2)	-3(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(42)24(2)	33(2)	27(2)	1(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(43)27(2)	50(2)	28(2)	-1(2)	4(1)	4(1)	0(2)
C(44)28(2)	60(2)	28(2)	-8(2)	3(2)	3(2)	7(2)
C(45)41(2)	40(2)	37(2)	-12(2)	0(2)	0(2)	11(2)
C(46)42(2)	31(2)	28(2)	-4(1)	1(2)	1(2)	3(2)
C(51)27(2)	18(1)	27(2)	-3(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(52)28(2)	33(2)	29(2)	-5(1)	0(1)	0(1)	-5(1)
C(53)35(2)	43(2)	37(2)	-13(2)	-4(2)	-4(2)	-6(2)
C(54)25(2)	35(2)	57(2)	-11(2)	1(2)	1(2)	-7(2)
C(55)32(2)	40(2)	44(2)	1(2)	10(2)	10(2)	-8(2)
C(56)34(2)	37(2)	31(2)	-1(1)	4(2)	4(2)	-7(2)
C(61)26(2)	26(2)	26(2)	1(1)	-3(1)	-3(1)	2(1)
C(62)29(2)	29(2)	19(2)	5(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
P(3) 19(1)	21(1)	18(1)	0(1)	2(1)	2(1)	0(1)
P(4) 21(1)	26(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(71)25(2)	23(2)	19(2)	-1(1)	5(1)	5(1)	-2(1)
C(72)28(2)	23(2)	21(2)	3(1)	5(1)	5(1)	3(1)

C(73)23(2)	37(2)	30(2)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(74)37(2)	32(2)	32(2)	2(1)	9(2)	-11(2)
C(75)40(2)	25(2)	37(2)	7(1)	7(2)	-1(2)
C(76)28(2)	27(2)	32(2)	5(1)	2(1)	2(1)
C(81)20(2)	31(2)	20(2)	0(1)	1(1)	4(1)
C(82)47(2)	35(2)	33(2)	-3(2)	12(2)	2(2)
C(83)64(3)	46(2)	35(2)	-10(2)	12(2)	16(2)
C(84)37(2)	69(3)	30(2)	1(2)	10(2)	22(2)
C(85)35(2)	77(3)	44(2)	-5(2)	20(2)	-10(2)
C(86)39(2)	52(2)	44(2)	-11(2)	19(2)	-12(2)
C(91)22(2)	25(2)	28(2)	-8(1)	0(1)	2(1)
C(92)25(2)	42(2)	36(2)	0(2)	4(2)	1(2)
C(93)31(2)	52(2)	57(3)	5(2)	15(2)	-5(2)
C(94)21(2)	46(2)	82(3)	-12(2)	3(2)	-4(2)
C(95)30(2)	43(2)	52(2)	-13(2)	-14(2)	5(2)
C(96)30(2)	34(2)	32(2)	-3(1)	-6(1)	4(2)
C(101)24(2)	37(2)	17(2)	3(1)	0(1)	6(1)
C(102)37(2)	36(2)	21(2)	0(1)	-2(1)	10(2)
C(103)57(3)	43(2)	27(2)	-5(2)	-1(2)	17(2)
C(104)65(3)	59(2)	23(2)	4(2)	14(2)	24(2)
C(105)40(2)	71(3)	30(2)	16(2)	14(2)	9(2)
C(106)35(2)	47(2)	22(2)	6(2)	5(2)	3(2)
B(1) 89(4)	32(2)	42(3)	-5(2)	15(3)	-23(2)
F(11)77(2)	38(1)	39(1)	-3(1)	12(1)	-12(1)
F(12)93(2)	53(2)	83(2)	-6(1)	34(2)	3(1)
F(13)111(3)	89(2)	69(2)	14(2)	-37(2)	-45(2)
F(14)248(5)	61(2)	67(2)	-18(2)	88(3)	-70(2)
B(2) 65(3)	59(3)	29(2)	-6(2)	13(2)	-27(3)
F(21)70(2)	65(2)	130(3)	-37(2)	53(2)	-38(2)
F(22)132(3)	110(2)	31(1)	2(1)	-7(2)	-75(2)
F(23)186(5)	86(3)	41(2)	-45(2)	69(3)	-87(3)
F(24)88(4)	58(2)	190(6)	-11(3)	-77(4)	18(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1N2)	-660	1300	4759	120(20)
H(2N2)	-890	868	4207	110(20)
H(1A)	3011	995	5493	28
H(1B)	1817	866	5116	28
H(2A)	1529	339	4068	31
H(2B)	2427	146	3440	31
H(12)	1070	1351	5928	36
H(13)	390	1780	7115	45
H(14)	833	2502	7236	40
H(15)	1959	2803	6153	35
H(16)	2618	2380	4939	30
H(22)	4141	1820	5567	34
H(23)	5952	1919	5382	47
H(24)	6628	1802	3880	52
H(25)	5489	1584	2562	47
H(26)	3674	1482	2730	33
H(4)	4452	885	5377	39
H(32)	6220	780	5446	53
H(33)	6920	348	4288	62
H(34)	5751	40	3082	57
H(35)	3937	169	3026	46

H(42)	2659	1150	1140	33
H(43)	3732	944	-90	42
H(44)	4140	227	-307	46
H(45)	3447	-296	671	47
H(46)	2302	-99	1858	41
H(52)	346	433	825	37
H(53)	-1285	97	414	47
H(54)	-2309	-158	1630	47
H(55)	-1677	-93	3250	46
H(56)	-57	255	3669	40
H(61A)	-1315	2230	2191	31
H(61B)	-743	2667	1916	31
H(62A)	361	2280	892	31
H(62B)	-872	2208	544	31
H(72)	2700	2295	3153	29
H(73)	3992	2824	3039	36
H(74)	3498	3521	2591	40
H(75)	1703	3691	2297	40
H(76)	389	3170	2425	35
H(82)	381	3033	4237	45
H(83)	-631	3245	5501	58
H(84)	-1829	2776	6129	54
H(85)	-2077	2098	5451	61
H(86)	-1141	1892	4132	53
H(92)	-1479	1114	2490	41
H(93)	-3218	845	2349	55
H(94)	-4291	931	914	59
H(95)	-3650	1300	-374	51
H(96)	-1924	1587	-244	39
H(102)	-669	935	-292	38
H(103)	106	735	-1708	51
H(104)	1653	1068	-2132	58
H(105)	2376	1634	-1207	55
H(106)	1602	1851	201	42

IX. [Mo(DMBD)₂(dppe)] (BPh₄)

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H and CH₃ H atoms were positioned with idealized geometry (CH₃ allowed to rotate but not to tip) and refined using a riding model. The terminal CH₂ H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and afterwards they were refined using a riding model.

The crystal investigated was slightly nonmerohedral twinned but the individuals cannot be separated.

Table 1. 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)	4961(1)	5186(1)	2517(1)	15(1)
C(1)	5414(3)	4978(3)	1130(2)	23(1)
C(2)	4903(3)	6057(3)	1275(2)	20(1)
C(3)	5456(3)	6530(3)	1823(2)	23(1)
C(4)	6455(3)	5883(3)	2215(2)	24(1)
C(5)	3825(4)	6685(3)	857(2)	29(1)
C(6)	5104(4)	7672(3)	1942(3)	34(1)
C(11)	4628(3)	4963(3)	3899(2)	22(1)
C(12)	4329(3)	6044(3)	3802(2)	22(1)
C(13)	3442(3)	6519(3)	3266(2)	24(1)
C(14)	2946(3)	5874(3)	2831(2)	23(1)
C(15)	4933(4)	6675(3)	4256(3)	32(1)
C(16)	2952(4)	7669(3)	3205(3)	36(1)
P(1)	4271(1)	3630(1)	2315(1)	15(1)
P(2)	6843(1)	3696(1)	2703(1)	16(1)
C(21)	5562(3)	2444(3)	2215(2)	20(1)
C(22)	6506(3)	2485(3)	2785(2)	21(1)
C(31)	3522(3)	3560(3)	1387(2)	20(1)
C(32)	2785(3)	4448(3)	1044(2)	25(1)
C(33)	2284(4)	4385(4)	312(3)	31(1)
C(34)	2501(4)	3441(4)	-85(2)	32(1)
C(35)	3193(4)	2556(4)	262(3)	34(1)
C(36)	3692(3)	2614(3)	998(3)	29(1)
C(41)	3280(3)	3309(3)	3127(2)	19(1)
C(42)	3725(3)	2648(3)	3758(3)	30(1)
C(43)	2953(4)	2403(4)	4360(3)	35(1)
C(44)	1734(3)	2820(3)	4335(3)	29(1)
C(45)	1273(3)	3497(3)	3727(2)	29(1)
C(46)	2032(3)	3734(3)	3128(2)	25(1)
C(51)	8102(3)	3356(3)	1897(2)	18(1)
C(52)	7959(3)	3003(3)	1118(2)	28(1)
C(53)	8905(4)	2680(3)	520(3)	31(1)
C(54)	10027(3)	2708(4)	678(3)	32(1)
C(55)	10181(4)	3064(4)	1437(3)	41(1)
C(56)	9227(4)	3388(4)	2047(3)	33(1)
C(61)	7582(3)	3713(3)	3651(2)	22(1)
C(62)	7692(3)	4621(4)	3954(2)	29(1)
C(63)	8212(4)	4641(4)	4688(3)	38(1)
C(64)	8641(3)	3752(4)	5120(3)	38(1)
C(65)	8557(4)	2846(4)	4821(3)	38(1)
C(66)	8023(3)	2815(4)	4091(2)	30(1)
B(1)	1195(4)	10657(4)	7421(3)	27(1)
C(71)	831(4)	11922(3)	7520(2)	27(1)
C(72)	532(4)	12410(3)	8310(3)	35(1)
C(73)	237(4)	13459(4)	8430(3)	41(1)
C(74)	250(4)	14076(4)	7770(4)	44(1)
C(75)	557(4)	13640(4)	6985(3)	43(1)
C(76)	826(4)	12580(3)	6866(3)	35(1)
C(81)	-5(4)	10286(3)	7581(2)	28(1)
C(82)	-950(4)	10725(4)	8193(3)	37(1)
C(83)	-1914(4)	10371(4)	8347(3)	42(1)
C(84)	-2021(5)	9573(4)	7893(3)	49(1)
C(86)	-144(5)	9462(4)	7140(3)	45(1)

