

Synthese und spektroskopische
Untersuchung von Molybdän-N₂- und
CO-Komplexen:
Modifikation des Chatt-Zyklus durch
Fünffachkoordination und
Festkörperfixierung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von
Kristina Klatt
Kiel, 2008

Referent: Prof. Dr. F. Tuzek

Korreferent: Prof. Dr. W. Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 02.12.2008

Zum Druck genehmigt: 02.12.2008

Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Für meine Mutter

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Stickstofffixierung an Molybdän(0)-Komplexen mit Phosphinliganden.

Im ersten Abschnitt liegt das Hauptaugenmerk auf der spektroskopischen Untersuchung von Monodistickstoffkomplexen mit Pentaphosphinkoordination bestehend aus einem dreizähligen Liganden (Bisdiphenylphosphinoethylphenylphosphin) und drei verschiedenen zweizähligen Liganden (Bisdiethylphosphinoethan, Bisdiphenylphosphinoethan und 1,2-Bisdiphenylphosphinopropan).

Der zweite Teil beschreibt die Untersuchung der Bindungseigenschaften dreier verschiedener gemischter P_2/N -Liganden (Bisdiphenylphosphinoethylamin, Bisdiphenylphosphinoethylmethylamin und Bisdiphenylphosphinopropylamin), die als Baustein für den Aufbau eines fünfzähligen Liganden am Metallzentrum dienen sollen.

Im letzten Abschnitt werden Systeme untersucht, die aufgrund ihrer Ligandengeometrie die Möglichkeit bieten, auf Oberflächenmaterialien fixiert zu werden.

Hierzu wurden drei verschiedene Liganden mit zwei Phosphindonoren für die Koordination an das Metallzentrum und zwei oder drei Alkoxygruppen für die Bindung an das Oberflächenmaterial synthetisiert. Diese wurden zur Komplexsynthese verwendet.

Mit den Fixierungsprodukten eines erhaltenen Bisdistickstoffkomplexes und eines Tetracarbonylkomplexes wurden CP-MAS-NMR Untersuchungen durchgeführt.

Abstract

This work is concerned with nitrogen fixation with molybdenum(0)-phosphine complexes.

The main focus of the first part is on the spectroscopic investigations of dinitrogen complexes in pentaphosphine coordination, which consists of a tridentate ligand (bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine) and three different bidentate ligands (bis(diethylphosphino)ethane, bis(diphenylphosphino)ethane und 1,2-bis(diphenylphosphino)propane).

The second part deals with the coordination chemistry of the three synthesized mixed P₂/N-ligands (bis(diphenylphosphinoethyl)amine, bis(diphenylphosphinoethyl)methylamine und bis(diphenylphosphino)propylamine), which could be a building block of a pentadentate ligand.

The last chapter deals with systems, which caused by their ligand geometry, are able to be fixed on surfaces.

Therefore three different ligands with two phosphine donors for the coordination on the metal centre and two or three alkoxy groups for binding at the surface material were synthesized. These ligands were used for complex synthesis

With the fixation products of an obtained bis(dinitrogen) complex and a tetracarbonyl complex CP-MAS NMR studies were carried out.

Inhalt

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Literaturübersicht	5
2.1	Der Haber-Bosch Prozess.....	5
2.2	Biologische Stickstofffixierung: Die Nitrogenase	8
2.2.1	Das Fe-Protein.....	11
2.2.2	Das MoFe-Protein	12
2.2.3	Der Thornley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase.....	14
2.2.4	Alternative Nitrogenasen.....	16
2.3	Synthetische Stickstofffixierung	17
2.3.1	Schrock-Zyklus	18
2.3.2	Chatt-Zyklus.....	20
2.4	Mesoporöse Materialien	24
2.4.1	Möglichkeiten der Funktionalisierung	25
2.4.2	SBA-15.....	26
2.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	28
3	Molybdän(0)-Komplexe in Pentaphosphinumgebung.....	31
3.1	Synthesen	32
3.1.1	[MoCl ₄ (NCCH ₃) ₂]	33
3.1.2	[MoCl ₄ (thf) ₂]	34
3.1.3	[MoCl ₃ (thf) ₃]	35
3.1.4	[MoCl ₃ (dpepp)]	36
3.1.5	[Mo(N ₂)(dpepp)(depe)] (1).....	37
3.1.6	[Mo(N ₂)(dpepp)(dppe)] (2)	38
3.1.7	[Mo(N ₂)(dpepp)(1,2-dppp)] (3).....	39
3.2	Spektroskopische Untersuchungen	40
3.2.1	NMR-Spektroskopie.....	40
3.2.1.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N ₂)(dpepp)(depe)] (1)	40
3.2.1.2	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂)(dpepp)(dppe)] 2.....	44
3.2.1.3	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂)(dpepp)(1,2-dppp)] (3)	50
3.2.2	Schwingungsspektroskopie	55
3.2.2.1	[Mo(N ₂)(dpepp)(depe)] (1).....	55
3.2.2.2	[Mo(N ₂)(dpepp)(dppe)] (2)	56

3.2.2.3	[Mo(N ₂)(dpepp)(1,2-dppp)] (3).....	57
3.3	Diskussion	58
4	Molybdänkomplexe mit gemischten P₂/N-Liganden.....	61
4.1	Synthesen	62
4.1.1	PNHP	63
4.1.2	prPNHP	64
4.1.3	PNMeP	65
4.1.4	[MoBr ₃ (thf) ₃].....	66
4.1.5	[MoBr ₃ (PNHP)]	67
4.1.6	[MoBr ₃ (prPNHP)]	68
4.1.7	[MoCl ₃ (PNMeP)]	69
4.1.8	Versuch der Darstellung von [Mo(N ₂)(PNHP)(diphos)]	70
4.1.9	Versuch der Darstellung von [Mo(N ₂)(prPNHP)(diphos)]	71
4.1.10	[Mo(N ₂)(PNMeP)(diphos)]	72
4.1.11	[Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PMe)(prPNHP)]	73
4.1.12	[Mo(N ₂)(prPNHP)(diphos)] aus dem Bisdistickstoffkomplex.....	74
4.1.13	[MoCl ₃ (PNHP-Benzoesäureamid)]	75
4.2	Spektroskopische Untersuchungen	76
4.2.1	PNHP	76
4.2.2	prPNHP	77
4.2.3	[Mo(N ₂)(PNHP)(dppe)]	78
4.2.3.1	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂)(PNHP)(dppe)]	78
4.2.3.2	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂)(PNHP)(dppe)]	79
4.2.4	[Mo(N ₂)(prPNHP)(dppe)]	80
4.2.4.1	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂)(prPNHP)(dppe)]	80
4.2.5	[Mo(N ₂)(PNMeP)(dppm)].....	81
4.2.5.1	³¹ P-NMR-Spektrum von [Mo(N ₂)(PNMeP)(dppm)]	81
4.2.5.2	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂)(PNMeP)(dppm)].....	82
4.2.6	[Mo(N ₂)(PNMeP)(dppe)]	83
4.2.6.1	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂)(PNMeP)(dppe)]	83
4.2.7	[Mo(N ₂)(PNMeP)(dppp)].....	84
4.2.7.1	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂)(PNMeP)(dppp)].....	84
4.2.8	[Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PMe)(prPNHP)]	85
4.2.8.1	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PMe)(prPNHP)]	85

4.2.8.2	Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})(\text{prPNHP})]$.	86
4.2.8.3	Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})(\text{prPNHP})]$ mit dppe umgesetzt.....	87
4.2.8.4	Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})(\text{prPNHP})]$ mit dppm umgesetzt.....	88
4.2.8.5	Infrarotspektren von $[\text{MoCl}_3(\text{prPNHP})]$ und $[\text{MoCl}_3(\text{prPNHP-Benzoensäureamid})]$	89
4.3	Diskussion der Ergebnisse	90
5	Oberflächenfixierung von Molybdänkomplexen.....	92
5.1	Synthesen der Liganden	94
5.1.1	Synthese von Sila-dppp $((\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)$	94
5.1.1.1	TMEDALiCH ₂ PPh ₂	94
5.1.1.2	$(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$	95
5.1.2	Synthese von Sila-NP ₂ $((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)$	96
5.1.3	Synthese von Sila-dmpp $((\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)$	97
5.1.3.1	Synthese von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li}$	97
5.1.3.2	Synthese von $(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	97
5.2	Synthesen der Metallvorstufen.....	98
5.2.1	$[\text{MoCl}_4(\text{dppm})]$	98
5.2.2	$[\text{MoCl}_4(\text{dppe})]$	99
5.2.3	$[\text{MoBr}_3(\text{dppe})(\text{thf})]$	100
5.2.4	$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$	101
5.2.5	$[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$	102
5.2.6	$[\text{MoOI}_2(\text{PMe}_3)_3]$	103
5.3	Synthese und Untersuchung von fixierbaren Stickstoffkomplexen	104
5.3.1	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	106
5.3.1.1	Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	107
5.3.1.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	110
5.3.1.3	³¹ P-NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	111
5.3.2	Fixierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	113
5.3.2.1	Infrarot-Spektren von freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$	114

5.3.2.2	Raman-Spektren von freiem und fixiertem [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	115
5.3.2.3	³¹ P-CP-MAS an freiem und fixiertem [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	116
5.3.2.4	¹³ C-CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	118
5.3.2.5	²⁹ Si-CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	121
5.3.3	[Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	123
5.3.3.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	124
5.3.3.2	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	125
5.3.4	[Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	127
5.3.4.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	128
5.3.4.2	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	129
5.3.5	[Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	130
5.3.5.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	131
5.3.5.2	³¹ P-NMR von [Mo(N ₂) ₂ (dppe)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃)]	132
5.3.6	[Mo(N ₂) ₂ (PPh ₂ Me) ₄]	133
5.3.6.1	Schwingungsspektren von [Mo(N ₂) ₂ (PPh ₂ Me) ₄]	134
5.3.7	Fixierung von Sila-dppp und Ligandenaustausch	135
5.3.7.1	IR-Spektrum von SBA-15 c + L + K	136
5.4	Synthese und Untersuchung eines NNH ₂ -Komplexes mit funktionalisierten Liganden	137
5.4.1	[MoNNH ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)F]BF ₄	137
5.4.1.1	Kristallstruktur von [MoNNH ₂ (dppm)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(F) ₂)F]BF ₄	137
5.5	Synthese und Untersuchung des Mo(0)-Tetracarbonylkomplexes	140
5.5.1	[Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂)Si(OEt) ₂)]	141
5.5.1.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂)Si(OEt) ₂)]	142
5.5.1.2	³¹ P-NMR von [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂)Si(OEt) ₂)]	143
5.5.2	Fixierung von [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂)Si(OEt) ₂)] an SBA-15	144

5.5.2.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des Fixierungsprodukts .	145
5.5.2.2	Vergleich der Infrarotspektren von freiem und fixiertem [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	146
5.5.2.3	Vergleich der Ramanspektren von freiem und fixiertem [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	147
5.5.2.4	³¹ P-CP-MAS an freiem und fixiertem [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)] ..	148
5.5.2.5	¹³ C-CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	149
5.5.2.6	²⁹ Si-CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	152
5.5.2.7	Berechnung des Besetzungsgrades.....	153
5.5.2.8	Röntgenpulverdiffraktogramme von SBA-15 und [Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)] auf SBA-15	154
5.6	Synthese und Untersuchung der Oxo-Komplexe	155
5.6.1	[MoOCl ₂ (PMe ₃)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	156
5.6.2	[MoOI ₂ (PMe ₃)((Ph ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	157
5.6.3	[MoOCl ₂ (PMe ₃)(Me ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	157
5.6.4	[MoOI ₂ (PMe ₃)(Me ₂ PCH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	158
5.7	Diskussion der Ergebnisse	159
6	Zusammenfassung und Ausblick	161
7	Geräte und Methoden.....	164
7.1	Synthese und Probenvorbereitung.....	164
7.2	Spektroskopische Methoden	165
7.2.1	MIR-Spektroskopie	165
7.2.2	Ramanspektroskopie	165
7.2.3	NMR-Spektroskopie und Simulation	165
7.2.4	Kristallstrukturbestimmung.....	166
7.2.5	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	166
8	Literatur	167

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Stickstoffverbindungen sind von zentraler Bedeutung für biologische und technische Prozesse. 78 % der Erdatmosphäre bestehen aus Stickstoff. Dieser ist jedoch aufgrund seiner besonders stabilen Dreifachbindung mit einer Bindungsenergie von $942 \text{ kJ/mol}^{[1]}$ nur durch energieaufwendige Verfahren für Mensch und Natur nutzbar zu machen.

Die industrielle Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak erfolgt nach dem Verfahren, das 1913 von Fritz Haber und Carl Bosch entwickelt wurde. Hierbei wird Ammoniak aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff gewonnen. Dies geschieht bei hohen Temperaturen und hohem Druck. Schlüsselschritt ist hier die Dissoziation des Stickstoffmoleküls an der Katalysatoroberfläche, auf die die Reaktion des adsorbierten Stickstoffs zu Ammoniak folgt.

In der Natur gibt es zum einen die Möglichkeit der Oxidierung von N_2 zu Stickoxiden durch Blitze in der Atmosphäre. Durch die Reaktion mit Wasser liegt dieser oxidierte Stickstoff dann in Form von Nitraten und Nitriten in einer für Pflanzen verwendbaren Form vor.

Zum anderen gibt es die Möglichkeit der biologischen Stickstofffixierung durch symbiotisch lebende Bakterien, die N_2 mit Hilfe der Nitrogenase zu Ammoniak umwandeln können.

Die Nitrogenase, deren Aufbau durch Einkristallstrukturanalyse^{[2][3][4][5][6][7]} ermittelt werden konnte, beinhaltet als aktives Zentrum den Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco). Am FeMoco findet die Bindung und Reduktion von N_2 statt, der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist jedoch nicht bekannt, da das Enzym bei der Isolation seine Aktivität verliert.

Die bioanorganische Chemie befasst sich mit der Frage, wie molekularer Stickstoff an Übergangsmetallkomplexe koordiniert sowie mit der Aufklärung des Reduktions- und Protonierungsmechanismus. Neben vielen anderen Stickstoffkomplexen sind für die Darstellung von Ammoniak besonders zwei Systeme hervorzuheben, die von

Schrock *et al.* beschriebenen Mo(III)-Komplexe mit Triamidoaminligandierung und die von Chatt *et al.* untersuchten Molybdän(0) und Wolfram(0)-Phosphin-Komplexe.

Die Schrocksysteme konnten durch Zugabe von Säure und Reduktionsmittel über sechs Zyklen hinweg Stickstoff zu Ammoniak umsetzen. Allerdings kam es zu einer Zerstörung des Komplexes durch die unerwünschte Protonierung des Liganden^{[8][9][10]}.

Des Weiteren konnten Chatt *et al.* Mo(0)- und W(0)-Komplexe mit verschiedenen Phosphin-Koliganden darstellen, die den koordinierten Stickstoff genügend aktivieren, um Protonierungs- und Reduktionsreaktionen durchzuführen^[11].

Pickett und Talarmin konnten zeigen, dass es möglich ist, auf elektrochemischem Wege drei Zyklen von N₂ zu NH₃, ausgehend von einem Wolfram-Hydrazidokomplex, zu durchlaufen^[12].

Die Phosphinkomplexe unterliegen nicht dem Problem der Ligandprotonierung, allerdings führen Nebenreaktionen auch hier zur Zersetzung des Komplexes und somit zum Verlust der katalytischen Aktivität.

Da sich viele Intermediate des Chatt-Zyklus isolieren lassen^{[13][14][15][16]}, bieten sie die Möglichkeit der Charakterisierung, die auch für die Aufklärung der Funktionsweise der Nitrogenase von Interesse ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Konzepte aufgezeigt werden, die Stabilität von Molybdän-Phosphinkomplexen gegenüber Nebenreaktionen zu erhöhen. Bei der Protonierung von Bisdistickstoffkomplexen koordiniert die konjugierte Base in *trans*-Position zum Stickstoff, bei Mo(I)-distickstoffkomplexen kommt es zur Disproportionierung zu Mo(0)-bisdistickstoffkomplexen und einer Mo(II)-Spezies mit zwei anionischen Liganden^[17].

Um dies zu unterbinden kommen, insbesondere zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Es kann durch Absättigung der *trans*-Position mit einem Donoratom eines mehrzähligen Liganden diese Position blockiert werden, um somit die Koordination des Säureanions zu verhindern.

2. Durch Fixierung der Komplexe auf einer Oberfläche und der daraus resultierenden räumlichen Trennung kann eine Annäherung der einzelnen Komplexe und somit ihre Reaktion untereinander unterbunden werden.

Im ersten Teil werden Monodistickstoffkomplexe betrachtet, bei denen durch mehrzähligen Liganden auch die *trans*-Stickstoff-Position besetzt ist.

Hierfür wurde das Bis-(diphenylphosphinoethyl)-phenylphosphin (dpepp), ein reiner Phosphinligand, als dreizähliger Ligand verwendet. Bei der Untersuchung dieser Komplexe liegt das spezielle Augenmerk auf der NMR-Spektroskopie der erhaltenen Komplexe mit verschiedenen Diphosphinen als Koliganden. Es ist möglich, mittels COSY-45-NMR Spektroskopie Aussagen über die Größe und die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten der Phosphor-Phosphor-Kopplungen zu treffen.

Der zweite Teil befasst sich mit den gemischten, stickstoffhaltigen, dreizähligen Liganden Bis-(diphenylphosphinoethyl)-amin (PNHP), Bis-(diphenylphosphinoethyl)-methylamin (PNMeP) und Bis-(diphenylphosphinopropyl)-amin (prPNHP), die synthetisiert und zur Komplexsynthese genutzt wurden.

Es wird zunächst versucht, analog zu den Monodistickstoffkomplexen aus Kapitel 3 Verbindungen herzustellen, die keinem *trans*-Liganden-Austausch unterliegen. Diese Systeme sollen die Grundlage zum Aufbau eines fünfzähligen Liganden am Metallzentrum bilden.

Eine weitere Möglichkeit, die sich bei dieser Ligandgeometrie anbietet, ist die Umsetzung der Aminfunktion zu einem tertiären Amin oder einem Carbonsäureamid, bei der der eingeführte Rest die Möglichkeit bietet, an Oberflächenmaterialien zu binden.

Der dritte Teil der Arbeit beschreibt die Synthese von Komplexen mit Phosphinliganden, die von vornherein eine Funktionalität besitzen, welche eine Fixierung auf die Oberfläche ermöglicht. Als Oberflächenmaterial wurde das mesoporöse Silicamaterial SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6 nm ausgewählt, da sich dieses aufgrund seiner Stabilität und Homogenität in vielen

Bereichen der Chemie als gutes Trägermaterial für die unterschiedlichsten Anwendungen bewährt hat. Um an eine solche Oberfläche binden zu können, müssen die Komplexe Liganden mit Silyletherfunktion enthalten. Es wurden drei solcher Liganden hergestellt und zur Darstellung von Molybdän-Komplexen eingesetzt. An den Fixierungsprodukten eines Molybdän-Bisdistickstoffkomplexes und eines Molybdän-Carbonylkomplexes wurden Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt.

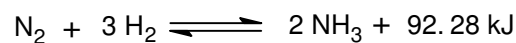
2 Grundlagen und Literaturübersicht

Die Reduktion von N_2 zu NH_3 basiert auf der Wirkung von Katalysatoren, das gilt sowohl für die technische Umsetzung mittels des Haber-Bosch-Verfahrens als auch für die natürliche Reduktion durch die Nitrogenase.

Die synthetische Stickstofffixierung in der bioanorganischen Chemie befasst sich vor allem mit dem Mechanismus der Stickstoffreduktion, auch in Hinblick darauf, dass über die Funktionsweise der Nitrogenase immer noch nur sehr wenig bekannt ist.

2.1 Der Haber-Bosch Prozess

Fritz Haber untersuchte in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts die Gleichgewichts-Reaktion der Elemente Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak^[18]:



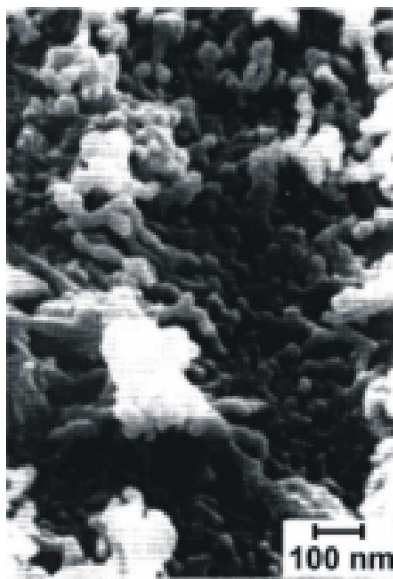
Das Gleichgewicht dieser exothermen Reaktion, die unter Volumenverringerng abläuft, müsste nach dem Prinzip von Le Chatelier bei niedriger Temperatur und hohem Druck auf Seiten der Produkte liegen. Allerdings ist unter diesen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit so minimal, dass faktisch kein Ammoniak entsteht.

Daher entwickelte Haber 1908 eine Anlage, in der, mit einer Osmiumoberfläche als Katalysator, bei 600 °C und 200 bar Ammoniak erzeugt werden konnte.

Bei der BASF arbeitete Carl Bosch an der industriellen Umsetzung dieses Verfahrens. Schon 1913 konnte die industrielle Produktion aufgenommen werden.

Als Katalysator dient bis heute ein im Wesentlichen unveränderter Katalysator, den A. Mittasch 1910 entwickelte. Dieser besteht aus Magnetit (Fe_3O_4) mit einer geringen Menge zugesetzter Promotoren, Aluminiumoxid, Kaliumoxid und Calciumoxid.

Die katalytische Aktivität entsteht durch Reduktion des Fe_3O_4 mit Wasserstoff zu elementarem Eisen. Außerdem kommt es zur Ausbildung von Poren und somit zu einer stark vergrößerten Oberfläche (**Abb. 2.1**). An dieser reichern sich die Promotoren an, wobei nur das Kaliumoxid direkt die spezifische Aktivität des Katalysators erhöht. Calciumoxid und Aluminiumoxid haben auf diese Aktivität keinen Einfluss, sie dienen als Stabilisatoren der Oberflächenstruktur.



Technische Bedingungen: $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 300 \text{ bar}$
 promotierter Eisen-Katalysator

BASF S6-10 Katalysator [at. %]

	Fe	K	Al	Ca	O
Bulk	40.5	0.35	2.0	1.7	53.2
Oberfläche -					
unreduziert	8.6	36.2	10.7	4.7	40.0
reduziert	11.0	27.0	17.0	4.0	41.0
kat. aktive Punkte	30.1	29.0	6.7	1.0	33.2

Abb. 2.1: Promotierter Eisenkatalysator der industriellen Ammoniaksynthese^[19].

Mit der Erforschung des Reaktionsmechanismus der Ammoniakbildung an Eiseneinkristalloberflächen beschäftigte sich G. Ertl, der für diese und andere Arbeiten 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde^{[20][21][22][23]}.

Er fand heraus, dass die Hydrierung an Oberflächennitriden stattfindet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die dissoziative Adsorption des Stickstoffs und hat eine Energiebarriere von ca. 15-20 kcal/mol.

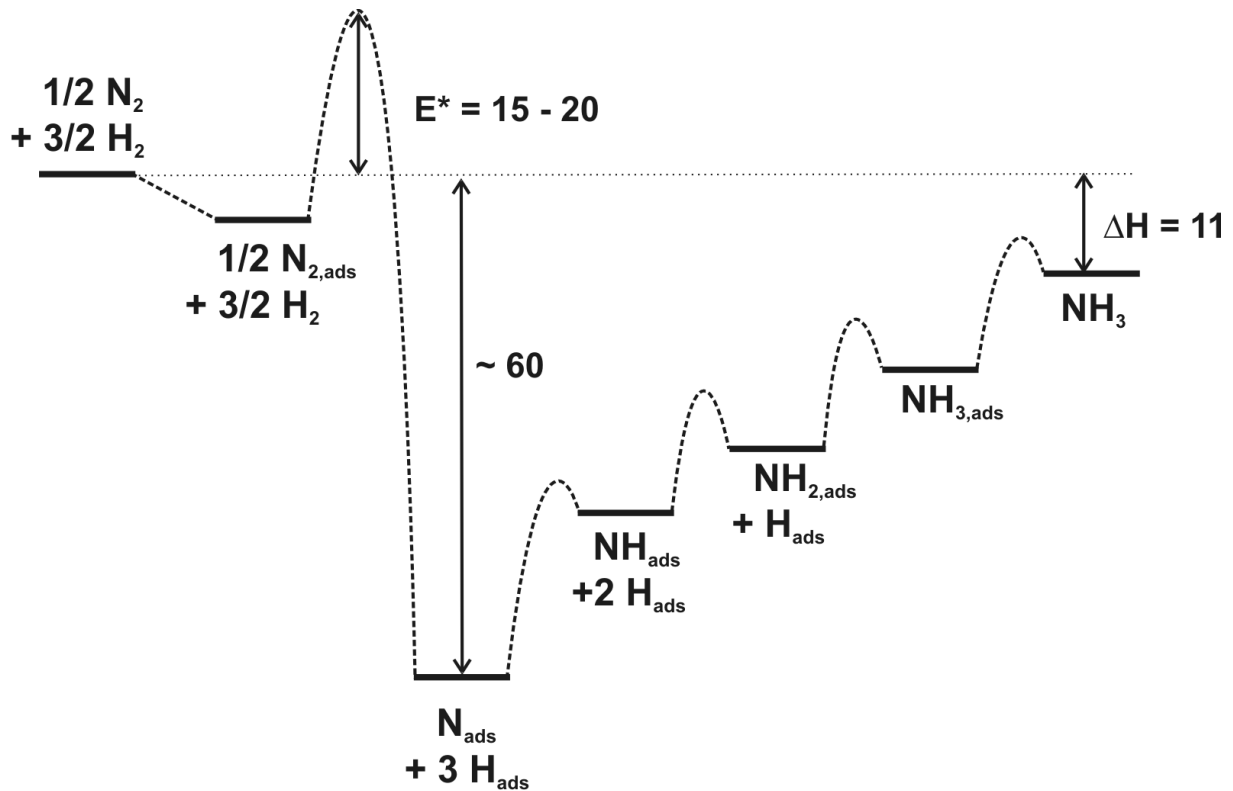


Abb. 2.2: Energieprofil der Ammoniakbildung aus den elementen an α -Eisen nach Ertl^[20].

In der industriellen Darstellung dient das Kaliumoxid dazu, die Adsorptionsenergie zu erhöhen und die Aktivierungsenergie der Dissoziation herabzusetzen. Diese beiden Eigenschaften führen dazu, dass das Kaliumoxid die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt.

2.2 Biologische Stickstofffixierung: Die Nitrogenase

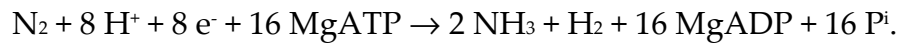
Der Stickstoff in der Natur durchläuft einen Kreislauf, bei dem Ammoniak eine zentrale Rolle spielt. Die biologische Stickstofffixierung erfolgt durch Mikroorganismen. Hierbei unterscheidet man zwei verschiedenen Systemen: Zum einen existieren im Wasser lebende Organismen, wie etwa *Azotobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* oder Cyanobakterien (Blaualgen), die N_2 binden. Zum anderen gibt es symbiotisch lebende Bakterien, die molekularen Luftstickstoff binden. Die bekanntesten Vertreter der letzteren Kategorie sind die stark wirtsspezifischen Knöllchenbakterien (Rhizobien), die mit Leguminosen (z. B. Klee, Lupine oder Luzerne) in Symbiose leben.

Die Rhizobien dringen in die Wurzelhaare der Leguminosen ein und werden in der Zelle von einem Infektionsschlauch umhüllt, der die Wurzelhaar- und Rindenzellen durchwächst, während sich im Inneren die Bakterien vermehren.

Die Zellen reagieren auf das Austreten der Bakterien mit Vergrößerung und Teilung, wodurch die mit bloßem Auge erkennbaren Wurzelknöllchen entstehen. Sie verhindern ein weiteres Vordringen der Bakterien. In den Wurzelknöllchen verändern die Bakterien ihre Form und werden zu sich nicht teilenden Bakteroiden. Die Energieversorgung und der Abtransport der Produkte der Stickstofffixierung geschehen über ein spezielles Gefäßsystem des Wirts.

Im Mittelpunkt der enzymatischen Stickstoffreduktion steht die Nitrogenase. Das Enzym arbeitet nur bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen und hat an Luft eine Halbwertszeit von 10 Minuten. Es wird durch zwei verschiedene Mechanismen vor der Inaktivierung durch Sauerstoff geschützt: Zum einen werden die Bakteroiden durch dichtgepackte Zellverbände vor dem Eindringen von Sauerstoff bewahrt, zum anderen bilden die aktiven Knöllchen Leghämoglobin, das eine besonders hohe Sauerstoffaffinität aufweist und somit den Sauerstoff bevorzugt bindet.

Das Enzym (**Abb. 2.2**) besteht aus einem eisenhaltigen Protein mit zwei Untereinheiten (Fe-Protein) und einem eisen- und molybdänhaltigen Protein mit vier Untereinheiten (MoFe-Protein). Es ist in der Lage, elementaren Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren^[24]:



Die Reduktion von einem Molekül Stickstoff benötigt 16 ATP, ist also eine sehr energieaufwendige Reaktion. Für Pflanzen mit hoher Photosyntheseleistung ist dies allerdings unproblematisch.

Auf der Basis der Röntgenstrukturanalyse der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* ^{[2][3][4][5][6]} sowie den molekularbiologischen Methoden der Identifikation, Sequenzierung, Klonierung und Mutagenese der nif-Gene (nitrogen fixation genes) ist die Untersuchung der Nitrogenase weit vorangeschritten.

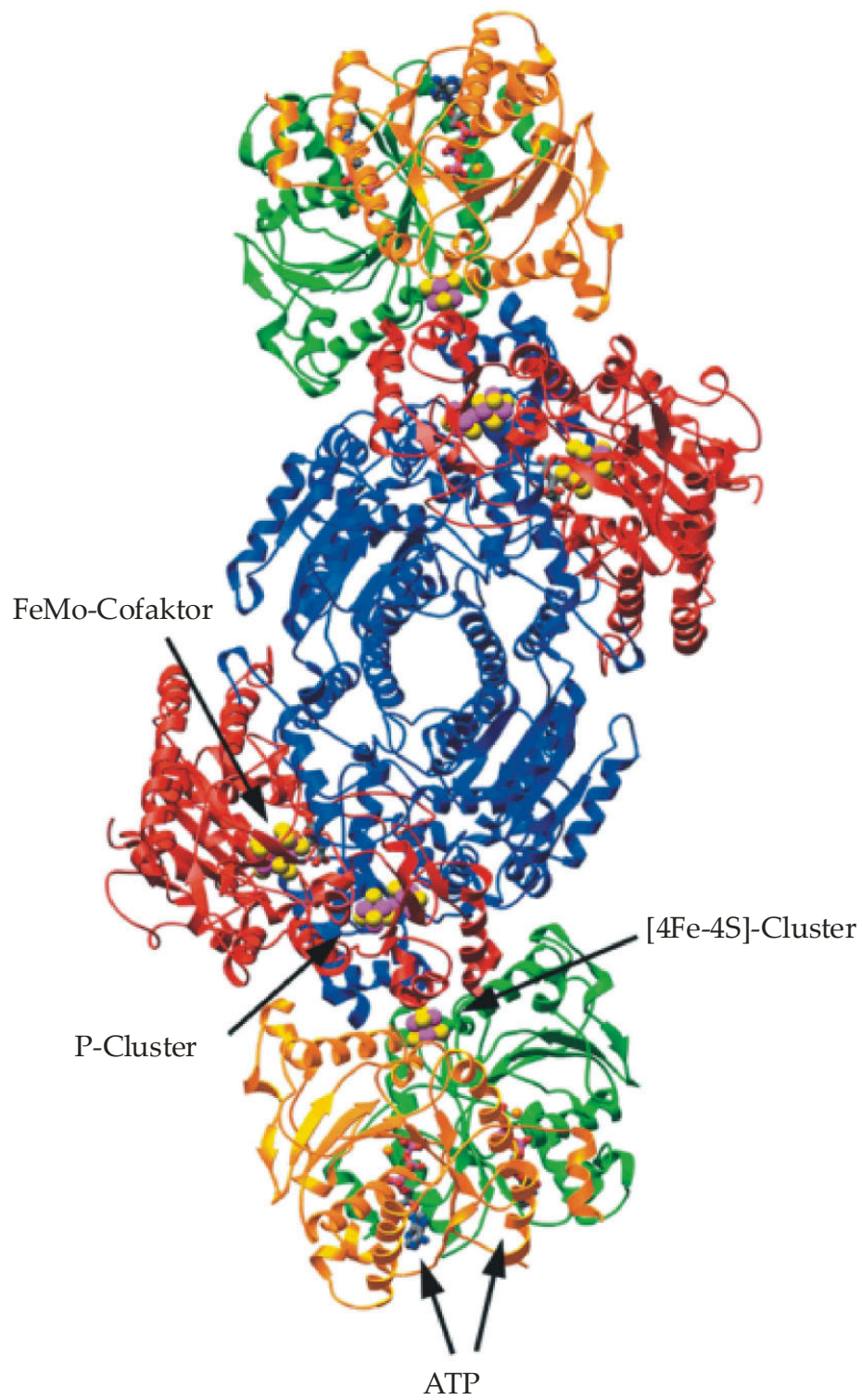


Abb. 2.3: Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* mit dem MoFe-Protein (blaurot) und dem Fe-Protein (orangegrün)^[25].

2.2.1 Das Fe-Protein

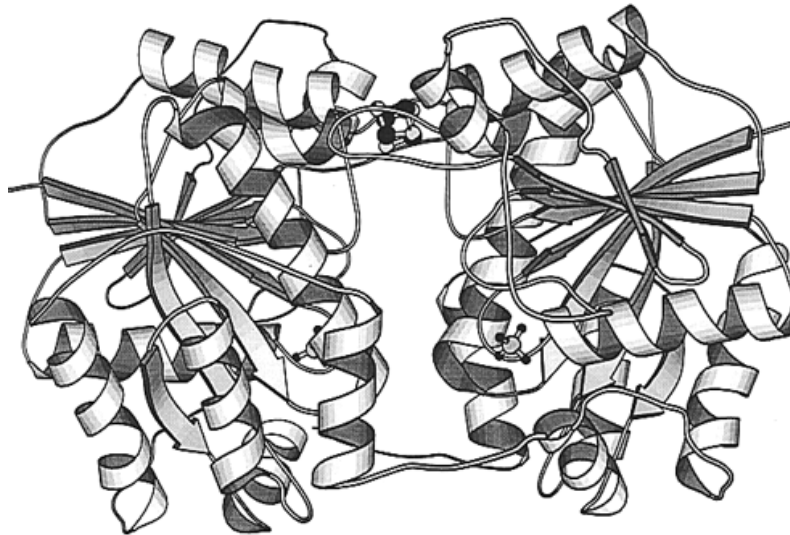


Abb. 2.4: Bändermodell des Fe-Proteins^[26].

Bei der α_2 -Struktur des Fe-Proteins sind zwei gleiche Untereinheiten über ein Fe_4S_4 -Cluster miteinander verbunden. Die beiden Untereinheiten bestehen je aus acht β -Faltblättern und neun α -Helices und sind über die Thiolatgruppen der Cysteine 132 und 97 mit dem Eisen-Schwefel-Cluster verbunden^[27]. Das Protein weist zwei Walker-Motive auf, hat also zwei ATP-Bindungsstellen. Es durchläuft einen Ein-Elektronen-Redox-Zyklus mit den Oxidationszuständen +2, +1 und eventuell 0^[28] und hat ein MW von 60.000 g/mol.

2.2.2 Das MoFe-Protein

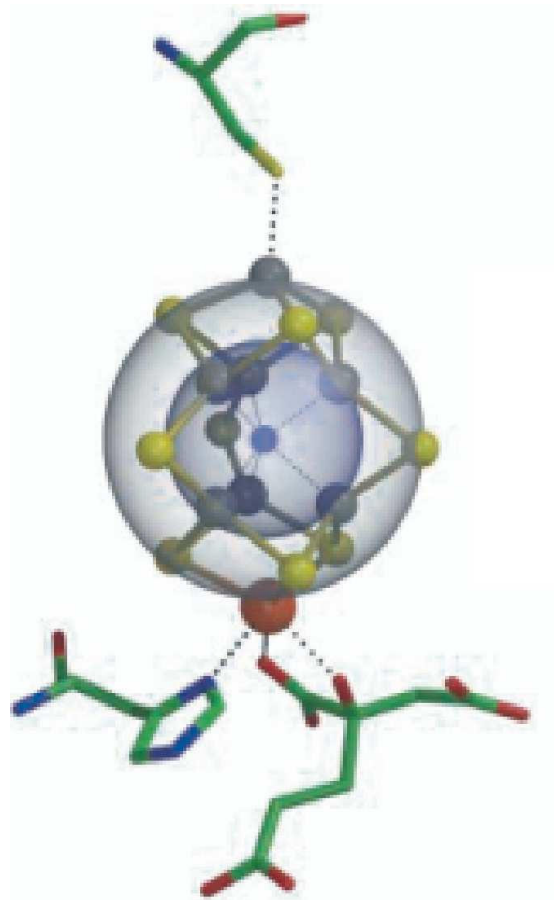


Abb. 2.5: Eisen-Molybdän-Cofaktor^[7].

Das größere MoFe-Protein (230 kDa) weist eine $[\alpha\beta]_2$ -Struktur auf. Es handelt sich um ein Tetramer, welches aus zwei identischen $\alpha\beta$ -Untereinheiten besteht. Jede Untereinheit enthält wiederum zwei unterschiedliche Metallcluster, den P-Cluster und den FeMo-Cofaktor, welche einen Abstand von ca. 19 Å haben. Der P-Cluster, bestehend aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen, liegt 10 Å unter der Oberfläche des Proteins und ist über jeweils drei Cysteinreste an die α - und die β -Untereinheit gebunden. Er spielt eine Rolle im Elektronentransfer vom Fe-Protein zum FeMoco ^{[29][30][31][32]}. Details des Elektronentransfers sind aber noch nicht vollständig geklärt.

Das reaktive Zentrum der Nitrogenase ist der FeMoco, der sich aus einem Molybdän- und sieben Eisenatomen, die über neun Schwefelatome und ein bislang unbekanntes Leichtatom X verbrückt sind, und einem zweizählig an das Molybdän gebundenen Homocitrat zusammensetzt.

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass es sich aufgrund der Elektronendichte bei dem unidentifizierten Atom X entweder um Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff handeln muss^{[5][7][24]}, aber in keinem Fall um ein aus dem reduzierten Stickstoff stammendes N-Atom^[33]. Ebenso wenig ist bisher bekannt, wie der Stickstoff an den FeMoco bindet. Es findet entweder eine end-on-Koordination an Eisen oder Molybdän oder eine edge-on-Koordination an mehrere Eisen statt.

Der FeMoco kann strukturell intakt aus dem Enzym herausgelöst werden, verliert dabei allerdings seine katalytische Aktivität.

2.2.3 Der Thornley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase

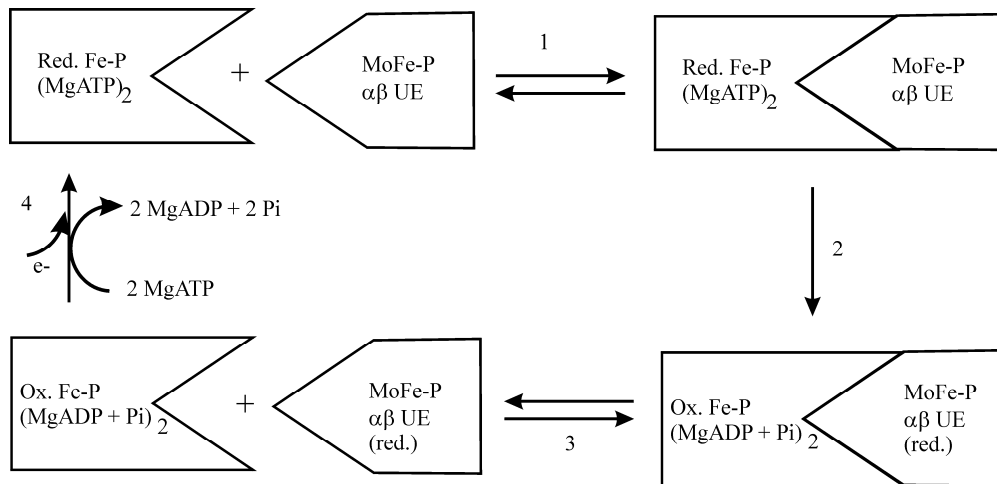


Abb. 2.6: Fe-P-Zyklus: Einelektron/Einproton-Übertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein mit anschließender Hydrolyse zweier ATPs.

Der stufenweise Einelektron/Einproton-Übertragungsprozess des Thornley-Lowe-Mechanismus^[34] setzt sich aus dem FeP-Zyklus und dem MoFe-Zyklus zusammen. Der FeP-Zyklus bezieht sich auf die Einelektronenübertragung vom Fe-Protein zum MoFe-Protein, die sich in vier Teilschritte gliedern lässt:

Das vom Ferredoxin reduzierte Fe-Protein, welches zwei gebundene MgATP trägt, bildet zunächst einen Komplex mit dem MoFe-Protein (**Abb. 2.6**, Schritt 1).

Ein Elektron wird auf die Dinitrogenase (MoFe-Protein) übertragen, begleitet von der hydrolytischen Spaltung von zwei ATP-Molekülen (**Abb. 2.6**, Schritt 2).

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird der Komplex aus Fe- und MoFe-Protein wieder gespalten (**Abb. 2.6**, Schritt 3).

Das Eisenprotein wird reduziert und durchläuft dann den Zyklus von neuem (**Abb. 2.6**, Schritt 4).

Für die Reduktion eines Moleküls Stickstoff zu zwei Ammoniakmolekülen unter gleichzeitiger Bildung eines Moleküls Wasserstoff werden acht Elektronen benötigt. Der Fe-P-Zyklus muss also achtmal durchlaufen werden.

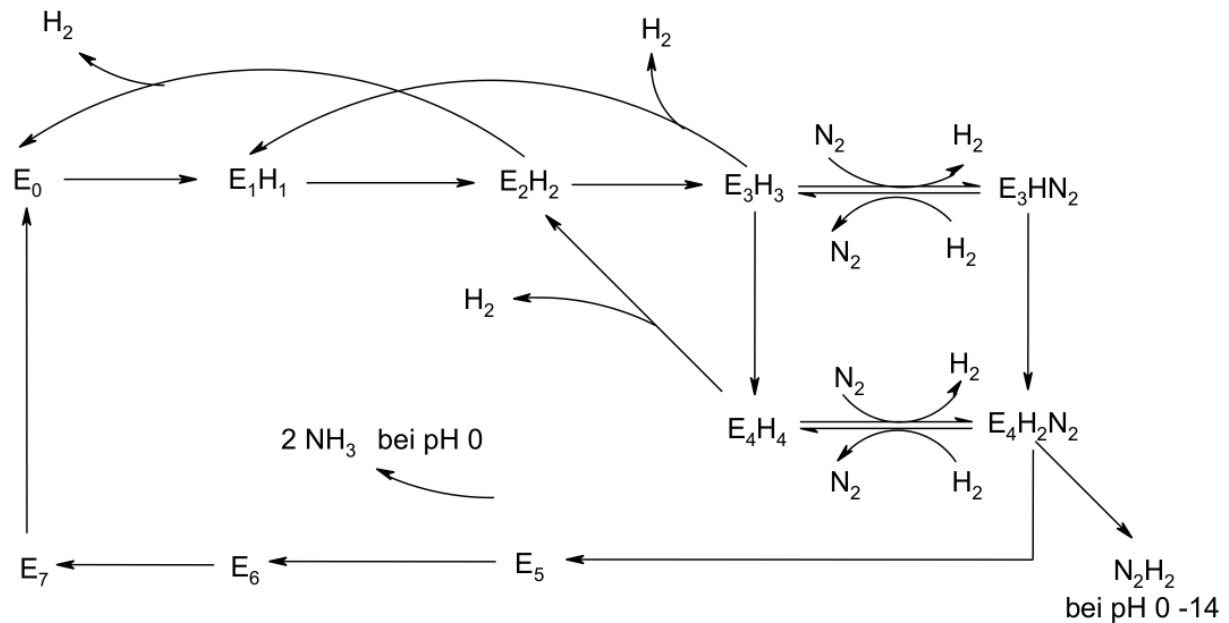


Abb. 2.7: Thornley-Lowe-Mechanismus des Mo-Fe-Zyklus.

Der MoFe-Zyklus beschreibt die Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein. Zu Beginn des Zyklus finden drei oder vier Elektronenübertragungen und Protonierungen statt, bevor ein Stickstoffmolekül unter Wasserstoffabspaltung gebunden wird (s. Abb. 5). Auf die Entstehung des Zwischenproduktes E₄H₂N₂ kann durch die Abspaltung von Hydrazin bei pH 0 und 14 geschlossen werden. Nach Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak führen, ausgehend von der Nitridstufe, weitere Elektronen- und Protonenübertragungen über intermediäre Imido (NH²⁻)- und Amido (NH₂⁻)-Spezies zum Ammin-Komplex. Von diesem wird dann das zweite Äquivalent Ammoniak abgespalten.

2.2.4 Alternative Nitrogenasen

Unter schlechteren Wachstumsbedingungen, bei Molybdänmangel, existieren auch molybdänfreie Nitrogenasen, die anstelle des Molybdäns entweder ein Vanadiumatom (FeVCo) oder nur den reinen Eisen-Cofaktor (FeFeCo) enthalten. Diese Nitrogenasen haben eine wesentlich geringere Aktivität. Sie benötigen mehr ATP, produzieren mehr elementaren Wasserstoff und werden daher auch nur im Mangelzustand produziert.

Bei *Streptomyces thermoautotrophicus*, einem thermophilen Bakterium, wurde eine strukturell und funktionell neuartige Nitrogenase entdeckt^[35], deren Temperaturoptimum bei 65 °C liegt und die weniger ATP verbraucht. Sie enthält keinen FeMoco, sondern vermutlich ein einkerniges Molybdänzentrum. Besonders bemerkenswert an dieser Nitrogenase ist, dass sie, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen, nicht sauerstoffempfindlich ist.

2.3 Synthetische Stickstofffixierung

Das Stickstoffmolekül ist sehr reaktionsträge und auch mit sehr starken Säuren nicht protonierbar. Die isoelektronischen Moleküle Kohlenmonoxid CO und Acetylen C_2H_2 haben im Gegensatz zum Stickstoff noch höhere Dissoziationsenergien, jedoch sind diverse Reaktionen dieser Moleküle bekannt. Der Reaktivitätsunterschied wird entscheidend dadurch beeinflusst, dass bei der Bindungsspaltung des Stickstoffs, im Gegensatz zu anderen Dreifachbindungen, der größte Teil der Dissoziationsenergie auf das Brechen der ersten der drei Bindungen entfällt. Dies liegt in der Abstoßung der verbleibenden π -Bindung und dem freien Elektronenpaar begründet.

Eine Aktivierung dieser Dreifachbindung kann aber zum Beispiel durch die Koordination an Metallkomplexe erfolgen.

Hierfür gibt es verschiedene mögliche Geometrien: end-on terminal, end-on verbrückend, side-on verbrückend und side-on/end-on verbrückend.

Der Grad der Aktivierung kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Je stärker die Dreifachbindung aktiviert, also geschwächt ist, desto länger wird der Bindungsabstand, wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt. Auch die Schwingungsfrequenz bzw. Kraftkonstante gibt Aufschluss über die Aktivierung.

Ebenso ist es auf theoretischem Wege möglich, durch quantenmechanische Rechnungen den Ladungstransfer vom Metallzentrum auf den Distickstoffliganden zu ermitteln^[36].

Bei moderater Aktivierung, wie es zum Beispiel bei den in dieser Arbeit behandelten end-on Molybdän-Distickstoffkomplexen der Fall ist, ist die Dreifachbindung zwar noch intakt, aber im Gegensatz zu schwachen Aktivierung doch soweit aufgeweitet, dass die Systeme für Protonierungs- und Reduktionsreaktionen zugänglich sind. Bei starker Aktivierung kommt es formal zur Übertragung einer negativen Ladung auf den Stickstoff. Aus Zweielektronentransfer resultiert der N_2^{2-} -Ligand, der in Anlehnung an das $HN=NH$ -Molekül auch Diazenido-Ligand genannt wird. Durch Übertragung von zwei weiteren Elektronen gelangt man zum

N_2^4 -Hydrazido-Liganden. Hier liegt eine sehr starke Aktivierung und somit nur noch eine N-N-Einfachbindung vor.

Als Modelle für die Reaktionen Nitrogenase sind vor allem zwei verschiedene Systeme zu nennen, der Schrockzyklus und der Chattzyklus.

2.3.1 Schrock-Zyklus

Das von Yandulov und Schrock entwickelte System zur katalytischen Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak zeigt als einzige Koordinationsverbindung echtes katalytisches Verhalten mit einem sechsfachen Durchlauf des Zyklus und einer Ammoniakausbeute von 66%.

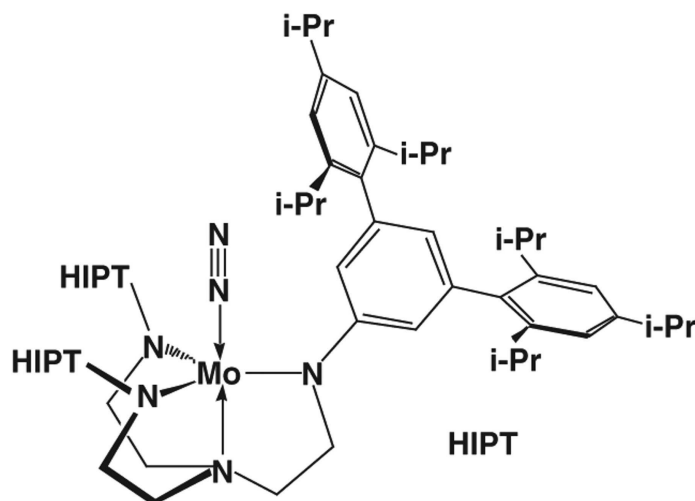


Abb. 2.8: Triamidoaminkomplex von Schrock *et al.*.

Die Bindung und Reduktion des N_2 -Liganden erfolgt hier an einem Mo(III)-Zentrum, das durch die Koordination des $HIPTN_3N$ -Liganden (HIPT= Hexaisopropylterphenyl) sterisch stark abgeschirmt ist (Abb. 2.8). Als Reduktionsmittel wurde Decamethylchromocen und als Protonenquelle ein Lutidiniumsalz ((LutH)(BAR'₄)) verwendet. Durch die schlechte Löslichkeit der Protonenquelle in Heptan und langsames Zutropfen des Reduktionsmittels war es möglich, die Entstehung von Wasserstoff, also die Nebenreaktion, bei der nicht der

Komplex, sondern die Protonen der Säure reduziert werden, größtenteils zu vermeiden.

Es konnten mehrere Intermediate des Katalysezyklus isoliert und charakterisiert werden (s. **Abb. 2.9** (die mit einem Kästchen markierten Intermediate konnten isoliert werden)).

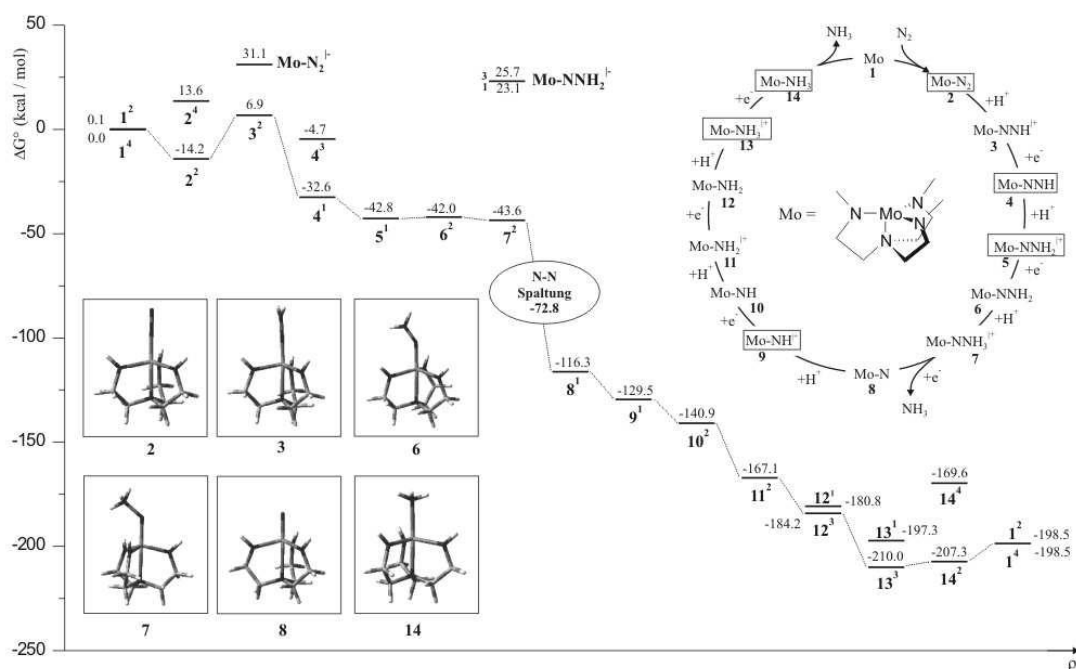


Abb. 2.9: Detaillierter Verlauf und Energieprofil des Schrockzyklus.

Durch quantenmechanische Rechnungen wurde ein detaillierter Verlauf des Katalysezyklus und das zugehörige Energieprofil ermittelt (s. **Abb. 2.9**)^[37].

Der Zyklus folgt streng alternierenden Protonierungs- und Reduktionsschritten, wobei besonders die erste Protonierung mit der, mit 21.1 kcal/mol höchsten Energiebarriere, und der am stärksten exotherme Schritt der N-N-Bindungsspaltung (-72.8 kcal/mol) hervorzuheben sind.

Die Vor- und Nachteile dieses Systems liegen beide in dem Triamidoaminliganden begründet. Der sterisch sehr anspruchsvolle Ligand schirmt das Reaktionszentrum

stark ab, sodass Nebenreaktionen vermieden werden können. Die starke Brønsted-Basizität der Amidfunktion führt aber dazu, dass unter den sauren Bedingungen durch Ligandprotonierung eine Zersetzung des Komplexes erfolgt.

2.3.2 Chatt-Zyklus

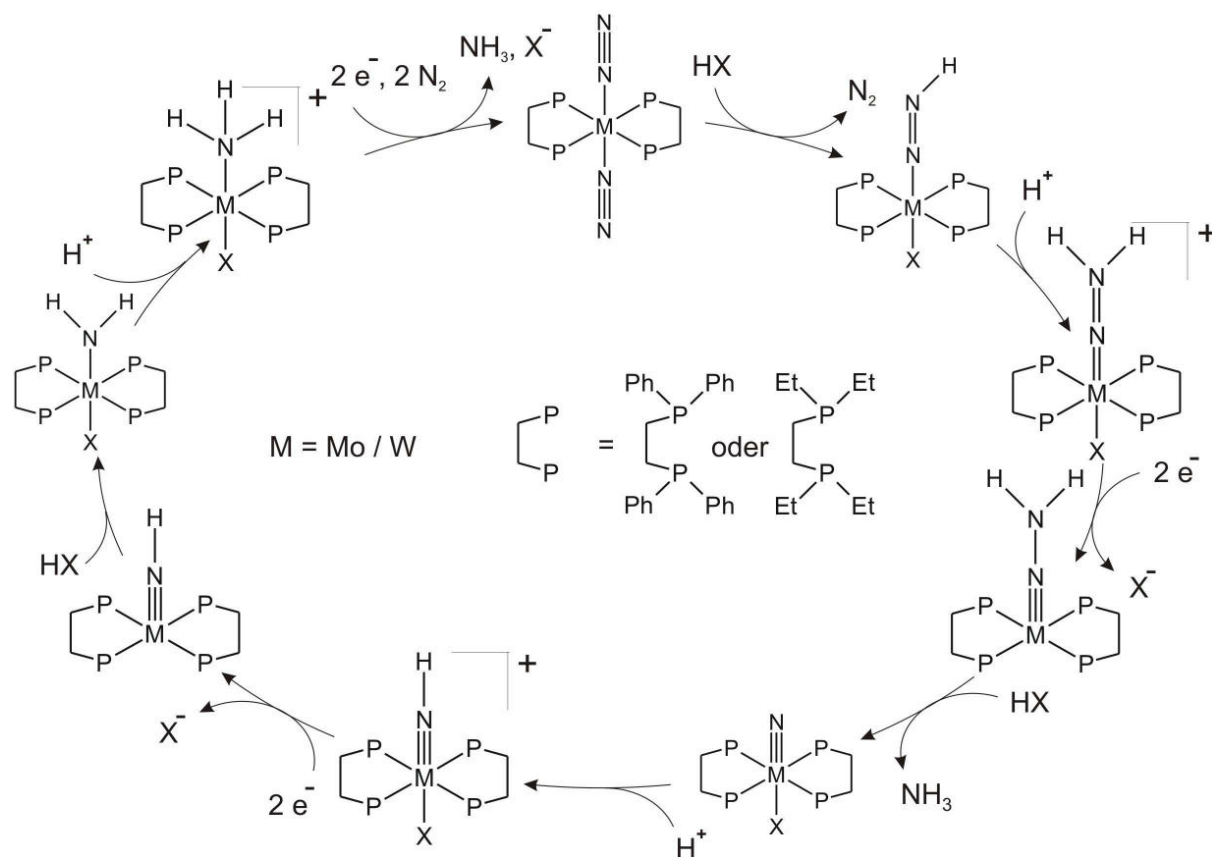


Abb. 2.10: Verlauf des Chattzyklus.

Der Chattzyklus (**Abb. 2.10**) beruht auf einem System, bei dem zwei Diphosphine in equatorialer Position an ein Molybdän- oder Wolframzentrum koordiniert sind. Auch hier ist der koordinierte Stickstoff ausreichend aktiviert, um den Protonierungs- und Reduktionsreaktionen zugänglich zu sein. Bei der Protonierung kommt es zu einem Austausch des *trans*-Liganden gegen die konjugierte Base der verwendeten Säure. Die ersten Untersuchungen von Chatt *et al.* konnten zeigen, dass durch Zugabe von Säure zu einem Wolframbisdistickstoffkomplex mit vier

Monophosphinen als Koliganden Ammoniak entsteht. Allerdings führte diese Versuchsanordnung zu einer irreversiblen Zerstörung des Komplexes^[38].

Pickett und Talarmin gelang es, durch elektrochemische Umsetzung des Wolframhydrazidokomplexes $[W(NNH_2)(OTs)(dppe)_2](OTs)$ unter Bildung von Ammoniak und Rückgewinnung des Bisdistickstoffkomplexes über drei Zyklen hinweg, eine Gesamtausbeute von 0.75 mol Ammoniak pro Mol Hydrazidokomplex zu erreichen^[39]. Da die hier insgesamt entstandene Menge Ammoniak geringer war als die eingesetzte Menge Komplex, kann man jedoch nicht von einer wirklich katalytischen Umsetzung sprechen.

Die Chattsysteme sind im Gegensatz zum Schrocksystem stabil gegen Ligandprotonierung, es treten hier allerdings andere Probleme auf:

Neben der geringeren Stabilität der Phosphinliganden bei Intermediaten höherer Oxidationsstufen führt die geringere sterische Abschirmung der Liganden dazu, dass diverse Reaktionen der Intermediate untereinander möglich werden.

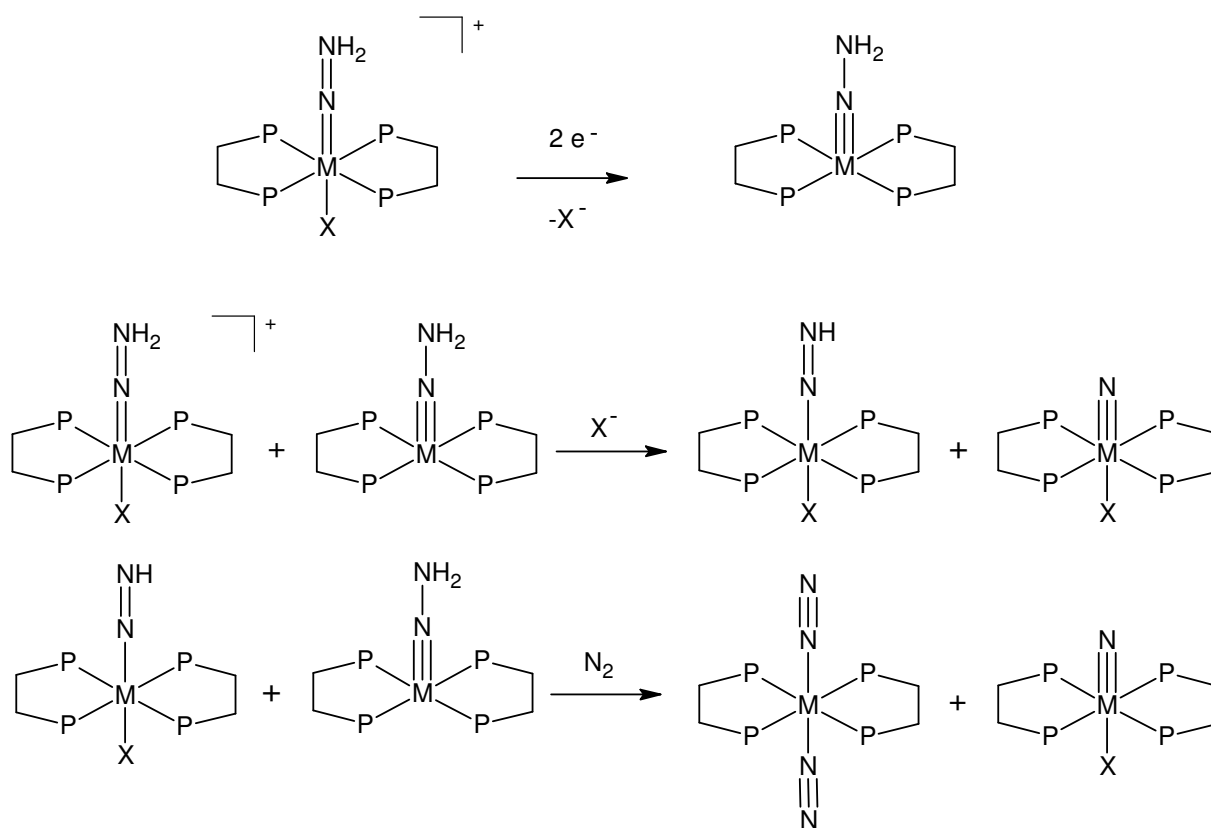


Abb. 2.11: Kreuzreaktion zwischen dem reduziertem Hydrazido-Komplex und dem Edukt.

Der Hydrazidokomplex reagiert durch Zwei-Elektronen-Reduktion zum fünfmal koordinierten, neutralen $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{diphos})_2]$. Eine weitere Protonierung führt zur Abspaltung von Ammoniak unter Bildung des Nitridokomplexes. Als Protonenquelle kann hier allerdings auch das Edukt, der Hydrazidokomplex, selbst dienen. Dieser kann nach einer weiteren Deprotonierung zum Bisdistickstoffkomplex zurückreagieren.

Der Imidokomplex kann ebenfalls durch Zwei-Elektronen-Reduktion zu einem fünfmal koordinierten Intermediat weiterreagieren. Auch hier ist es möglich, dass für die anschließende Protonierung das Edukt, der Imidokomplex, als Protonenquelle dient.

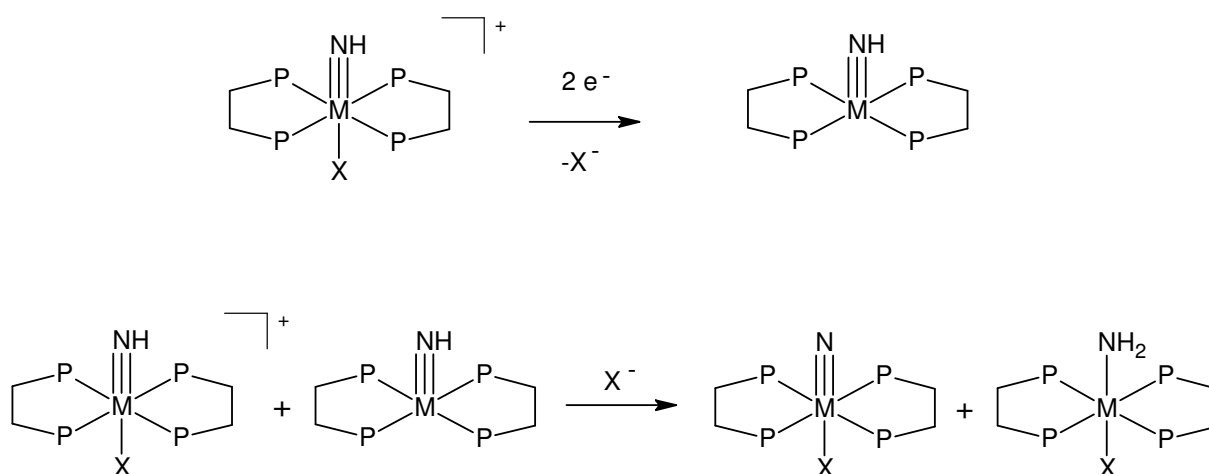


Abb. 2.12: Kreuzreaktion zwischen dem reduziertem Imido-Komplex und dem Edukt.

Während die bisher genannten Nebenreaktionen jedoch lediglich eine Isolierung der fünffachkoordinierten Intermediate verhindern, nicht aber zu einer Zerstörung des katalytisch aktiven Komplexes führt, verursacht die Disproportionierung zweier Mo(I)-Distickstoffkomplexe mit dem Anion X der Säure in *trans*-Stellung die irreversible Zerstörung von 50% des Katalysators.

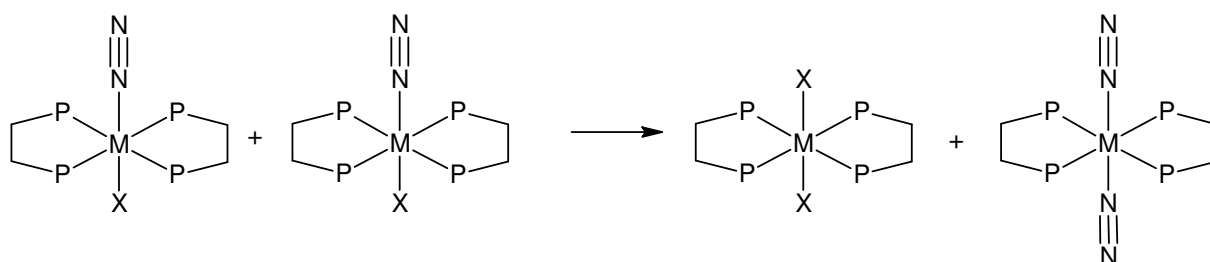


Abb. 2.13: Disproportionierungsreaktion zwischen zwei Monodistickstoffmolybdän(I)-Komplexen.

Die Vermeidung dieser Nebenreaktionen kann durch Absättigung der *trans*-Position mittels eines Donoratoms eines mehrzähligen Liganden oder aber auch durch Fixierung der Komplexe und somit durch räumliche Trennung der Intermediate erreicht werden. Als Oberfläche können zum Beispiel mesoporöse Materialien dienen.

2.4 Mesoporöse Materialien

Poröse Materialien werden nach der Definition der IUPAC in drei verschiedene Kategorien, abhängig von ihrer Porengröße, unterteilt. Von mikroporösen Materialien spricht man bei einer Porengröße unter 2 nm. Mesoporöse Materialien haben einen Porengrößenbereich von 2-50 nm. Alle Materialien mit einem Porendurchmesser von mehr als 50 nm bezeichnet man als makroporös. Strukturgebend sind bei der Darstellung von mesoporösen Materialien nicht wie bei der Zeolithsynthese einzelne Moleküle, sondern molekulare Aggregate. Ursprünglich wurde der Begriff Templat in der Zeolithsynthese in Zusammenhang mit Molekülen verwendet wurde, die nur zu einem einzigen definierten Produkt führen. Heute versteht man auch diejenigen strukturdirigierenden Agenzien, die, je nach Reaktionsbedingungen, auch zu verschiedenen Strukturen führen können. Mesoporöse Materialien können von zweidimensional hexagonaler (z. B. SBA-15, MCM41), kubischer (z. B. MCM-48) oder lamellarer (z. B. MCM-50) Struktur sein^[40].

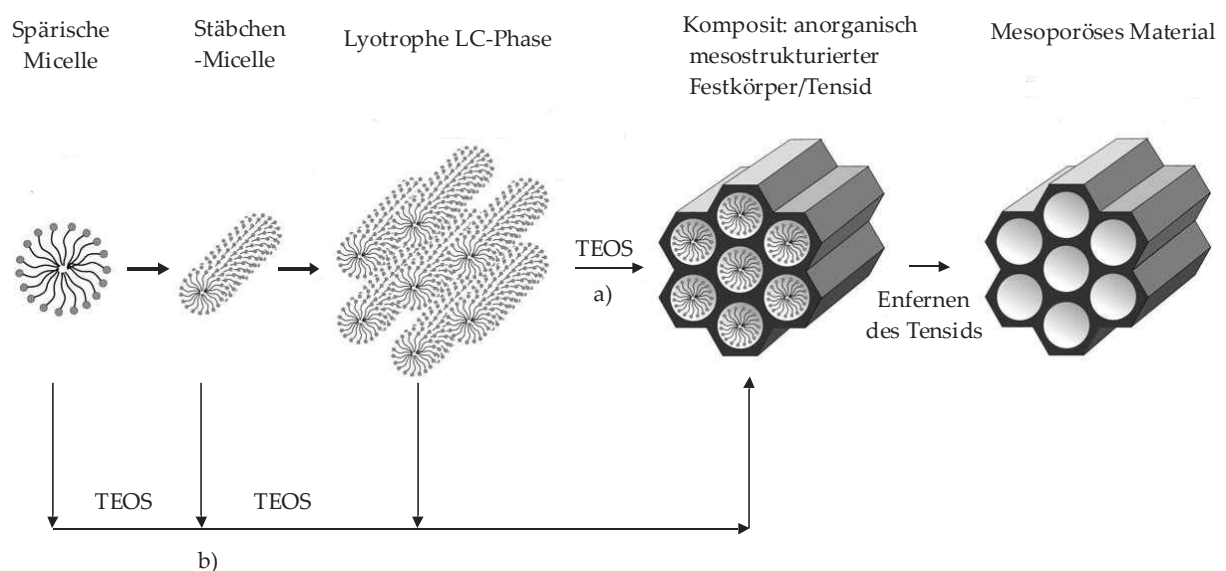


Abb. 2.14: Bildungsmechanismen hexagonaler, mesoporöser Materialien.

Prinzipiell werden für mesoporöse Materialien zwei verschiedene Bildungswege vorgeschlagen: Zum einen gibt es den in **Abb. 2.14** beschriebenen Weg a) über einen echten Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (TLCT), bei dem die Konzentration der Templats so hoch ist, dass sich ohne Vorhandensein der Vorstufen des Gerüstmaterials eine lyotrophe, flüssigkristalline Phase bildet und erst dann die Silicavorstufe zugegeben wird (hier in **Abb. 2.14** TEOS:Tetraethoxysilan).

Zum anderen ist es möglich, dass bei geringerer Templatkonzentration eine kooperative Wechselwirkung zwischen dem strukturdirigierenden Agens (SDA) und dem Gerüstmaterial auftritt und so eine bestimmte Anordnung entstehen kann, in diesem Fall die hexagonale Struktur (Weg b))^[41].

2.4.1 Möglichkeiten der Funktionalisierung

Die Funktionalisierung von mesoporösen Materialien ist in der Forschung schon lange von Interesse.

Im Wesentlichen wird hier zwischen drei verschiedenen Arten unterschieden:

Es ist möglich, reine mesoporöse Silicaphasen postpräparativ durch Grafting zu funktionalisieren. Hierzu werden die Oberflächen OH-Gruppen zumeist mit Organosilanen ((R'O)₃SiR), seltener mit Chlorsilanen (ClSiR₃) oder Silazanen (HN(SiR₃)₂) umgesetzt. In der Variation der Reste liegt die große Vielfalt begründet, die die Nutzung der Materialien für die Forschung so interessant macht.

Bei der Cokondensation wird zu dem Tetraethoxysilan, welches für die Herstellung von reinen Silicaphasen verwendet wird, zu einem gewissen Anteil Trialkoxyorganosilan vom Typ (R'O)₃SiR zugegeben. Hierbei kommt es bei nicht zu hohem Gehalt an Organosilanen zu einer homogenen Verteilung der organischen Reste auf der Oberfläche. Durch die Variation der Reste mit verschiedenen funktionellen Gruppen ist auch hier eine Vielfalt an Nutzungsmöglichkeiten gegeben^{[42][43][44][45]}. Der Vorteil zur postpräparativen Funktionalisierung ist, dass eine Verstopfung der Poren auf diese Weise vermieden werden kann. Ein Nachteil ist jedoch, dass bei zu hohem Anteil der Organosilane die mesoskopische Ordnung

abnimmt oder gänzlich verloren geht. In der Regel übersteigt daher der Anteil an modifizierten Silicaphasen 40 Mol-% nicht.

Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung von periodisch mesoporösen Organosilicas (PMOs), bei denen die organischen Einheiten über zwei kovalente Bindungen in die Netzwerkstruktur eingebunden und so gleichmäßig über die gesamten Porenwände verteilt sind. Hierzu werden Baueinheiten vom Typ $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ verwendet. Durch Variation der organischen Einheiten ergeben sich auch hier eine Vielzahl möglicher Anwendungen^{[46][47][48]}.

2.4.2 SBA-15

SBA-15 ist ein mesoporöses Silicamaterial mit hexagonaler Struktur, welches durch die Oberflächen-hydroxylgruppen der Funktionalisierung zugänglich ist. Mit gut einstellbaren Porengrößen von 4.6-30 nm und Wanddicken von 3.1-6.4 nm ist SBA-15 für viele Anwendungen sehr gut geeignet.

Für die Darstellung wird Triblockcopolymer aus Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) als strukturdirigierendes Agens (SDA) verwendet. Als Vorstufe für das Gerüstmaterial dient Tetraethoxysilan (TEOS). Bei Temperaturen von 35 °C bis 80 °C und einem pH-Wert kleiner 1 wird 11 bis 72 h gerührt. Sowohl Zusammensetzung und Konzentration des Triblockcopolymer als auch die Temperatur und die Dauer sind Faktoren, die die Porengröße und Wanddicke beeinflussen^[49].

Je stärker die hydrophoben Eigenschaften des Copolymer sind, desto größer werden die Poren, da sich die hydrophoben Domänen vergrößern und die Interaktion des PEO, welches stärker mit dem TEOS wechselwirkt als das PPO, mit dem anorganischen Material verringert. Bei steigender Temperatur erhöht sich die Hydrophobie des PEO-Blocks und es kommt zu einer Vergrößerung der Poren. Eine längere Reaktionszeit führt ebenso zu größeren Poren, was mit einer Verringerung der Wanddicke einhergeht.

Zur Entfernung des SDA sind vor allem zwei Möglichkeiten zu nennen:

Bei der Extraktion mit Ethanol ist es möglich, das SDA wiederzugewinnen und mehrmals einzusetzen.

Die Entfernung durch Calcinierung hingegen zerstört das Triblockcopolymer, führt aber im Gegensatz zur Extraktion zu einer vollständigeren Entfernung.

Die Struktur des SBA-15 bleibt auch bei einer Calcinierung bei 850 °C intakt. Es ist also durch hohe thermische Stabilität ausgezeichnet. Diese ist der, im Verhältnis zu anderen hexagonal strukturierten, mesoporösen Materialien wie MCM-41, größeren Wanddicke (MCM-41: 1.0-1.5 nm, SBA-15: 3.1-6.4 nm) zuzuschreiben.

2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Bei oberflächenfixierten Verbindungen handelt es sich um Festkörper, bei deren Untersuchung Effekte berücksichtigt werden müssen, die in Lösung keine Rolle spielen.

In kondensierten Stoffen ist jeder Kernspin dem Einfluss anderer Kernspins, elektrischen Feldgradienten und der Kopplung zu den Nachbarn oder dem Gitter ausgesetzt. Jede dieser Wechselwirkungen beeinflusst die Lage der Energieniveaus unabhängig voneinander.

1. Quadrupolare Wechselwirkung: Nur Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ weisen ein Quadrupolmoment, also eine asymmetrische Ladungsverteilung im Kern, auf, sodass diese Wechselwirkung für die Betrachtung der häufigsten Kerne in organischen und anorganischen Materialien (z. B. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si und ^{31}P) mit einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ nicht notwendig ist
2. Dipolare Kopplung: Die dipolare Kopplung äußert sich dadurch, dass ein benachbarter Kern mit einem bestimmten magnetischen Moment ein lokales Feld an der Stelle des beobachteten Kerns produziert. Dieses Feld ist unter anderem abhängig von der Orientierung zum äußeren Feld. Diese Abhängigkeit lässt sich über den Term $3\cos^2\Theta - 1$ beschreiben. Zusätzlich ist die dipolare Kopplung noch proportional zum externen Magnetfeld.
3. Chemical Shift Anisotropy (CSA): Die chemische Verschiebungsanisotropie resultiert aus den verschiedenen chemischen Abschirmungen der Kerne, die durch verschiedene Orientierungen gegenüber dem Magnetfeld hervorgerufen werden. Die CSA weist ebenfalls einen richtungsabhängigen Term auf, der dieselbe Winkelabhängigkeit ($3\cos^2\Theta - 1$) wie die dipolare Kopplung besitzt.