C(85)	-1120(6)	9118(5)	7286(4)	58(2)
C(91)	2095(4)	10196(3)	8148(2)	26(1)
C(92)	1871(4)	9579(3)	8780(3)	30(1)
C(93)	2604(4)	9271(4)	9425(3)	37(1)
C(94)	3605(4)	9552(3)	9449(3)	36(1)
C(95)	3890(4)	10145(3)	8824(3)	35(1)
C(96)	3140(4)	10465(3)	8197(3)	31(1)
C(101)	1840(4)	10290(3)	6483(2)	27(1)
C(102)	1134(4)	10472(4)	5805(3)	37(1)
C(103)	1612(5)	10227(4)	4994(3)	48(1)
C(104)	2837(5)	9778(4)	4820(3)	48(1)
C(105)	3561(5)	9588(4)	5460(3)	44(1)
C(106)	3062(4)	9844(3)	6275(3)	34(1)

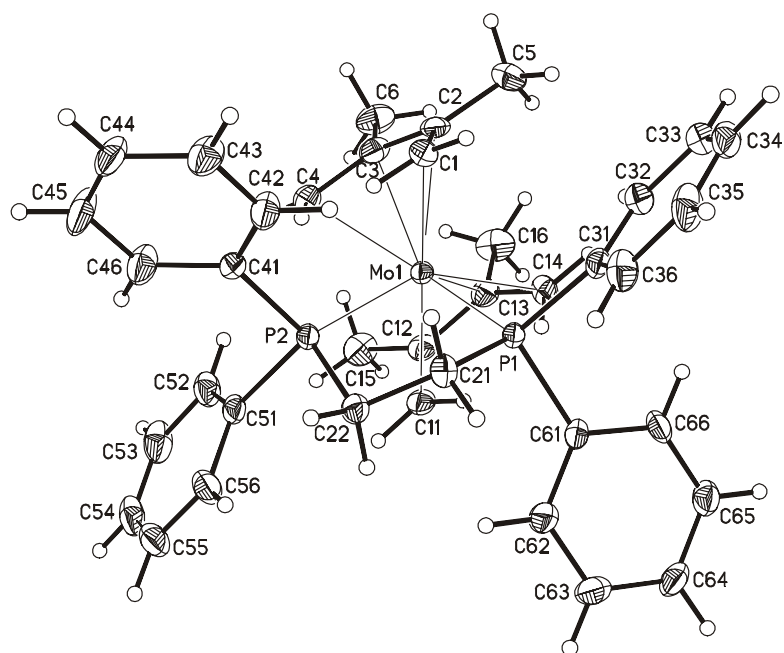


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(1)	2.272(4)	Mo(1)-C(2)	2.344(3)
Mo(1)-C(14)	2.282(3)	Mo(1)-C(13)	2.367(4)
Mo(1)-C(11)	2.288(4)	Mo(1)-C(3)	2.371(4)
Mo(1)-C(4)	2.289(4)	Mo(1)-P(2)	2.5395(10)
Mo(1)-C(12)	2.344(4)	Mo(1)-P(1)	2.5556(10)
C(1)-Mo(1)-C(14)	110.75(13)	C(11)-Mo(1)-C(3)	129.92(13)
C(1)-Mo(1)-C(11)	165.80(14)	C(4)-Mo(1)-C(3)	35.77(13)
C(14)-Mo(1)-C(11)	73.97(13)	C(12)-Mo(1)-C(3)	96.88(13)
C(1)-Mo(1)-C(4)	74.12(14)	C(2)-Mo(1)-C(3)	35.13(13)
C(14)-Mo(1)-C(4)	133.48(15)	C(13)-Mo(1)-C(3)	85.22(13)
C(11)-Mo(1)-C(4)	112.93(14)	C(1)-Mo(1)-P(2)	88.72(10)
C(1)-Mo(1)-C(12)	158.37(14)	C(14)-Mo(1)-P(2)	146.51(11)
C(14)-Mo(1)-C(12)	63.53(13)	C(11)-Mo(1)-P(2)	81.27(10)
C(11)-Mo(1)-C(12)	35.82(14)	C(4)-Mo(1)-P(2)	76.98(10)
C(4)-Mo(1)-C(12)	94.67(14)	C(12)-Mo(1)-P(2)	107.04(10)
C(1)-Mo(1)-C(2)	35.86(14)	C(2)-Mo(1)-P(2)	117.01(9)
C(14)-Mo(1)-C(2)	92.78(13)	C(13)-Mo(1)-P(2)	141.87(10)
C(11)-Mo(1)-C(2)	158.08(14)	C(3)-Mo(1)-P(2)	110.26(10)
C(4)-Mo(1)-C(2)	63.72(13)	C(1)-Mo(1)-P(1)	82.36(10)
C(12)-Mo(1)-C(2)	122.60(13)	C(14)-Mo(1)-P(1)	78.28(10)
C(1)-Mo(1)-C(13)	128.68(14)	C(11)-Mo(1)-P(1)	85.66(10)

C(14)-Mo(1)-C(13)	35.74(13)	C(4)-Mo(1)-P(1)	145.54(11)
C(11)-Mo(1)-C(13)	63.09(13)	C(12)-Mo(1)-P(1)	114.92(10)
C(4)-Mo(1)-C(13)	103.71(14)	C(2)-Mo(1)-P(1)	109.10(9)
C(12)-Mo(1)-C(13)	35.03(13)	C(13)-Mo(1)-P(1)	110.65(10)
C(2)-Mo(1)-C(13)	95.92(13)	C(3)-Mo(1)-P(1)	143.81(9)
C(1)-Mo(1)-C(3)	63.14(13)	P(2)-Mo(1)-P(1)	77.68(3)
C(14)-Mo(1)-C(3)	102.93(14)		
C(1)-C(2)	1.423(5)	C(11)-C(12)	1.425(6)
C(2)-C(3)	1.423(5)	C(12)-C(13)	1.418(5)
C(2)-C(5)	1.511(5)	C(12)-C(15)	1.518(5)
C(3)-C(4)	1.433(5)	C(13)-C(14)	1.429(5)
C(3)-C(6)	1.500(6)	C(13)-C(16)	1.506(6)
C(1)-C(2)-C(3)	117.4(3)	C(13)-C(12)-C(11)	117.9(3)
C(1)-C(2)-C(5)	121.7(3)	C(13)-C(12)-C(15)	120.5(4)
C(3)-C(2)-C(5)	120.9(4)	C(11)-C(12)-C(15)	121.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	117.9(4)	C(12)-C(13)-C(14)	117.7(4)
C(2)-C(3)-C(6)	122.5(4)	C(12)-C(13)-C(16)	121.9(4)
C(4)-C(3)-C(6)	119.4(3)	C(14)-C(13)-C(16)	120.3(4)
P(1)-C(31)	1.835(4)	P(2)-C(22)	1.836(4)
P(1)-C(21)	1.841(4)	P(2)-C(51)	1.840(4)
P(1)-C(41)	1.841(4)	P(2)-C(61)	1.843(4)
C(21)-C(22)	1.529(5)		
C(31)-C(36)	1.395(6)	C(51)-C(56)	1.390(5)
C(31)-C(32)	1.401(5)	C(51)-C(52)	1.403(5)
C(32)-C(33)	1.392(5)	C(52)-C(53)	1.377(6)
C(33)-C(34)	1.387(6)	C(53)-C(54)	1.388(6)
C(34)-C(35)	1.383(7)	C(54)-C(55)	1.378(6)
C(35)-C(36)	1.394(6)	C(55)-C(56)	1.395(6)
C(41)-C(42)	1.394(5)	C(61)-C(62)	1.392(6)
C(41)-C(46)	1.405(5)	C(61)-C(66)	1.400(6)
C(42)-C(43)	1.399(6)	C(62)-C(63)	1.395(5)
C(43)-C(44)	1.377(6)	C(63)-C(64)	1.381(7)
C(44)-C(45)	1.383(6)	C(64)-C(65)	1.375(7)
C(45)-C(46)	1.381(6)	C(65)-C(66)	1.401(6)
C(31)-P(1)-C(21)	102.34(16)	C(22)-P(2)-C(51)	101.41(17)
C(31)-P(1)-C(41)	101.90(16)	C(22)-P(2)-C(61)	101.90(18)
C(21)-P(1)-C(41)	101.99(17)	C(51)-P(2)-C(61)	102.76(15)
C(22)-C(21)-P(1)	111.1(2)	C(45)-C(46)-C(41)	121.2(4)
C(21)-C(22)-P(2)	111.8(3)	C(56)-C(51)-C(52)	118.0(3)
C(36)-C(31)-C(32)	118.4(3)	C(56)-C(51)-P(2)	122.0(3)
C(36)-C(31)-P(1)	120.3(3)	C(52)-C(51)-P(2)	120.0(3)
C(32)-C(31)-P(1)	121.3(3)	C(53)-C(52)-C(51)	121.2(4)
C(33)-C(32)-C(31)	120.4(4)	C(52)-C(53)-C(54)	120.3(4)
C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.3(4)
C(35)-C(34)-C(33)	119.8(4)	C(54)-C(55)-C(56)	120.7(4)
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(4)	C(51)-C(56)-C(55)	120.5(4)
C(35)-C(36)-C(31)	120.9(4)	C(62)-C(61)-C(66)	118.7(4)
C(42)-C(41)-C(46)	117.7(3)	C(62)-C(61)-P(2)	120.8(3)
C(42)-C(41)-P(1)	122.0(3)	C(66)-C(61)-P(2)	120.5(3)
C(46)-C(41)-P(1)	120.2(3)	C(61)-C(62)-C(63)	120.7(4)
C(41)-C(42)-C(43)	120.9(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.3(5)
C(44)-C(43)-C(42)	119.9(4)	C(65)-C(64)-C(63)	119.6(4)
C(43)-C(44)-C(45)	120.1(4)	C(64)-C(65)-C(66)	120.9(4)
C(46)-C(45)-C(44)	120.1(4)	C(61)-C(66)-C(65)	119.8(4)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