Sowohl die dipolare als auch die Chemical-Shift-Wechselwirkung (CSA) besitzen also richtungsabhängige Terme.

In Lösung mitteln sich diese durch die schnelle Brown'sche Molekularbewegung heraus, sodass hier neben der Zeemann-Aufspaltung nur die Abschirmung durch die umgebenden Elektronen als isotrope chemische Verschiebung sowie die skalare Kopplung über die Bindungselektronen erhalten bleibt.

Die stark eingeschränkte Molekularbewegung im Festkörper führt dazu, dass sich die orientierungsabhängigen Terme nicht mehr herausmitteln. Um dennoch gut aufgelöste Festkörper-NMR-Spektren zu erhalten, müssen spezielle Techniken angewendet werden, die diese Wechselwirkungen reduzieren oder im Idealfall eliminieren.

Bei einem Winkel von 54.74° relativ zum äußeren Magnetfeld, dem sogenannten magischen Winkel ergibt der Term $3\cos^2\Theta - 1$ genau den Wert Null. Das ist das grundlegende Prinzip des Magic Angle Spinnings (MAS).

Während im Einkristall alle Kernverbindungslinien der magnetischen Momente dieselbe Orientierung zueinander haben, ist in einer polykristallinen oder amorphen Probe eine schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel notwendig, um somit die dipolare Kopplung zwischen Kernen mit einem Kernspin $I > 0$ herauszumitteln. Um eine vollständige Mittelung zu erhalten, muss die Rotationsfrequenz groß gegenüber der Kopplung sein. Da die dipolare Kopplung eine Größe von bis zu 10^5 Hz haben kann, wäre eine Rotationsfrequenz notwendig, die praktisch nicht realisierbar ist. Hierfür sind zwei Gründe zu nennen: Zum einen sind der Rotation durch die Schallgeschwindigkeit des Treibgases Grenzen gesetzt, zum anderen wirken bei so schneller Rotation starke Zentrifugalkräfte auf die Rotorwände. Dabei wird die in einem Rotor befindliche Probe in einem MAS-Probenkopf auf diesen Winkel gekippt und zur Rotation gebracht. Die gängigsten Rotordurchmesser sind 7 mm (maximale Rotationsfrequenz 6000 Hz) 4 mm (15000 Hz) und 2.5 mm (35000 Hz). Bei niedrigeren Rotationsfrequenzen kommt es zum Auftreten von Rotationsseitenbanden die im Abstand der

Rotationsfrequenz zum isotropen Signal auftauchen. Diese lassen sich durch Messungen bei verschiedenen Frequenzen identifizieren. Bei allen Signalen, die sich bei unterschiedlichen Frequenzen nicht voneinander unterscheiden, handelt es sich um die isotropen Signale.

Bei bestimmten Heterokernen mit geringer natürlicher Häufigkeit (^{13}C und ^{29}Si) in Verbindung mit langen Relaxationszeiten (^{29}Si) ist eine sehr große Anzahl von Scans notwendig um ein akzeptables Signal-to-noise-Verhältnis zu erhalten. Dies führt zu sehr langen Messzeiten. Um die Messzeit zu verkürzen, wird die Kreuzpolarisationstechnik (Crosspolarisation=CP) angewendet. Hierbei wird Magnetisierung von Kernen mit hoher Empfindlichkeit und kurzen Relaxationszeiten (im Allgemeinen ^1H) auf die entsprechenden Heterokerne übertragen. Hierzu wird zunächst die Magnetisierung der ^1H -Kerne durch einen 90° -Puls in die xy-Ebene des rotierenden Koordinatensystems ausgelenkt und dort durch einen 90° phasenverschobenen Spin-Lock-Puls festgehalten. Nun wird ein zusätzliches Feld auf die ^{13}C -Kerne eingestrahlt, sodass die sogenannte Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt ist und die Heterokerne mit der gleichen Frequenz um die Richtung dieses Feldes wie die ^1H -Kerne präzedieren. Durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kernen kann nun die Magnetisierung von den stark polarisierten ^1H -Kernen auf die ^{13}C -Kerne übertragen werden. Dies führt zu einer starken Verkürzung der Messzeit.

Durch Kombination der Kreuzpolarisations- und der MAS-Technik ist es möglich, in relativ kurzer Zeit hochaufgelöste CP-MAS-Festkörper-Spektren zu erhalten.

3 Molybdän(0)-Komplexe in Pentaphosphinumgebung

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist es notwendig, besonders stabile Komplexe herzustellen. Eine Schwachstelle der ursprünglichen Chatt-Systeme, Bisdistickstoff-Komplexe mit vier äquatorialen Phosphinen, ist die Labilität der *trans*-Position. Um eine Koordination der konjugierten Base in *trans*-Position zum Stickstoff zu vermeiden und somit Disproportionierungsreaktionen zu verhindern, muss diese Position ebenfalls durch die Koliganden abgesättigt werden.

Die Pentaphosphinumgebung wird durch den dreizähligen Liganden Bis-(diphenylphosphinoethyl)-phenylphosphin (dpepp) und verschiedene zweizählige Liganden erzeugt. Als bidentate Liganden werden 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (depe), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und R-(+)-1,2-Bis(diphenylphosphino)propan (1,2-dppp) verwendet.

Der dreizählige dpepp-Ligand beinhaltet zwei verschiedene Arten von Phosphingruppen:

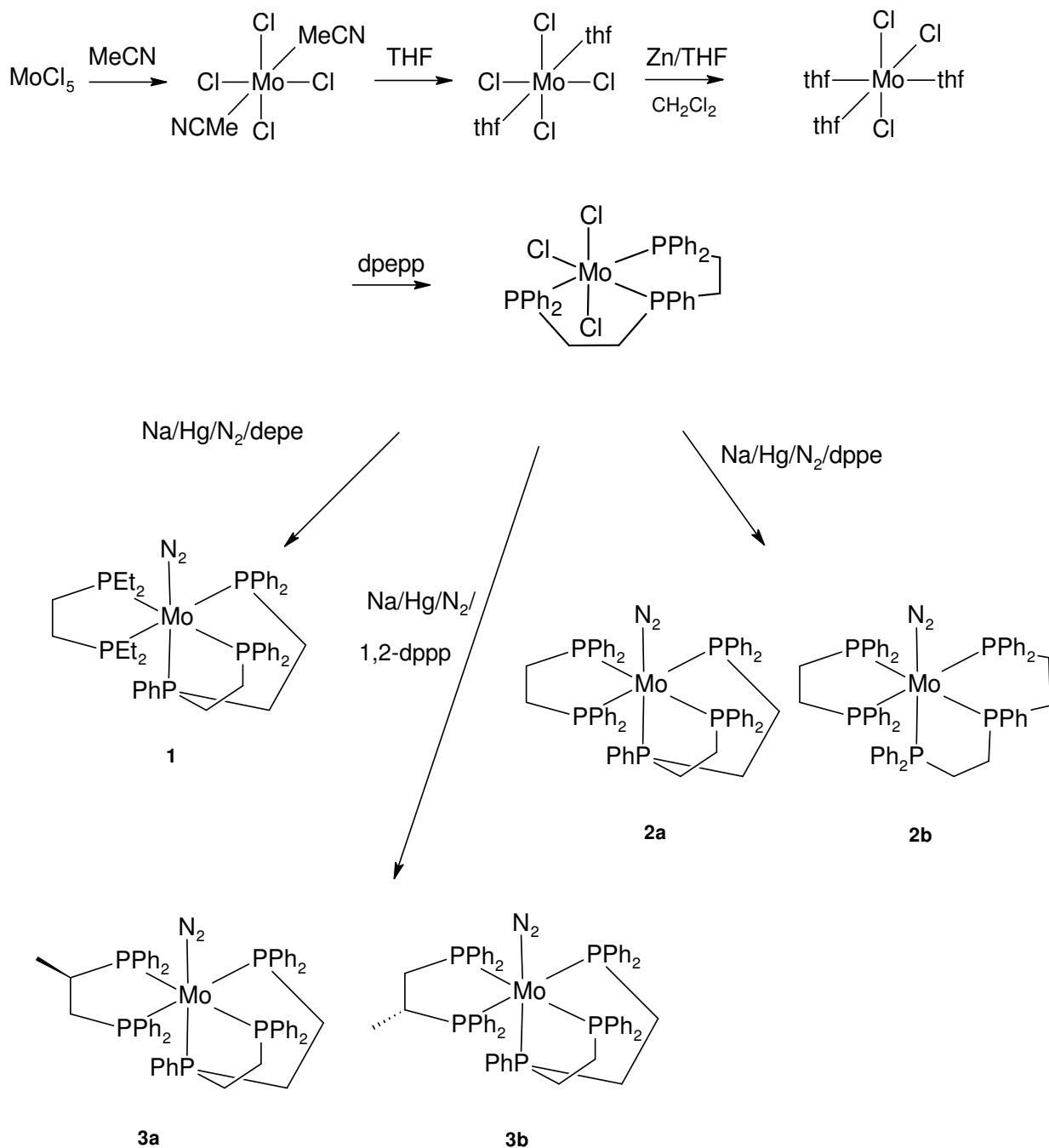
Die terminalen Phosphoratome befinden sich in Monoalkyldiphenylumgebung, wohingegen das geminale Phosphoratom nur einen Phenylring trägt und es sich somit um ein Dialkylmonophenylphosphin handelt. Diese unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften. Entsprechendes gilt für die zweizähligen Liganden. Während depe ausschließlich Alkylreste an den Phosphoratomen trägt, haben die beiden anderen Liganden dppe und 1,2-dppp je zwei Phenylringe an jedem Phosphoratom. Durch die zusätzliche Methylgruppe an der Ethylenbrücke enthält 1,2-dppp ein Stereozentrum. Der Ligand wurde isomerenrein in der R-Form eingesetzt.

Die synthetisierten Komplexe wurden spektroskopisch untersucht. Neben der IR- und Raman-Spektroskopie lag besonderes Augenmerk auf der ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Hier ist es möglich, mittels COSY-45-NMR eine Aussage

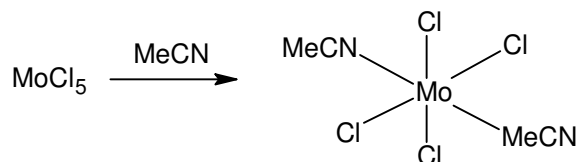
über die Größe und die relativen Vorzeichen der Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten zu treffen.

3.1 Synthesen

Die durchgeführten Synthesen sind in folgendem Schema zusammengefasst:



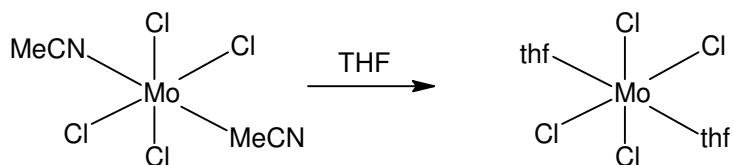
Schema 3-1: Übersicht der durchgeführten Synthesen.

3.1.1 [MoCl₄(NCCH₃)₂]

75 mL Acetonitril wurden vorgelegt und über eine Glasbrücke 15.0 g (54.4 mmol) MoCl₅ zugegeben, mit 7 mL Acetonitril nachgespült, 2 h bei Raumtemp. gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das braune Produkt wurde abfiltriert, viermal mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet^[50].

Elementaranalyse:

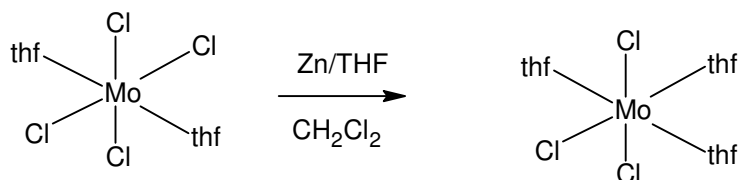
	C	H	N	Cl
gemessen	14.5	1.3	9.0	52.0
berechnet	15.0	1.9	8.8	51.4

3.1.2 [MoCl₄(thf)₂]

15.0 g (46.9 mmol) MoCl₄(NCCH₃)₂ wurden 2 h in 50 mL THF gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 10 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[50].

Elementaranalyse:

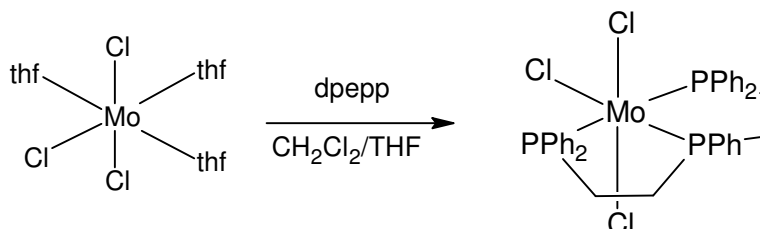
	C	H	Cl
gemessen	24.8	4.4	36.7
berechnet	25.2	4.2	37.1

3.1.3 $[\text{MoCl}_3(\text{thf})_3]$ 

13.8 g (36.2 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$, 20.0 g (306 mmol) Zinkgranalien und 60 mL Dichlormethan wurden auf 0 °C gekühlt. Es wurden 40 mL THF zugefügt und so lange gerührt, bis kaum noch ungelöstes Edukt vorhanden war. Die blaue Lösung wurde von dem restlichen Edukt und den Zinkgranalien abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL THF aufgenommen. Der entstandene orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[50].

Elementaranalyse:

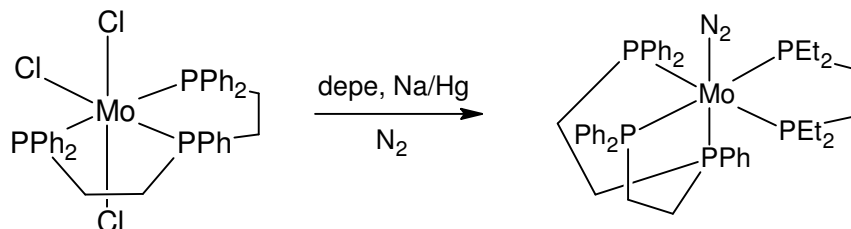
	C	H	Cl
gemessen	33.1	5.7	25.3
berechnet	34.4	5.8	25.4

3.1.4 [MoCl₃(dpepp)]

1.80 g (4.63 mmol) MoCl₃(thf)₃ wurden in 10 mL THF und 10 mL Dichlormethan gelöst. Der Ansatz wurde mit einer Lösung aus 1.85 g (4.81 mmol) dpepp in 8 mL Dichlormethan und 5 mL THF versetzt und über Nacht gerührt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, fünfmal mit 8 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[51].

Elementaranalysen:

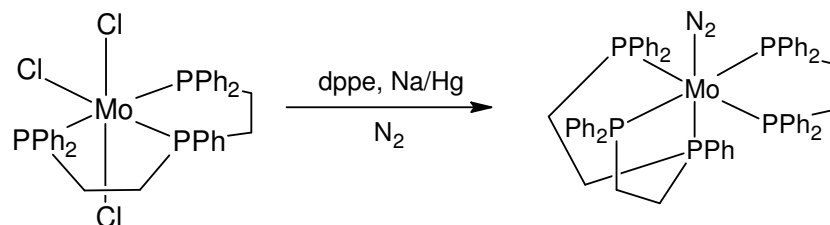
	C	H	Cl
gemessen	54.8	4.5	12.1
berechnet	55.4	4.5	14.5

3.1.5 [Mo(N₂)(dpepp)(depe)] (1)

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Es wurde eine Suspension aus 450 mg (0.58 mmol) MoCl₃(dpepp) und 140 mg (0.68 mmol) depe in 20 mL THF zugegeben und für 3 h bei 0 °C und 16 h bei Raumtemp. und Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 6 mL reduziert, mit 6 mL Methanol versetzt, wiederum etwas reduziert und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

Elementaranalyse:

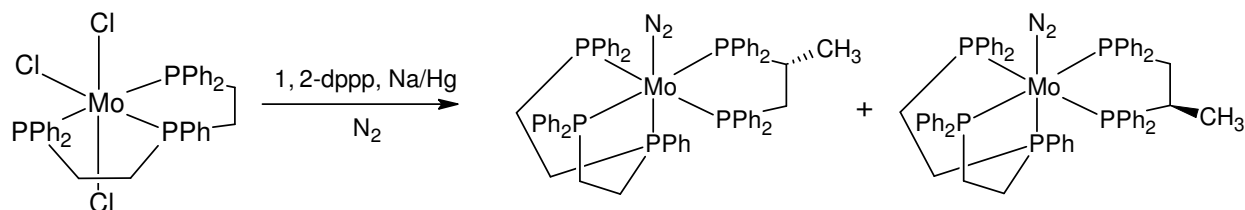
	C	H	N
gemessen	60.9	8.0	4.1
berechnet	61.1	6.6	3.2

3.1.6 $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$ (2)

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 570 mg (0.740 mmol) $\text{MoCl}_3(\text{dpepp})$ und 350 mg (0.870 mmol) dppe in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 6 mL reduziert, mit 6 mL Methanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet^[52].

Elementaranalyse:

	C	H	N
gemessen	60.3	5.4	0.9
berechnet	68.1	5.4	2.6

3.1.7 [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] (3)

Nach oben beschriebener Synthese wurde eine Suspension aus 419 mg (0.540 mmol) MoCl₃(dpepp) und 265 mg (0.640 mmol) 1,2-dppp in 20 mL THF zum Natriumamalgam gegeben und 3 h bei 0 °C und 16 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 6 mL reduziert, mit 6 mL Methanol versetzt, wiederum etwas reduziert und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

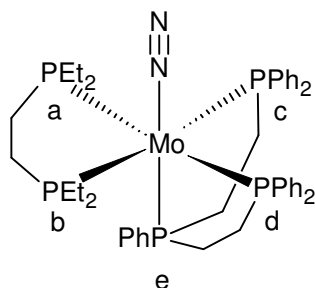
Elementaranalyse:

	C	H	N
gemessen	66.9	5.4	1.4
berechnet	69.1	5.4	2.6

3.2 Spektroskopische Untersuchungen

3.2.1 NMR-Spektroskopie

3.2.1.1 ^{31}P -NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**)



Schema 3-2: $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$

Das gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**Abb. 3.1**) zeigt eine typische $\text{AMM}'\text{XX}'$ -Struktur. Das Signal bei 48.80 ppm wird den Phosphoratomen P_a und P_b zugeordnet. Das Signal bei 62.12 ppm wird den Phosphoratomen P_c und P_d zugeordnet, und das Signal bei 87.25 gehört zu Phosphoratom P_e . Das simulierte Spektrum konnte durch Analyse des M- und des X-Spektrums erhalten werden^[53] (s. **Abb. 3.2** und **Abb. 3.3**).

Jedes Halbspektrum besteht aus 10 Linien (a-j), welche durch die Kopplung mit P_e jeweils zusätzlich in Doubletts aufgespalten sind.

Die Kopplungskonstanten erhält man durch das Lösen folgender Gleichungen:

$$N = J_{ac/bd} + J_{ad/bc}; \quad L = J_{ac/bd} - J_{ad/bc}; \quad K = J_{cd} + J_{ab}; \quad M = J_{cd} - J_{ab} \quad (1)$$

Die Werte von N, K, L und M werden durch die Relationen

$$N = a - b; \quad L = \sqrt{(c - f)(d - e)} = \sqrt{(g - j)(h - i)}; \quad K = g - h = i - j; \quad M = c - d = e - f \quad (2)$$

ermittelt.

Die *trans*-Kopplung $^2J_{ad/bc}$ hat mit +98.3 Hz die größte Aufspaltung. Die *cis*-Kopplungen der Phosphoratome des depe-Liganden mit P_e sind ausschließlich

metallvermittelt. Diese Kopplungskonstanten haben negative Vorzeichen und einen Wert von ${}^2J_{ea/eb} = -15.5$ Hz. Für die Kopplungen ${}^2J_{ac/bd}$ gilt dies ebenso, sie haben einen Wert von -18.6 Hz. Die relativen Vorzeichen können durch Vergleich mit den Ergebnissen der COSY-45 NMR-Messungen an $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ ermittelt werden (s.u.).

Die Kopplung von P_a mit P_b wird durch zwei verschiedene Wechselwirkungen hervorgerufen, zum einen durch die 2J -Kopplung über das Metallzentrum, zum anderen durch die 3J -Kopplung über die Ethylenbrücke. Die resultierende Kopplung hat einen Wert von ${}^{2/3}J_{ab} = -4.9$ Hz. Dasselbe gilt für die Kopplung von $P_{c/d}$ mit P_e . Für diese Kopplung ist es allerdings nicht möglich, das Vorzeichen über den Vergleich mit $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ zu bestimmen, da dort diese Kopplungskonstanten sehr klein sind. Daher ergibt sich eine Kopplungskonstante mit einem Betrag von $|{}^{2/3}J_{ed/ec}| = 4.7$ Hz. Die *cis*-Kopplung zwischen P_c und P_d weist ebenfalls ein negatives Vorzeichen und eine Kopplungskonstante von -9.5 Hz auf.

Die *cis*-Kopplungen, die sowohl metall- als auch über die Kohlenstoffbrücke vermittelt sind, haben eine kleine Kopplungskonstante, da die metallvermittelte Kopplung ein negatives und die Kopplung über die Brücke ein positives Vorzeichen hat und sich die Kopplungen somit teilweise aufheben.

[Mo(N ₂)(dpepp)(depe)] 1	
$P_{a/b}$ $\delta = 48.80$ ppm	${}^2J_{ad/bc} = 98.3$ Hz
$P_{c/d}$ $\delta = 62.12$ ppm	${}^2J_{cd} = -9.5$ Hz
P_e $\delta = 87.25$ ppm	${}^{2/3}J_{ab} = -4.9$ Hz
	${}^2J_{ac/bd} = -18.6$ Hz
	$ {}^{2/3}J_{ed/ec} = 4.7$ Hz
	${}^2J_{ea/eb} = -15.5$ Hz

Tab. 3-1: ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**).

(1)

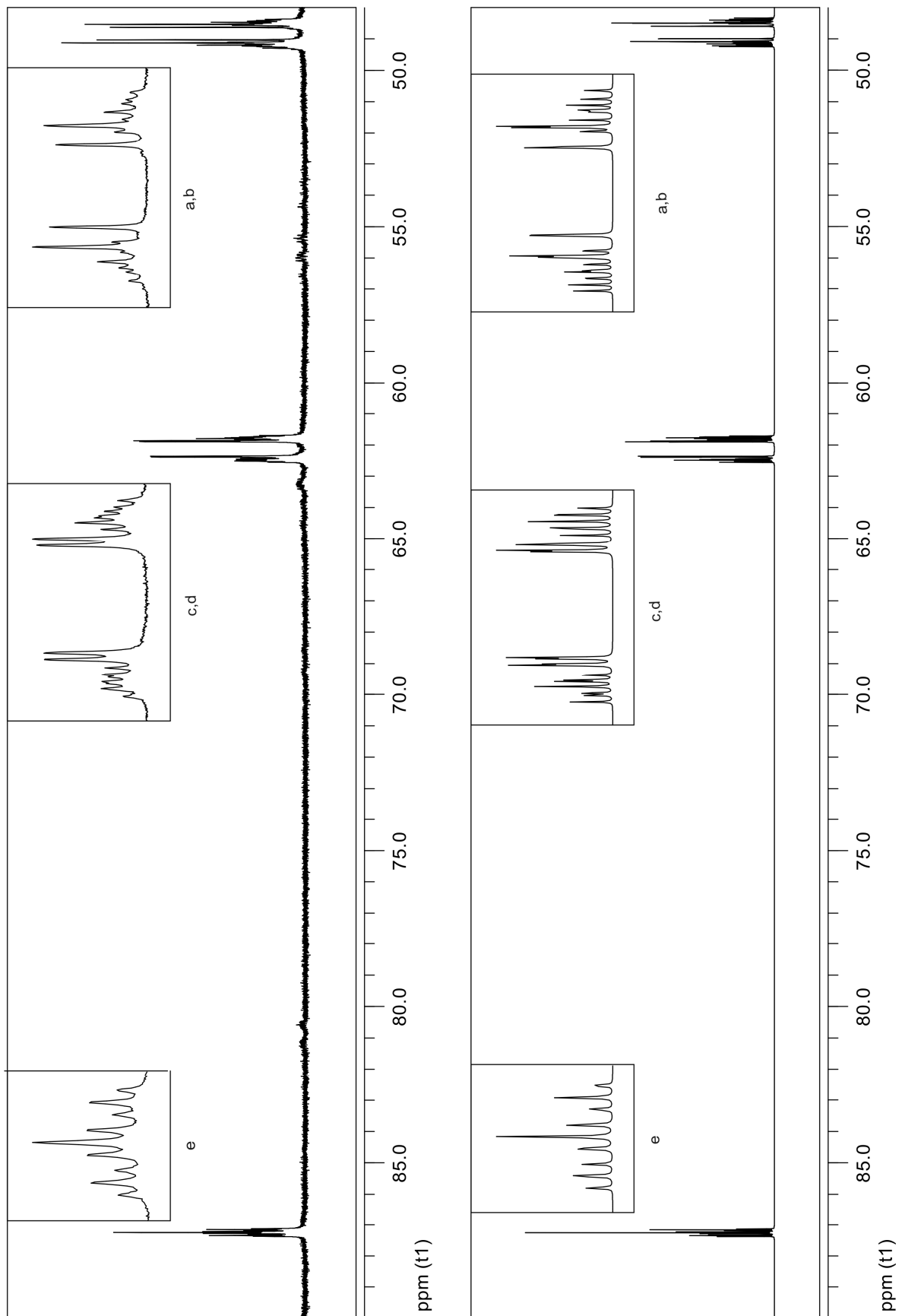


Abb. 3.1: Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**).

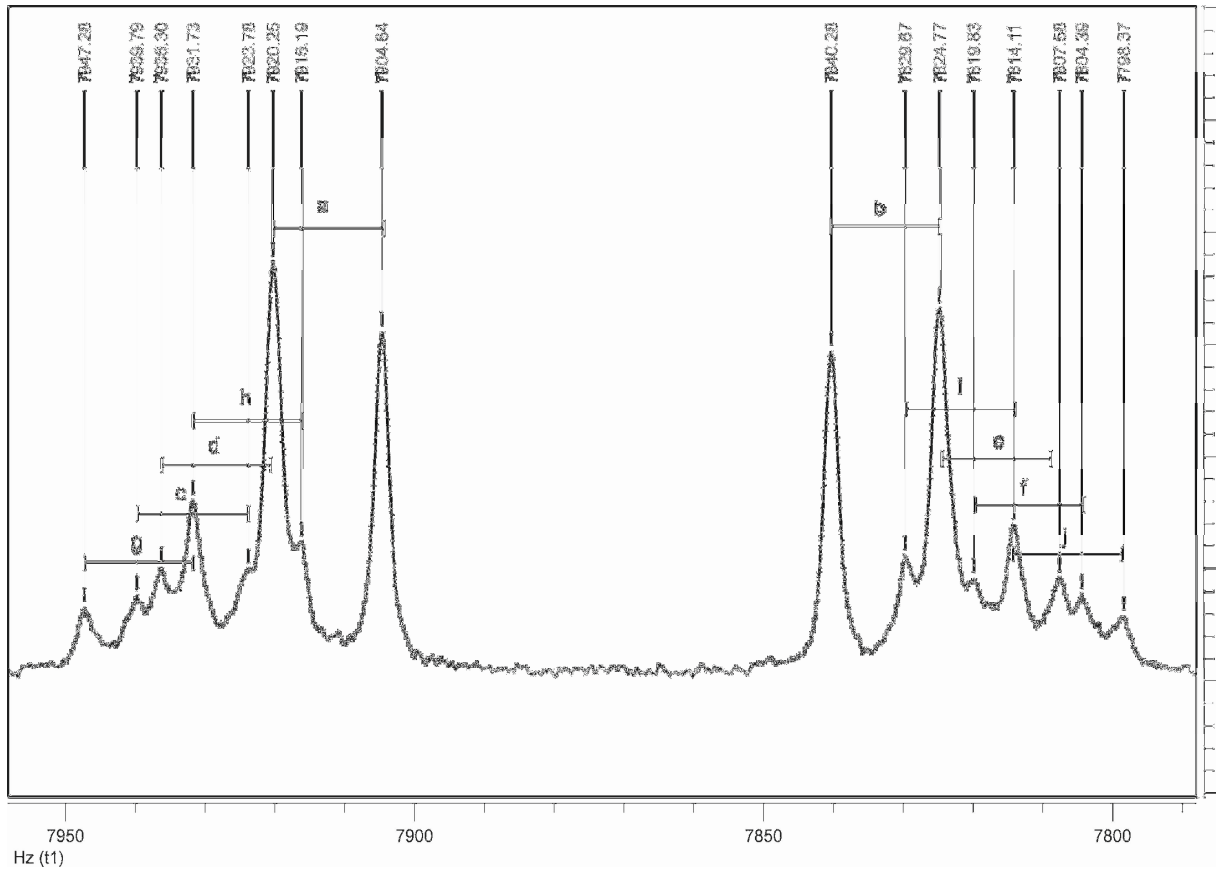


Abb. 3.2: M-Spektrum, Vergrößerung des Signals bei 48.80 ppm.

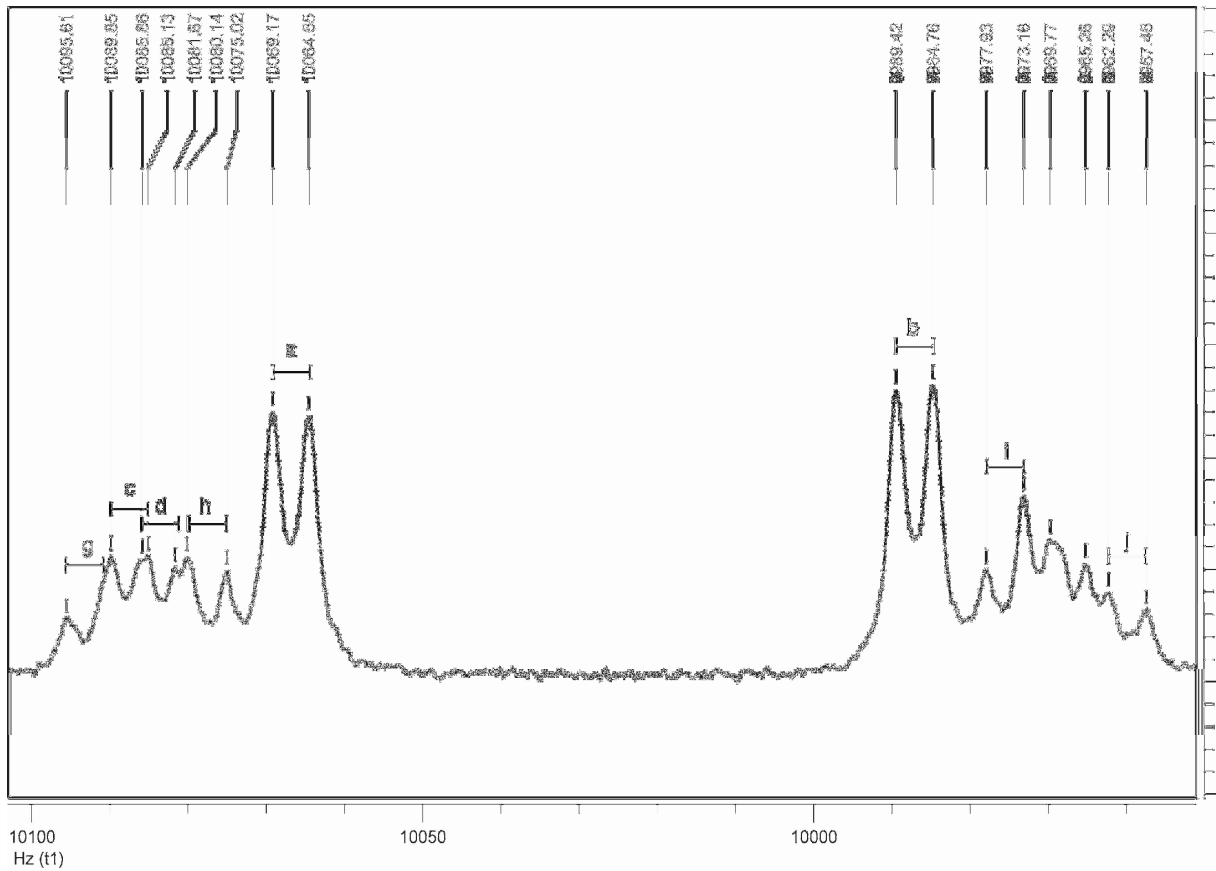


Abb. 3.3: X-Spektrum, Vergrößerung des Signals bei 62.12 ppm.

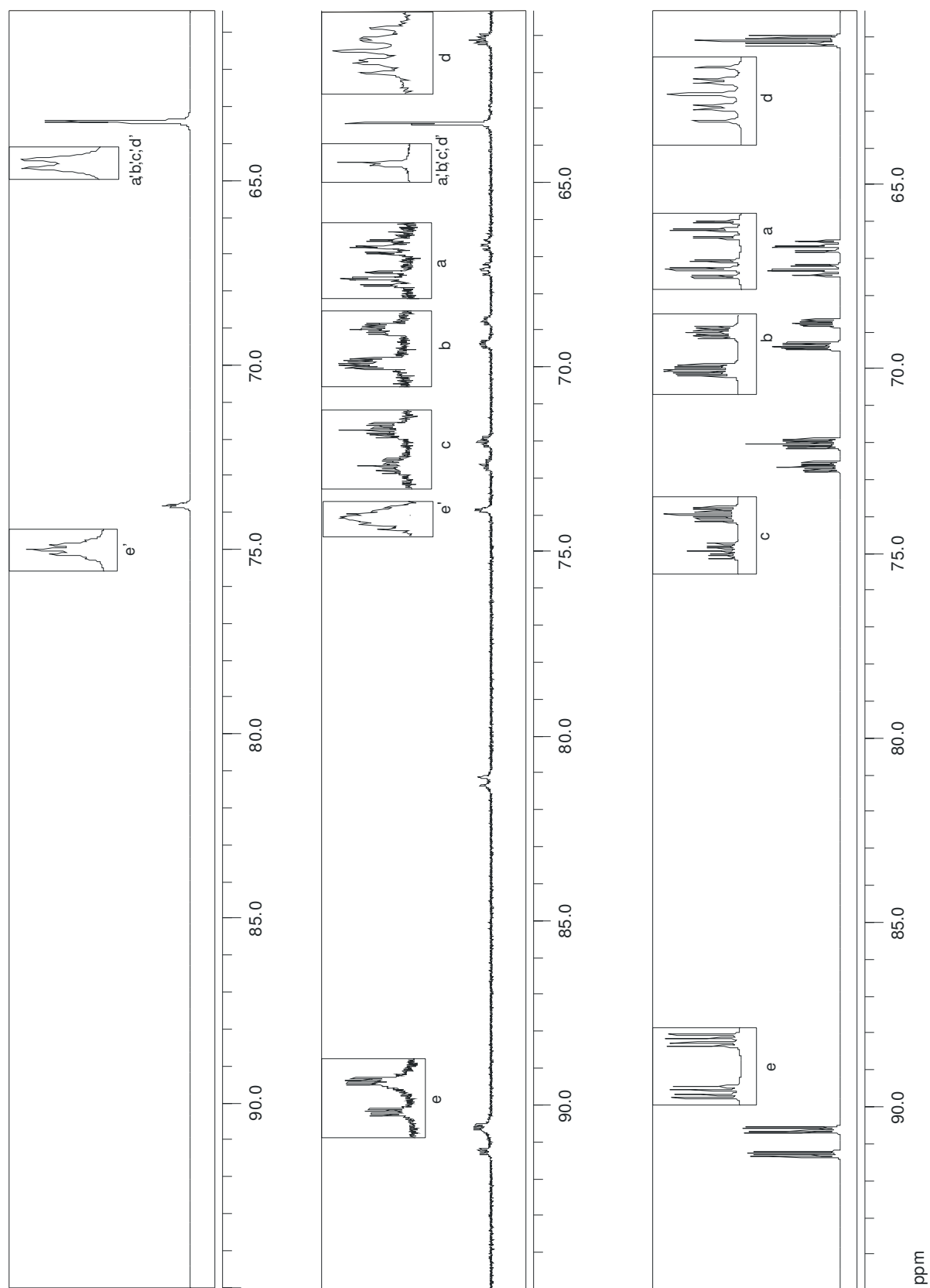
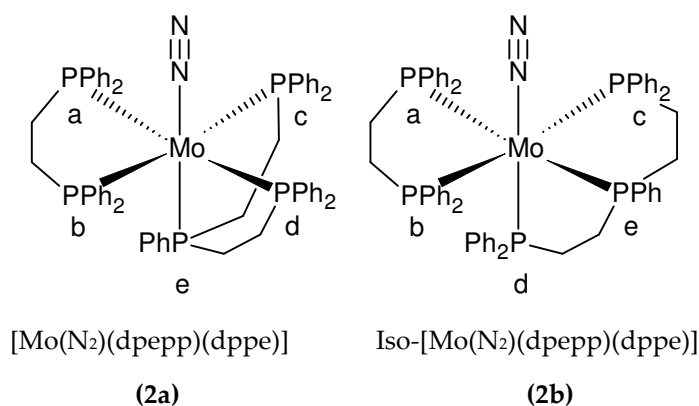
3.2.1.2 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})] \mathbf{2}$ 

Abb. 3.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in THF-d_8) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})] \mathbf{2}$, gemessen (Mitte) und simuliert (oben: 2a, unten: 2b).

Das ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$ (**2**) zeigt, dass sich bei der Synthese dieser Verbindung zwei Isomere bilden. Es sind zwei Sätze von Signalen zu beobachten (a-e und a'-e').



Das AA'BB'M-Spektrum des ersten Isomers besteht aus zwei Signalen bei 73.80 ppm und 63.40 ppm mit einem Intensitätenverhältnis von 1:4. Das Signal bei 73.80 gehört zu dem axialen Phosphoratom P_e . Das Signal bei 63.40 ppm wird durch die vier Phosphoratome in der Ebene hervorgerufen. Eine Zuordnung der Kopplungskonstanten kann hier nicht mit Sicherheit durchgeführt werden.

Das NMR-Spektrum des zweiten Isomers, der *iso*-Form, besteht aus fünf Signalen. In *trans*-Position zum Stickstoff ist in diesem Fall ein terminales Phosphoratom des dpepp-Liganden koordiniert, sodass sich alle Phosphoratome voneinander unterscheiden und somit ein ABCDE-Spinsystem resultiert.