B(1)-C(91)	1.650(6)	B(1)-C(71)	1.657(6)
B(1)-C(101)	1.650(6)	B(1)-C(81)	1.659(6)
C(71)-C(76)	1.397(6)	C(91)-C(92)	1.395(6)
C(71)-C(72)	1.415(6)	C(91)-C(96)	1.411(6)
C(72)-C(73)	1.381(6)	C(92)-C(93)	1.400(6)
C(73)-C(74)	1.371(8)	C(93)-C(94)	1.364(7)
C(74)-C(75)	1.382(8)	C(94)-C(95)	1.390(7)
C(75)-C(76)	1.398(7)	C(95)-C(96)	1.389(6)
C(81)-C(86)	1.404(6)	C(101)-C(106)	1.392(6)
C(81)-C(82)	1.410(6)	C(101)-C(102)	1.416(6)
C(82)-C(83)	1.383(7)	C(102)-C(103)	1.389(7)
C(83)-C(84)	1.370(8)	C(103)-C(104)	1.388(8)
C(84)-C(85)	1.379(8)	C(104)-C(105)	1.379(8)
C(C(91)-B(1)-C(101))	112.9(3)	C(105)-C(106)	1.402(6)
C(91)-B(1)-C(71)	105.2(3)	C(91)-B(1)-C(81)	109.0(3)
C(101)-B(1)-C(71)	109.0(3)	C(101)-B(1)-C(81)	109.7(3)
86)-C(85)	1.387(7)	C(71)-B(1)-C(81)	111.0(3)
C(76)-C(71)-C(72)	114.9(4)	C(92)-C(91)-C(96)	114.7(4)
C(76)-C(71)-B(1)	124.7(4)	C(92)-C(91)-B(1)	124.4(4)
C(72)-C(71)-B(1)	120.4(4)	C(96)-C(91)-B(1)	120.8(4)
C(73)-C(72)-C(71)	123.0(4)	C(91)-C(92)-C(93)	122.9(4)
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(5)	C(94)-C(93)-C(92)	120.3(4)
C(73)-C(74)-C(75)	119.5(4)	C(93)-C(94)-C(95)	119.3(4)
C(74)-C(75)-C(76)	120.0(5)	C(96)-C(95)-C(94)	119.8(4)
C(71)-C(76)-C(75)	122.5(4)	C(95)-C(96)-C(91)	122.9(4)
C(86)-C(81)-C(82)	113.4(4)	C(106)-C(101)-C(102)	114.6(4)
C(86)-C(81)-B(1)	122.6(4)	C(106)-C(101)-B(1)	125.7(4)
C(82)-C(81)-B(1)	124.0(4)	C(102)-C(101)-B(1)	119.6(4)
C(83)-C(82)-C(81)	123.2(5)	C(103)-C(102)-C(101)	123.2(5)
C(84)-C(83)-C(82)	121.4(5)	C(104)-C(103)-C(102)	119.8(5)
C(83)-C(84)-C(85)	117.6(5)	C(105)-C(104)-C(103)	119.0(4)
C(85)-C(86)-C(81)	123.4(5)	C(104)-C(105)-C(106)	120.3(5)
C(84)-C(85)-C(86)	121.0(5)	C(101)-C(106)-C(105)	123.0(4)

Table 3. 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)14(1)	18(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(1) 22(2)	30(2)	17(2)	1(2)	-2(1)	-11(2)	-11(2)
C(2) 25(2)	23(2)	15(2)	5(1)	0(1)	-10(2)	-10(2)
C(3) 27(2)	26(2)	20(2)	1(2)	2(2)	-13(2)	-13(2)
C(4) 24(2)	28(2)	27(2)	3(2)	-3(2)	-16(2)	-16(2)
C(5) 33(2)	28(2)	24(2)	7(2)	-7(2)	-7(2)	-7(2)
C(6) 46(3)	26(2)	34(2)	3(2)	1(2)	-18(2)	-18(2)
C(11)22(2)	29(2)	15(2)	1(1)	2(1)	-10(2)	-10(2)
C(12)24(2)	28(2)	15(2)	-3(1)	4(1)	-9(2)	-9(2)
C(13)20(2)	27(2)	21(2)	-1(2)	4(1)	-5(2)	-5(2)
C(14)14(2)	26(2)	22(2)	-1(2)	1(1)	0(1)	0(1)
C(15)38(2)	35(2)	24(2)	-8(2)	1(2)	-16(2)	-16(2)
C(16)40(2)	26(2)	34(2)	-2(2)	6(2)	-1(2)	-1(2)
P(1) 13(1)	19(1)	15(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)	-6(1)
P(2) 13(1)	22(1)	15(1)	1(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(21)17(2)	20(2)	24(2)	-2(1)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
C(22)16(2)	21(2)	25(2)	3(1)	-1(1)	-4(1)	-4(1)
C(31)14(2)	28(2)	20(2)	-1(1)	0(1)	-9(1)	-9(1)
C(32)24(2)	30(2)	24(2)	2(2)	-6(2)	-12(2)	-12(2)
C(33)27(2)	45(3)	26(2)	9(2)	-8(2)	-18(2)	-18(2)
C(34)27(2)	59(3)	18(2)	-4(2)	-2(2)	-23(2)	-23(2)
C(35)27(2)	46(3)	32(2)	-16(2)	-1(2)	-17(2)	-17(2)
C(36)24(2)	33(2)	32(2)	-6(2)	-3(2)	-11(2)	-11(2)
C(41)14(2)	23(2)	20(2)	-1(1)	-1(1)	-8(1)	-8(1)
C(42)17(2)	36(2)	34(2)	13(2)	0(2)	-7(2)	-7(2)
C(43)29(2)	36(3)	38(2)	18(2)	0(2)	-10(2)	-10(2)
C(44)23(2)	37(2)	30(2)	1(2)	5(2)	-17(2)	-17(2)
C(45)18(2)	43(3)	27(2)	-1(2)	-1(2)	-11(2)	-11(2)
C(46)17(2)	33(2)	23(2)	3(2)	-8(1)	-5(2)	-5(2)
C(51)16(2)	22(2)	16(2)	1(1)	0(1)	-7(1)	-7(1)
C(52)21(2)	41(3)	25(2)	-5(2)	0(2)	-14(2)	-14(2)
C(53)30(2)	42(3)	24(2)	-9(2)	4(2)	-17(2)	-17(2)
C(54)21(2)	45(3)	29(2)	-4(2)	9(2)	-15(2)	-15(2)
C(55)23(2)	74(4)	34(2)	-12(2)	6(2)	-28(2)	-28(2)
C(56)24(2)	50(3)	28(2)	-8(2)	1(2)	-19(2)	-19(2)
C(61)13(2)	35(2)	17(2)	0(2)	1(1)	-6(1)	-6(1)
C(62)22(2)	42(3)	23(2)	-4(2)	-5(2)	-11(2)	-11(2)
C(63)26(2)	64(3)	26(2)	-15(2)	-1(2)	-16(2)	-16(2)
C(64)18(2)	74(4)	18(2)	-4(2)	-2(2)	-8(2)	-8(2)
C(65)22(2)	62(3)	22(2)	11(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
C(66)21(2)	39(3)	25(2)	4(2)	-5(2)	-3(2)	-3(2)
B(1) 34(2)	22(2)	23(2)	1(2)	-3(2)	-6(2)	-6(2)
C(71)30(2)	24(2)	26(2)	3(2)	-8(2)	-5(2)	-5(2)
C(72)40(2)	28(2)	33(2)	1(2)	-11(2)	-4(2)	-4(2)
C(73)37(2)	29(3)	51(3)	-12(2)	-15(2)	-1(2)	-1(2)
C(74)39(3)	21(2)	74(4)	-1(2)	-30(2)	-6(2)	-6(2)
C(75)41(3)	32(3)	61(3)	19(2)	-25(2)	-15(2)	-15(2)
C(76)41(2)	29(2)	36(2)	8(2)	-13(2)	-12(2)	-12(2)
C(81)34(2)	25(2)	22(2)	5(2)	-6(2)	-3(2)	-3(2)
C(82)33(2)	42(3)	33(2)	-2(2)	-5(2)	-8(2)	-8(2)
C(83)35(2)	55(3)	33(2)	4(2)	-2(2)	-11(2)	-11(2)
C(84)47(3)	57(3)	48(3)	11(2)	-3(2)	-27(3)	-27(3)
C(86)49(3)	31(3)	53(3)	-8(2)	6(2)	-16(2)	-16(2)
C(85)73(4)	46(3)	64(4)	-8(3)	3(3)	-36(3)	-36(3)
C(91)31(2)	18(2)	26(2)	0(2)	-5(2)	-4(2)	-4(2)
C(92)34(2)	26(2)	27(2)	2(2)	-5(2)	-5(2)	-5(2)
C(93)43(2)	37(3)	27(2)	7(2)	-8(2)	-7(2)	-7(2)
C(94)48(3)	28(2)	28(2)	-2(2)	-15(2)	-3(2)	-3(2)
C(95)37(2)	28(2)	40(2)	-3(2)	-16(2)	-7(2)	-7(2)
C(96)34(2)	26(2)	33(2)	4(2)	-8(2)	-10(2)	-10(2)
C(101)40(2)	18(2)	22(2)	0(2)	-4(2)	-8(2)	-8(2)
C(102)45(3)	39(3)	29(2)	1(2)	-6(2)	-14(2)	-14(2)
C(103)77(4)	50(3)	26(2)	0(2)	-10(2)	-31(3)	-31(3)
C(104)78(4)	40(3)	27(2)	-6(2)	10(2)	-23(3)	-23(3)
C(105)52(3)	28(3)	43(3)	1(2)	13(2)	-5(2)	-5(2)
C(106)41(2)	26(2)	32(2)	4(2)	-1(2)	-7(2)	-7(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5019	4686	765	34
H(1B)	6262	4722	1065	34
H(4A)	6764	6217	2608	37
H(4B)	7094	5394	1895	37
H(5A)	4069	7115	444	44
H(5B)	3227	7123	1269	44
H(5C)	3481	6225	585	44
H(6A)	5567	7945	1531	51
H(6B)	5264	7838	2496	51
H(6C)	4249	7981	1876	51
H(11A)	5266	4602	4211	33
H(11B)	4048	4620	3966	33
H(14A)	2365	6219	2470	34
H(14B)	2681	5372	3114	34
H(15A)	5180	7131	3870	48
H(15B)	5637	6215	4492	48
H(15C)	4372	7086	4699	48
H(16A)	2314	7948	3648	54
H(16B)	2630	7842	2670	54
H(16C)	3593	7964	3258	54
H(21A)	5289	1849	2354	24
H(21B)	5920	2346	1637	24
H(22A)	7247	1905	2643	25
H(22B)	6215	2409	3362	25
H(32)	2627	5096	1313	30
H(33)	1790	4991	82	37
H(34)	2176	3404	-592	39
H(35)	3327	1907	-1	40
H(36)	4155	2002	1237	35
H(42)	4565	2359	3779	36
H(43)	3269	1951	4786	42
H(44)	1210	2641	4737	34
H(45)	432	3801	3722	35
H(46)	1706	4193	2708	30
H(52)	7194	2987	999	34
H(53)	8790	2437	-2	37
H(54)	10681	2484	267	38
H(55)	10946	3089	1547	49
H(56)	9347	3632	2567	39
H(62)	7411	5234	3657	34
H(63)	8272	5268	4892	46
H(64)	8992	3768	5621	46
H(65)	8866	2233	5113	45
H(66)	7961	2186	3894	36
H(72)	533	11998	8778	42
H(73)	26	13753	8972	49
H(74)	49	14797	7852	53
H(75)	585	14060	6525	51
H(76)	1012	12298	6320	42
H(82)	-924	11291	8516	44
H(83)	-2514	10688	8777	50
H(84)	-2693	9341	7992	58
H(86)	462	9122	6720	53
H(85)	-1168	8561	6962	69
H(92)	1190	9358	8771	36
H(93)	2404	8863	9849	44
H(94)	4101	9345	9888	44
H(95)	4596	10331	8825	42
H(96)	3340	10884	7783	37
H(102)	293	10775	5910	44
H(103)	1101	10368	4559	58
H(104)	3172	9603	4267	58
H(105)	4401	9283	5349	53
H(106)	3581	9707	6704	41