Das Signal bei 90.94 ppm wird vom Phosphoratom P_e , dem zentralen Phosphoratom des dpepp-Liganden, hervorgerufen. Aus dem COSY-45-NMR lässt sich eine *trans*-Kopplung mit dem Signal bei 67.00 ppm (P_a) und einer großen Kopplungskonstante von 106.7 Hz ermitteln. Eine *cis*-Kopplung mit einer Kopplungskonstante von -16.6 Hz tritt mit dem Signal bei 69.10 ppm (P_b) auf. Außerdem ist eine Kopplung mit P_c (72.30 ppm) zu beobachten. Die zugehörige Kopplungskonstante resultiert aus zwei Kopplungen, eine über das Metallzentrum vermittelte mit negativem Vorzeichen und eine über die Ethylenbrücke mit

positivem Vorzeichen. Eine partielle Auslöschung dieser beiden Kopplungen führt zu einer niedrigen Kopplungskonstante von 7.2 Hz. Aus diesem Grund ist auch die Kopplungskonstante der Kopplung mit P_a sehr klein (1.5 Hz) und kann nur über die COSY-45 Messungen ermittelt werden.

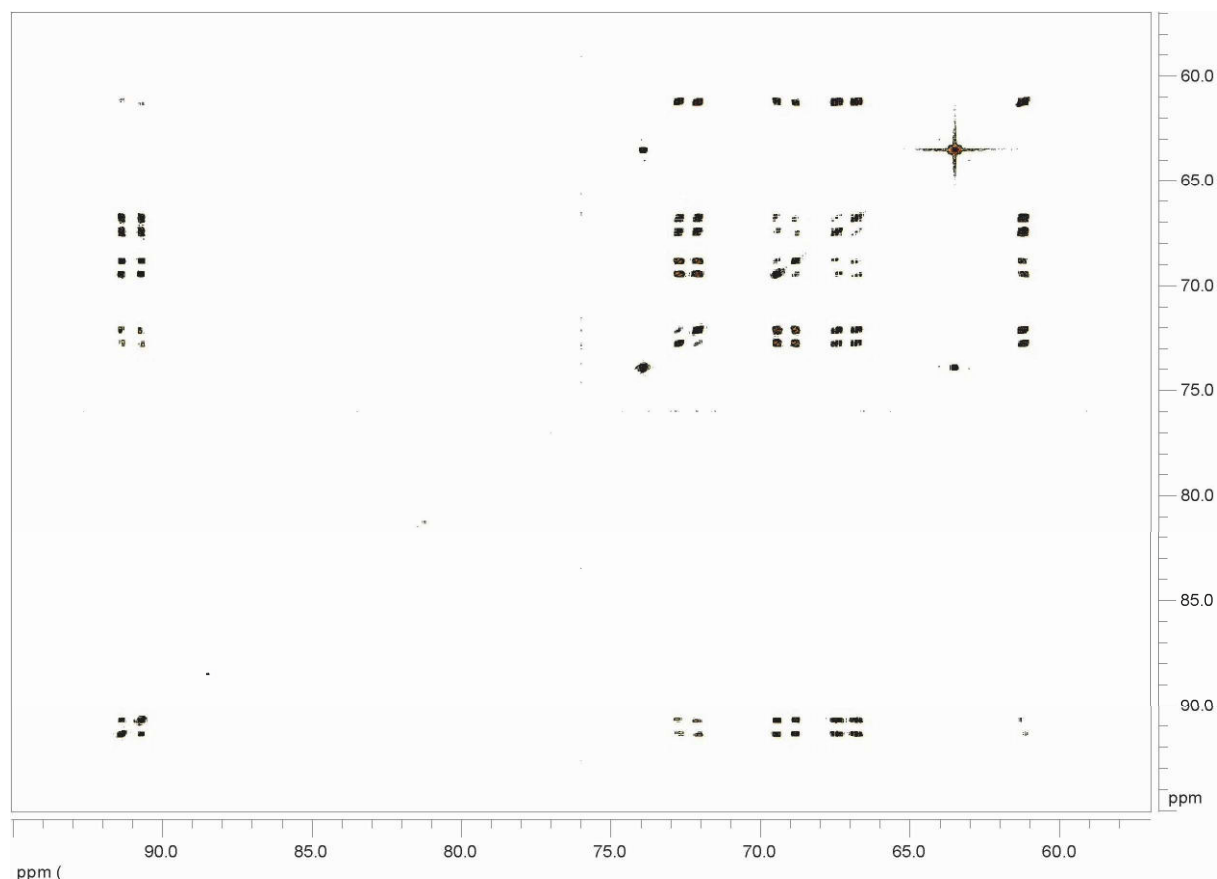


Abb. 3.5: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$ (2).

Das dddd-Signal bei 72.30 ppm wird dem Phosphoratom P_c zugeordnet. Die *trans*-Kopplung mit P_b weist mit 101.6 Hz einen großen J-Wert auf. Des Weiteren existieren zwei metallvermittelte *cis*-Kopplungen mit P_a (${}^2J = -21.2$ Hz) und P_a (${}^2J = -13.1$ Hz). Das Signal bei 69.10 ppm mit einer dddd-Struktur wird dem Phosphoratom P_b zugeordnet.

Neben den bereits erwähnten treten zwei *cis*-Kopplungen mit den Phosphoratomen P_a und P_a mit Kopplungskonstanten von ${}^2J = -9.7$ Hz und ${}^{2/3}J = 5.1$ Hz auf.

Die Kopplungskonstanten des Signals bei 67.00 ppm konnten nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Das Phosphoratom P_a , welches dieses Signal erzeugt, koppelt mit

vier Phosphoratomen, was theoretisch zu einer ddd-Struktur führen müsste. Es wird aber eine ddt-Struktur beobachtet. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die Kopplungskonstanten zu P_a und P_c exakt den gleichen Wert haben. Die Simulation ergibt für diese Kopplung einen Wert von -22 Hz.

Das Signal bei 61.10 ppm zeigt keine große Aufspaltung, da es sich in *trans*-Position zum Stickstoff befindet. Für dieses Signal ergibt die Simulation eine überlagerte ddd-Struktur.

Zur Bestimmung der relativen Kopplungskonstanten wurde ein 45° COSY Spektrum aufgenommen (**Abb. 3.5**). **Abb. 3.6** zeigt den Crosspeak der Kopplung der Phosphoratome P_a und P_b .

Der Crosspeak besteht aus acht Quadraten. Jedes Quadrat hat die gleiche Kantenlänge, die durch die Kopplungskonstante J_{ab} gegeben ist. Die Verschiebungen der Quadrate gegeneinander resultieren aus den Kopplungen von P_a/P_b mit den Phosphoratomen P_c , P_d und P_e . Die Kopplungen von P_a lassen sich aus den Shifts entlang der x-Achse, die Kopplungen von P_b aus denen entlang der y-Achse entnehmen. Die relativen Vorzeichen werden durch den Vergleich der Verschiebungen ermittelt, die durch die Kopplung mit demselben Phosphoratom resultieren. Wenn beide Shifts zu höherer oder niedriger Frequenz erfolgen, haben sie das gleiche Vorzeichen. Wenn sie in verschiedene Richtungen verschoben sind, haben die Kopplungen unterschiedliche Vorzeichen. Wird die Vektorsumme dieser Shifts betrachtet, so kann von einer Steigung gesprochen werden, die im Bezug auf die x-Achse die relativen Vorzeichen angibt.

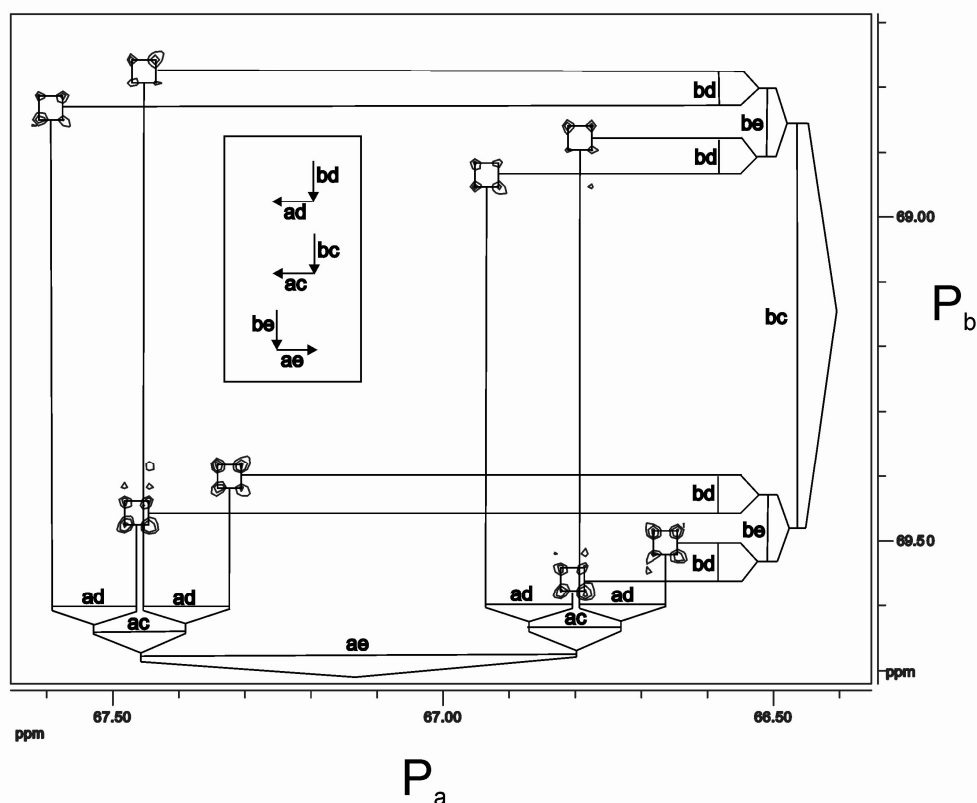


Abb. 3.6: Vergrößerung des Crosspeaks P_a/P_b (67.00 ppm/69.10 ppm) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]_2$ (COSY-45, 161.98 MHz, in THF-d^8).

Bei dem gezeigten Crosspeak haben somit die Kopplungen J_{ac} und J_{bc} mit Phosphoratom P_c verschiedene Vorzeichen und die Kopplungen J_{ad} und J_{bd} mit P_d das gleiche Vorzeichen. Alle Crosspeaks wurden auf diese Weise analysiert. Wenn in Übereinstimmung mit der Literatur die Kopplungskonstanten der *trans*-Kopplungen als positiv angenommen werden, ist es möglich, die absoluten Vorzeichen aller Kopplungen zu bestimmen.

Auf diese Weise wurden alle Crosspeaks von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$ analysiert (Abb. A 1-9, Anhang). Die resultierenden Kopplungskonstanten sind in Tab. 3.2 zusammengefasst

[Mo(N ₂)(dpepp)(dppe)] 2a		Iso-[Mo(N ₂)(dpepp)(dppe)] 2b	
P _e δ= 72.80	n.a.	P _a δ= 67.00 ppm	^{2/3} J _{ab} = 5.1 Hz
P _{a,b,c,d} δ= 63.40		P _b δ= 69.10 ppm	² J _{ac} = -21.2 Hz
		P _c δ= 72.30 ppm	² J _{ad} = -22.0 Hz
		P _d δ= 61.10 ppm	² J _{ae} = 106.7 Hz
		P _e δ= 90.94 ppm	² J _{bc} = 101.6 Hz
			² J _{bd} = -9.7 Hz
			² J _{be} = -16.6 Hz
			² J _{cd} = -13.1 Hz
			^{2/3} J _{ce} = 7.2 Hz
			^{2/3} J _{de} = 1.5 Hz

Tab. 3-2: ³¹P-NMR-Daten von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **2**.

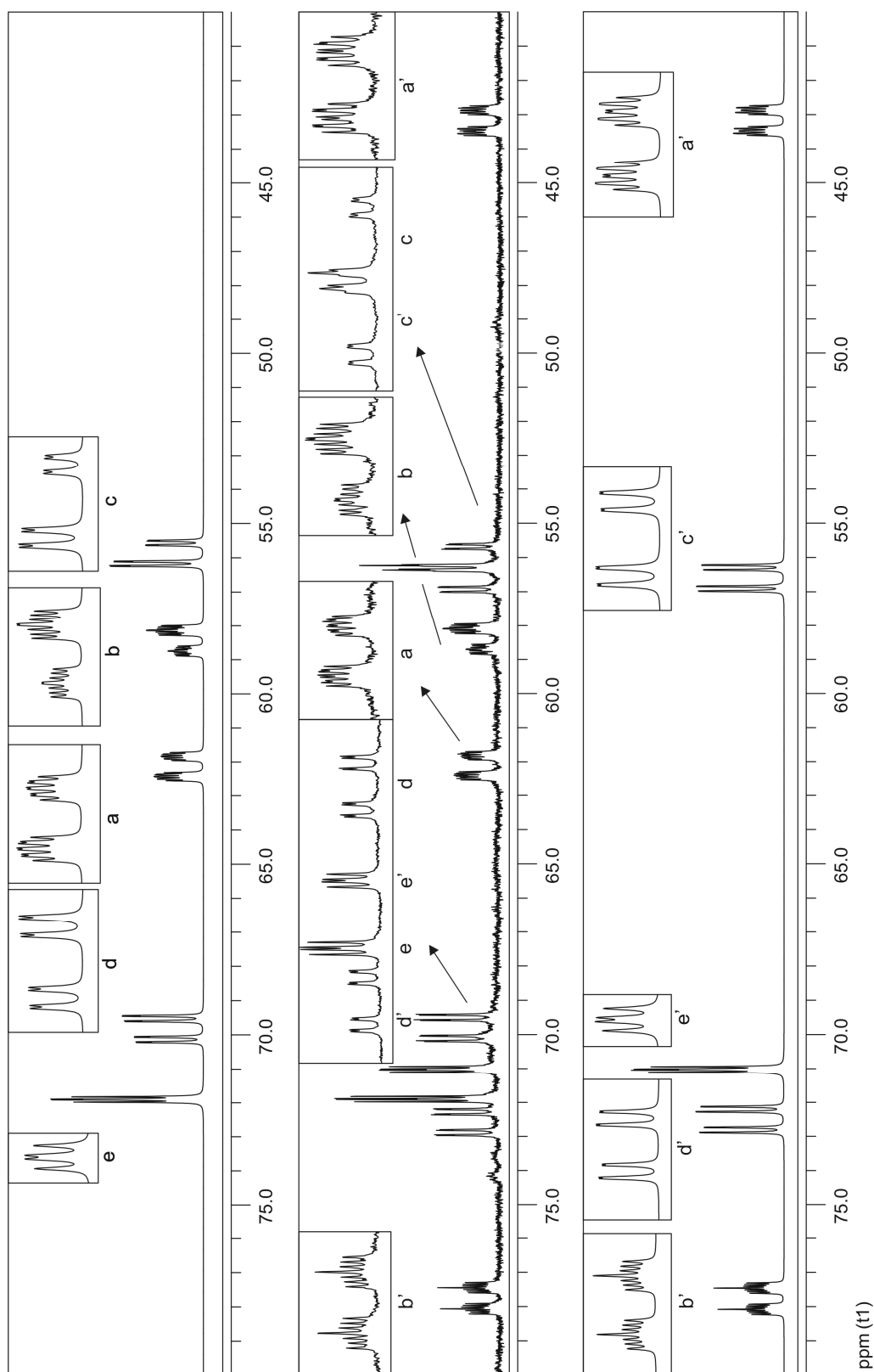
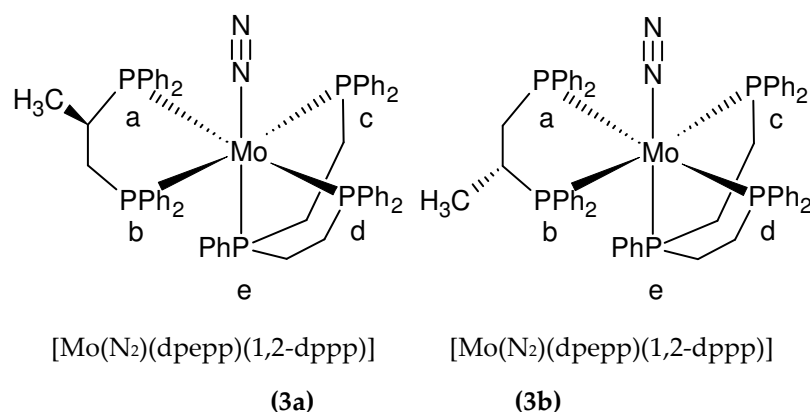
3.2.1.3 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (3)

Abb. 3.7: ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in THF-d_8) of $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (3), Simulation Isomer A (oben), gemessenes Spektrum (Mitte) und Simulation Isomer B (unten).

Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie an $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (**3**) konnten auch Informationen über die Struktur dieser Verbindung erhalten werden. Zur Analyse des Spektrums, insbesondere der Vorzeichen der Kopplungskonstanten, wurden COSY-45-Messungen durchgeführt (**Abb. 3.8**) und, wie oben beschrieben, analysiert (**Abb. A 10-26**, Anhang).



Mit diesen Daten konnten die Isomere A und B zugeordnet werden. Bei beiden handelt es sich um ABCDE Spinsysteme. **Abb. 3.7** zeigt das gemessene (Mitte) und die simulierten Spektren von Isomer A (oben) und Isomer B (unten).

Das Spektrum von Isomer A zeigt fünf Signale. Das Signal bei 71.90 ppm hat dd-Struktur und gehört zu P_e , welches in *trans*-Position zum Distickstoffliganden koordiniert ist. Zwei *cis*-Kopplungen sind erkennbar, eine zu P_b mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J = -15.1$ Hz und eine zu P_a mit ${}^2J = -10.6$ Hz.

Die Kopplungskonstanten der Kopplungen mit P_c und P_a konnten nur mit Hilfe der COSY-45 Spektren ermittelt werden. Sie haben mit ${}^{2/3}J = 1.5$ Hz und ${}^{2/3}J = -1.5$ Hz sehr kleine Werte, was zeigt, dass sich die Kopplungen über das Metallzentrum und über die Ethylenbrücke beinahe ausgleichen.

Das Signal bei 69.81 ppm besitzt ddd-Struktur und wird von P_a hervorgerufen. Die *trans*-Kopplung zu P_a hat eine Kopplungskonstante von 99.2 Hz und die *cis*-Kopplungen zu P_b und P_c haben J-Werte von -25.1 Hz und -4.1 Hz. Das dddd-Signal bei 62.20 ppm gehört zu P_a . Neben den bereits erwähnten existieren zwei *cis*-Kopplungen mit P_b (${}^{2/3}J = -6.6$ Hz) und P_c (${}^2J = -21.0$ Hz). Das Signal bei

58.40 ppm wird von Phosphoratom P_b hervorgerufen und weist dddd-Struktur auf. Die *trans*-Kopplung mit P_c hat eine Kopplungskonstante von ${}^2J = 98.0$ Hz. Das ddd-Signal von P_c liegt bei 55.90 ppm.

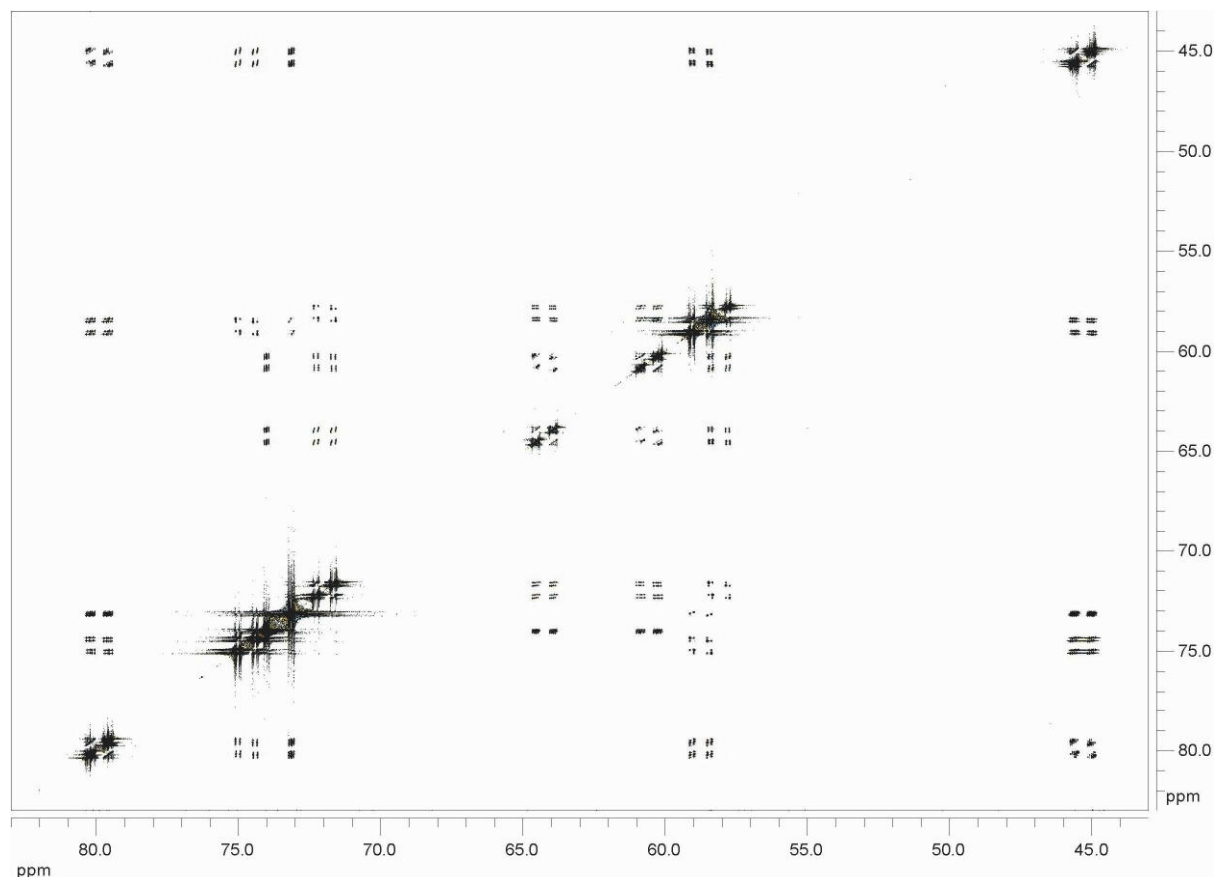


Abb. 3.8: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (3).

Die verbliebenen Signale sind dem Isomer B zuzuordnen (Abb. A 18-26, Anhang). Das Signal bei 77.66 ppm mit dddd-Struktur gehört zu Phosphoratom P_b. Es besteht eine *trans*-Kopplung (${}^2J = 100.3$ Hz) mit P_c und drei *cis*-Kopplungen mit Kopplungskonstanten von ${}^2J = -24.4$ Hz (P_a), ${}^2J = -15.8$ Hz (P_e) und ${}^{2/3}J = -8.2$ Hz (P_a).

Das Phosphoratom P_a (72.50 ppm) korreliert mit dem Signal bei 43.17 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 98.7 Hz. Außer den bereits erwähnten gibt es eine *cis*-Kopplung mit ${}^2J = -3.2$ Hz zu P_c. P_e erzeugt das Signal bei 71.02 ppm. Das

Phosphoratom ist in *trans*-Position zum Stickstoffliganden koordiniert und weist vier *cis*-Kopplungen auf; neben der genannten zu P_b eine zu P_a ($^2J = -10.8$ Hz) und zwei Kopplungen zu den Phosphoratomen P_c und P_d. Diese Aufspaltungen sind allerdings so gering, dass sie nur im COSY-45 Spektrum zu beobachten sind. Sie haben J-Werte von +1.5 Hz und -1.5 Hz. Bei 56.60 ppm liegt das ddd-Signal, hervorgerufen von P_c. Zusätzlich zu den bekannten Kopplungen ergibt sich eine Kopplung mit P_a ($^2J = -22.8$ Hz). Das Signal bei 43.17 ppm mit dddd-Struktur gehört zu P_a.

Das ^{31}P -Spektrum der Isomere A und B konnte vollständig analysiert und mittels Simulation reproduziert werden. Die Kopplungskonstanten der beiden Isomere ähneln sich sehr. Ein bedeutender Unterschied lässt sich allerdings bei den chemischen Verschiebungen beobachten. Die Signale der Phosphoratome des 1,2-dppp-Liganden unterscheiden sich deutlich in ihrer Lage bei den verschiedenen Isomeren. Die Aufspaltung der Resonanzen beträgt zwischen P_a und P_b bei Isomer A 3.75 ppm. Die Aufspaltung bei Isomer B ist mit 34.59 ppm um eine Größenordnung stärker. Dies beruht möglicherweise auf einer geometrischen Verzerrung des Isomers B, die durch die Wechselwirkung des Phenylsubstituenten an Phosphoratom P_e und der Methylgruppe des 1,2-dppp-Liganden hervorgerufen wird, wohingegen bei Isomer A die Methylgruppe in die entgegengesetzte Richtung, zum Distickstoffliganden hin, zeigt, sodass keine Wechselwirkung mit dem Phenylring mehr auftritt.

[Mo(N ₂)(dpepp)(1,2-dppp)] Isomer A 3a		[Mo(N ₂)(dpepp)(1,2-dppp)] Isomer B 3b	
P _a δ= 62.15 ppm	^{2/3} J _{ab} = -6.6 Hz	P _a δ= 43.17 ppm	^{2/3} J _{ab} = -8.2 Hz
P _b δ= 58.40 ppm	² J _{ac} = -21.0 Hz	P _b δ= 77.76 ppm	² J _{ac} = -22.8 Hz
P _c δ= 55.90 ppm	² J _{ad} = 99.2 Hz	P _c δ= 56.60 ppm	² J _{ad} = 98.7 Hz
P _d δ= 69.81 ppm	² J _{ae} = -10.6 Hz	P _d δ= 72.50 ppm	² J _{ae} = -10.8 Hz
P _e δ= 71.90 ppm	² J _{bc} = 98.0 Hz	P _e δ= 71.02 ppm	² J _{bc} = 100.3 Hz
	² J _{bd} = -25.1 Hz		² J _{bd} = -24.4 Hz
	² J _{be} = -15.1 Hz		² J _{be} = -15.8 Hz
	² J _{cd} = -4.1 Hz		² J _{cd} = -3.2 Hz
	^{2/3} J _{ce} = 1.5 Hz		^{2/3} J _{ce} = 1.5 Hz
	^{2/3} J _{de} = -1.5 Hz		^{2/3} J _{de} = -1.5 Hz

Tab. 3-3: ³¹P-NMR-Daten von [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] 3, Isomer A und B.

3.2.2 Schwingungsspektroskopie

3.2.2.1 $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**)

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**) zeigt je eine scharfe Bande im IR bei 1952 cm^{-1} und im Raman bei 1949 cm^{-1} . Diese Banden sind der N-N-Streckschwingung zuzuordnen. Wie auch schon im ^{31}P -NMR ist hier deutlich zu erkennen, dass es sich um nur ein Isomer handelt.

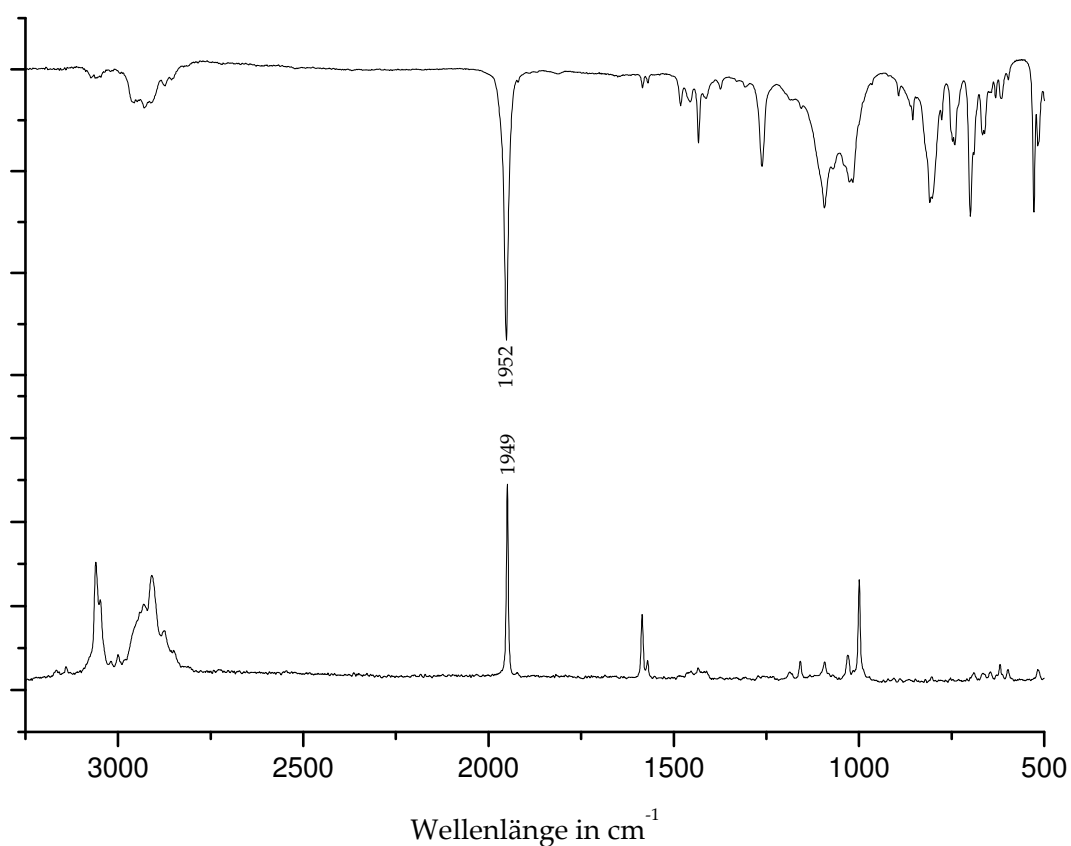


Abb. 3.9: Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**).

3.2.2.2 [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] (**2**)

Von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] (**2**) existieren, wie auch schon das ³¹P-NMR zeigt, zwei verschiedene Isomere. Dies stimmt mit den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen überein. Das IR-Spektrum weist zwei asymmetrische N-N-Streckschwingungen bei 2007 und 1953 cm⁻¹ auf. Das Raman-Spektrum zeigt die korrespondierenden, symmetrischen Schwingungen bei 2020 und 1960 cm⁻¹.

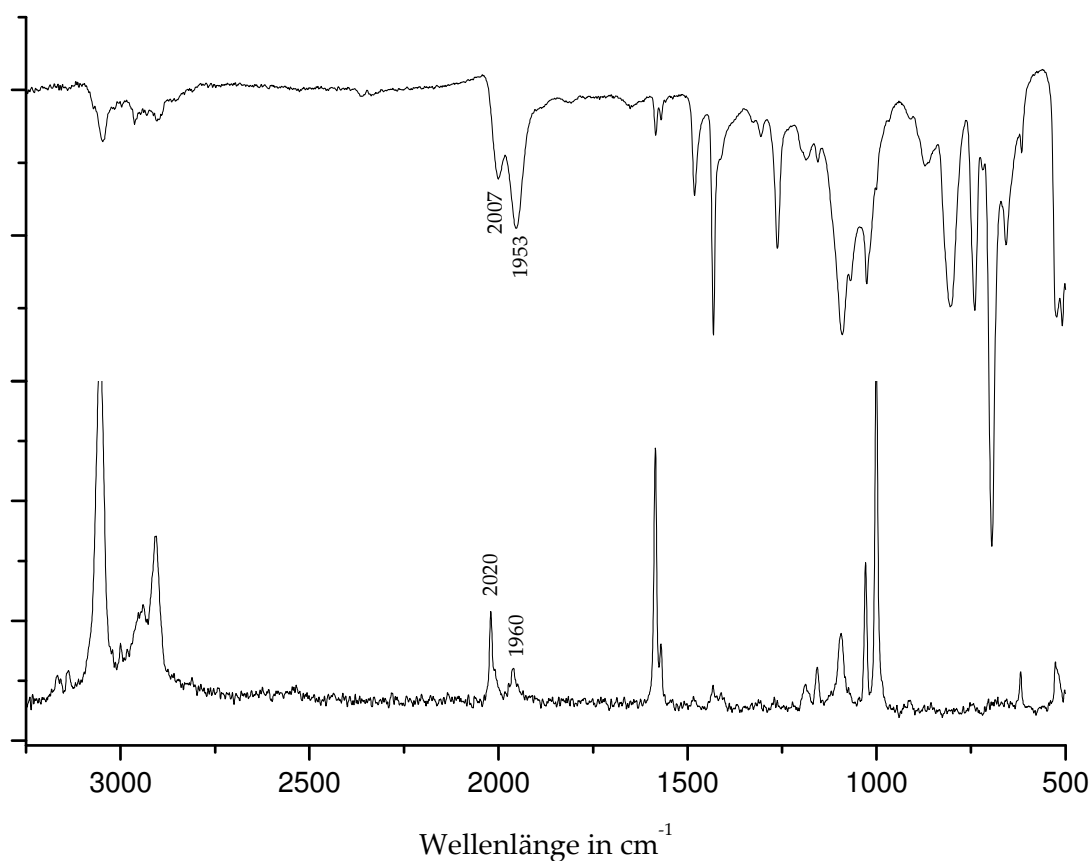


Abb. 3.10: Schwingungsspektroskopische Untersuchung von von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] (**2**).

3.2.2.3 $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (**3**)

Die Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (**3**) besitzen eine breite N-N-Bande im IR bei 1957 cm^{-1} und im Raman bei 1953 cm^{-1} . Diese Verbreiterung resultiert aus dem Vorhandensein der beiden Isomere der Verbindung, die sich durch die Anordnung des zweizähnigen, chiralen Liganden 1,2-dppp unterscheiden.

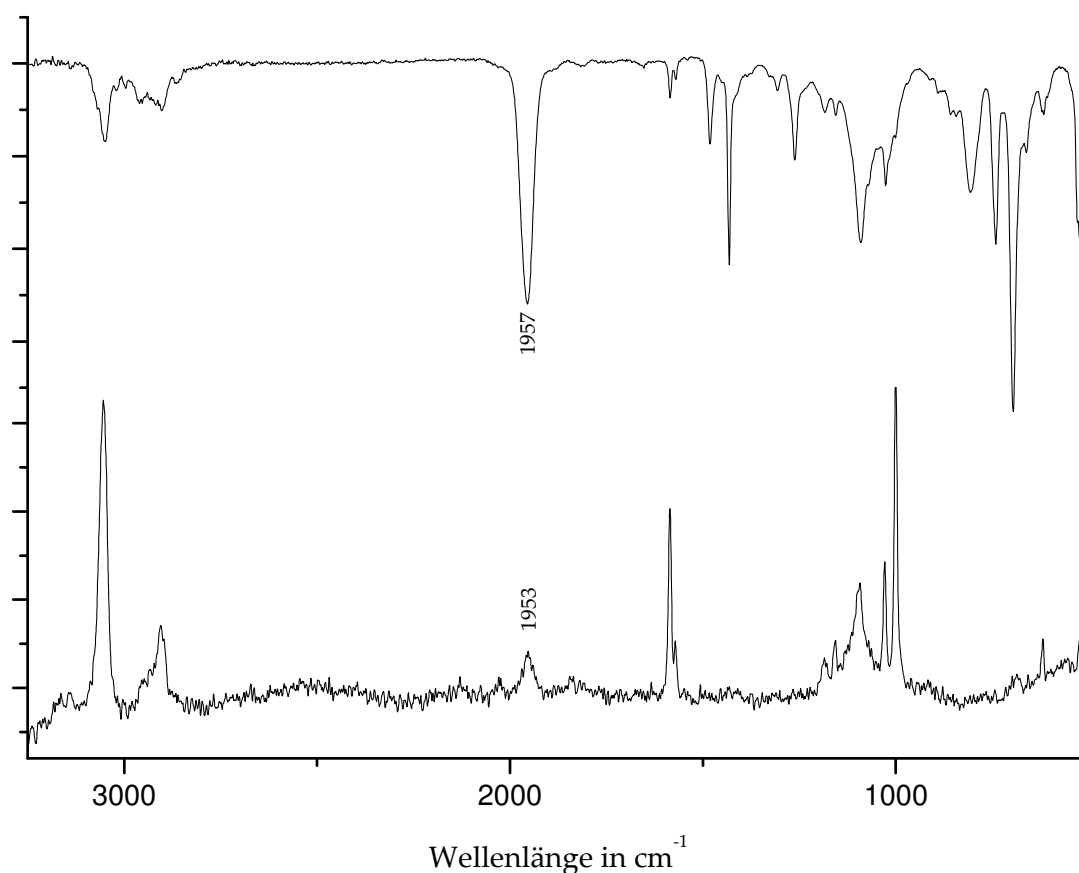


Abb. 3.11: Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ (**3**).

Schwingung	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ 1	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$ 2	$[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3
$\nu(\text{NN})$	1952 IR 1949 Raman	2007/1953 IR 2020/1960 Raman	1957 IR 1953 Raman
$\nu(\text{MoN})$	~ 450 (IR,Raman)		
$\delta(\text{MoNN})$	499, 493 (IR)	507, 497 (IR)	510, ~500 (IR)

Tab. 3-4: Schwingungsspektroskopische Daten der synthetisierten Komplexe.

3.3 Diskussion

Es wurden Molybdän-Komplexe mit Pentaphosphinumgebung synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Alle Komplexe haben einen dreizähligen Liganden (dpepp) und verschiedene Diphosphine mit C₂-Brücke (depe, dppe und 1,2-dppp). Besonderes Augenmerk lag auf der NMR-spektroskopischen Untersuchung der verschiedenen Isomere in Lösung.

Die ³¹P-NMR-Spektren konnten vollständig analysiert und simuliert werden. Es ist möglich, ein Isomer von [Mo(N₂)(dpepp)(depe)], zwei Isomere von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] und zwei Isomere von [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] zu identifizieren. Bei letzterem zeigt die Methylgruppe in Isomer A in Richtung des Stickstoffliganden und bei Isomer B zum *trans*-Phosphoratom. Diese Ergebnisse decken sich mit denen aus der schwingungsspektroskopischen Analyse. Für [Mo(N₂)(dpepp)(depe)] **1** ergibt sich eine einzelne scharfe N-N-Bande. Die Spektren von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **2** zeigen zwei N-N-Banden mit einer deutlich erkennbaren Aufspaltung, wohingegen für die beiden Isomere von [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] **3** lediglich eine Verbreiterung der Schwingungsbande zu erkennen ist.

Die Frequenzen der N-N-Streckschwingungen (1952 cm⁻¹ bei [Mo(N₂)(dpepp)(depe)] **1**, 1953 cm⁻¹ bei [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **2a** und 2007 cm⁻¹ bei *iso*-[Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **2b**, 1957 cm⁻¹ für die beiden Isomere von [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] **3**) spiegeln den Grad der Aktivierung des Distickstoff-Liganden wider.

Bei allen Komplexen, in denen in *trans*-Position zum Stickstoff das zentrale Phosphoratom des dpepp-Liganden gebunden ist, liegt die Schwingungsfrequenz bei 1950-1960 cm⁻¹. Im Gegensatz dazu weist *iso*-[Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **2b** in *trans*-Position ein terminales Phosphoratom des dpepp-Liganden und eine Schwingungsfrequenz von 2007 cm⁻¹ auf. Dies beweist die geringere Aktivierung des

N₂ in einem Komplex mit *trans*-Diphenylalkylgruppe im Vergleich mit einer *trans*-Dialkylphenylgruppe.

Wie zu erwarten, ist die Differenz der N-N-Schwingungsfrequenzen der beiden Isomeren des [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] **3** deutlich geringer, da sich nur die Stellung der Methylgruppe des 1,2-dppp-Liganden und nicht die Besetzung der *trans*-Stickstoff-Position verändert.

Die Ergebnisse der Analyse der Phosphor-NMR-Spektren zeigen prinzipiell drei verschiedene Arten von Kopplungen, zum einen die *trans*-Kopplungen, die große Kopplungskonstanten in einer Größenordnung von ~100 Hz aufweisen, zum anderen zwei Typen von *cis*-Kopplungen. Bei letzteren kann die Kopplung rein metallvermittelt sein, woraus eine Kopplungskonstante um 20 Hz resultiert. Wenn die Phosphoratome hingegen sowohl über das Metallzentrum als auch über die Ethylenbrücke miteinander koppeln, so resultieren sehr kleine Kopplungskonstanten, manchmal im Bereich der Linienbreite. Dies deutet auf Kopplungen mit ähnlichen J-Werten, aber unterschiedlichen Vorzeichen hin. In Übereinstimmung mit der Literatur hat die ²J-Kopplung über das Metallzentrum eine negative Kopplungskonstante^[54] und die ³J-Kopplung über die C₂-Brücke ein positives Vorzeichen^[55]. Für Metalle der zweiten und dritten Reihe ist ebenso literaturbekannt, dass die ²J-*trans*-Kopplung eine große Kopplungskonstante mit positivem Vorzeichen hat^{[56][57][58][59][60][61]}. Dies gilt jedoch nicht für die Metalle der ersten Übergangsmetallreihe. Hier ist es möglich, dass die Kopplungskonstante negativ ist. Auch kann die Kopplungskonstante von deutlich geringerem Wert sein, als dies für die zweite und dritte Reihe gewöhnlich der Fall ist. Dies wurde genutzt, um die absoluten Werte der Kopplungskonstanten von [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **(2)** und [Mo(N₂)(dpepp)(1,2-dppp)] **(3)** zu ermitteln.

Die ³¹P-Spektren spiegeln die Symmetrien der Komplexe wider. Für [Mo(N₂)(dpepp)(dppe)] **(2)** mit vier Diphenylmonoalkylphosphinendgruppen und einem Monophenyldialkylphosphin in *trans*-Position zum Stickstoff ist das Signal,

welches von den Phosphoratomen in der Ebene hervorgerufen wird, kaum aufgespalten. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})]$ (**1**) hat die gleiche Geometrie, aber Bis-(diethylphosphino)ethan als zweizähnigen Liganden. Dieser ist ein stärkerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor als Diphenylphosphine. Daher sind P_a und P_b stärker abgeschirmt als P_c und P_d , woraus sich chemische Verschiebungen von 48.80 ppm und 62.12 ppm ergeben. Durch Einfügen eines chiralen Liganden wird die Symmetrie in $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ **3** gebrochen. Es entstehen zwei Isomere, eines, in dem die Methylgruppe des 1,2-dppp nach oben, zum Stickstoff hin, zeigt (**3a**), und eines, in dem die Methylgruppe nach unten zeigt (**3b**). Auffällig ist die starke Aufspaltung der ^{31}P -Resonanzen von P_a und P_b in Isomer **B** im Gegensatz zu allen korrespondierenden Verbindungen. Dies wird der räumlichen Verzerrung zugeschrieben, die durch sterische Wechselwirkungen der nach unten zeigenden Methylgruppe mit dem Phenylring an Phosphoratom P_e entsteht. Somit korreliert Isomer **B** mit der Struktur **3b** und Isomer **A** demzufolge mit **3a**.

Für Komplex **2** kann eine *iso*-Form (**2b**) identifiziert werden, bei der das zentrale Phosphoratom des dpepp-Liganden in äquatorialer Position, also *cis* zum Stickstoff koordiniert ist. Der Vergleich der Intensitäten im Phosphor-NMR zeigt, dass die beiden Formen **2a** und **2b** in etwa gleichen Mengen entstehen. Überraschend bleibt, dass für die Verbindungen **1** und **3** keine *iso*-Formen beobachtet werden können. Für den depe-Komplex könnte dies elektronische Gründe haben, da in der Ebene immer eine stark-elektronenschiebende Diethylphosphingruppe in *trans*-Position zu einer elektronenziehenden Diphenylphosphingruppe steht.

Für 1,2-dppp-Komplex könnten sterische Argumente für das Fehlen einer *iso*-Form des Komplexes **3b** herangezogen werden, da hier die nach unten zeigende Methylgruppe nun in Wechselwirkung mit zwei Phenylringen am *trans*-Stickstoff-Phosphoratom treten würde. Für Isomer **3a** ist dieses Argument jedoch ungültig, sodass für diesen Fall kein prinzipieller Grund für das Fehlen der *iso*-Form genannt werden kann.

4 Molybdänkomplexe mit gemischten P₂/N-Liganden

Die Synthese von gemischten P₂/N-Liganden in Form von PNHP (Bis(diphenylphosphinoethyl)amin), prPNHP (Bis(diphenylphosphinopropyl)-amin) und PNMeP (Bis(diphenylphosphinoethyl)-methylamin) und ihrer Komplexe soll in diesem Kapitel beschrieben werden. Durch das Amin als funktionelle Gruppe im Liganden ergeben sich neue Reaktionsmöglichkeiten im Gegensatz zu dem reinen Phosphinliganden dpepp (s. Kap. 3), die aus zwei Gründen von Interesse sind:

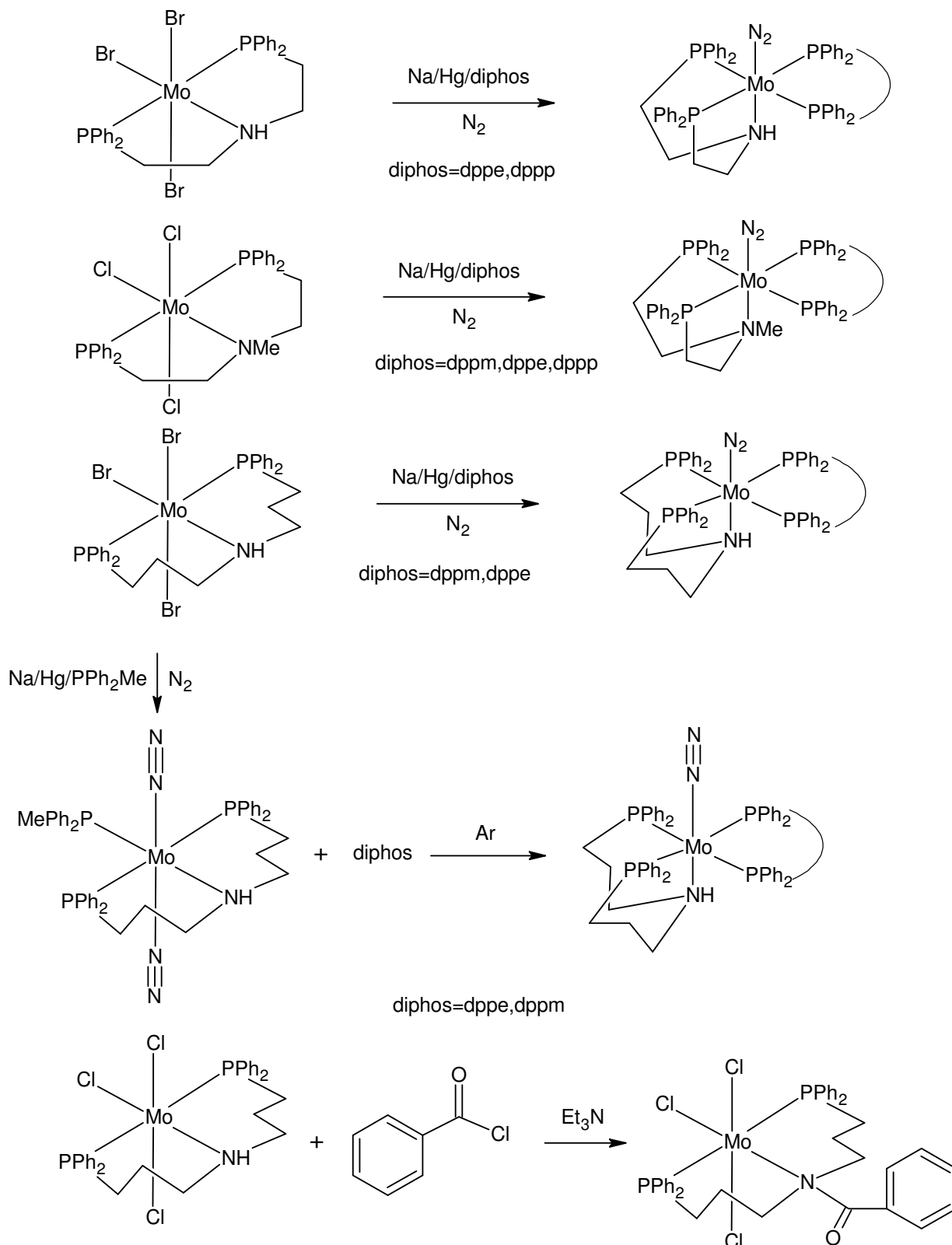
Zum einen wäre bei einer *fac*-Koordination des PNHP-Liganden der Aufbau eines fünfzähligen Liganden am Metallzentrum möglich. Bisherige Versuche, zunächst den Liganden komplett darzustellen und erst danach mit allen fünf Donoren an das Metallzentrum zu koordinieren, führten nicht zum gewünschten Ergebnis^[62], sodass hier neue Wege untersucht werden müssen. Ein Stickstoffkomplex mit einem fünfzähligen Liganden verspricht im Gegensatz zu den bisher bekannten Systemen mit einem zwei- und einem dreizähligen Liganden eine Erhöhung der Stabilität der Komplexe. Zunächst sollen hier die Koordinationseigenschaften von gemischten P₂/N-Liganden in Kombination mit zweizähligen Phosphinen, analog zu dpepp-Systemen, untersucht werden. Ein Amin in *trans*-Position zum Distickstoff wäre außerdem wegen seiner, im Vergleich mit dem Phosphin, schwächeren σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaft von Interesse, da hieraus eine stärkere Aktivierung des Stickstoffs resultieren würde.

Zum anderen ist eine Oberflächenfixierung über die Aminfunktionalität des PNHP-Liganden denkbar. Hierzu könnte das sekundäre Amin entweder in ein tertiäres Amin oder ein Carbonsäureamid überführt werden. Durch die Wahl des Elektrophils kann eine zusätzliche Funktionalität eingeführt werden, mit der an die Oberfläche gebunden werden kann.

Die Nutzung des PNMeP-Liganden soll Aufschluss über die Koordinationseigenschaften von tertiären Aminen geben, da auch in einem möglichen fünfzähligen Liganden ein tertiäres Amin vorläge.

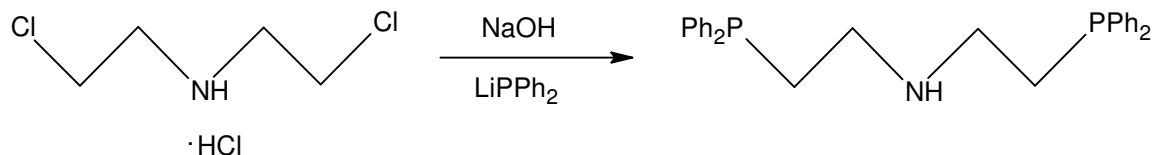
4.1 Synthesen

Im Rahmen dieses Kapitels wurden folgende Syntheseversuche durchgeführt



Schema 4-1: Übersicht der durchgeführten Synthesen.

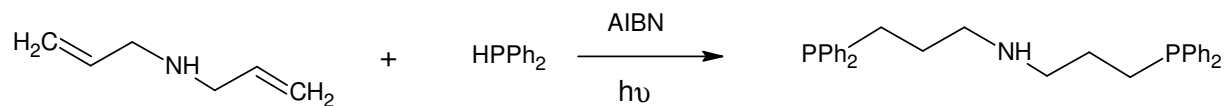
4.1.1 PNHP



2.70 g (15.0 mmol) Di(2-chlorethyl)aminhydrochlorid wurden in 10 mL 10 proz. Natriumhydroxidlösung gelöst. Es wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 2.09 g (14.6 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen. Hierzu wurde eine Lösung von LiPPh₂ in THF zugegeben (hergestellt durch Zugabe von 10.5 mL 2.5 molare n-BuLi-Lösung zu 4.93 mL (28.4 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF) und eine Stunde bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Als Produkt wurde ein farbloses Öl erhalten^[63].

	C	H	N
gemessen	72.5	7.8	3.3
berechnet	76.2	6.6	3.2

4.1.2 prPNHP

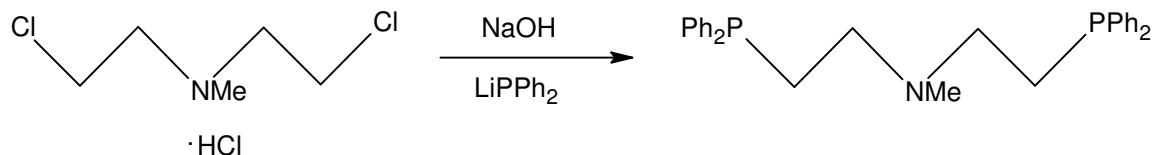


6.95 mL (40.0 mmol) Diphenylphosphin und 2.43 mL (20 mmol) Diallylamin wurden unter Zugabe von AIBN im Abstand von 24 h über sieben Tage bei Raumtemp. belichtet.

Die nicht umgesetzten Edukte wurden im Ölpumpenvakuum bei 170 °C abdestilliert. Es wurde ein farbloses, zähes Öl erhalten^[64].

	C	H	N
gemessen	74.8	7.3	3.4
berechnet	76.8	7.0	3.0

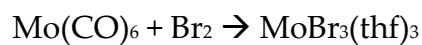
4.1.3 PNMeP



2.91 g (15.0 mmol) Di(2-chlorethyl)methylaminhydrochlorid wurden in 10 mL 10 proz. Natriumhydroxidlösung gelöst. Es wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 2.07 g (13.2 mmol) eines farblosen Öls erhalten. Dieses wurde in 40 mL THF aufgenommen. Hierzu wurde eine Lösung von LiPPh₂ in THF zugegeben (hergestellt durch Zugabe von 9.49 mL 2.5 molare n-BuLi-Lösung zu 4.45 mL (25.6 mmol) Diphenylphosphin in 20 mL THF) und eine Stunde bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Als Produkt wird ein farbloses Öl erhalten^[63].

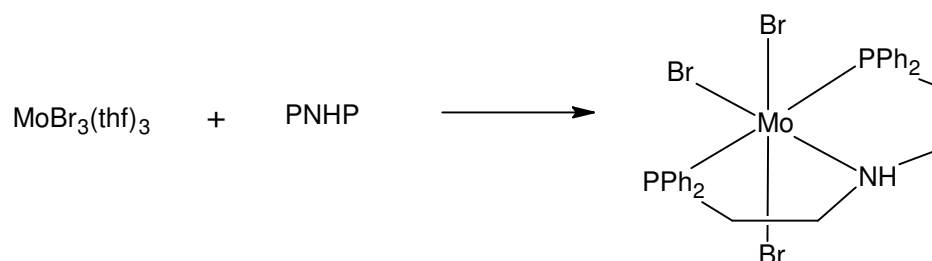
	C	H	N
gemessen	71.2	6.9	3.2
berechnet	76.5	6.8	3.1

4.1.4 [MoBr₃(thf)₃]



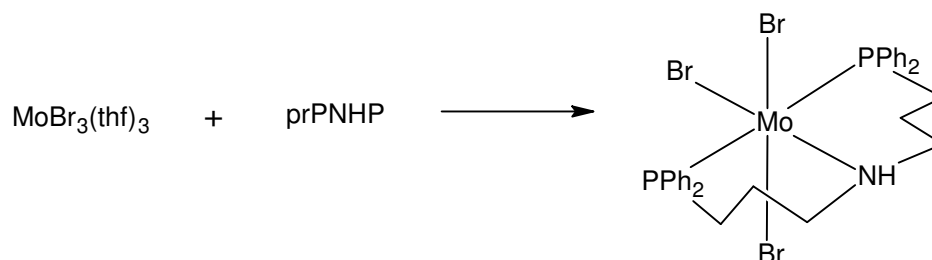
Zu einer Suspension aus 2.30 g (8.71 mmol) [Mo(CO)₆] in 20 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 0.40 ml (7.81 mmol) Br₂ gegeben und es wurde für 15 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt und unter Eiskühlung wurden 50 ml THF und weitere 0.20 ml (3.90 mmol) Br₂ zugegeben und es wurde für 2h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss über Nacht bei RT gerührt, abfiltriert, mit 10 mL THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten^[65].

	C	H
gemessen	26.1	4.3
berechnet	26.1	4.4

4.1.5 [MoBr₃(PNHP)]

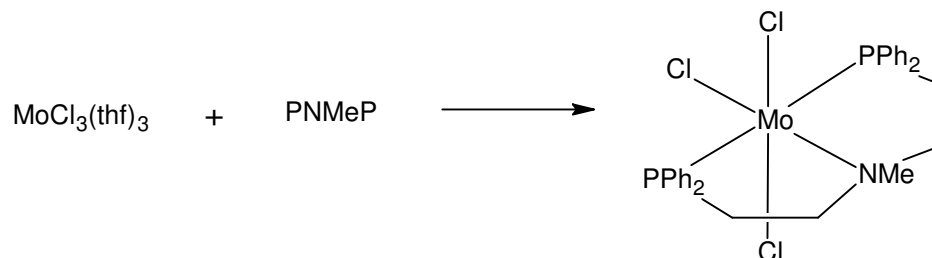
861 mg (1.66 mmol) [MoBr₃(thf)₃] wurden in 5 mL CH₂Cl₂ und 5 mL THF gelöst. 759 mg (1.66 mmol) PNHP, gelöst in 3 mL THF und 2.5 mL CH₂Cl₂, wurden hinzugefügt. Es wurde über Nacht gerührt, abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[51].

	C	H	N
gemessen	42.5	4.0	2.4
berechnet	43.2	3.7	1.8

4.1.6 [MoBr₃(prPNHP)]

1.00 g (1.93 mmol) [MoBr₃(thf)₃] wurden in 6 mL CH₂Cl₂ und 6 mL THF gelöst. 905 mg (1.93 mmol) prPNHP, gelöst in 4 mL THF und 3 mL CH₂Cl₂, wurden hinzugefügt. Es wurde über Nacht gerührt, abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[51].

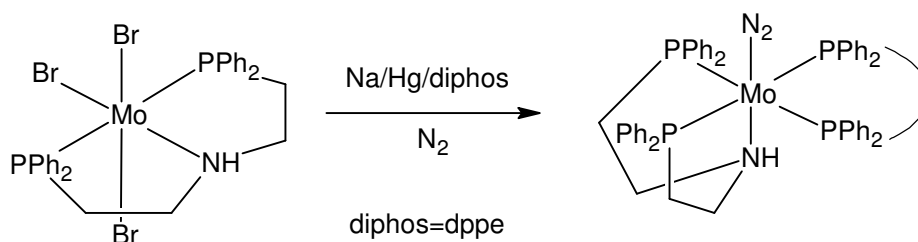
	C	H	N
gemessen	43.8	4.3	2.2
berechnet	48.5	4.4	1.8

4.1.7 [MoCl₃(PNMeP)]

1.80 g (4.36 mmol) [MoCl₃(thf)₃] wurden in 6 mL CH₂Cl₂ und 6 mL THF gelöst. 2.19 mg (4.81 mmol) PNMeP, gelöst in 5 mL THF und 8 mL CH₂Cl₂, wurden hinzugefügt. Es wurde über Nacht gerührt, abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Vak. getrocknet^[51].

	C	H	N
gemessen	56.9	4.8	1.1
berechnet	53.0	4.7	2.1

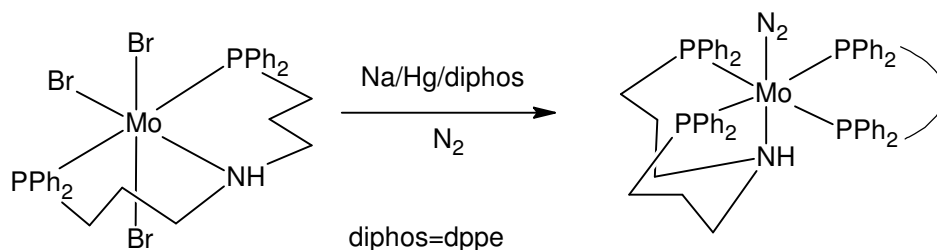
4.1.8 Versuch der Darstellung von [Mo(N₂)(PNHP)(diphos)]



200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 315 mg (0.400 mmol) [MoBr₃(PNHP)] und 169 mg (0.420 mmol) dppe in 25 mL THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Dann wurde i. Vak. auf ca. 5 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet ^[52]. Wie später erläutert, entstand nicht die Titelverbindung, sondern der Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe-Liganden.

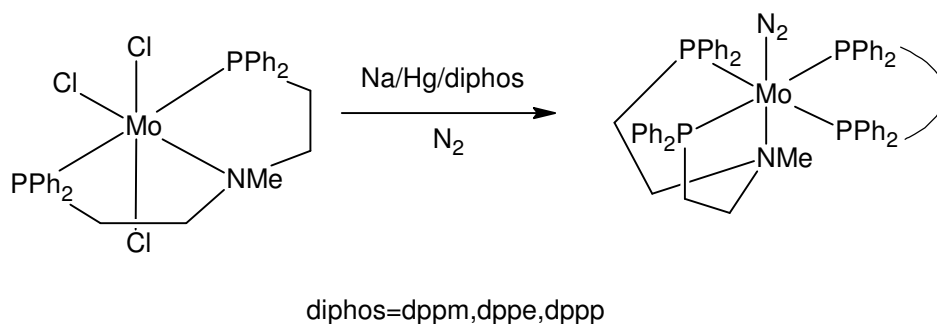
	C	H	N
gemessen	63.2	5.9	3.1
berechnet	67.3	5.5	4.4

4.1.9 Versuch der Darstellung von [Mo(N₂)(prPNHP)(diphos)]



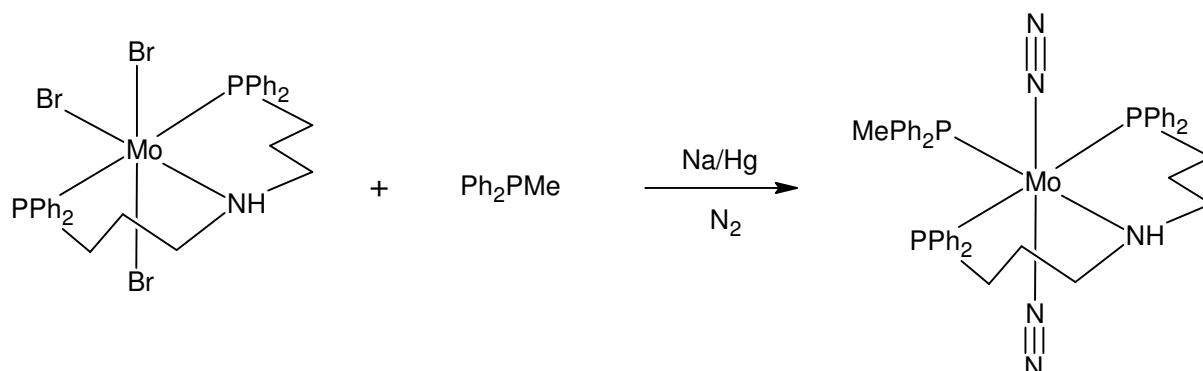
200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 403 mg (0.500 mmol) [MoBr₃(prPNHP)] und 210 mg (0.520 mmol) dppe in 25 mL THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 5 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingeengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Wie später erläutert, entstand nicht die Titelverbindung, sondern der Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe-Liganden.

	C	H	N
gemessen	54.8	5.2	4.3
berechnet	67.8	5.7	4.2

4.1.10 [Mo(N₂)(PNMeP)(diphos)]

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 403 mg (0.500 mmol) [MoCl₃(PNMeP)] und 200 mg (0.520 mmol) dppm in 25 mL THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 5 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Diese Synthese wurde ebenfalls mit den Diphosphinen dppe (527 mg (0.800 mmol) [MoCl₃(PNMeP)] und 234 mg (0.800 mmol) dppe) und dppp (231 mg (0.250 mmol) [MoCl₃(PNMeP)] und 142 mg (0.350 mmol) dppp) wie oben beschrieben durchgeführt^[52]. Wie später erläutert, entstanden nicht die Titelverbindungen.

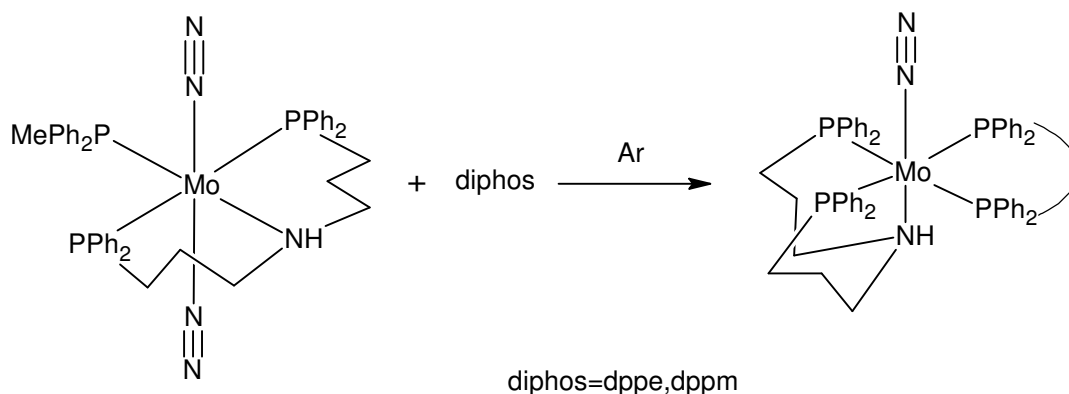
	C	H	N
dppm gemessen	49.8	6.1	0.1
dppm berechnet	67.3	5.5	4.4
dppe gemessen	63.3	6.0	1.8
dppe berechnet	67.5	5.6	4.3
dppp gemessen	53.4	5.9	1.1
dppp berechnet	67.8	5.7	4.2

4.1.11 [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)]

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 450 mg (0.550 mmol) [MoBr₃(prPNHP)] und 0.110 mL (0.560 mmol) Ph₂PMe in 25 mL THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 5 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[63].

	C	H	N
gemessen	59.9	6.8	2.2
berechnet	62.8	5.6	8.5

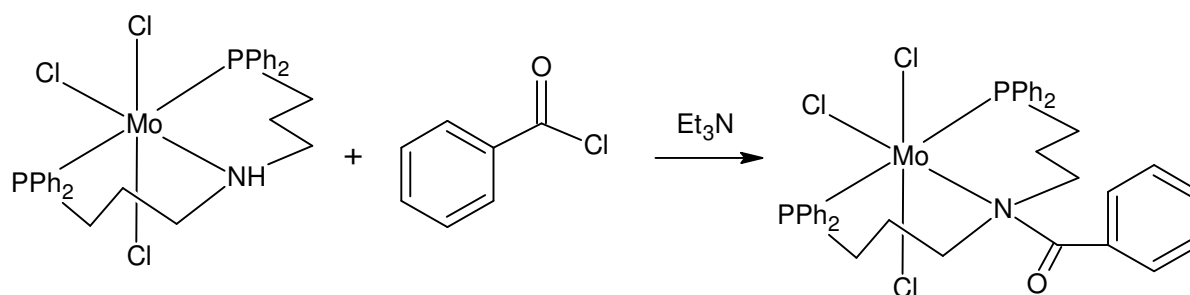
4.1.12 [Mo(N₂)(prPNHP)(diphos)] aus dem Bisdistickstoffkomplex



a) 260 mg (0.310 mmol) [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)] und 121 mg (0.310 mmol) dppm werden in 10 mL THF unter Argon 2 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde eingengt und mit Methanol ausgefällt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Wie später erläutert, entstand nicht die Titelverbindung.

b) 149 mg (0.180 mmol) [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)] und 72.0 mg (0.180 mmol) dppe werden in 10 mL THF unter Argon 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde eingengt und mit Methanol ausgefällt. Der dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Wie später erläutert, entstand nicht die Titelverbindung, sondern der Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe-Liganden.

	C	H	N
dppe gemessen	48.6	7.2	0.7
dppe berechnet	67.8	5.7	4.2
dppm gemessen	45.0	6.7	0.1
dppm berechnet	67.5	5.6	4.3

4.1.13 [MoCl₃(PNHP-Benzoessäureamid)]

Es wurden 200 mg (0.297 mmol) [MoCl₃(prPNHP)] in 5 mL CH₂Cl₂ zu 34.0 µL (41.7 mg, 0.297 mmol) Benzoylchlorid gegeben. Nach Zugabe von 41.0 µL (30.0 mg, 0.297 mmol) Triethylamin wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Es wurde abfiltriert und mit 20 mL Diethylether versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

	C	H	N
gemessen	55.2	5.3	2.1
berechnet	57.1	4.8	1.8

4.2 Spektroskopische Untersuchungen

4.2.1 PNHP

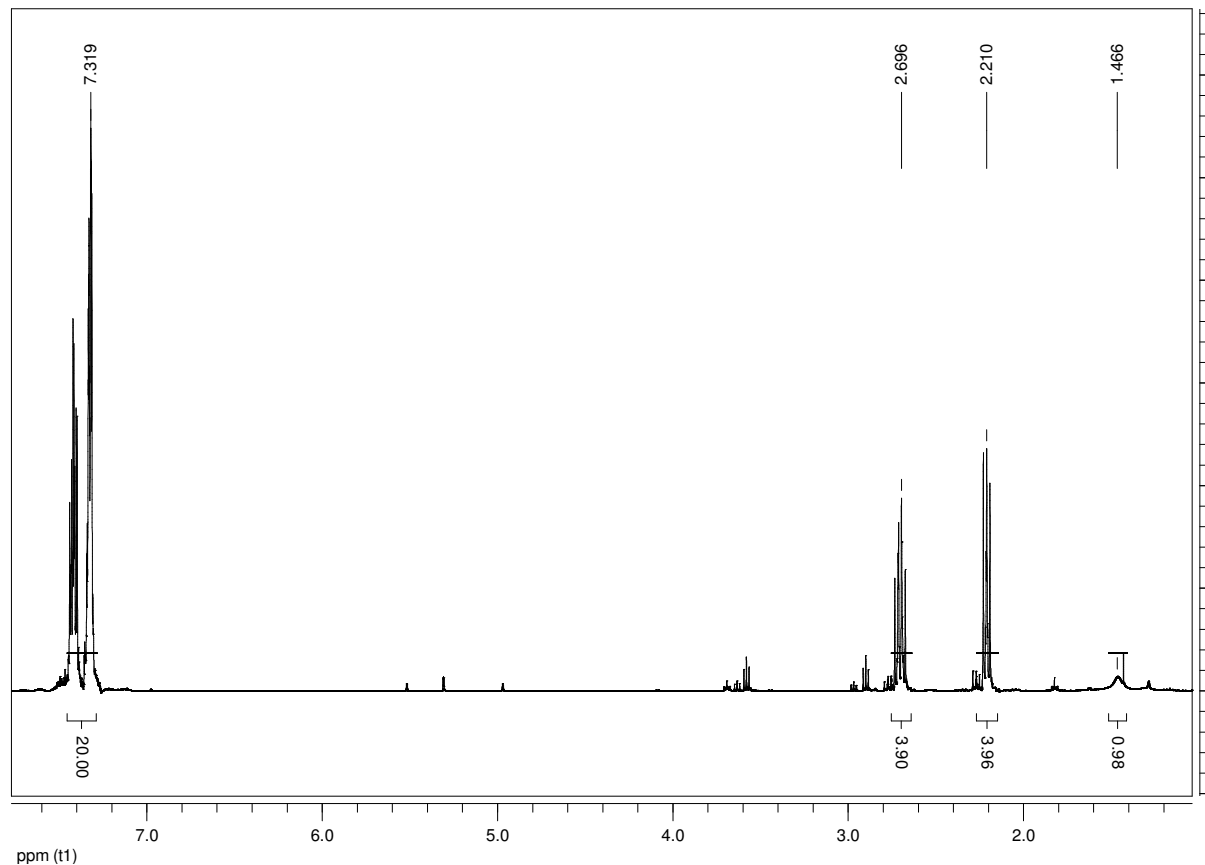


Abb. 4.1: ¹H{³¹P}-NMR (400,13 MHz, in CD₂Cl₂) von PNHP.

Das ¹H-NMR-Spektrum von PNHP zeigt bei 1.46 ppm ein breites Signal, welches dem N-H zuzuordnen ist. Bei 2.21 ppm liegt das Triplet der N-CH₂-Protonen. Das Signal bei 2.70 ppm zeigt ein Quartett durch die Kopplung mit dem Phosphor. Das P-CH₂-Signal im phosphorentkoppelten Spektrum zeigt dann die erwartete Tripletstruktur. Im Bereich von 7.2-7.5 ppm liegt das Multiplett der aromatischen Protonen. Das Integralverhältnis stimmt mit 1:4:4:20 sehr gut überein.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Signal des PNHP-Liganden bei -19.8 ppm. Bei der Verunreinigung von 3.4% bei -39.4 ppm handelt es sich um Diphenylphosphin, welches bei der Reaktion nicht vollständig umgesetzt wurde. Eine weitere destillative Aufreinigung ist jedoch nicht möglich, da hierbei der PNHP-Ligand zerstört werden würde.

4.2.2 prPNHP

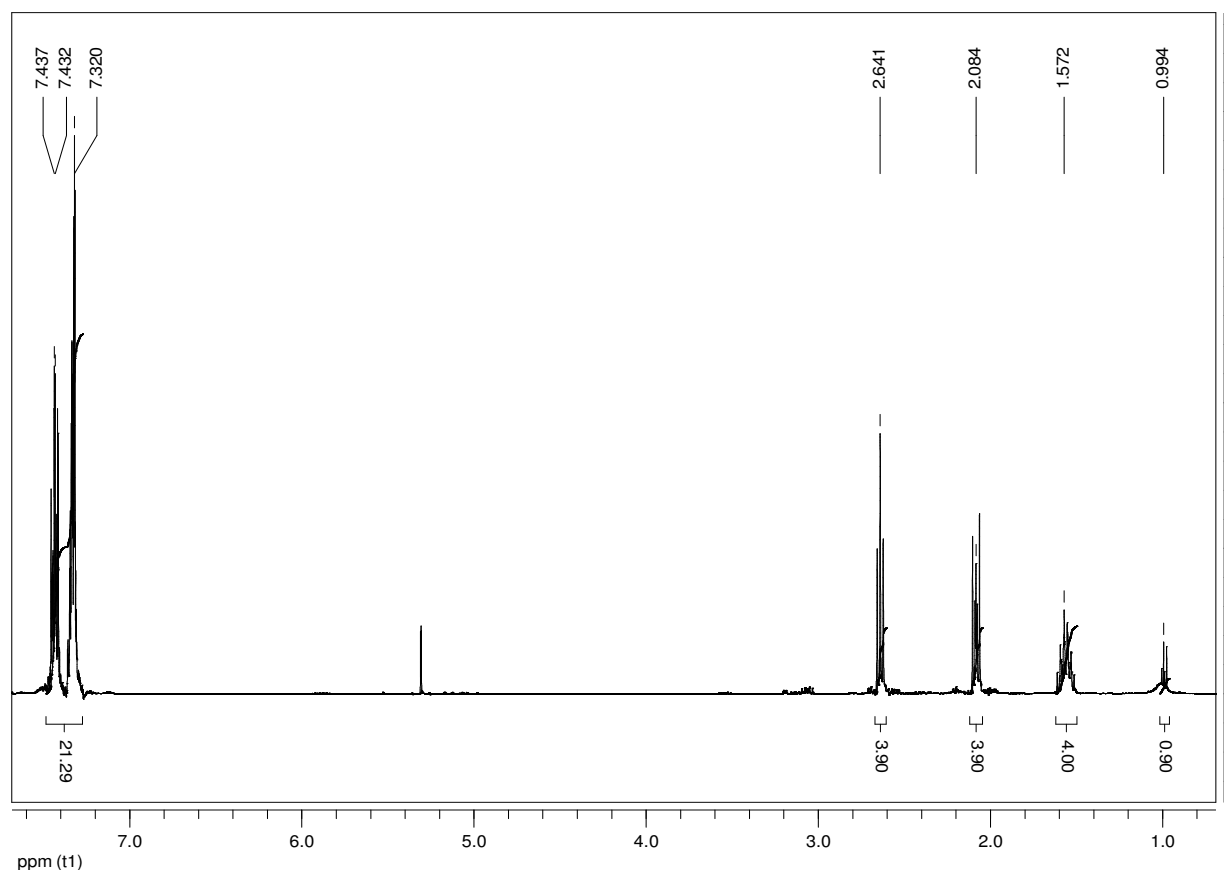


Abb. 4.2: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400,13 MHz, in CD_2Cl_2) von prPNHP.

Das ^1H -NMR-Spektrum des prPNHP zeigt das N-H-Proton bei 0.99 ppm. Bei 1.57 ppm liegt das Quintett der mittleren CH_2 -Gruppen. Das Triplet bei 2.06 ppm gehört zu den P- CH_2 -Protonen und das bei 2.64 ppm zu den N- CH_2 -Protonen. Das Multiplett der aromatischen Protonen liegt bei 7.2-7.5 ppm. Das Integralverhältnis von 1:4:4:4:21 stimmt recht gut überein.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum resultiert für die beiden Phosphoratome ein Singulett bei -15.41 ppm.