X. [Mo(DMBD)₂(dppe)]

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H and CH₃ H atoms were positioned with idealized geometry (CH₃ allowed to rotate but not to tip) and refined using a riding model. The terminal CH₂ H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and afterwards they were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed *Tmin./Tmax.: 0.8524, 0.9577).

Table 1. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	3221(1)	6847(1)	1637(1)	11(1)
C(1)	1598(2)	7224(1)	1014(1)	17(1)
C(2)	901(2)	6906(1)	1466(1)	18(1)
C(3)	1155(2)	7581(1)	1894(1)	19(1)
C(4)	2142(2)	8419(1)	1839(1)	19(1)
C(5)	-192(2)	6046(2)	1474(1)	27(1)
C(6)	276(2)	7487(2)	2358(1)	32(1)
C(11)	5387(2)	6400(1)	1935(1)	21(1)
C(12)	4649(2)	6867(1)	2343(1)	20(1)
C(13)	3449(2)	6288(2)	2473(1)	23(1)
C(14)	3061(2)	5395(1)	2155(1)	23(1)
C(15)	5210(2)	7767(1)	2676(1)	33(1)
C(16)	2743(3)	6539(2)	2963(1)	39(1)
P(1)	3738(1)	5510(1)	978(1)	13(1)
C(21)	4455(2)	6229(1)	425(1)	18(1)
C(22)	5442(2)	7124(1)	601(1)	18(1)
P(2)	4648(1)	7983(1)	1087(1)	13(1)
C(31)	5026(2)	4412(1)	1071(1)	15(1)
C(32)	4684(2)	3325(2)	1042(1)	32(1)
C(33)	5671(2)	2526(2)	1117(1)	39(1)
C(34)	7018(2)	2787(2)	1213(1)	32(1)
C(35)	7392(2)	3857(2)	1239(1)	36(1)
C(36)	6408(2)	4654(1)	1168(1)	28(1)
C(41)	2355(2)	4691(1)	681(1)	16(1)
C(42)	1584(2)	4044(1)	1004(1)	22(1)
C(43)	650(2)	3302(2)	809(1)	28(1)
C(44)	432(2)	3210(2)	286(1)	33(1)
C(45)	1161(2)	3856(2)	-37(1)	33(1)
C(46)	2124(2)	4590(2)	157(1)	24(1)
C(51)	3810(2)	9025(1)	687(1)	17(1)
C(52)	3458(3)	8847(2)	173(1)	31(1)
C(53)	2709(3)	9601(2)	-110(1)	43(1)
C(54)	2287(3)	10547(2)	116(1)	40(1)
C(55)	2649(2)	10750(2)	619(1)	31(1)
C(56)	3405(2)	10000(1)	901(1)	22(1)
C(61)	6136(2)	8744(1)	1351(1)	18(1)
C(62)	7467(2)	8643(2)	1171(1)	23(1)
C(63)	8560(2)	9227(2)	1386(1)	30(1)
C(64)	8341(2)	9929(2)	1783(1)	34(1)
C(65)	7024(2)	10044(2)	1966(1)	33(1)
C(66)	5935(2)	9455(2)	1756(1)	26(1)