4.2.3 [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)]

4.2.3.1 ³¹P-NMR von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)]

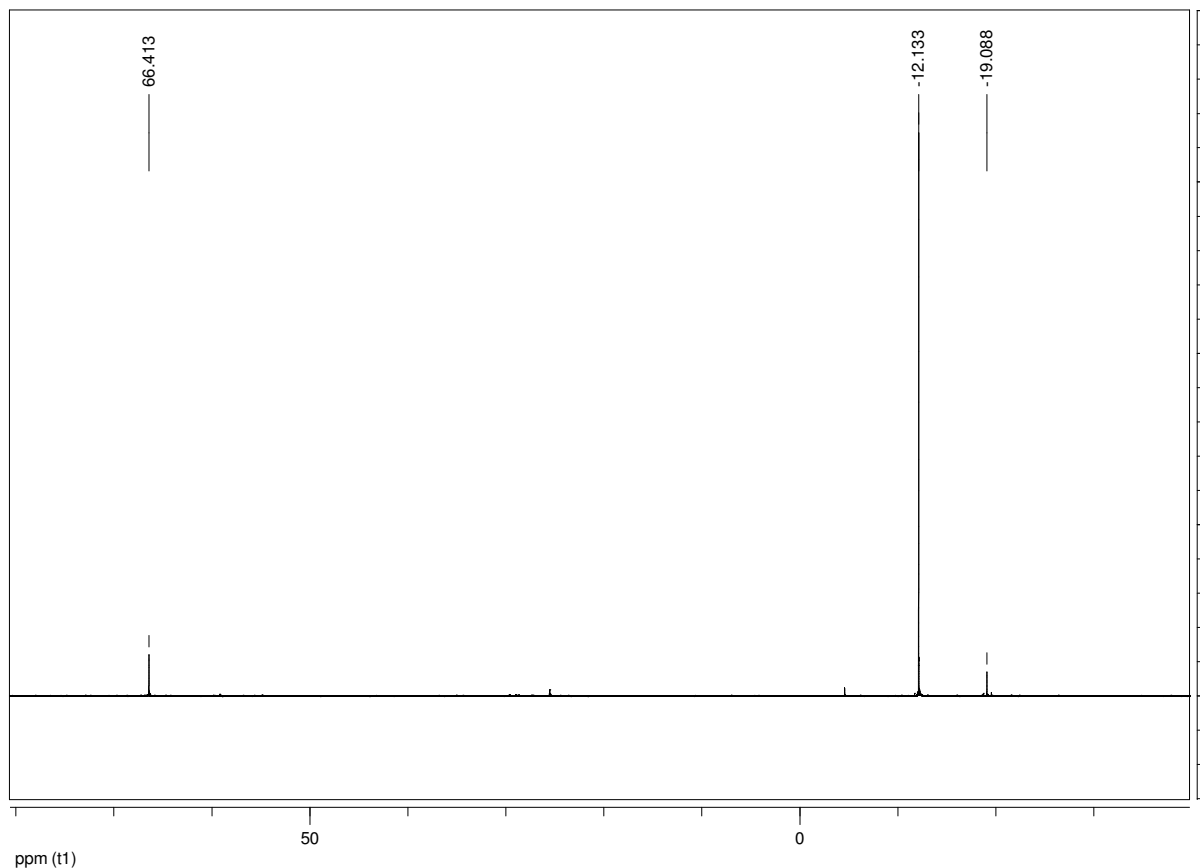


Abb. 4.3: ³¹P-NMR von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)].

Das ³¹P-NMR zeigt deutlich, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden ist. Das Singulett bei 66.4 ppm entspricht dem Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe-Koliganden. Die beiden Singuletts bei -12.1 ppm und -19.1 ppm sind freiem dppe und freiem PNHP-Liganden zuzuordnen.

Dies stimmt auch mit der schwingungsspektroskopischen Untersuchung überein.

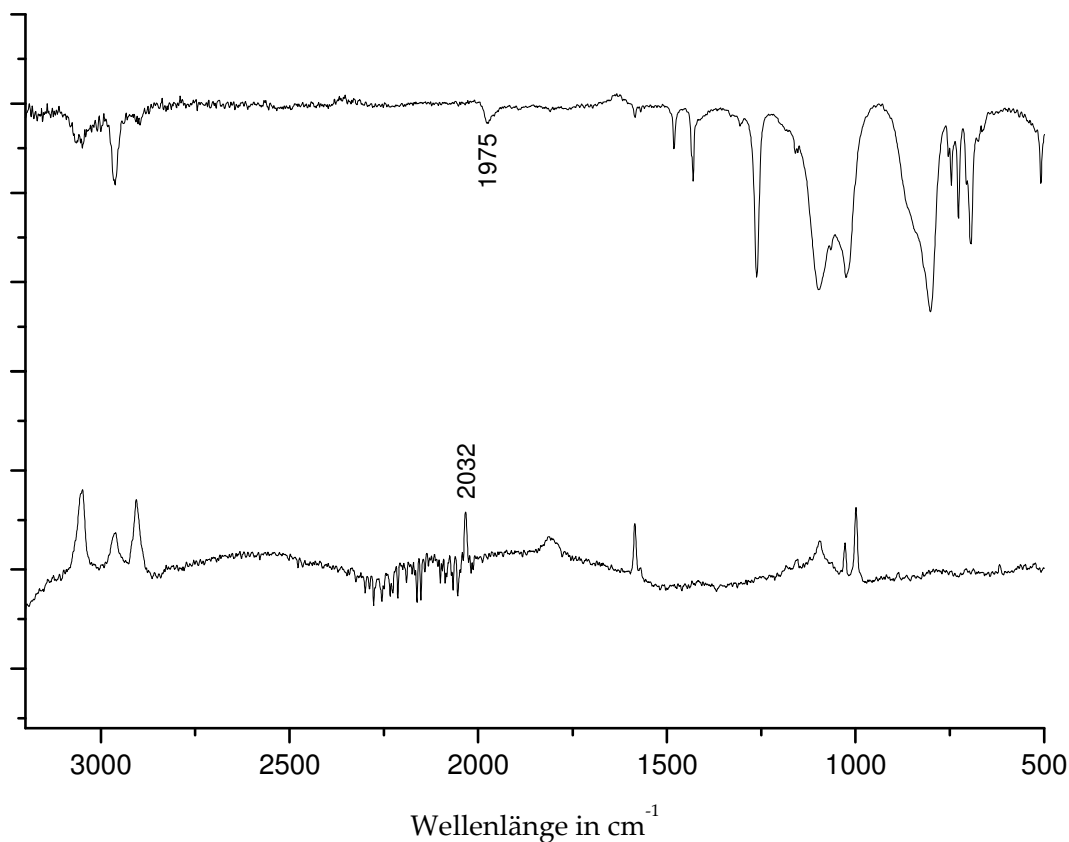
4.2.3.2 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)]

Abb. 4.4: IR- und Ramanspektrum von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)] zeigt das Vorhandensein von schwach ausgeprägten N-N-Streckschwingungen. Die symmetrische im Raman bei 2032 cm⁻¹ und die asymmetrische im IR bei 1975 cm⁻¹. Es zeigt sich auch hier, dass teilweise ein Stickstoffkomplex entstanden ist, aber wie aus dem ³¹P-NMR hervorgeht, handelt es sich um den Bis(distickstoff)-Komplex mit zwei dppe-Liganden und nicht um die Zielverbindung.

4.2.4 [Mo(N₂)(prPNHP)(dppe)]

4.2.4.1 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(prPNHP)(dppe)]

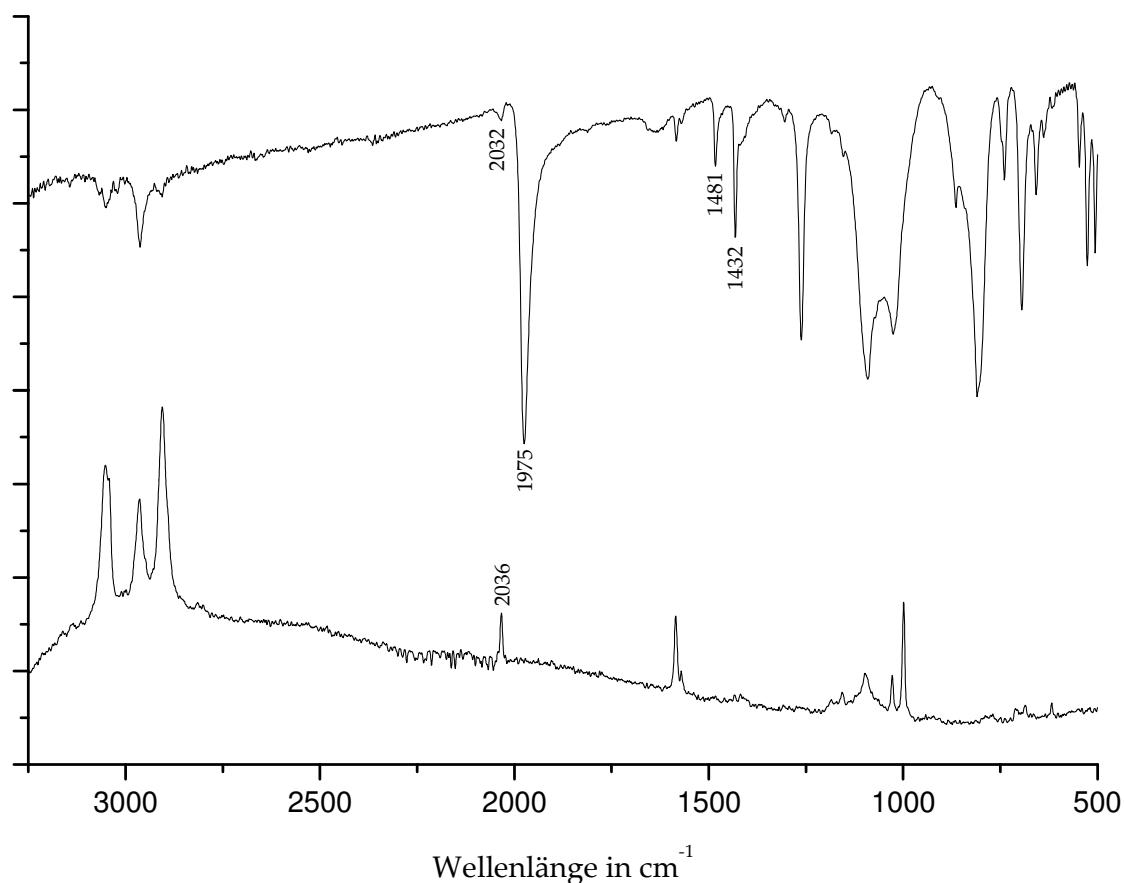


Abb. 4.5: IR- und Ramanspektrum von [Mo(N₂)(prPNHP)(dppe)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)(prPNHP)(dppe)] zeigt ausgeprägte N-N-Streckschwingungen. Die symmetrische im Raman bei 2032 cm⁻¹ und die asymmetrische im IR bei 1975 cm⁻¹. Wie sowohl die Literatur als auch die Untersuchung von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)] zeigt, handelt es sich bei dem Produkt aber nicht um die gewünschte Verbindung, sondern um den Bis(distickstoff)-Komplex mit zwei dppe-Liganden.

4.2.5 [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)]

4.2.5.1 ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)]

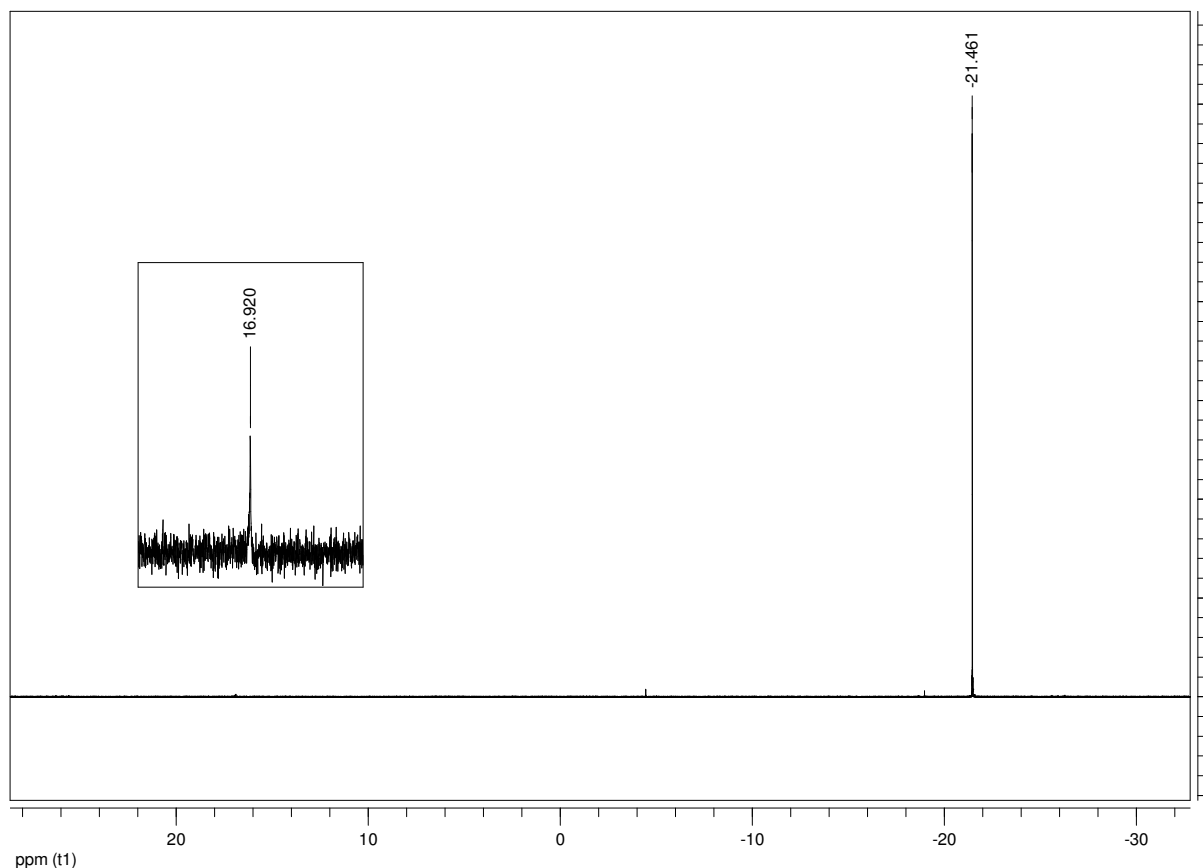


Abb. 4.6: ³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, in Benzol-d₆) von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)].

Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt, dass in der Lösung hauptsächlich freies dppm vorliegt (δ=-21.46 ppm). Das sehr schwache Signal bei 16.92 ppm, welches in der Vergrößerung gezeigt ist, gehört zu einem Molybdän(0)-Komplex mit drei dppm-Liganden. Da dieser sehr labil ist^[66], kommt es in Lösung vermutlich zu einer Zersetzung, was die große Menge an freiem Bis(diphenylphosphino)methan erklärt.

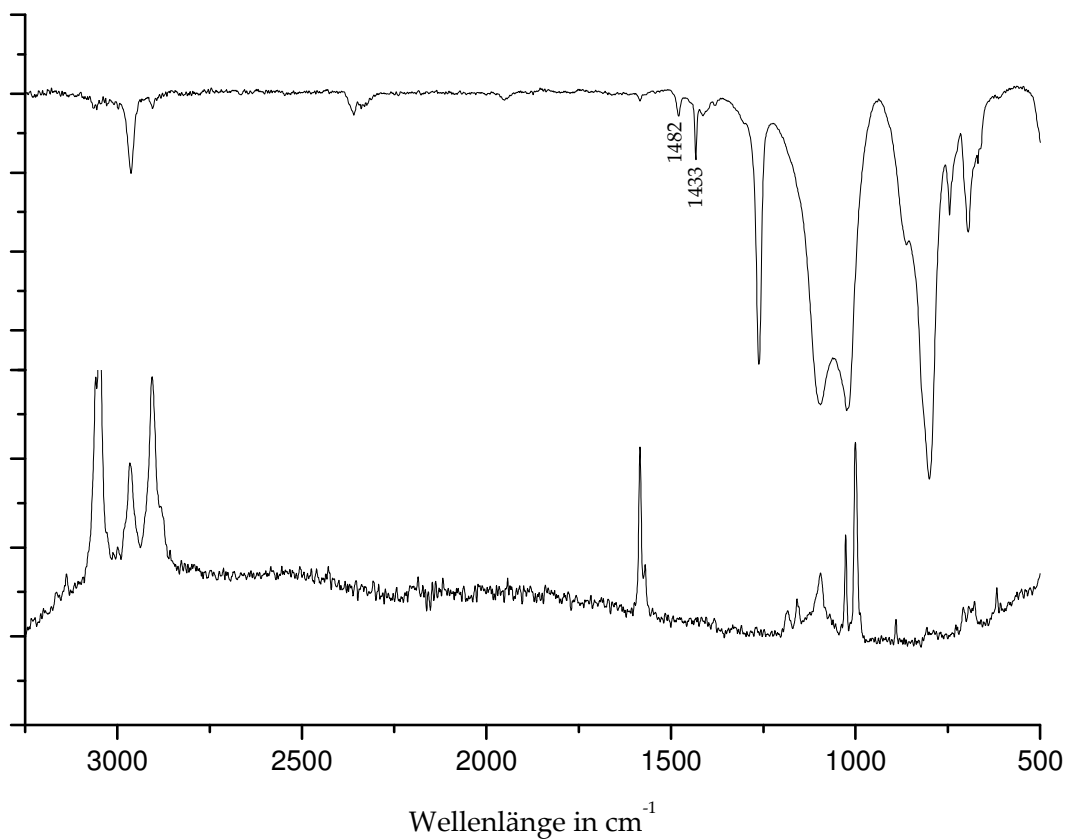
4.2.5.2 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)]

Abb. 4.7: IR- und Ramanspektrum von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppm)] zeigt eindeutig, dass kein Stickstoffkomplex entstanden sein kann, da keine N-N-Streckschwingung um 1950 cm⁻¹ zu sehen ist. Es handelt sich also vermutlich um den Mo(dppm)₃-Komplex.

4.2.6 [Mo(N₂)(PNMeP)(dppe)]

4.2.6.1 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppe)]

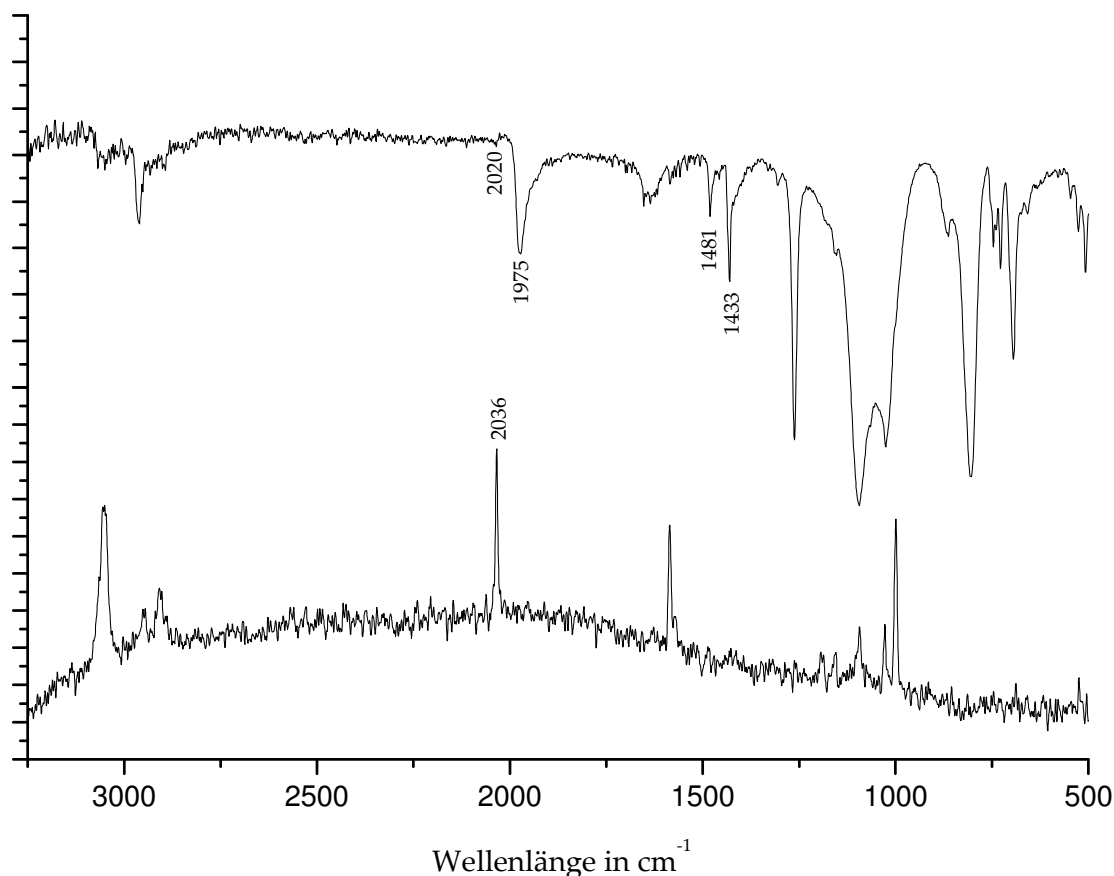


Abb. 4.8: IR- und Ramanspektrum von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppe)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung zeigt, dass ein Stickstoffkomplex erhalten wurde. Der Vergleich der Werte der N-N-Streckschwingungen sowohl mit den Spektren von [Mo(N₂)(PNHP)(dppe)] als auch mit den Literaturwerten zeigt, dass es sich auch hier jedoch um [Mo(N₂)₂(dppe)₂] handelt. Daher wurde an dieser Verbindung keine NMR-Spektroskopie durchgeführt.

4.2.7 [Mo(N₂)(PNMeP)(dppp)]

4.2.7.1 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppp)]

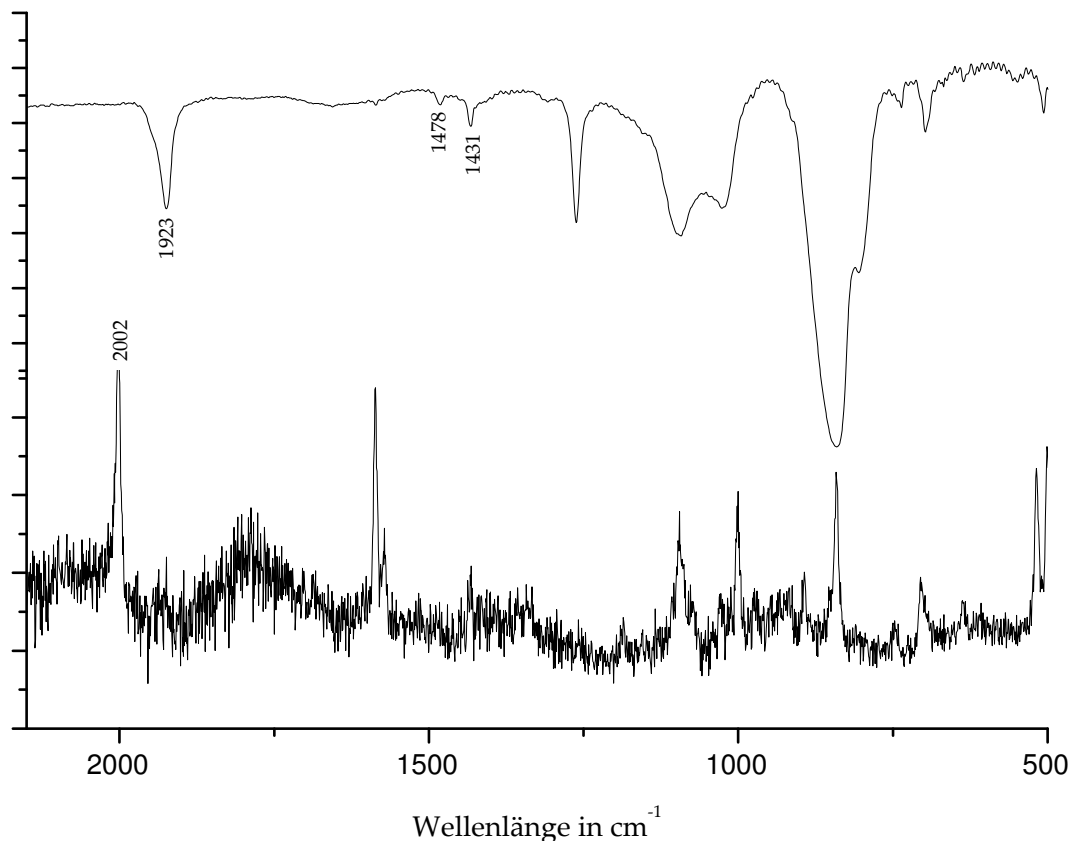


Abb. 4.9: Schwingungsspektren von [Mo(N₂)(PNMeP)(dppp)].

Aufgrund starker Fluoreszenz wurden zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung Ramanspektren bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Das beste Spektrum konnte bei einer Einstrahlungswellenlänge von 488 nm aufgenommen werden. Es ergeben sich Schwingungsfrequenzen für die asymmetrische N-N-Streckschwingung von 1923 cm⁻¹ im IR und für die symmetrische von 2002 cm⁻¹ im Ramanspektrum. Des Weiteren sind wiederum die Phosphorphenylschwingung bei 1478 cm⁻¹ und die Phosphoralkylschwingung bei 1431 cm⁻¹ zu beobachten. Diese Schwingungsfrequenzen sind, gemäß der Literatur, dem Bis(distickstoff)-Komplex mit zwei dppp-Liganden zuzuordnen^[67].

4.2.8 [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)]

4.2.8.1 ³¹P-NMR von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)]

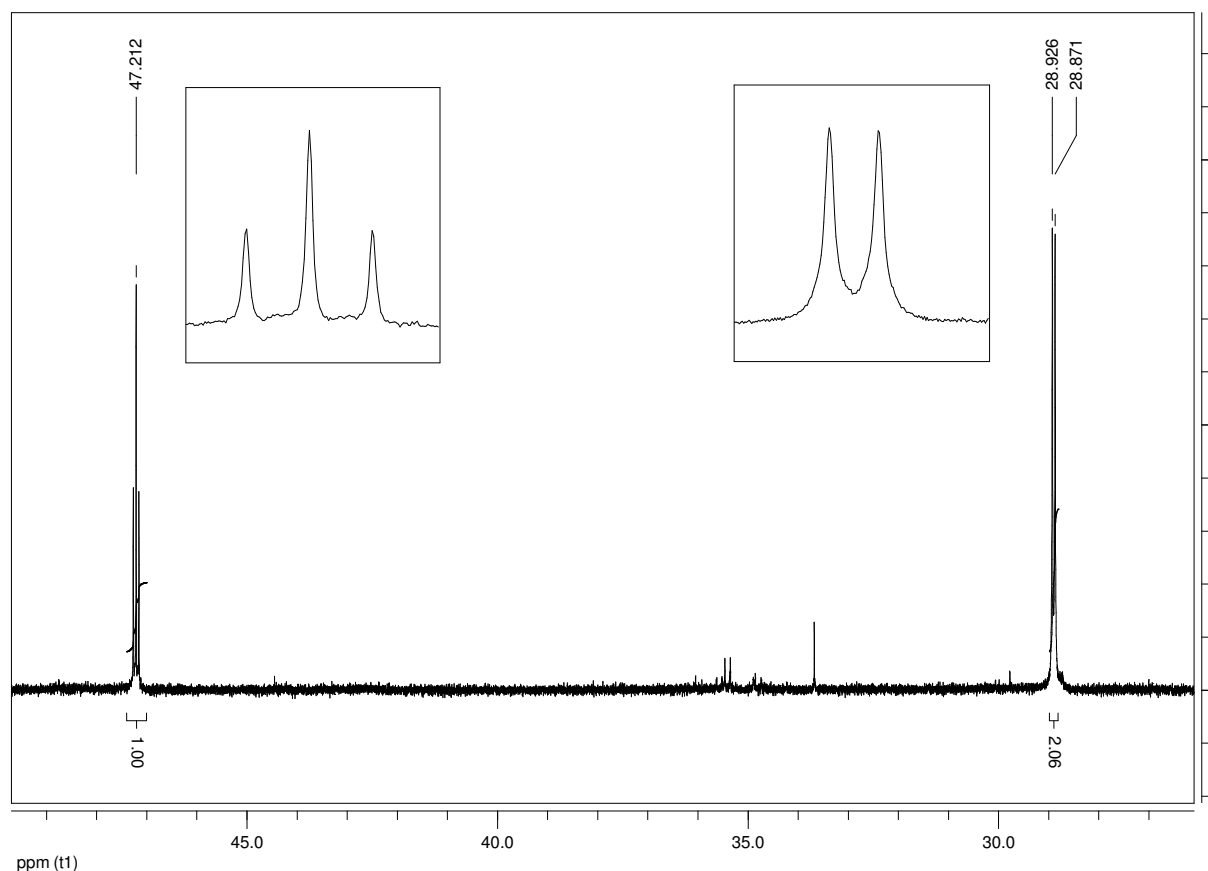
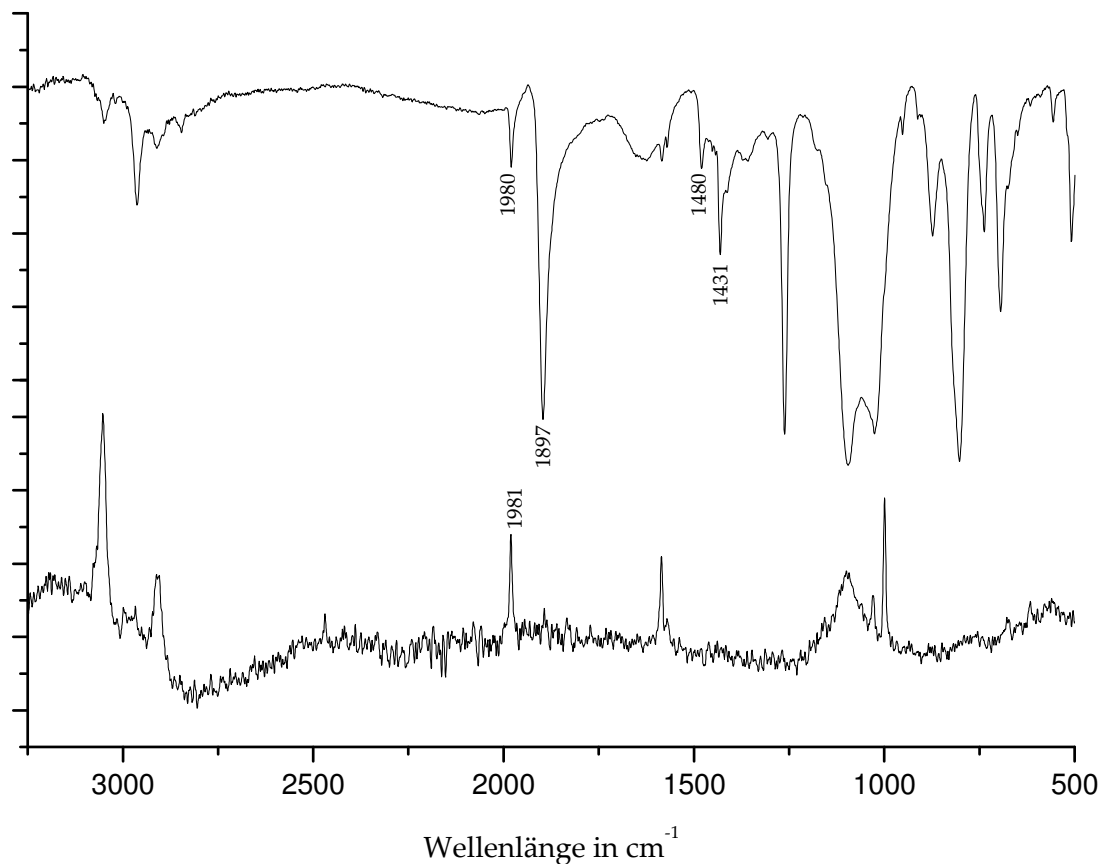


Abb. 4.10: ³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, in Benzol-d₆) von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)].

Das ³¹P-NMR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)] zeigt die zu erwartende AX₂-Signalstruktur. Das Signal des Monophosphins bei 47.2 ppm hat durch die cis-Kopplung mit den beiden Phosphinen des prPNHP eine Tripletstruktur. Das Dublett bei 28.9 ppm ist den beiden Phosphoratomen des prPNHP zuzuordnen. Die Kopplung hat eine Kopplungskonstante von -8.99 Hz. Das Integralverhältnis von 1:2.1 stimmt gut mit der erwarteten Stöchiometrie überein.

4.2.8.2 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)].Abb. 4.11: Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)].

Das Infrarotspektrum zeigt die antisymmetrische N-N-Streckschwingung bei 1897 cm⁻¹ und die symmetrische Schwingung bei 1980 cm⁻¹. Man erkennt wiederum die Phosphoralkylschwingung bei 1431 cm⁻¹ und die Phosphorphenylschwingung bei 1480 cm⁻¹. Das Ramanspektrum zeigt die symmetrische Bande der N-N-Streckschwingung bei 1981 cm⁻¹.

4.2.8.3 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)] mit dppe umgesetzt

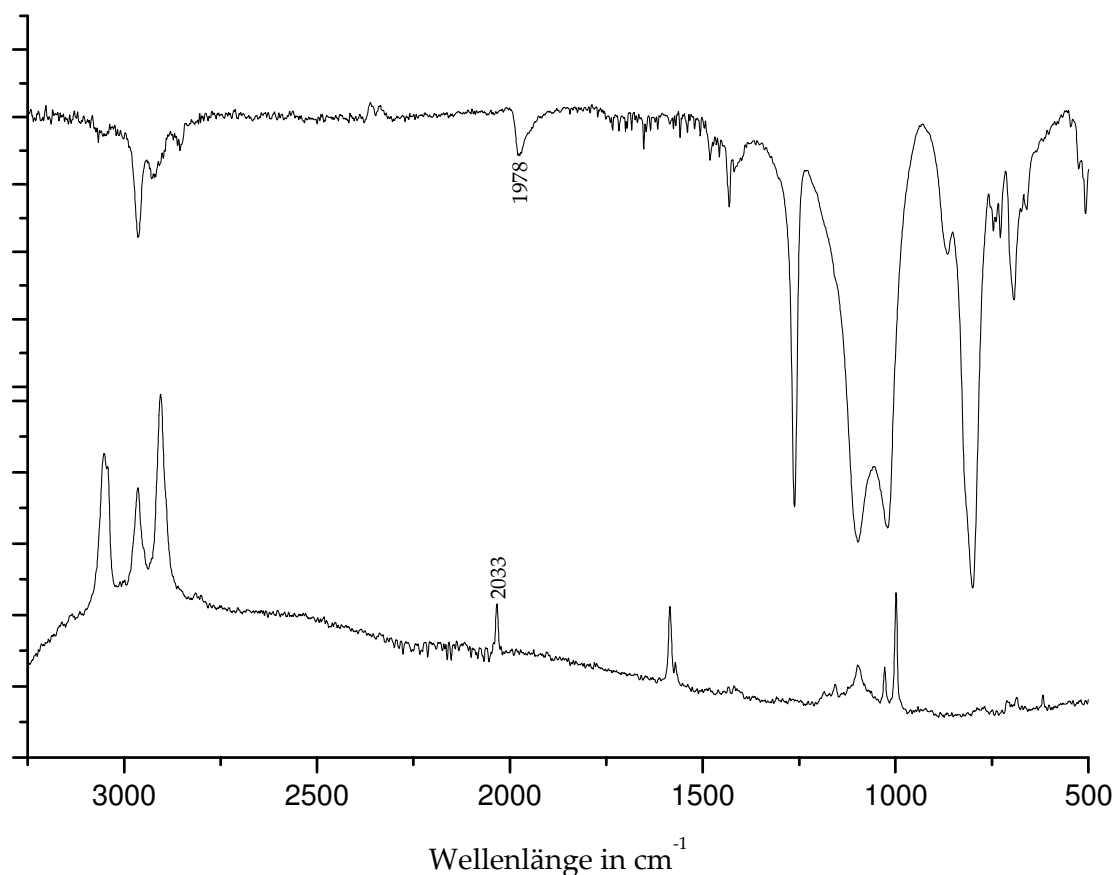


Abb. 4.12: Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(prPNHP)(PPh₂Me)] umgesetzt mit dppe.

Wie die schwingungsspektroskopische Untersuchung zeigt, wurde wiederum der Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe Liganden erhalten. Die N-N-Banden liegen bei 1978 cm⁻¹ im Infrarotspektrum (asymmetrische Streckschwingung) und bei 2033 cm⁻¹ im Ramanspektrum (symmetrische Streckschwingung).

Die Phosphoralkyl- und Phosphorphenylschwingungen liegen wiederum bei 1430 und 1480 cm⁻¹.

4.2.8.4 Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(Ph₂PMe)(prPNHP)] mit dppm umgesetzt

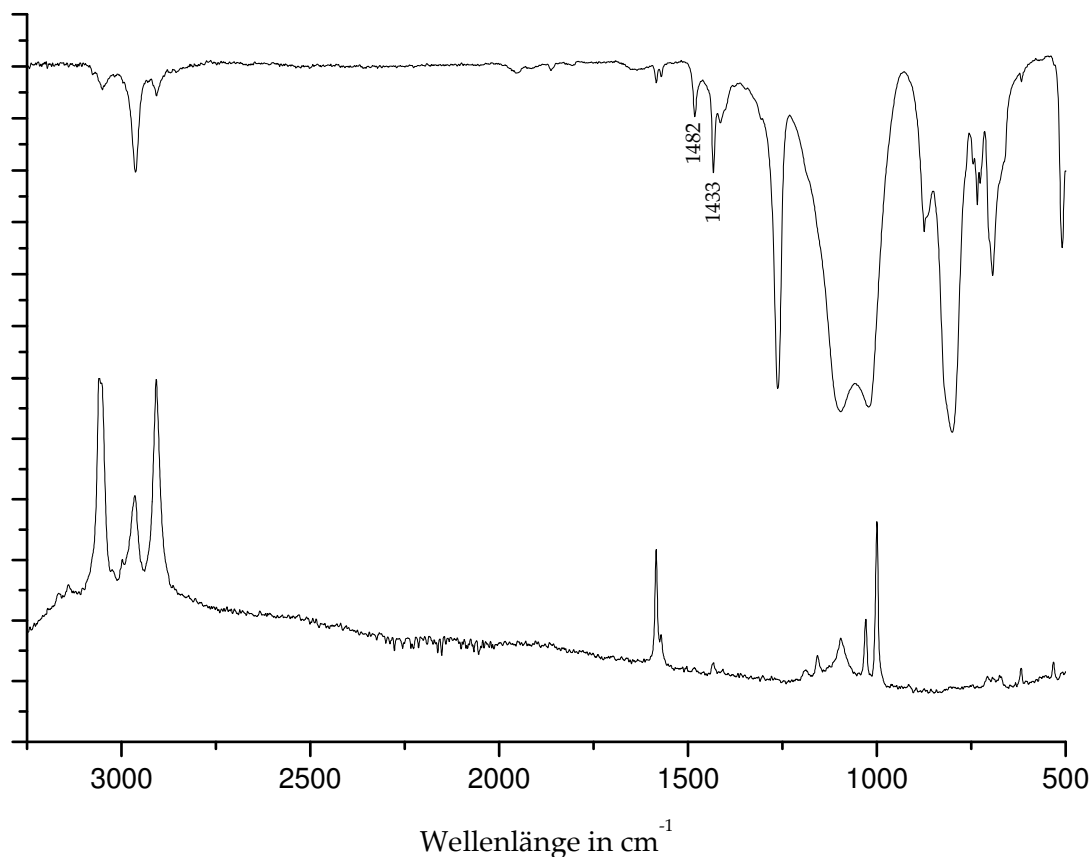


Abb. 4.13: Schwingungsspektren von [Mo(N₂)₂(prPNHP)(PPh₂Me)] umgesetzt mit dppm.