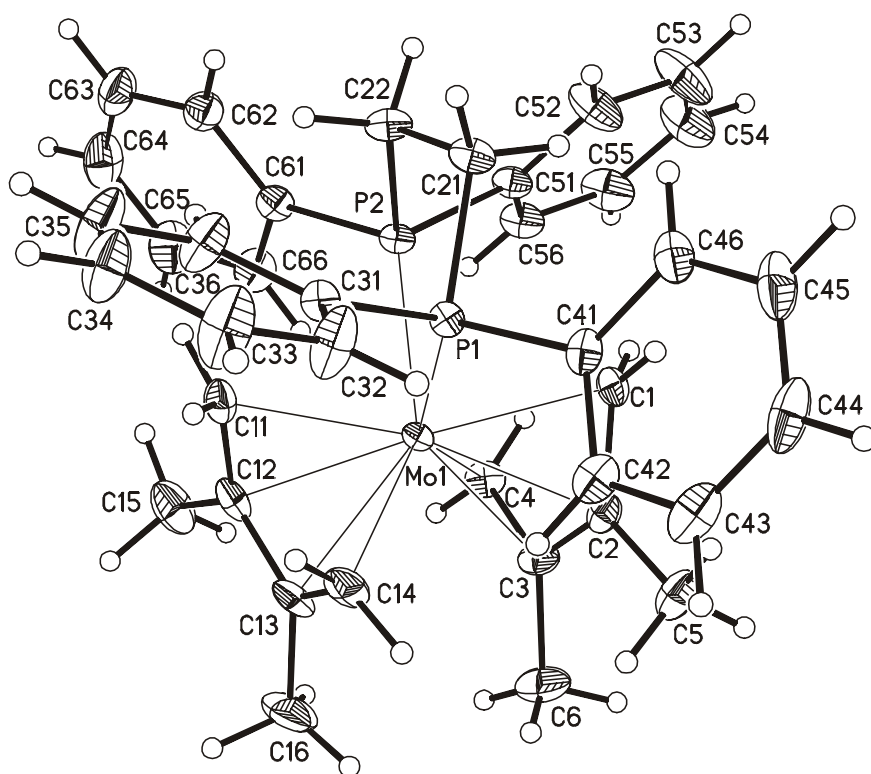


Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-C(14)	2.2710(13)	Mo(1)-C(11)	2.2909(18)
Mo(1)-C(12)	2.2833(17)	Mo(1)-C(13)	2.3073(17)
Mo(1)-C(2)	2.2851(17)	Mo(1)-C(3)	2.3227(17)
Mo(1)-C(1)	2.2874(17)	Mo(1)-P(1)	2.4662(4)
Mo(1)-C(4)	2.2893(16)	Mo(1)-P(2)	2.4763(4)
C(14)-Mo(1)-C(12)	64.71(6)	C(2)-Mo(1)-C(3)	35.90(6)
C(14)-Mo(1)-C(2)	93.40(6)	C(1)-Mo(1)-C(3)	62.94(6)
C(12)-Mo(1)-C(2)	136.99(7)	C(4)-Mo(1)-C(3)	36.05(6)
C(14)-Mo(1)-C(1)	122.29(6)	C(11)-Mo(1)-C(3)	142.06(7)
C(12)-Mo(1)-C(1)	165.57(6)	C(13)-Mo(1)-C(3)	84.33(7)
C(2)-Mo(1)-C(1)	36.70(6)	C(14)-Mo(1)-P(1)	84.36(4)
C(14)-Mo(1)-C(4)	120.17(6)	C(12)-Mo(1)-P(1)	116.55(5)
C(12)-Mo(1)-C(4)	94.22(6)	C(2)-Mo(1)-P(1)	95.94(4)
C(2)-Mo(1)-C(4)	64.09(6)	C(1)-Mo(1)-P(1)	77.63(4)
C(1)-Mo(1)-C(4)	71.35(6)	C(4)-Mo(1)-P(1)	147.58(5)
C(14)-Mo(1)-C(11)	71.36(6)	C(11)-Mo(1)-P(1)	82.61(5)
C(12)-Mo(1)-C(11)	36.50(7)	C(13)-Mo(1)-P(1)	116.69(5)
C(2)-Mo(1)-C(11)	164.76(6)	C(3)-Mo(1)-P(1)	131.74(5)
C(1)-Mo(1)-C(11)	154.17(6)	C(14)-Mo(1)-P(2)	148.66(4)
C(4)-Mo(1)-C(11)	123.41(7)	C(12)-Mo(1)-P(2)	97.54(5)
C(14)-Mo(1)-C(13)	36.53(6)	C(2)-Mo(1)-P(2)	115.59(4)
C(12)-Mo(1)-C(13)	36.04(7)	C(1)-Mo(1)-P(2)	81.39(4)
C(2)-Mo(1)-C(13)	105.28(7)	C(4)-Mo(1)-P(2)	85.08(5)
C(1)-Mo(1)-C(13)	141.98(7)	C(11)-Mo(1)-P(2)	79.28(5)
C(4)-Mo(1)-C(13)	93.98(7)	C(13)-Mo(1)-P(2)	133.49(5)
C(11)-Mo(1)-C(13)	62.67(7)	C(3)-Mo(1)-P(2)	116.62(4)
C(14)-Mo(1)-C(3)	93.68(6)	P(1)-Mo(1)-P(2)	81.171(15)
C(12)-Mo(1)-C(3)	105.57(7)		

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

P(1)-C(41)	1.8409(17)	C(22)-P(2)	1.8529(17)
P(1)-C(21)	1.8599(17)	P(2)-C(51)	1.8446(17)
P(1)-C(31)	1.8648(17)	P(2)-C(61)	1.8454(18)
C(1)-C(2)	1.439(2)	C(11)-C(12)	1.432(3)
C(2)-C(3)	1.420(2)	C(12)-C(13)	1.420(3)
C(2)-C(5)	1.509(2)	C(12)-C(15)	1.513(2)
C(3)-C(4)	1.427(2)	C(13)-C(14)	1.435(2)
C(3)-C(6)	1.512(2)	C(13)-C(16)	1.510(3)
C(3)-C(2)-C(1)	114.63(15)	C(13)-C(12)-C(11)	113.93(16)
C(3)-C(2)-C(5)	120.98(16)	C(13)-C(12)-C(15)	121.46(16)
C(1)-C(2)-C(5)	123.67(16)	C(11)-C(12)-C(15)	123.68(16)
C(2)-C(3)-C(4)	116.91(15)	C(12)-C(13)-C(14)	117.21(16)
C(2)-C(3)-C(6)	120.29(17)	C(12)-C(13)-C(16)	119.71(18)
C(4)-C(3)-C(6)	122.35(17)	C(14)-C(13)-C(16)	122.65(17)
C(21)-C(22)	1.533(2)		
C(31)-C(36)	1.392(3)	C(51)-C(56)	1.399(2)
C(31)-C(32)	1.395(2)	C(51)-C(52)	1.401(3)
C(32)-C(33)	1.392(3)	C(52)-C(53)	1.390(3)
C(33)-C(34)	1.364(3)	C(53)-C(54)	1.388(3)
C(34)-C(35)	1.382(3)	C(54)-C(55)	1.379(3)
C(35)-C(36)	1.387(3)	C(55)-C(56)	1.389(3)
C(41)-C(46)	1.393(2)	C(61)-C(62)	1.395(3)
C(41)-C(42)	1.404(3)	C(61)-C(66)	1.402(2)
C(42)-C(43)	1.383(3)	C(62)-C(63)	1.392(3)
C(43)-C(44)	1.387(3)	C(63)-C(64)	1.384(3)
C(44)-C(45)	1.380(3)	C(64)-C(65)	1.386(3)
C(45)-C(46)	1.395(3)	C(65)-C(66)	1.389(3)
C(41)-P(1)-C(21)	102.76(8)	C(21)-C(22)-P(2)	111.00(12)
C(41)-P(1)-C(31)	97.32(7)	C(51)-P(2)-C(61)	100.37(8)
C(21)-P(1)-C(31)	100.99(8)	C(51)-P(2)-C(22)	101.42(8)
C(22)-C(21)-P(1)	111.11(11)	C(61)-P(2)-C(22)	102.56(8)
C(36)-C(31)-C(32)	116.59(16)	C(56)-C(51)-C(52)	117.52(17)
C(36)-C(31)-P(1)	120.29(12)	C(56)-C(51)-P(2)	120.31(13)
C(32)-C(31)-P(1)	123.11(14)	C(52)-C(51)-P(2)	121.98(13)
C(33)-C(32)-C(31)	121.60(18)	C(53)-C(52)-C(51)	121.19(18)
C(34)-C(33)-C(32)	120.57(18)	C(54)-C(53)-C(52)	120.0(2)
C(33)-C(34)-C(35)	119.19(18)	C(55)-C(54)-C(53)	119.7(2)
C(34)-C(35)-C(36)	120.32(19)	C(54)-C(55)-C(56)	120.24(18)
C(35)-C(36)-C(31)	121.72(17)	C(55)-C(56)-C(51)	121.25(18)
C(46)-C(41)-C(42)	118.23(17)	C(62)-C(61)-C(66)	117.72(17)
C(46)-C(41)-P(1)	124.23(14)	C(62)-C(61)-P(2)	123.36(14)
C(42)-C(41)-P(1)	117.19(13)	C(66)-C(61)-P(2)	118.92(14)
C(43)-C(42)-C(41)	120.95(18)	C(63)-C(62)-C(61)	121.19(18)
C(42)-C(43)-C(44)	120.1(2)	C(64)-C(63)-C(62)	120.29(19)
C(45)-C(44)-C(43)	119.70(18)	C(63)-C(64)-C(65)	119.40(19)
C(44)-C(45)-C(46)	120.5(2)	C(64)-C(65)-C(66)	120.4(2)
C(41)-C(46)-C(45)	120.48(19)	C(65)-C(66)-C(61)	120.97(19)

Table 3. 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)15(1)	8(1)	10(1)	0(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(1) 18(1)	16(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
C(2) 14(1)	14(1)	25(1)	2(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(3) 19(1)	17(1)	21(1)	1(1)	7(1)	4(1)	4(1)
C(4) 23(1)	12(1)	21(1)	-5(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(5) 18(1)	21(1)	42(1)	1(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(6) 32(1)	35(1)	31(1)	1(1)	16(1)	2(1)	2(1)
C(11)20(1)	19(1)	23(1)	4(1)	-6(1)	2(1)	2(1)
C(12)28(1)	18(1)	15(1)	2(1)	-8(1)	-1(1)	-1(1)
C(13)33(1)	22(1)	13(1)	7(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(14)32(1)	16(1)	21(1)	9(1)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
C(15)46(1)	28(1)	23(1)	-3(1)	-13(1)	-5(1)	-5(1)
C(16)51(1)	52(1)	14(1)	5(1)	5(1)	-3(1)	-3(1)
P(1) 15(1)	9(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(21)27(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	5(1)	1(1)	1(1)
C(22)24(1)	11(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	0(1)	0(1)
P(2) 18(1)	9(1)	13(1)	0(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(31)18(1)	11(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(32)20(1)	15(1)	62(2)	1(1)	-9(1)	0(1)	0(1)
C(33)29(1)	11(1)	76(2)	0(1)	-9(1)	0(1)	0(1)
C(34)23(1)	16(1)	56(1)	-1(1)	-6(1)	8(1)	8(1)
C(35)16(1)	21(1)	72(2)	0(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(36)19(1)	13(1)	52(1)	-1(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(41)16(1)	12(1)	22(1)	-5(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(42)20(1)	18(1)	29(1)	-4(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(43)20(1)	18(1)	47(1)	-5(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(44)19(1)	27(1)	52(1)	-16(1)	-11(1)	0(1)	0(1)
C(45)28(1)	38(1)	33(1)	-12(1)	-14(1)	4(1)	4(1)
C(46)23(1)	25(1)	23(1)	-4(1)	-5(1)	4(1)	4(1)
C(51)23(1)	12(1)	17(1)	3(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(52)57(1)	17(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	7(1)	7(1)
C(53)74(2)	32(1)	21(1)	5(1)	-7(1)	15(1)	15(1)
C(54)60(2)	28(1)	32(1)	12(1)	-2(1)	16(1)	16(1)
C(55)46(1)	17(1)	32(1)	4(1)	9(1)	10(1)	10(1)
C(56)30(1)	15(1)	22(1)	1(1)	5(1)	1(1)	1(1)
C(61)22(1)	12(1)	20(1)	2(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
C(62)22(1)	21(1)	26(1)	3(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(63)19(1)	30(1)	42(1)	7(1)	-3(1)	-3(1)	-3(1)
C(64)30(1)	25(1)	47(1)	2(1)	-13(1)	-9(1)	-9(1)
C(65)38(1)	24(1)	37(1)	-10(1)	-7(1)	-4(1)	-4(1)
C(66)27(1)	21(1)	29(1)	-6(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1588	7960	919	25
H(1B)	1472	6751	733	25
H(4A)	2391	8763	2151	28
H(4B)	2100	8900	1559	28
H(5A)	-61	5606	1781	40
H(5B)	-121	5591	1171	40
H(5C)	-1104	6382	1474	40
H(6A)	-643	7778	2279	48
H(6B)	705	7893	2640	48
H(6C)	198	6730	2455	48
H(11A)	6178	6784	1833	31
H(11B)	5562	5649	1935	31
H(14A)	2167	5122	2214	34
H(14B)	3735	4860	2094	34
H(15A)	4487	8304	2724	49
H(15B)	5994	8103	2512	49
H(15C)	5511	7477	3007	49
H(16A)	3298	6261	3251	58
H(16B)	1832	6201	2958	58
H(16C)	2641	7319	2997	58
H(21A)	4952	5713	210	22
H(21B)	3691	6543	216	22
H(22A)	5686	7570	305	22
H(22B)	6300	6802	745	22
H(32)	3754	3126	969	39
H(33)	5404	1793	1100	46
H(34)	7691	2240	1262	38
H(35)	8328	4047	1305	44
H(36)	6685	5385	1187	33
H(42)	1706	4116	1363	27
H(43)	157	2854	1032	34
H(44)	-215	2706	152	40
H(45)	1005	3799	-395	40
H(46)	2627	5025	-69	29
H(52)	3735	8199	15	37
H(53)	2487	9468	-459	51
H(54)	1751	11053	-74	48
H(55)	2380	11405	772	37
H(56)	3652	10151	1246	27
H(62)	7631	8166	897	28
H(63)	9459	9144	1259	36
H(64)	9086	10328	1930	41
H(65)	6866	10530	2237	40
H(66)	5041	9534	1888	31