Wie schon das Spektrum von Mo(N₂)(PNMeP)(dppm) in Kapitel 4.2.4 zeigt auch dieses Produkt keine N-N-Bande. Der gewünschte Monodistickstoffkomplex wurde eindeutig nicht erreicht, sodass keine weitere Analytik durchgeführt wurde. Da auch hier die Phosphoralkyl- und Phosphorphenylschwingungen bei 1482 und 1433 cm⁻¹ zu beobachten sind, ist zu vermuten, dass hier ebenfalls der Mo(dppm)₃-Komplex entstanden ist.

4.2.8.5 Infrarotspektren von [MoCl₃(prPNHP)] und [MoCl₃(prPNHP-Benzoessäureamid)]

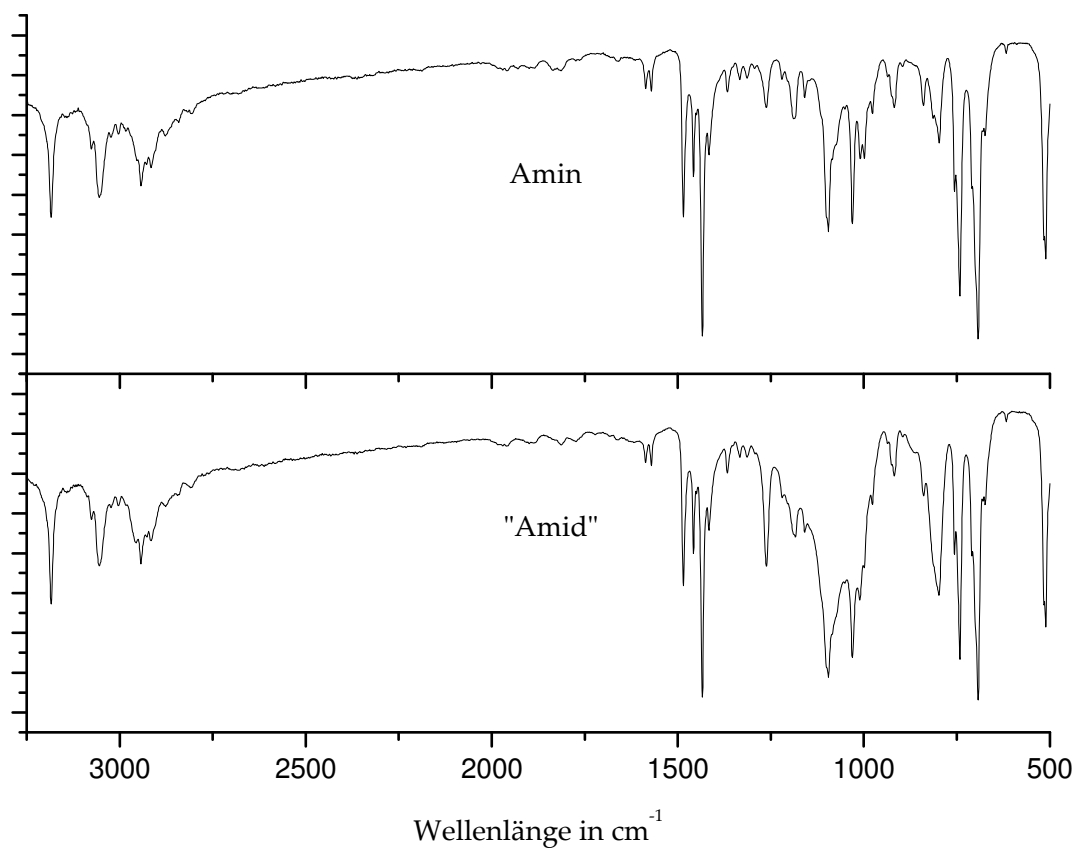


Abb. 4.14: Vergleich der Infrarotspektren von [MoCl₃(prPNHP)] und [MoCl₃(prPNHP-Benzoessäureamid)].

Der Vergleich der Infrarotspektren des Produktes der Umsetzung mit Benzoylchlorid und des Edukts zeigt die gleiche Bandenstruktur. Wäre das gewünschte Amid entstanden, so wäre die charakteristische CO-Bande im Bereich von 1630 bis 1670 cm⁻¹ zu sehen. Da diese fehlt, ist das gewünschte Produkt nicht erhalten worden, sodass keine weitere Analytik durchgeführt wurde.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Es konnten drei verschiedene gemischte P₂/N-Liganden dargestellt werden. Bis-(Diphenylphosphinoethyl)amin PNHP, Bis-(diphenylphosphinopropyl)amin prPNHP und Bis(diphenylphosphinoethyl)methylamin PNMeP.

Die Molybdän(III)-Vorstufen mit den verschiedenen P₂/N-Liganden und drei Halogen-Liganden (entweder Brom oder Chlor) wurden erhalten. Alle Versuche, zu einem Monodistickstoffkomplex zu gelangen, bei dem die Aminfunktion in *trans*-Position zum Distickstoff koordiniert, verliefen aus diesen Vorstufen jedoch erfolglos. Dies hängt damit zusammen, dass schon die [MoX₃(thf)₃]-Vorstufe bevorzugt in der *mer*-Koordination vorliegt, da eine *fac*-Koordination dieser Verbindung häufig zu einer irreversiblen Dimerisierung führt. Bei der Umsetzung mit gemischten P₂/N-Liganden wird nicht, wie im Fall des dpepp-Liganden, eine faciale Anordnung erreicht. Man erhält das meridional koordinierte Produkt, das sich bei der Umsetzung mit Natriumamalgam und verschiedenen Diphosphinen auch nicht im Nachhinein in die faciale Form überführen lässt. Somit ist die gewünschte Geometrie auf diesem Weg nicht realisierbar.

Die Produkte, die erhalten wurden, waren im Falle von dppe und dppp als bidentate Liganden die Bisdistickstoffkomplexe mit je zwei Diphosphinen als Koliganden. Da dieser Komplex für dppm als Ligand aufgrund der mit nur einer CH₂-Gruppe sehr kurzen Brücke sterisch zu ungünstig ist, bildet sich in diesem Fall kein Bisdistickstoffkomplex. Es bildet sich der aus gleichen Gründen ebenfalls sehr instabile Molybdänkomplex mit drei dppm-Liganden. Wie das ³¹P-NMR zeigt, zerfällt dieser in Lösung fast vollständig.

Möglich ist hingegen, wie für den PNHP-Liganden bereits bekannt^[63], die Synthese eines Bisdistickstoffkomplexes mit dem prPNHP-Liganden und einem einzähnigen Liganden, hier Methyl-diphenylphosphin, in der Ebene.

Eine Umsetzung dieses Komplexes mit einem Diphosphin unter Argonatmosphäre führte jedoch ebenfalls nicht zu dem gewünschten Monodistickstoffkomplex.

Das Produkt der Reaktion ist wiederum der Bisdistickstoffkomplex mit zwei dppe-Liganden.

Insgesamt kommt es in allen Fällen in Anwesenheit eines Diphosphins zu einer Abspaltung des P₂/N-Liganden. Für den Bisdistickstoffkomplex mit prPNHP liegt dies vermutlich daran, dass das Monophosphin zunächst sehr leicht abgespalten werden kann, ein Phosphin des diphos-Liganden die freie Koordinationsstelle besetzt und so vororientiert die erste Diphenylphosphinoeinheit des P₂/N-Liganden verdrängt. Aufgrund der relativ schwachen Mo-N-Bindung des prPNHP Liganden kann das nächste Diphosphin an dieser Stelle substituieren und nun den prPNHP-Liganden vollständig verdrängen. Die schwache Mo-N-Bindung lässt sich über das HSAB-Prinzip erklären: Bei Metallen der Oxidationsstufe 0 handelt es sich um weiche Säuren. Im Gegensatz zu den tertiären Phosphinen R₃P handelt es sich bei den Aminen um harte Basen, woraus die schwächere Bindung resultiert.

Auch die geringer ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaft des Amins im Vergleich zum Phosphin erklärt die schwächere Bindung.

Bei den Mo(III)-P₂/N-Verbindungen läuft die Verdrängung wahrscheinlich ähnlich ab, da infolge der Reduktionsreaktion wiederum die eine freie Koordinationsstelle in der Ebene durch ein Phosphor des diphos-Liganden abgesättigt wird und somit der oben beschriebene Verdrängungsmechanismus eintritt.

Der Versuch sich die P₂/N-Liganden durch eine Funktionalisierung des Amins mit einer Oberflächenfunktionalität, zunutze zu machen, brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis. Es sollte versucht werden, zunächst mit Benzoylchlorid ein Amid ohne zusätzliche Oberflächenfunktionalität zu synthetisieren, um zu überprüfen, ob prinzipiell eine Amidbildung möglich ist. Hier besteht das Problem vermutlich darin, dass das Amin keine nukleophile Substitutionsreaktion mit dem Säurechlorid mehr eingehen kann, da durch die koordinative Bindung zum Molybdän das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht mehr zur Verfügung steht.

5 Oberflächenfixierung von Molybdänkomplexen

Ein Problem der synthetischen Stickstofffixierung ist die Labilität der Komplexe im Zuge des Katalysezyklus.

Um diese Labilität zu minimieren und somit die katalytische Leistungsfähigkeit der Modellkomplexe zu erhöhen, gibt es verschiedene Ansätze. Für die Chattsysteme sind hier besonders zwei zu nennen: Zum einen bewirkt die Absättigung der *trans*-Position zum Stickstoff durch einen mehrzähligen Phosphinliganden eine Blockierung des Ligandenaustauschs gegen die konjugierte Base des Protonierungsreagenz (s. Kapitel 3). Zum anderen bietet eine Fixierung der Komplexe auf Oberflächen die Möglichkeit, sie räumlich voneinander zu trennen und so eine Reaktion der Intermediate untereinander zu verhindern.

In diesem Kapitel werden Liganden und deren Komplexe vorgestellt, die durch Silyletherfunktionen die Möglichkeit besitzen, an Oberflächenmaterialien zu binden.

Es wurden drei verschiedene bidentate Phosphinliganden hergestellt und untersucht: zwei Bis(alkoxy)silane (Sila-dppp (Diethoxybis(diphenylphosphinomethyl)silan) und Sila-dmpp (Diethoxy-bis(dimethylphosphinomethyl)silan) und ein Tris(alkoxy)silan (Sila-NP₂; (N-(3-Trimethoxysilyl)propyl-N,N-bis(diphenylphosphinomethyl)amin)). Mit diesen Liganden wurden sowohl Stickstoffkomplexe als auch Carbonylkomplexe mit Molybdän (0) als Zentralatom hergestellt und es wurden Fixierungsversuche unternommen. Außerdem wurden Molybdän(IV)-Oxo-Halo-Vorstufen (MoO(PMe₃)₃X₂) hergestellt, die durch Ligandenaustausch von zwei Monophosphinen gegen Sila-dppp oder Sila-dmpp zu einer fixierbaren Spezies führen sollten.

Als Oberflächenmaterial wurde SBA-15 verwendet. Mesoporöse Materialien wie MCM-41 und SBA-15 bieten sich mit ihrer geordneten hexagonalen Struktur, engem, gut einstellbarem Porendurchmesser (3-30 nm) und sehr großer spezifischer Oberfläche (700 m²/g) als Trägermaterial in vielen Bereichen der Chemie an. Jüngst ist besonders das mesoporöse SBA-15 in den Focus des wissenschaftlichen Interesses

gerückt, da hier im Vergleich zu MCM-41 größere Porendurchmesser mit dickeren Porenwänden und höherer hydrothermaler Stabilität erreicht werden.

SBA-15 wird aus dem Triblockcopolymer Pluronic-123 als strukturdirigierendes Agens (SDA) und Tetraethoxysilican als Gerüstmaterial hergestellt.

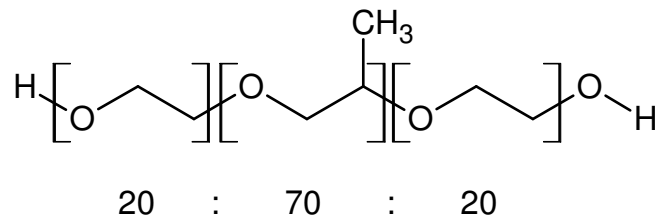


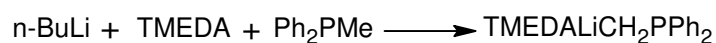
Abb. 5.1: Schematische Darstellung von Pluronic-123.

Zum Entfernen des Polymers gibt es zwei wichtige Möglichkeiten, Extraktion mit Salzsäure und Calcinierung. Bei der Extraktion bleiben immer Reste des Polymers in den Poren enthalten. Der Vorteil gegenüber der Calcinierung, bei der das SDA fast vollständig entfernt wird, ist jedoch, dass mehr Oberflächen-OH-Gruppen und somit eine höhere Reaktivität bestehen bleiben. Durch die Calcinierung bei ca. 500 °C kommt es zu einer vermehrten Kondensation der OH-Gruppen und somit zu verhältnismäßig unreaktiven Si-O-Si-Einheiten an der Oberfläche.

5.1 Synthesen der Liganden

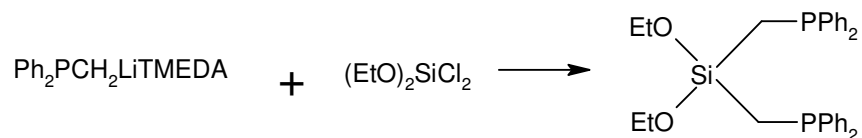
5.1.1 Synthese von Sila-dppp ((EtO)₂Si(CH₂PPh₂)₂)

5.1.1.1 TMEDALiCH₂PPh₂



Zu einer Lösung von 8.80 mL (15.0 mmol) *n*-BuLi in 5 mL Hexan wurden tropfenweise 2.25 mL (15.0 mmol) TMEDA zugegeben. Nach Zugabe von 3.00 g (15.0 mmol) Ph₂PMe und Rühren über 72 h wurde das gelbe Produkt abfiltriert und i. Vak. getrocknet^[68].

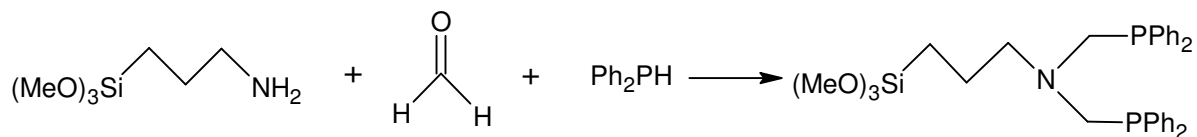
	C	H	N
gemessen	70.2	9.3	8.7
berechnet	70.8	8.7	8.9

5.1.1.2 $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ 

1.83 g (5.68 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{LiTMEDA}$ wurden in 15 mL Pentan suspendiert und 0.440 mL (2.65 mmol) $(\text{EtO})_2\text{SiCl}_2$, gelöst in 8 mL Pentan, hinzugegeben. Nach 1 h Rühren wurde abfiltriert, i. Vak. eingengt und über Nacht bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ stengelassen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert^[69].

	C	H
gemessen	69.8	6.5
berechnet	69.6	6.6

5.1.2 Synthese von Sila-NP₂ ((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)



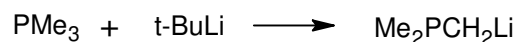
2.06 mL (11.8 mmol) Diphenylphosphin wurden bei 65 °C zu einer Mischung von 1,00 mL (5.92 mmol) 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und 500 mg Paraformaldehyd in 30 mL Toluol gegeben. Da auch nach Rühren über Nacht noch Feststoff erhalten blieb, wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Produkt wurde in Form eines sehr zähen, farblosen Öls erhalten^[70].

An dem Produkt konnte aufgrund seiner Konsistenz keine Elementaranalytik durchgeführt werden

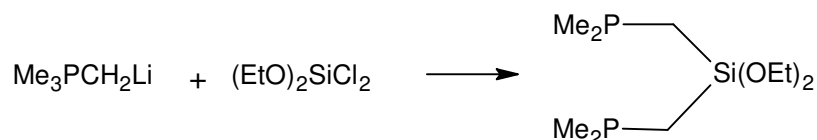
5.1.3 Synthese von Sila-dmpp ((Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)

5.1.3.1 Synthese von Me₂PCH₂Li



Zu 1.00 mL (9.84 mmol) Trimethylphosphin wurden vorsichtig 4.00 mL (9.84 mmol) *tert*-BuLi getropft. Nach Rühren für 7 d wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein farbloses, an der Luft leicht brennbares Produkt erhalten^[71].

5.1.3.2 Synthese von (Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂

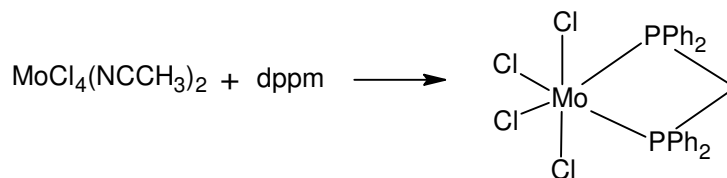


762 mg (9.29 mmol) Me₂PCH₂Li wurden in 50 mL Pentan suspendiert und 0.770 mL (4.65 mmol) (EtO)₂SiCl₂, gelöst in 20 mL, Pentan hinzugegeben. Nach 3 h Rühren wurde abfiltriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt blieb als farbloses Öl zurück^[69].

An dem Produkt konnte aufgrund seiner Konsistenz keine Elementaranalytik durchgeführt werden.

5.2 Synthesen der Metallvorstufen

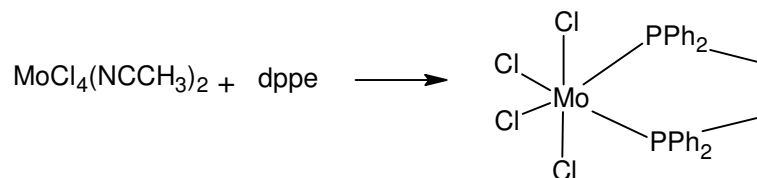
5.2.1 [MoCl₄(dppm)]



1.25 g (3.93 mmol) [MoCl₄(CH₃CN)₂] wurden zu einer Lösung von 1.50 g (3.93 mmol) dppm in 66 mL Benzol zugegeben und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der orangefarbene Feststoff abfiltriert, mit 30 mL Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[72].

	C	H
gemessen	45.1	3.0
berechnet	48.1	3.5

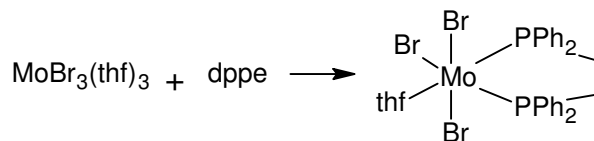
5.2.2 [MoCl₄(dppe)]



2.50 g (7.86 mmol) [MoCl₄(CH₃CN)₂] wurden zu einer Lösung von 3.10 g (7.86 mmol) dppe in 66 mL Benzol gegeben und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der rote Feststoff abfiltriert, mit 30 mL Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[72].

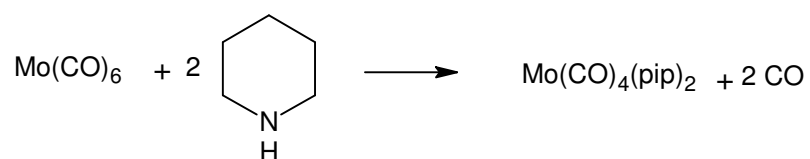
	C	H
gemessen	45.2	3.4
berechnet	48.1	3.7

5.2.3 [MoBr₃(dppe)(thf)]



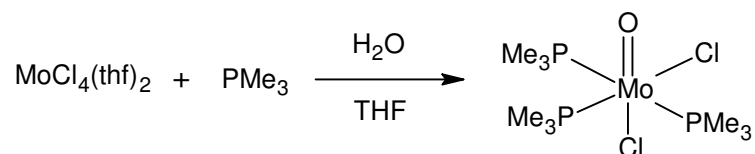
Es wurden 609 mg (1.10 mmol) [MoBr₃(thf)₃] und 478 mg (1.20 mmol) dppe mit 40 mL THF versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt, bis sich der Feststoff löste. Danach wurden 120 mL Diethylether zugegeben und für 24 h auf – 20°C gekühlt. Im Anschluss wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten^[65].

	C	H	Br
gemessen	44.5	4.2	28.4
berechnet	44.7	4.0	29.8

5.2.4 [Mo(CO)₄(pip)₂]

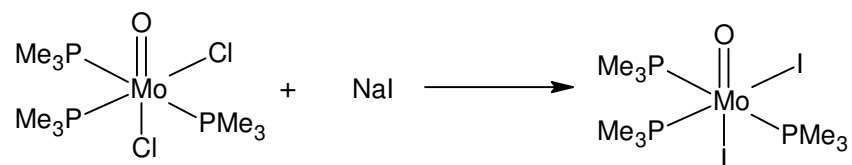
10.0 g (37.8 mmol) [Mo(CO)₆] und 25.0 mL (233 mmol) Piperidin wurden in 120 mL Hexan für 4 h unter Rückfluss gerührt, wobei das gelbe Produkt ausfiel. Es wurde heiß abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet^[73].

	C	H	N
gemessen	45.1	6.0	7.3
berechnet	44.4	5.8	7.4

5.2.5 [MoOCl₂(PMe₃)₃]

Zu einer Suspension von 1.20 g (3.12 mmol) [MoCl₄(thf)₂] in 45 mL THF wurden unter Rühren 1.56 mL (15.6 mmol) Trimethylphosphin und einige Tropfen entgastes Wasser zugegeben, wobei sich die orangefarbene Suspension grün verfärbte. Anschließend wurde 5-6 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 10 mL Ethanol aufgenommen, nach fünfminütigem Rühren wiederum filtriert und auf wenige mL eingengt. Nach Stehenlassen über Nacht bei -42 °C wurde der blaue Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet^[74].

	C	H	Cl
gemessen	26.4	6.9	17.5
berechnet	26.3	6.6	17.2

5.2.6 $[\text{MoOI}_2(\text{PMe}_3)_3]$ 

795 mg (5.30 mmol) Natriumiodid und 435 mg (1.06 mmol) $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ wurden in 15 mL THF bei 50 °C für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 15 mL Toluol aufgenommen und von Natriumchlorid und Natriumiodid abfiltriert. Zum Ausfällen wurden 25 mL Pentan zugefügt. Das grüne Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet^[75].

	C	H	I
gemessen	18.5	4.6	42.7
berechnet	18.2	4.5	42.1

5.3 Synthese und Untersuchung von fixierbaren Stickstoffkomplexen

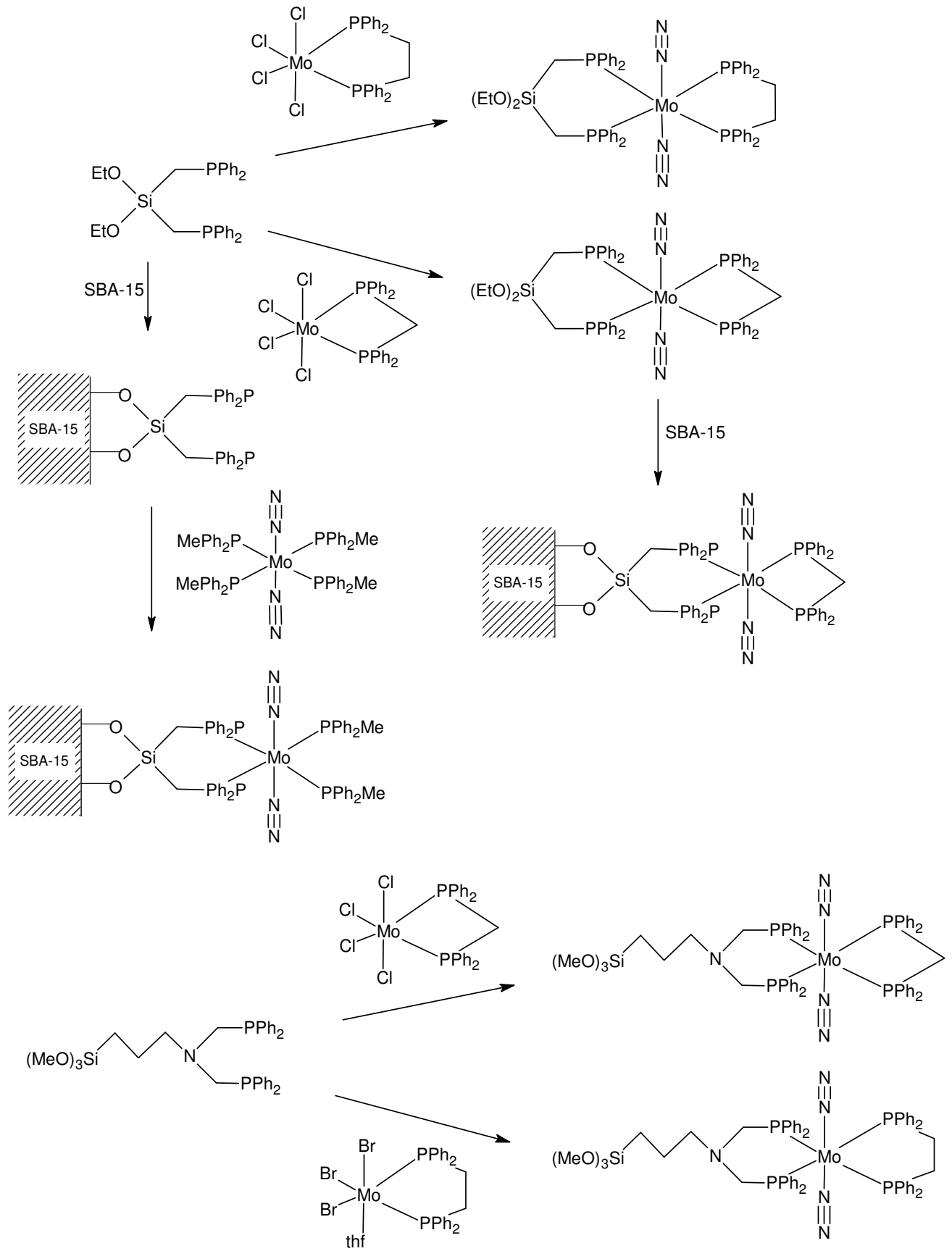
Die Fixierung von Stickstoffkomplexen an Oberflächen zur Vermeidung der Reaktion der Intermediate untereinander stellt an bestimmte Anforderungen die Komplexgeometrie. Um einen Ligandenaustausch am Metallzentrum zu verhindern, sollte der Ligand möglichst mit mehreren Donoratomen koordinieren. Um außerdem eine feste Bindung an das Oberflächenmaterial sicherzustellen, sollte auch die kovalente Anbindung an das Oberflächenmaterial über mindestens zwei Bindungen erfolgen.

Hierzu wurden die Liganden Sila-dppp und Sila-NP₂ zur Komplexsynthese verwendet. Mit dem Sila-dppp-Bisdistickstoffkomplex wurden Fixierungsversuche unternommen.

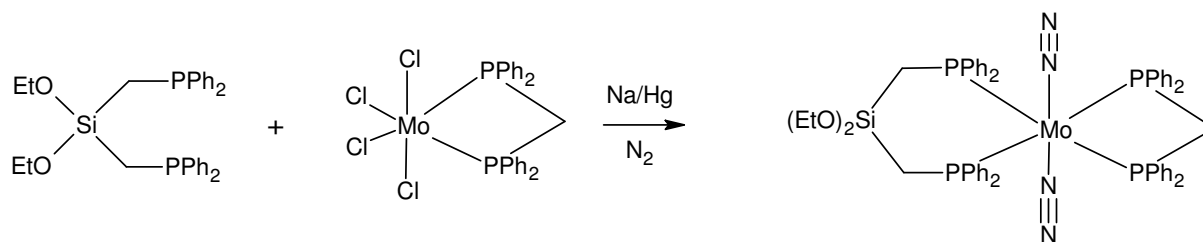
George *et al.* gelang es 1990 zwei Monophosphine des Tetra(methyldiphenylphosphino)-Bisdistickstoffmolybdän(0)-Komplexes gegen ein polystyrolfixiertes Diphosphin auszutauschen^[76].

Analog hierzu wurde zunächst der Sila-dppp-Ligand auf SBA-15 aufgebracht, um anschließend durch Ligandenaustausch eine Fixierung des Stickstoffkomplexes zu erreichen.

Schema 5-1 zeigt die durchgeführten Synthesen.

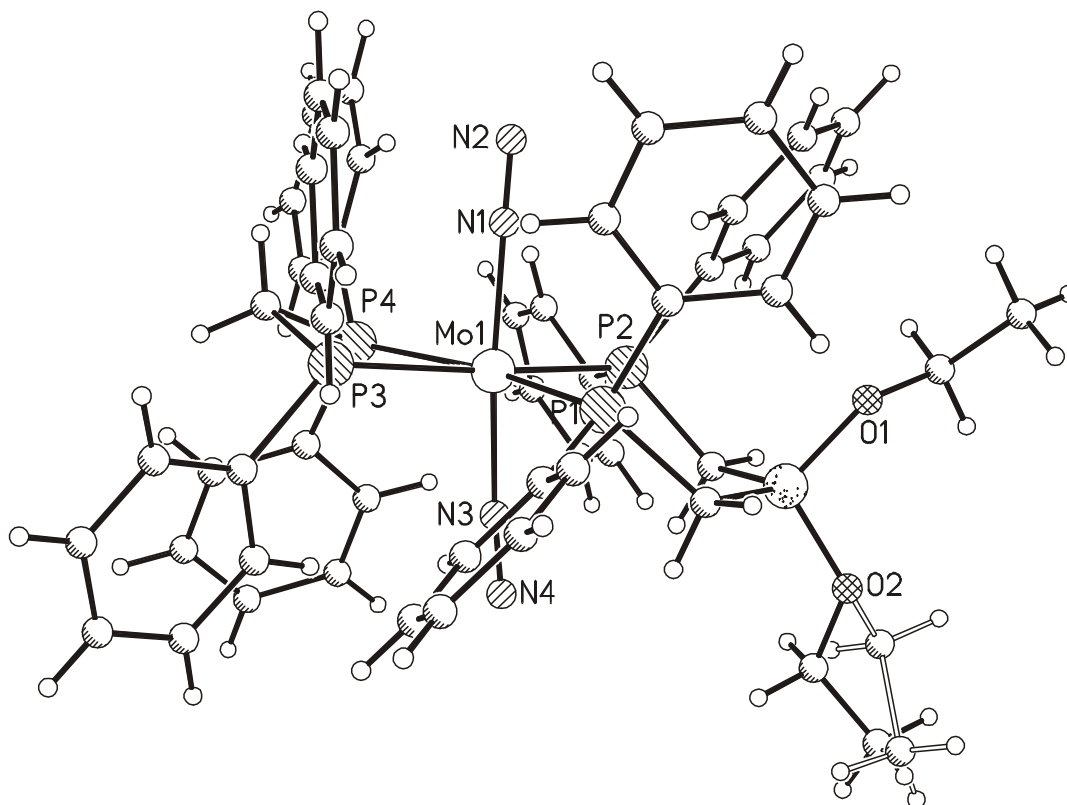


Schema 5-1: Syntheseübersicht.

5.3.1 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ 

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 275 mg (0.440 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{dppm})$ und 260 mg (0.500 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffzufuhr bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Dann wurde i. Vak. auf ca. 4 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Produkt wurde in Benzol gelöst, filtriert und wiederum mit Ethanol ausgefällt^[52].

	C	H	N
berechnet	62.7	5.3	5.3
gemessen	59.1	5.3	3.4

5.3.1.1 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ Abb. 5.2: Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$.

Kristalle von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ konnten durch Übersichten einer Benzollösung des Komplexes mit Hexan dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z=8$. Der Komplex bildet eine leicht verzerrte Oktaederstruktur aus, bei der sich die Distickstoff-Liganden in *trans*-Position zueinander befinden. Der Bindungswinkel P3-Mo-P4 des *dppm*-Liganden ist aufgrund der kurzen C_1 -Brücke und des daraus resultierenden recht gespannten Vierringes deutlich kleiner als die restlichen P-Mo-P -Winkel.

Die N-N -Bindungslängen sind mit 1.124 \AA und 1.129 \AA ein wenig länger als die des elementaren Stickstoffs mit 1.098 \AA ^[1]. Die Dreifachbindung ist im Komplex also noch intakt und nur wenig aufgeweitet.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel ist in **Tab. 5-1** gegeben, die kristallographischen Parameter sind in **Tab. 5-2** zusammengefasst.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
Mo1-N3	2.007	Mo1-P3	2.476
Mo1-N1	2.027	Mo1-P4	2.480
Mo1-P1	2.449	N1-N2	1.124
Mo1-P2	2.451	N3-N4	1.129
Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
N3-Mo1-N1	174.95	P2-Mo1-P3	169.78
N3-Mo1 -1	86.59	N3-Mo1-P4	93.01
N1-Mo1-P1	92.12	N1-Mo1-P4	89.57
N3-Mo1-P2	83.99	P1-Mo1-P4	163.94
N1-Mo1-P2	91.22	P2-Mo1-P4	102.30
P1-Mo1-P2	93.63	P3-Mo1-P4	67.61
N3-Mo1-P3	97.83	N2-N1-Mo1	179.30
N1-Mo1-P3	87.16	N4-N3-Mo1	175.40
P1-Mo1-P3	96.52		

Tab. 5-1: Zusammenstellung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

Summenformel	$C_{59.80}H_{60.80}MoN_4O_2P_4Si$
Molmasse	1118
Temperatur	220(2) K
Kristallgröße	0.3 x 0.25 x 0.2 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Z	8
a	26.3512(19) Å
b	18.2414(8) Å
c	24.3498(15) Å
α	90°.
β	96.114(8)°.
γ	90°.
Volumen in Å ³	11638.0(12)
D _{calc} in Mg/m ³	1.273
Strahlung	Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient	0.400 mm ⁻¹
F(000)	4637
Bereich der Datensammlung	2.39 to 28.08°.
hkl Bereich	-34<=h<=34 -24<=k<=23 -30<=l<=31
Beobachtete Reflexe	54601
Unabhängige Reflexe	13432 [R(int) = 0.0808]
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Squares gegen F ²
Daten / Parameter	13432 / 661
Goodness-of-fit on F ²	1.058
R (I>2sigma(I))	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1463
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1596

Tab. 5-2: Kristallographische Parameter von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)].

5.3.1.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

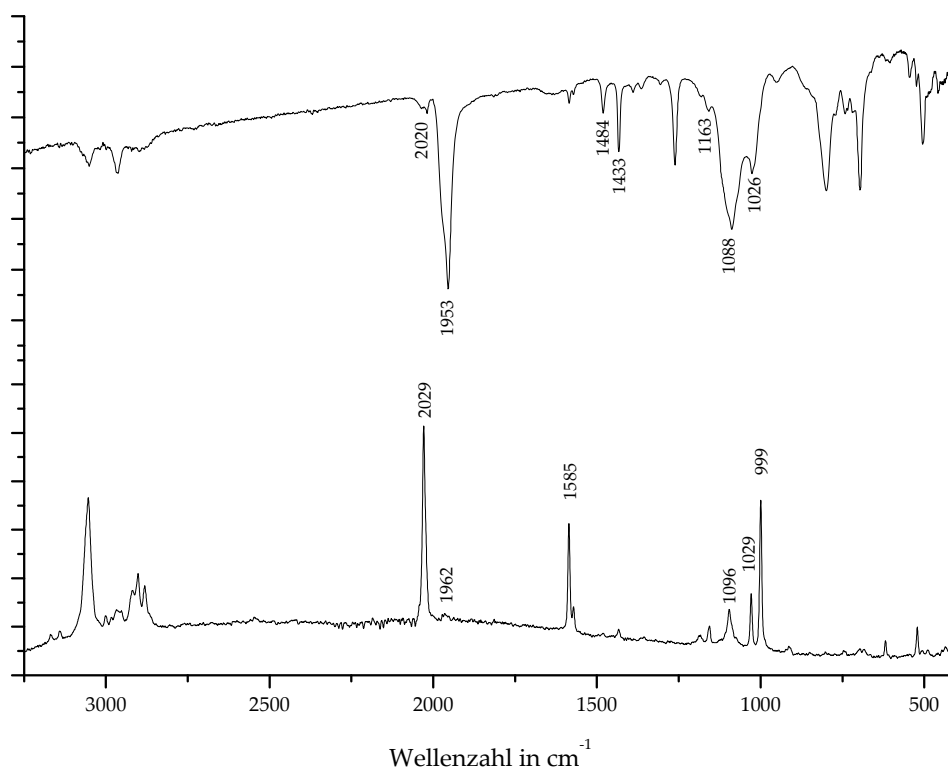


Abb. 5.3: IR- und Raman-Spektren von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung zeigt die charakteristischen N-N-Streckschwingungen. Die asymmetrische Schwingung liegt im IR bei 1953 cm⁻¹. Im Raman ist eine sehr schwache Bande bei 1962 cm⁻¹ zu sehen. Die symmetrischen Schwingungen liegen bei 2029 cm⁻¹ (Raman, stark) und 2020 cm⁻¹ (IR, schwach). Die Schwingungen der Silyletherfunktionen liegen im IR bei 1163, 1086 und 1026 cm⁻¹. Die Phosphor-Phenyl-Schwingung bei 1484 cm⁻¹ und die Phosphor-Alkyl-Schwingung bei 1433 cm⁻¹ sind ebenfalls im IR zu beobachten.