XI. [MoF₂(dppe)₂](BF₄)

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin./max.: 0.7242 / 0.9067).

The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting.

Table 1 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)	4991(1)	3052(1)	4992(1)	19(1)
P(1)	3993(1)	2791(1)	6047(1)	15(1)
P(2)	4960(1)	4068(1)	5514(1)	14(1)
C(1)	3632(3)	3492(1)	6457(1)	25(1)
C(2)	3477(3)	4018(1)	6007(1)	23(1)
C(11)	4958(3)	2385(1)	6660(1)	20(1)
C(12)	6350(3)	2479(1)	6721(1)	27(1)
C(13)	7113(3)	2221(2)	7218(2)	36(1)
C(14)	6487(4)	1868(2)	7649(2)	41(1)
C(15)	5106(4)	1778(2)	7591(2)	44(1)
C(16)	4330(3)	2037(1)	7102(1)	32(1)
C(21)	2386(3)	2403(1)	5936(1)	22(1)
C(22)	2380(3)	1785(1)	5842(1)	29(1)
C(23)	1195(3)	1483(2)	5687(2)	41(1)
C(24)	-23(4)	1791(2)	5621(2)	51(1)
C(25)	-39(3)	2388(2)	5720(2)	56(1)
C(26)	1154(3)	2699(2)	5873(2)	39(1)
C(31)	4646(2)	4728(1)	5034(1)	15(1)
C(32)	3338(3)	4947(1)	4913(1)	22(1)
C(33)	3122(3)	5420(1)	4498(1)	25(1)
C(34)	4200(3)	5677(1)	4206(1)	27(1)
C(35)	5511(3)	5464(1)	4332(1)	30(1)
C(36)	5734(3)	4989(1)	4742(1)	23(1)
C(41)	6343(3)	4294(1)	6057(1)	19(1)
C(42)	6177(3)	4768(2)	6466(2)	40(1)
C(43)	7229(4)	4953(2)	6874(2)	44(1)
C(44)	8463(3)	4665(1)	6878(2)	31(1)
C(45)	8659(3)	4199(1)	6475(2)	30(1)
C(46)	7600(3)	4013(1)	6060(1)	23(1)
P(3)	4880(1)	2034(1)	4492(1)	13(1)
P(4)	6005(1)	3268(1)	3928(1)	13(1)
C(51)	6366(2)	2019(1)	3995(1)	18(1)
C(52)	6343(3)	2544(1)	3538(1)	19(1)
C(61)	5153(2)	1383(1)	4996(1)	16(1)
C(62)	6071(3)	1438(1)	5512(1)	22(1)
C(63)	6282(3)	973(1)	5933(1)	28(1)
C(64)	5576(3)	445(1)	5836(2)	30(1)
C(65)	4676(3)	384(1)	5329(2)	32(1)
C(66)	4442(2)	850(1)	4903(1)	20(1)
C(71)	3391(2)	1879(1)	3982(1)	17(1)
C(72)	3454(3)	1548(1)	3427(1)	25(1)
C(73)	2286(3)	1435(2)	3056(1)	31(1)
C(74)	1045(3)	1656(1)	3229(1)	27(1)
C(75)	972(3)	1981(1)	3775(1)	26(1)
C(76)	2133(3)	2096(1)	4152(1)	20(1)
C(81)	5030(2)	3681(1)	3326(1)	16(1)
C(82)	5270(3)	3614(1)	2684(1)	22(1)
C(83)	4599(3)	3965(1)	2236(1)	27(1)
C(84)	3688(3)	4395(1)	2422(1)	25(1)
C(85)	3437(3)	4464(1)	3055(1)	25(1)
C(86)	4100(3)	4108(1)	3504(1)	21(1)
C(91)	7646(2)	3649(1)	3968(1)	19(1)
C(92)	7811(3)	4209(1)	3701(1)	26(1)
C(93)	9078(3)	4488(1)	3742(2)	36(1)
C(94)	10165(3)	4206(2)	4049(2)	42(1)

C(95)	10016(3)	3655(2)	4327(2)	36(1)
C(96)	8751(3)	3377(2)	4285(1)	28(1)
F(1)	3235(2)	3276(1)	4715(1)	25(1)
F(2)	6753(2)	2852(1)	5265(1)	23(1)
B(1)	6703(3)	906(1)	2641(1)	23(1)
F(3)	8017(2)	1042(1)	2833(1)	53(1)
F(4)	6058(2)	635(1)	3140(1)	35(1)
F(5)	6012(2)	1420(1)	2465(1)	37(1)
F(6)	6705(2)	526(1)	2126(1)	36(1)

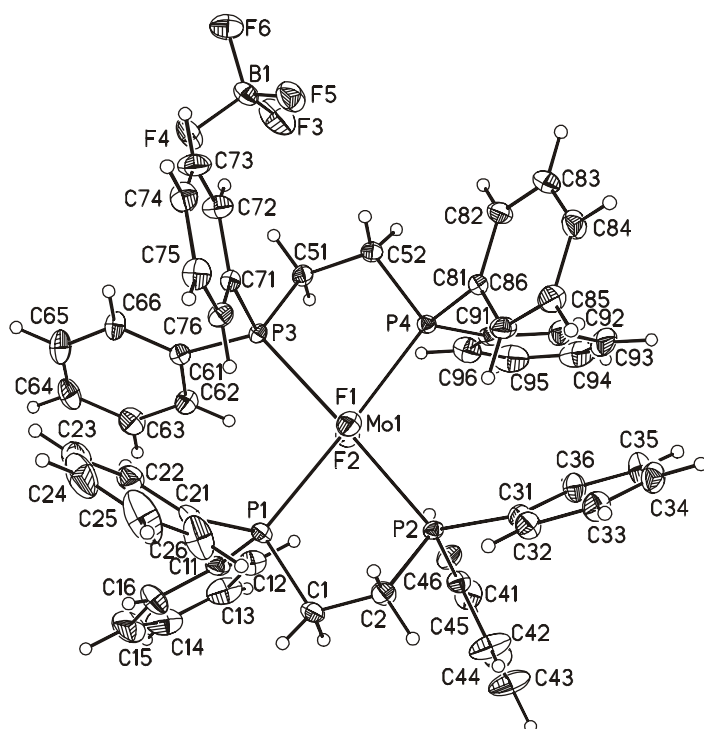


Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Mo(1)-F(2)	1.8605(16)	Mo(1)-F(1)	1.8732(17)
Mo(1)-P(1)	2.5518(6)	Mo(1)-P(3)	2.5260(6)
Mo(1)-P(2)	2.5418(6)	Mo(1)-P(4)	2.5549(6)
P(1)-C(21)	1.816(3)	P(3)-C(71)	1.816(3)
P(1)-C(11)	1.820(3)	P(3)-C(61)	1.827(3)
P(1)-C(1)	1.844(3)	P(3)-C(51)	1.845(2)
P(2)-C(41)	1.815(3)	P(4)-C(81)	1.816(2)
P(2)-C(31)	1.820(2)	P(4)-C(91)	1.832(2)
P(2)-C(2)	1.840(3)	P(4)-C(52)	1.867(3)
C(1)-C(2)	1.525(4)	C(51)-C(52)	1.528(3)
C(11)-C(16)	1.389(4)	C(61)-C(62)	1.392(4)
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(61)-C(66)	1.401(3)
C(12)-C(13)	1.392(4)	C(62)-C(63)	1.384(4)
C(13)-C(14)	1.377(5)	C(63)-C(64)	1.389(4)
C(14)-C(15)	1.378(6)	C(64)-C(65)	1.367(5)
C(15)-C(16)	1.387(4)	C(65)-C(66)	1.397(4)
C(21)-C(26)	1.388(4)	C(71)-C(72)	1.396(4)
C(21)-C(22)	1.407(4)	C(71)-C(76)	1.397(3)
C(22)-C(23)	1.379(4)	C(72)-C(73)	1.388(4)
C(23)-C(24)	1.390(6)	C(73)-C(74)	1.387(4)
C(24)-C(25)	1.360(7)	C(74)-C(75)	1.373(4)
C(25)-C(26)	1.395(5)	C(75)-C(76)	1.391(4)
C(31)-C(32)	1.394(3)	C(81)-C(86)	1.393(3)
C(31)-C(36)	1.394(3)	C(81)-C(82)	1.398(3)
C(32)-C(33)	1.392(4)	C(82)-C(83)	1.381(4)

C(33)-C(34)	1.381(4)	C(83)-C(84)	1.390(4)
C(34)-C(35)	1.394(4)	C(84)-C(85)	1.383(4)
C(35)-C(36)	1.389(4)	C(85)-C(86)	1.385(4)
C(41)-C(42)	1.388(4)	C(91)-C(92)	1.394(4)
C(41)-C(46)	1.393(4)	C(91)-C(96)	1.395(4)
C(42)-C(43)	1.384(4)	C(92)-C(93)	1.398(4)
C(43)-C(44)	1.380(5)	C(93)-C(94)	1.383(5)
C(44)-C(45)	1.373(4)	C(94)-C(95)	1.384(6)
C(45)-C(46)	1.397(4)	C(95)-C(96)	1.395(4)
F(2)-Mo(1)-F(1)	178.33(8)	P(3)-Mo(1)-P(1)	98.43(2)
F(2)-Mo(1)-P(3)	86.10(5)	P(2)-Mo(1)-P(1)	79.29(2)
F(1)-Mo(1)-P(3)	95.27(5)	F(2)-Mo(1)-P(4)	85.49(5)
F(2)-Mo(1)-P(2)	96.50(5)	F(1)-Mo(1)-P(4)	93.81(5)
F(1)-Mo(1)-P(2)	82.17(5)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.29(2)
P(3)-Mo(1)-P(2)	176.63(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	103.01(2)
F(2)-Mo(1)-P(1)	93.78(5)	P(1)-Mo(1)-P(4)	177.65(2)
F(1)-Mo(1)-P(1)	86.98(5)	C(71)-P(3)-C(61)	106.56(11)
C(21)-P(1)-C(11)	106.01(12)	C(71)-P(3)-C(51)	107.42(12)
C(21)-P(1)-C(1)	106.65(13)	C(61)-P(3)-C(51)	102.65(11)
C(11)-P(1)-C(1)	101.56(13)	C(71)-P(3)-Mo(1)	116.28(8)
C(21)-P(1)-Mo(1)	111.58(9)	C(61)-P(3)-Mo(1)	118.78(9)
C(11)-P(1)-Mo(1)	121.98(9)	C(51)-P(3)-Mo(1)	103.69(8)
C(1)-P(1)-Mo(1)	107.76(9)	C(81)-P(4)-C(91)	103.37(12)
C(41)-P(2)-C(31)	103.16(11)	C(81)-P(4)-C(52)	103.67(12)
C(41)-P(2)-C(2)	104.60(13)	C(91)-P(4)-C(52)	104.75(11)
C(31)-P(2)-C(2)	104.28(11)	C(81)-P(4)-Mo(1)	120.03(8)
C(41)-P(2)-Mo(1)	120.28(8)	C(91)-P(4)-Mo(1)	115.46(8)
C(31)-P(2)-Mo(1)	119.87(8)	C(52)-P(4)-Mo(1)	108.01(8)
C(2)-P(2)-Mo(1)	102.60(9)	C(52)-C(51)-P(3)	110.99(16)
C(2)-C(1)-P(1)	112.84(19)	C(51)-C(52)-P(4)	113.23(17)
C(1)-C(2)-P(2)	110.02(18)	C(62)-C(61)-C(66)	119.4(2)
C(16)-C(11)-C(12)	119.6(3)	C(62)-C(61)-P(3)	117.39(18)
C(16)-C(11)-P(1)	122.0(2)	C(66)-C(61)-P(3)	123.2(2)
C(12)-C(11)-P(1)	118.2(2)	C(63)-C(62)-C(61)	120.7(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(3)	C(62)-C(63)-C(64)	119.6(3)
C(14)-C(13)-C(12)	119.9(3)	C(65)-C(64)-C(63)	120.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.9(3)	C(64)-C(65)-C(66)	120.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.8(3)	C(65)-C(66)-C(61)	119.1(2)
C(15)-C(16)-C(11)	119.5(3)	C(72)-C(71)-C(76)	118.6(2)
C(26)-C(21)-C(22)	117.7(3)	C(72)-C(71)-P(3)	122.48(19)
C(26)-C(21)-P(1)	122.4(2)	C(76)-C(71)-P(3)	118.87(19)
C(22)-C(21)-P(1)	119.5(2)	C(73)-C(72)-C(71)	120.4(3)
C(23)-C(22)-C(21)	121.3(3)	C(74)-C(73)-C(72)	120.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(4)	C(75)-C(74)-C(73)	119.7(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.6(3)	C(74)-C(75)-C(76)	120.6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.1(3)	C(75)-C(76)-C(71)	120.3(2)
C(21)-C(26)-C(25)	120.4(4)	C(86)-C(81)-C(82)	118.8(2)
C(32)-C(31)-C(36)	119.6(2)	C(86)-C(81)-P(4)	119.79(19)
C(32)-C(31)-P(2)	121.65(19)	C(82)-C(81)-P(4)	121.21(18)
C(36)-C(31)-P(2)	118.52(18)	C(83)-C(82)-C(81)	120.5(2)
C(33)-C(32)-C(31)	120.1(2)	C(82)-C(83)-C(84)	120.1(3)
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(2)	C(85)-C(84)-C(83)	120.0(2)
C(33)-C(34)-C(35)	119.9(3)	C(84)-C(85)-C(86)	120.0(3)
C(36)-C(35)-C(34)	120.2(3)	C(85)-C(86)-C(81)	120.6(2)
C(35)-C(36)-C(31)	120.0(2)	C(92)-C(91)-C(96)	119.3(2)
C(42)-C(41)-C(46)	118.5(3)	C(92)-C(91)-P(4)	121.6(2)
C(42)-C(41)-P(2)	120.3(2)	C(96)-C(91)-P(4)	119.1(2)
C(46)-C(41)-P(2)	121.2(2)	C(91)-C(92)-C(93)	120.2(3)
C(43)-C(42)-C(41)	121.0(3)	C(94)-C(93)-C(92)	119.6(3)
C(44)-C(43)-C(42)	119.8(3)	C(93)-C(94)-C(95)	121.0(3)
C(45)-C(44)-C(43)	120.5(3)	C(94)-C(95)-C(96)	119.2(3)
C(44)-C(45)-C(46)	119.8(3)	C(95)-C(96)-C(91)	120.7(3)
C(41)-C(46)-C(45)	120.5(3)		
B(1)-F(3)	1.375(4)	B(1)-F(6)	1.387(4)

B(1)-F(5)	1.385(4)	B(1)-F(4)	1.400(3)
F(3)-B(1)-F(5)	109.8(3)	F(3)-B(1)-F(4)	109.2(2)
F(3)-B(1)-F(6)	109.6(2)	F(5)-B(1)-F(4)	109.4(2)
F(5)-B(1)-F(6)	108.9(2)	F(6)-B(1)-F(4)	109.9(2)

Table 3. 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)30(1)	12(1)	15(1)	-2(1)	9(1)	-4(1)	
P(1) 16(1)	16(1)	13(1)	2(1)	3(1)	3(1)	
P(2) 16(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	3(1)	
C(1) 38(2)	20(1)	17(1)	2(1)	11(1)	4(1)	
C(2) 28(1)	18(1)	23(1)	2(1)	9(1)	8(1)	
C(11)29(1)	20(1)	13(1)	1(1)	1(1)	6(1)	
C(12)26(1)	28(1)	26(1)	-2(1)	-3(1)	7(1)	
C(13)37(2)	39(2)	32(2)	-6(1)	-12(1)	16(1)	
C(14)60(2)	38(2)	24(2)	2(1)	-11(1)	25(2)	
C(15)61(2)	44(2)	26(2)	15(1)	0(2)	11(2)	
C(16)35(2)	39(2)	22(1)	12(1)	3(1)	0(1)	
C(21)17(1)	32(1)	16(1)	7(1)	4(1)	0(1)	
C(22)27(1)	35(1)	24(1)	-4(1)	8(1)	-8(1)	
C(23)37(2)	53(2)	33(2)	-4(2)	10(1)	-23(2)	
C(24)33(2)	77(3)	41(2)	20(2)	-5(2)	-29(2)	
C(25)20(2)	82(3)	65(3)	37(2)	1(2)	1(2)	
C(26)21(1)	43(2)	54(2)	22(2)	6(1)	6(1)	
C(31)16(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)	
C(32)20(1)	21(1)	25(1)	4(1)	2(1)	6(1)	
C(33)25(1)	23(1)	28(1)	3(1)	-4(1)	7(1)	
C(34)33(1)	20(1)	28(1)	6(1)	-6(1)	0(1)	
C(35)26(1)	29(1)	33(2)	12(1)	-3(1)	-6(1)	
C(36)19(1)	23(1)	28(1)	5(1)	-1(1)	-3(1)	
C(41)22(1)	20(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	4(1)	
C(42)34(2)	44(2)	39(2)	-22(2)	-13(1)	16(1)	
C(43)43(2)	50(2)	37(2)	-26(2)	-15(1)	6(2)	
C(44)30(1)	37(2)	26(1)	0(1)	-8(1)	-4(1)	
C(45)21(1)	32(1)	35(2)	1(1)	-7(1)	-1(1)	
C(46)20(1)	21(1)	28(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)	
P(3) 14(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	1(1)	
P(4) 13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	0(1)	
C(51)19(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	2(1)	
C(52)22(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	1(1)	
C(61)14(1)	17(1)	17(1)	0(1)	1(1)	1(1)	
C(62)22(1)	20(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	1(1)	
C(63)29(1)	29(1)	26(1)	7(1)	-4(1)	5(1)	
C(64)30(1)	27(1)	33(2)	15(1)	5(1)	5(1)	
C(65)31(1)	20(1)	44(2)	10(1)	2(1)	-1(1)	
C(66)11(1)	19(1)	29(1)	5(1)	-6(1)	-2(1)	
C(71)18(1)	15(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-1(1)	
C(72)22(1)	32(1)	22(1)	-7(1)	0(1)	1(1)	
C(73)34(2)	40(2)	19(1)	-10(1)	-1(1)	-5(1)	
C(74)23(1)	32(1)	25(1)	4(1)	-9(1)	-7(1)	
C(75)20(1)	28(1)	31(2)	2(1)	-1(1)	1(1)	
C(76)18(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	0(1)	
C(81)18(1)	15(1)	14(1)	1(1)	1(1)	-2(1)	
C(82)26(1)	25(1)	16(1)	0(1)	3(1)	2(1)	
C(83)37(1)	28(1)	14(1)	2(1)	0(1)	-1(1)	
C(84)29(1)	23(1)	23(1)	7(1)	-4(1)	-1(1)	
C(85)27(1)	22(1)	24(1)	0(1)	-5(1)	5(1)	
C(86)26(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)	
C(91)16(1)	23(1)	17(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)	
C(92)26(1)	23(1)	29(1)	-4(1)	7(1)	-8(1)	
C(93)35(2)	31(2)	43(2)	-10(1)	13(1)	-20(1)	
C(94)24(1)	60(2)	42(2)	-22(2)	10(1)	-23(1)	
C(95)15(1)	59(2)	35(2)	-11(2)	-3(1)	-5(1)	
C(96)18(1)	38(2)	26(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)	
F(1) 28(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	6(1)	-6(1)	
F(2) 23(1)	23(1)	24(1)	0(1)	0(1)	1(1)	
B(1) 22(1)	30(2)	18(1)	5(1)	0(1)	0(1)	

F(3) 30(1)	93(2)	36(1)	20(1)	-14(1)	-22(1)
F(4) 39(1)	36(1)	31(1)	10(1)	15(1)	3(1)
F(5) 51(1)	29(1)	32(1)	7(1)	9(1)	10(1)
F(6) 39(1)	41(1)	29(1)	-8(1)	6(1)	6(1)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2786	3445	6686	29
H(1B)	4378	3574	6773	29
H(2A)	3392	4389	6253	27
H(2B)	2643	3970	5733	27
H(12)	6782	2721	6423	32
H(13)	8064	2287	7259	44
H(14)	7008	1688	7985	49
H(15)	4679	1534	7890	53
H(16)	3377	1977	7070	38
H(22)	3209	1571	5886	34
H(23)	1211	1065	5625	49
H(24)	-841	1587	5508	61
H(25)	-876	2596	5685	67
H(26)	1123	3117	5935	47
H(32)	2594	4774	5114	26
H(33)	2229	5567	4414	30
H(34)	4048	5998	3921	32
H(35)	6254	5643	4135	35
H(36)	6628	4843	4824	28
H(42)	5329	4967	6465	47
H(43)	7101	5278	7151	52
H(44)	9182	4791	7160	38
H(45)	9512	4003	6479	35
H(46)	7739	3693	5779	28
H(51A)	7207	2033	4268	21
H(51B)	6366	1643	3752	21
H(52A)	5634	2474	3199	23
H(52B)	7228	2566	3337	23
H(62)	6557	1798	5576	27
H(63)	6907	1015	6285	33
H(64)	5719	125	6124	36
H(65)	4204	19	5266	38
H(66)	3809	805	4554	24
H(72)	4302	1398	3302	30
H(73)	2337	1206	2681	37
H(74)	249	1582	2971	32
H(75)	120	2128	3896	32
H(76)	2071	2324	4527	24
H(82)	5900	3324	2555	26
H(83)	4760	3913	1801	32
H(84)	3238	4641	2114	30
H(85)	2810	4756	3181	30
H(86)	3919	4155	3938	25
H(92)	7061	4401	3491	31
H(93)	9191	4868	3559	43
H(94)	11028	4394	4071	50
H(95)	10766	3468	4543	44
H(96)	8640	2999	4475	33

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit, dieses interessante und abwechslungsreiche Thema zu bearbeiten. Ich habe unsere umfangreichen Gespräche, die wertvollen Anregungen und die vielen Freiheiten immer sehr zu schätzen gewusst.

Desweiteren danke ich:

- Dr. Gerhard Peters für die Aufnahme der NMR-Spektren, die Hilfe bei den elektrochemischen Messungen und für die vielen Ratschläge bei der Interpretation.
- PD Dr. Christian Näther und Inke Jess für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen, insbesondere für die unkomplizierte Hilfe bei einigen „schwierigen Fällen“.
- Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke für die Messung der Raman-Spektren und die Hilfe bei allen spektroskopischen Fragen. Ihnen und Marianne Karbstein danke ich außerdem für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Maren Rasmussen für die Durchführung der Magnetmessungen.
- Dr. Erhard Haupt und Gabriele Eggers von der Universität Hamburg für die Durchführung der ESR-Messung.
- unserem Glasbläser Martin Godenscheidt für die schnelle, unkomplizierte Hilfe, sowie den Verwaltungsspezialistinnen Cornelia Möller, Ute Sobotta, Britta Bahn und allen anderen Mitarbeitern der AC für die Erledigung der organisatorischen Dinge.
- meinen OC-Kollegen für ihre kritische Sicht der Dinge und die vielen Anregungen.

Außerdem möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für die Hilfe, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Gerald Stephan
Moorwiese 7
24837 Schleswig

Jungmannstr. 63
24105 Kiel

Tel.: 0431/577122

Geboren am 02.05.1979 in Schleswig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

August 1985 bis Juni 1989: Besuch der Wilhelminenschule in Schleswig

August 1989 bis Juni 1998: Besuch der Domschule in Schleswig

Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Juli 1998 bis April 1999, Juli 1999: Grundwehrdienst/Reserveübung beim Luftwaffenversorgungsbataillon 7 in Husum

Hochschulausbildung

WS 1999/2000: Beginn des Chemiestudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Oktober 2001: Diplomchemiker-Vorprüfung

Oktober 2003: Diplomchemiker-Hauptprüfung

November 2003 bis Juni 2004: Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel
Thema: „Synthese, spektroskopische und quantenchemische Untersuchung von Mo-N₂- und NNH₂-Komplexen mit P5-Ligandierung“

seit Juli 2004: Promotion bei Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

Publikationen

- G. C. Stephan, G. Peters, N. Lehnert, C. M. Habeck, C. Näther, F. Tucek, „Bonding, Activation and Protonation of Dinitrogen on a Molybdenum Pentaphosphin Complex: Comparison to *trans*-Bis(Dinitrogen) and Nitril-Dinitrogen Complexes with Tetraphosphine Coordination“, *Can. J. Chem.*, **2005**, 83, 385. (*Special Issue 40 Years N₂ Chemistry*)
- G. C. Stephan, C. Sivasankar, C. Näther, F. Tucek, „Mo- and W-N₂ and -CO complexes with novel mixed P/N ligands: Structural properties and implications to synthetic nitrogen fixation“, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, in press. (DOI: 10.1016/j.ica.2007.06.046)
- G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Tucek, „Energetics and Mechanism of Ammonia Synthesis through the Chatt Cycle: Conditions for a Catalytic Mode and Comparison with the Schrock Cycle“, *Chemistry, Eur. J.*, **2007**, accepted for publication
- G. C. Stephan, C. Näther, F. Tucek, „Synthesis and characterisation of a new Mo(I)-dimethylbutadien phosphine complex“, manuscript in preparation
- G. C. Stephan, C. Näther, F. Tucek, „Crystal structure of [MoF(NNH₂)(dppe)(pyNHP₂)](BF₄)₂“, manuscript in preparation

Konferenzbeiträge

- **ICBIC XIII.**
Poster: Activation of N₂ at Molybdenum Complexes with Mixed P/N Ligands Vienna, Austria, 2007.
- **DFG Meeting SFB1118.**
Sekundäre Wechselwirkung, Aktivierung kleiner Moleküle, Münster, 2007; Schleiden, 2006; Bonn, 2005.
- **Deutsches Koordinationschemiker Treffen.**
Vortrag: Neue Liganden für die Aktivierung von N₂ an Molybdänzentren Göttingen, 2006.
- **Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium.**
Vortrag: ³¹P-NMR-Spektroskopische Untersuchung von Molybdän-N₂-Pentaphosphin-Komplexen Rostock, 2005.
- **Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium.**
Poster: Aktivierung von N₂ an Mo-Pentaphosphinkomplexen Hamburg, 2004.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel „Bindung und Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Theoretische Untersuchungen und Synthese neuer Liganden“ 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.

Kiel, den

Gerald C. Stephan