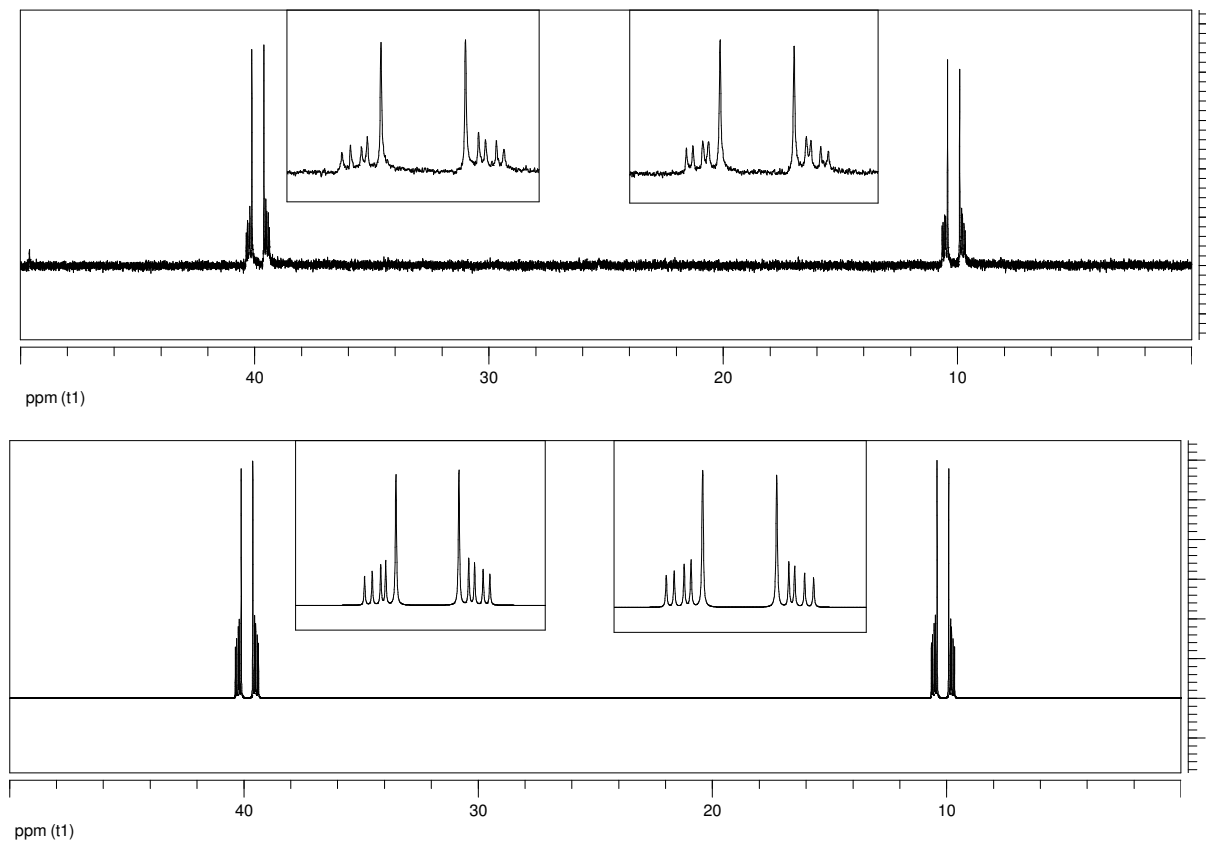
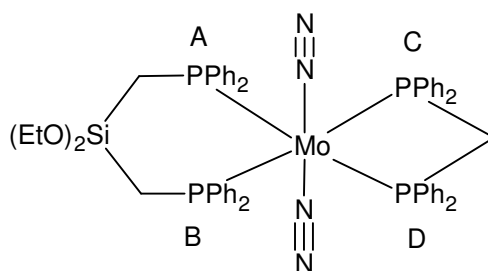
5.3.1.3 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ 

Abb. 5.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in Benzol- d_6) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$.

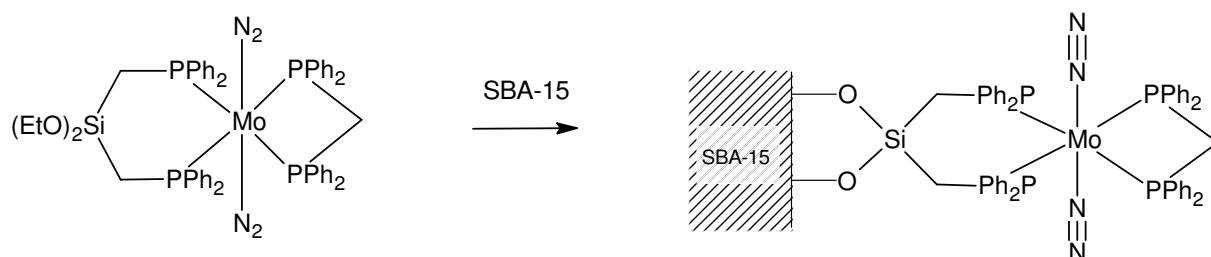
Abb. 5.3 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ und die zugehörige Simulation. Es sind zwei Signale mit dem Integralverhältnis 1:1 zu sehen. Das Signal bei 39.9 ppm ist den Phosphoratomen P_a und P_b zuzuordnen. Das Signal bei 10.2 ppm wird von P_c und P_d hervorgerufen. Das Spektrum zeigt ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Kopplungsmuster.



Zu beobachten sind die großen *trans*-Kopplungen (107.99 Hz) zwischen P_a und P_d bzw. P_b und P_c . Außerdem existieren drei verschiedene *cis*-Kopplungen. Die Kopplungen zwischen P_a und P_c bzw. P_b und P_d sind rein metallvermittelte Kopplungen mit einer Kopplungskonstante von -24.62 Hz. Die Kopplung der beiden Phosphoratome des dppm-Liganden haben eine Kopplungskonstante von -7.10 Hz, da sich die negative Kopplung über das Metallzentrum und die positive über die Methylenbrücke teilweise ausgleichen. Die Kopplungskonstante der Phosphoratome des Sila-dppp-Liganden beträgt -17.92 Hz.

Die Berechnung der Kopplungskonstanten erfolgte analog zu der des $\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{depe})$ in Kapitel 3, wobei dort jedoch eine zusätzliche Aufspaltung aller Linien durch die Kopplung mit dem zum Stickstoff *trans*-ständigen Phosphoratom auftritt, die hier entfällt.

5.3.2 Fixierung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$



Zur Fixierung wurden 500 mg extrahiertes SBA-15 i. Vak. getrocknet. 500 mg $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ gelöst in 100 mL Toluol wurden zugefügt und bei 50 °C für 3 d gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, 10 mal mit je 10 mL Toluol gewaschen, um möglicherweise ungebundenen Komplex aus dem Produkt zu entfernen, und i. Vak. getrocknet^[77].

	C	H	N
SBA-15 extrahiert	5.63	1.99	0
Fixierungsprodukt	29.43	3.34	0

5.3.2.1 Infrarot-Spektren von freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2]$

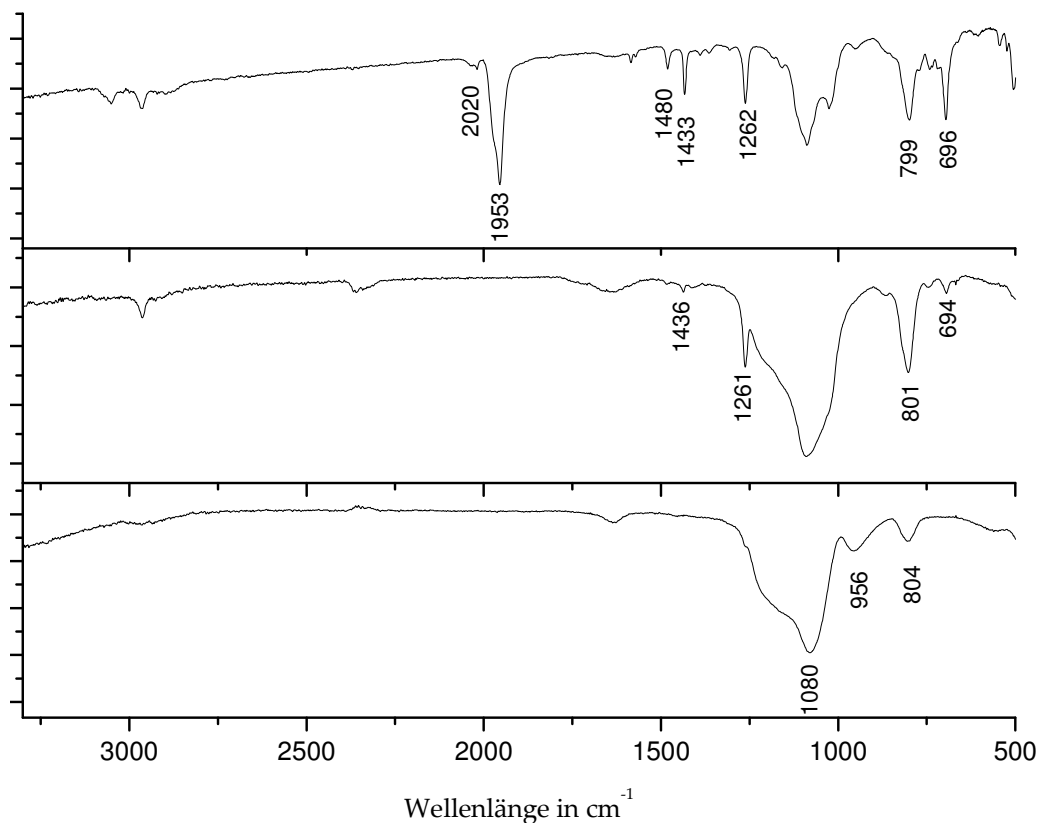


Abb. 5.5: Vergleich der Infrarotspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2]$ (oben), $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2]$:SBA-15 (Mitte) und SBA-15 (unten)

Das IR-Spektrum des Fixierungsproduktes zeigt, dass keine N-N-Streckschwingung mehr zu beobachten ist. Da es sich bei dieser Schwingung um eine besonders charakteristische handelt, sowohl von der Intensität als auch von der Lage, ist klar zu sehen, dass der Stickstoffkomplex bei dem Versuch der Fixierung nicht erhalten bleibt. Dennoch sind im Vergleich zu reinem SBA-15 Schwingungsbanden hinzugekommen, die auch im freien Komplex auftauchen.

5.3.2.2 Raman-Spektren von freiem und fixiertem [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

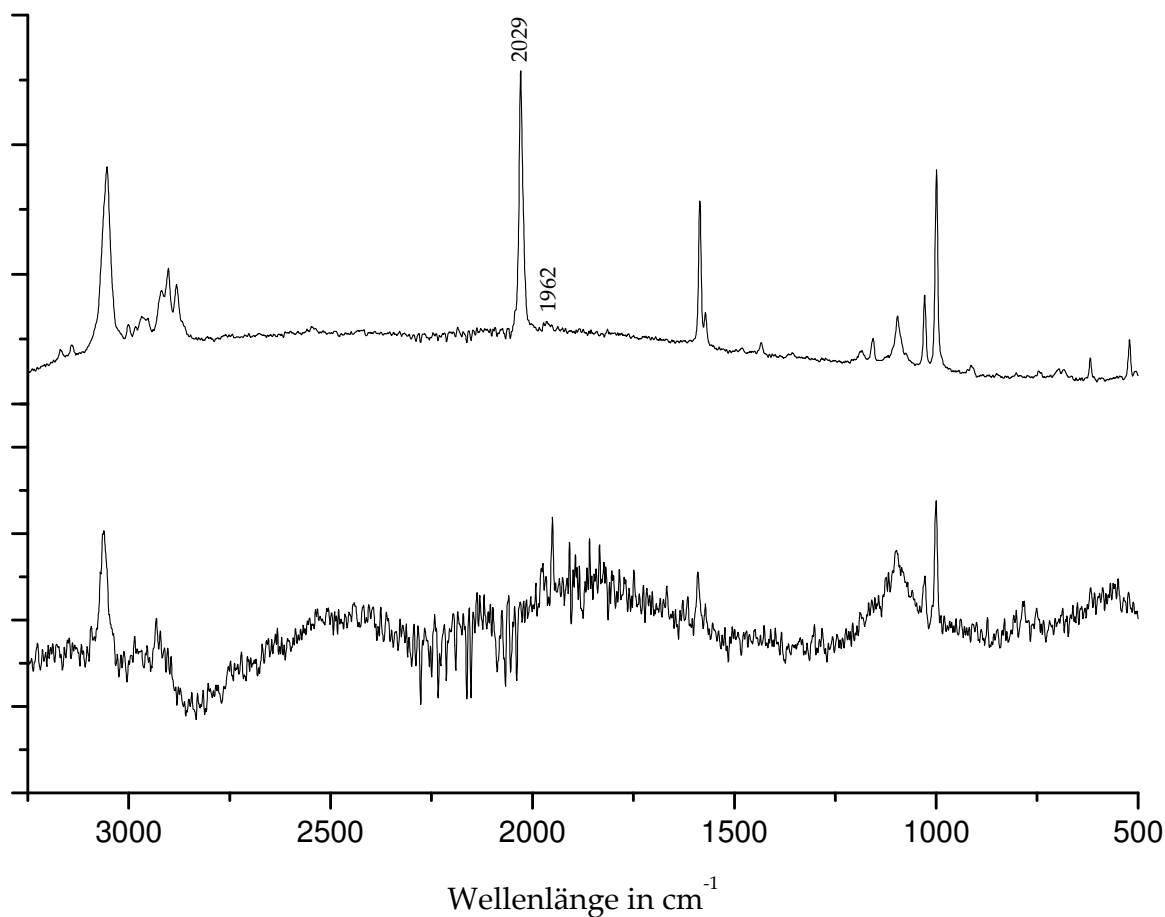


Abb. 5.6: Vergleich der Ramanspektren von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)] (oben) und [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂):SBA-15 (unten).

Der Vergleich der Ramanspektren von freiem [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)] und dem Fixierungsprodukt zeigt wiederum, dass im Fixierungsprodukt keine N-N-Bande auftritt.

5.3.2.3 ^{31}P -CP-MAS an freiem und fixiertem
 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Um die isotropen Peaks von den Rotationsseitenbanden zu unterscheiden, wurden sowohl von dem freien Komplex als auch von dem Fixierungsprodukt je zwei Spektren bei verschiedenen Rotationsfrequenzen (5000 Hz und 6000 Hz) aufgenommen. Bei allen Signalen, die bei den verschiedenen Rotationsfrequenzen verschoben sind, handelt es sich um Rotationsseitenbanden. Im freien Komplex findet man zwei isotrope Signale bei 42.25 ppm und 11.30 ppm. Diese entsprechen auch den chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Messung in Lösung, 42.25 ppm für die Phosphoratome des Sila-dppp-Liganden und 11.30 ppm für die des dppm.

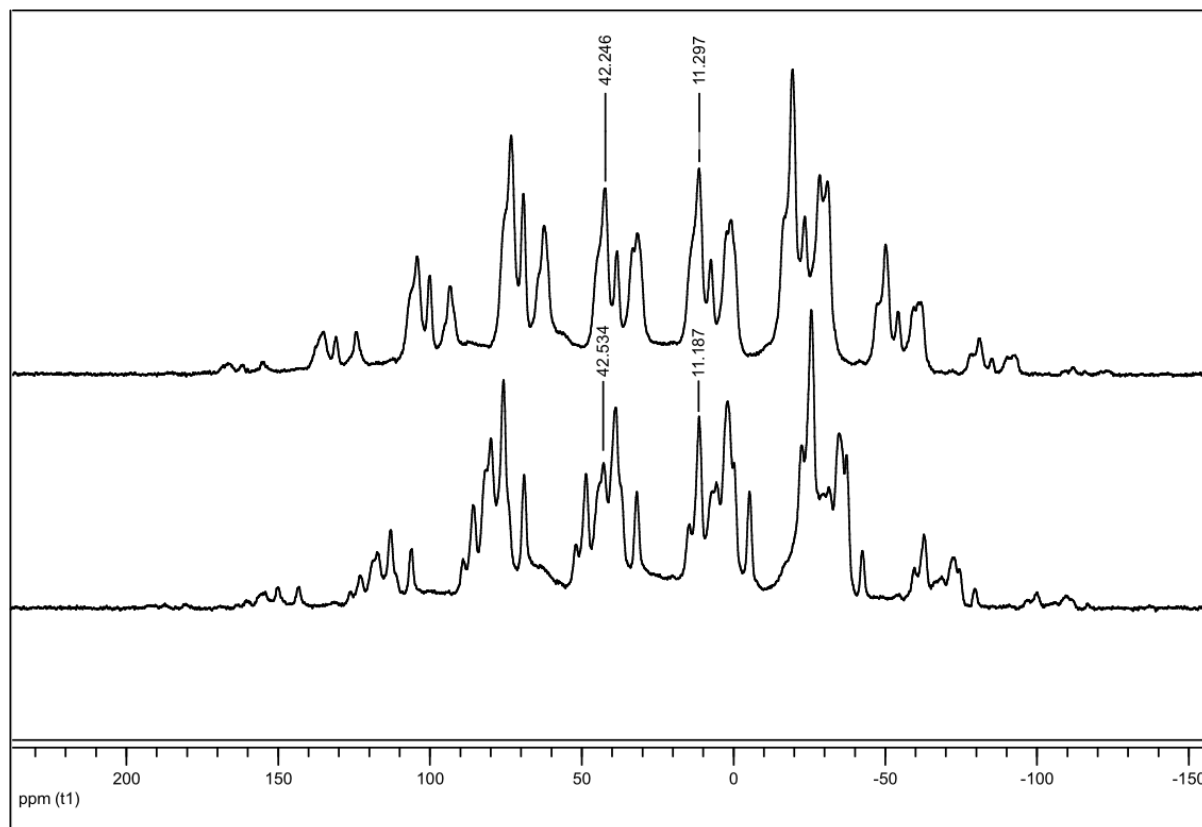


Abb. 5.7: ^{31}P -CP-MAS-NMR von freiem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ bei 5000 Hz und 6000 Hz.

Bei den Spektren des Fixierungsprodukts ist aufgrund der Breite der Signale schwierig zu entscheiden, ob es sich im Bereich von 10 ppm bis 40 ppm ausschließlich um isotrope Signale handelt. Deutlich zu identifizieren ist allerdings ein isotroper Peak bei -24.76 ppm. Signale im Negativen sind im Allgemeinen freien Phosphinen zuzuordnen. Dies spricht, wie auch schon die Elementaranalyse und die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, dafür, dass der Komplex beim Fixierungsversuch zerstört wurde.

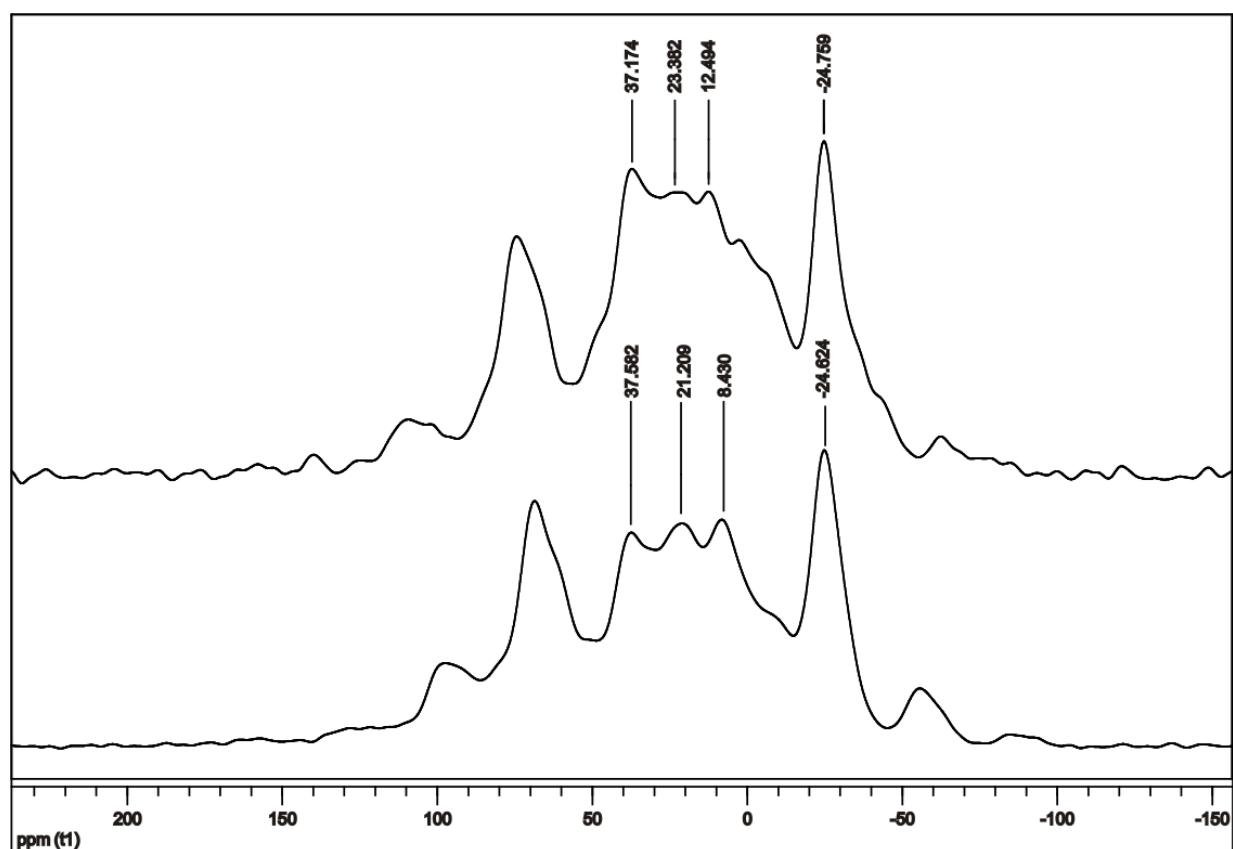


Abb. 5.8: ^{31}P -CP-MAS-NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]:\text{SBA-15}$ bei 5000 Hz und 6000 Hz.

5.3.2.4 ^{13}C -CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Um die isotropen Signale der Verbindung zu identifizieren, wurde wiederum bei zwei verschiedenen Rotationsfrequenzen gemessen. Bei den Peaks, die sich durch die Änderung dieser Frequenz verschieben, handelt es sich um die Rotationsseitenbanden der isotropen Signale.

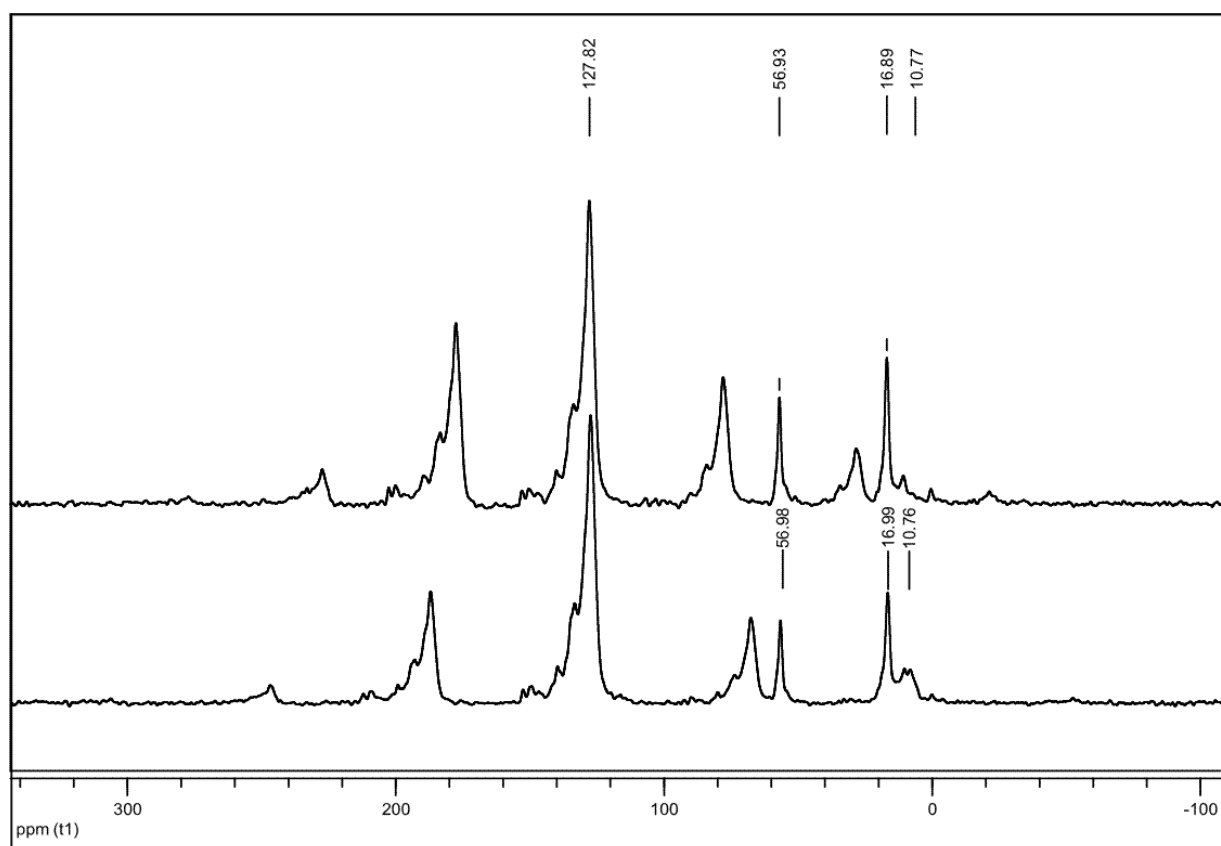


Abb. 5.9: ^{13}C -CP-MAS-NMR von freiem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ bei 5000 Hz (oben) und 6000 Hz (unten).

Bei 127.82 ppm liegen die Phenyl-Kohlenstoffe. Die Kohlenstoffatome der Silyletherfunktionen sind bei 56.93 ppm (O-CH₂) und 16.89 ppm (CH₂-CH₃) zu sehen. Das Signal der Methylenbrücke zwischen Phosphor und Silicium liegt bei 10.77 ppm. Das Signal des verbleibenden Kohlenstoffatoms der Methylenbrücke des

dppm-Liganden müsste ebenfalls in diesem Bereich liegen, möglicherweise fällt dieses mit einem der anderen Signale zusammen.

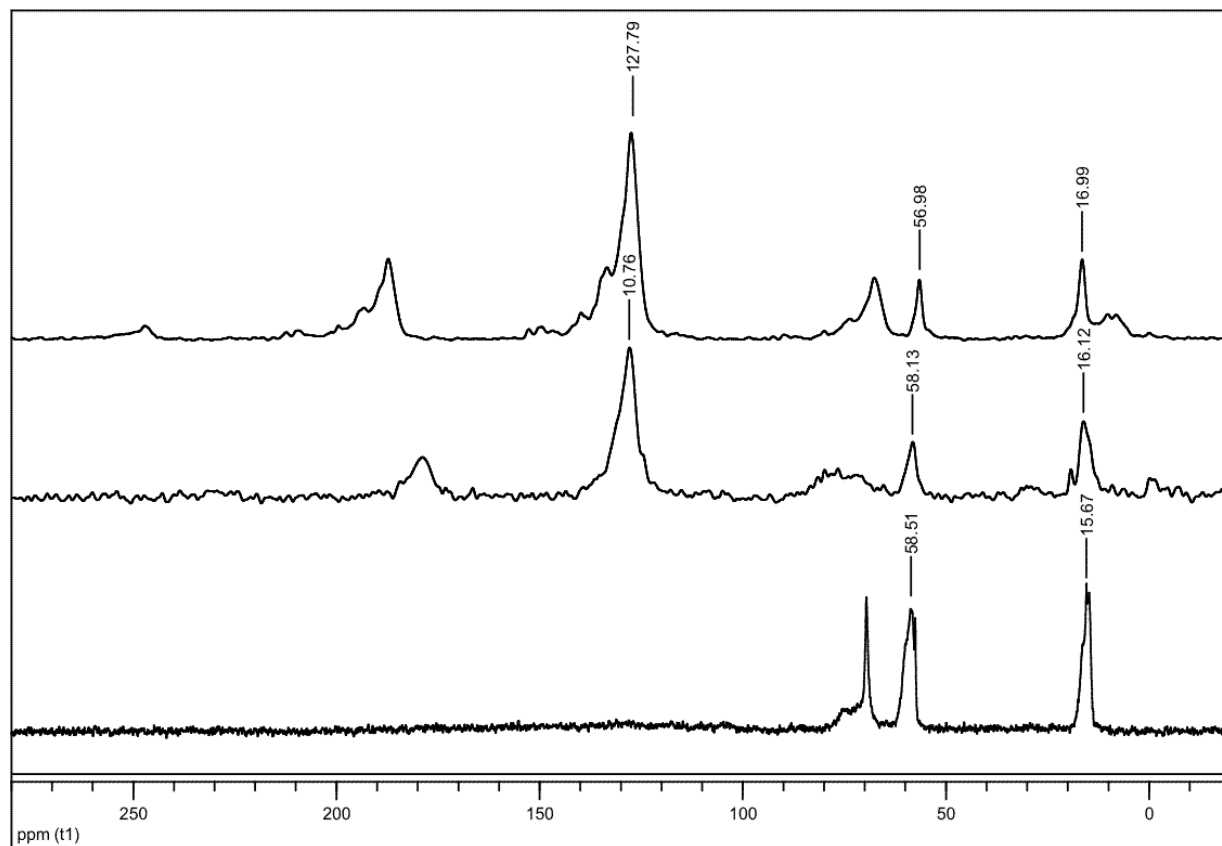


Abb. 5.10: ^{13}C -CP-MAS-NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (oben), $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]\text{:SBA-15}$ (Mitte) und reinem SBA-15 (unten), 5000 Hz.

Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von freiem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$, dem Fixierungsprodukt und extrahiertem SBA-15 zeigt, dass die Reste des strukturdirigierenden Agens (SDA) Pluronic-123, welches bei der Synthese von SBA-15 verwendet wird und bei der Extraktion nicht vollständig entfernt werden kann, im gleichen Bereich Signale zeigt, in dem auch die Silyletherfunktionen des freien Komplexes liegen. Bei genauer Betrachtung (s. Tabelle) zeigt sich jedoch, dass die Signale, die im NMR-Spektrum des Fixierungsproduktes auftauchen, eher mit denen des SBA-15 übereinstimmen. Für die Kohlenstoffatome der O-CH₂ Gruppen ist der Unterschied allerdings deutlicher als für die der CH₃-Gruppen. Da bei einer Kondensation des Substrats an das Oberflächenmaterial Ethanol abgespalten wird

und somit keine Ethoxygruppen am Liganden mehr vorhanden sein sollten, entspräche dies auch den Erwartungen.

	O-CH ₂ (in ppm)	CH ₂ -CH ₃ (in ppm)
[Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ CH ₂)Si(OEt) ₂]	56.98	16.99
[Mo(N ₂) ₂ (dppm)((Ph ₂ CH ₂)Si(OEt) ₂):SBA-15	58.13	16.12
SBA-15	58.51	15.67

5.3.2.5 ^{29}Si -CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Das ^{29}Si -CP-MAS-NMR von SBA-15 zeigt drei Signale bei -93.47 ppm (Q²), -102.55 ppm (Q³) und -111.56 ppm (Q⁴). Diese sind den verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten des SBA-15 zuzuordnen.

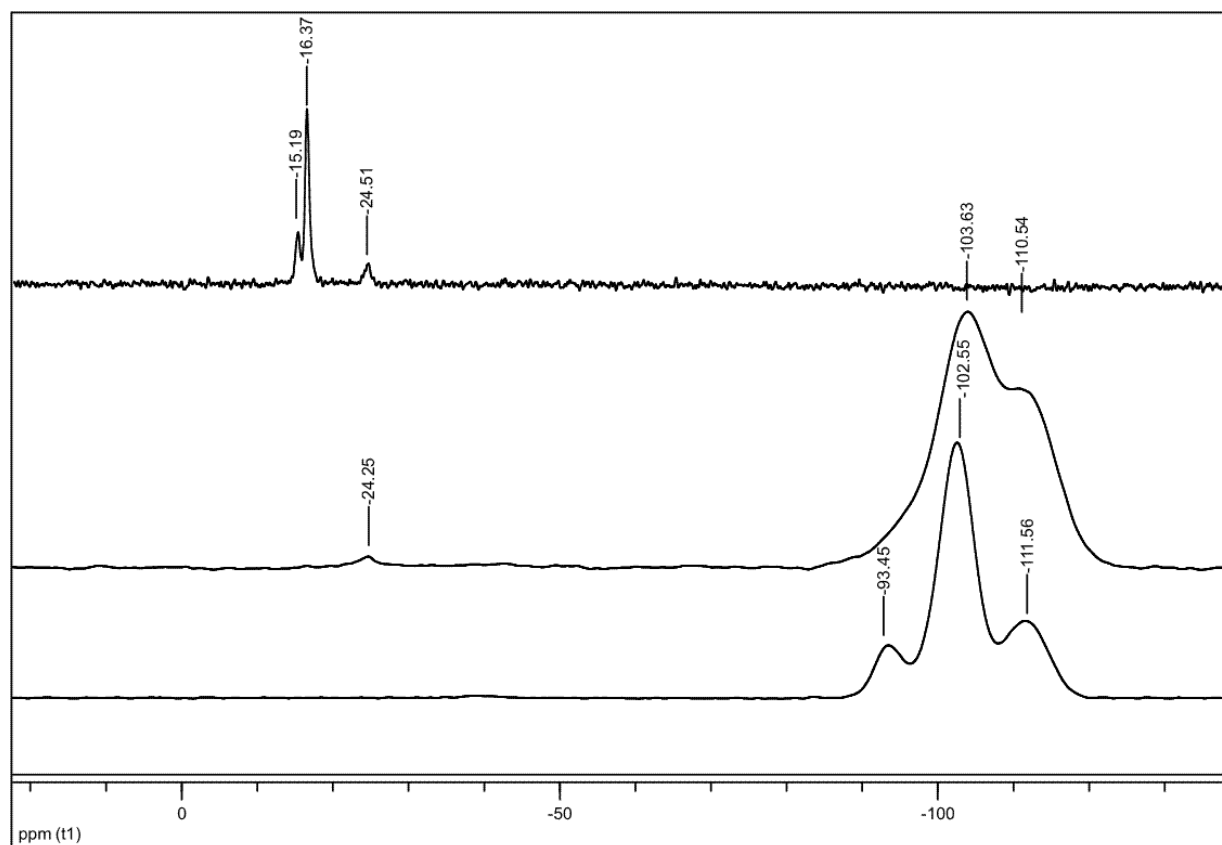
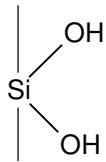


Abb. 5.11: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (oben), $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (mitte) und reinem SBA-15 (unten), 5000 Hz.

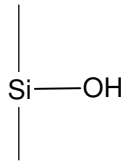
Das Spektrum des Fixierungsprodukts zeigt, dass die Q² mit zwei OH-Gruppen am Silicium fast vollständig verschwindet und der Anteil von Q⁴ im Verhältnis zu Q³ stark zunimmt. Dies beruht auf den verschiedenen Reaktivitäten. Die kondensierten Si-O-Si-Einheiten sind der Funktionalisierung am schlechtesten zugänglich, wohingegen die Silanolgruppen mit zwei Hydroxygruppen aufgrund der höchsten Reaktivität fast vollständig abreagieren. Die Signale des Siliciums im freien Komplex

liegen bei -15.19 ppm, -16.37 ppm und -24.51 ppm. Im Festkörper-NMR wirken sich Effekte aus, die in Lösung keine Rolle spielen. In Lösung würde man für den Komplex nur ein Signal im ^{29}Si -NMR erwarten. Im Festkörper können die Moleküle unterschiedliche Orientierungen zueinander haben. Durch diese site-Symmetrie können mehr Signale als im Lösungsspektrum resultieren.

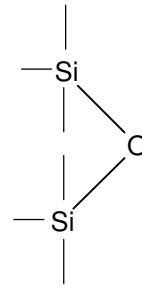
Q2



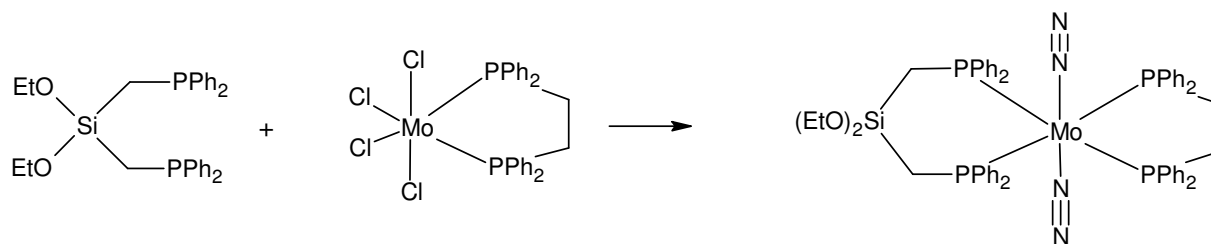
Q3



Q4



5.3.3 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$



200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 281 mg (0.440 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{dppe})$ und 260 mg (0.500 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffzufuhr bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 4 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

	C	H	N
gemessen	57.2	5.9	3.8
berechnet	63.0	5.4	5.3

5.3.3.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)₂(dppe)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

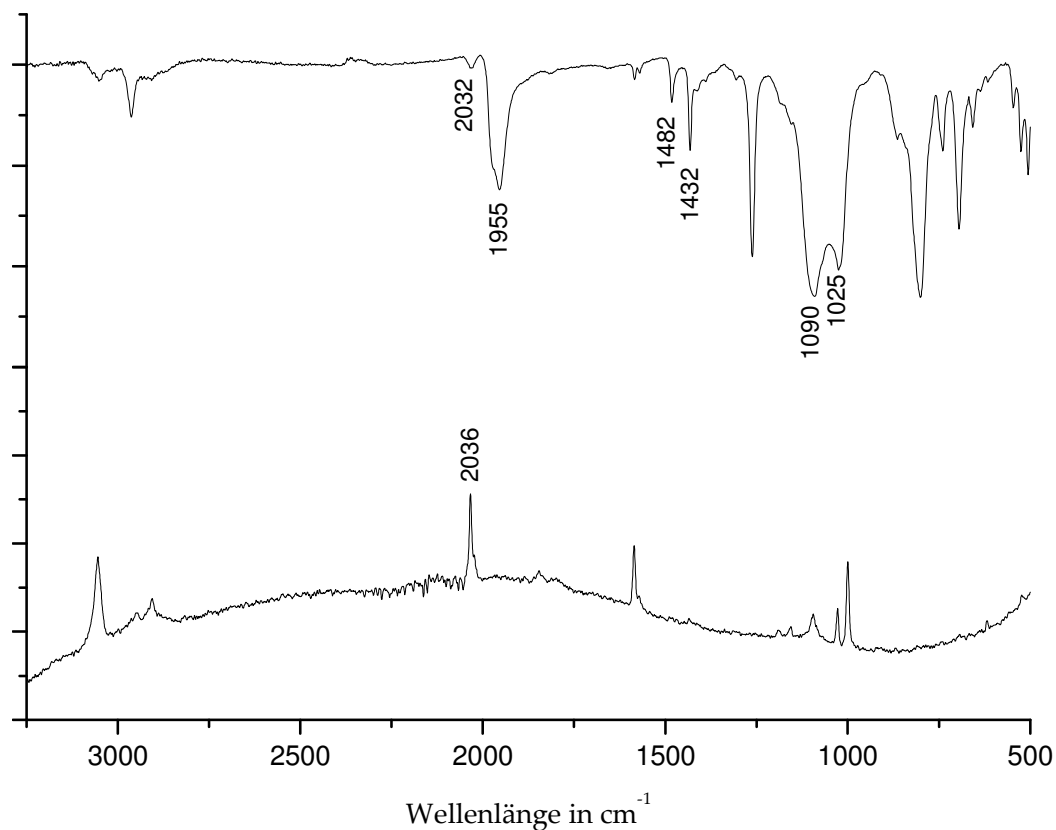


Abb. 5.12: IR- und Raman-Spektren von [Mo(N₂)₂(dppe)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung zeigt die charakteristischen N-N-Streckschwingungen. Die asymmetrische Schwingung liegt im IR bei 1955 cm⁻¹. Es ist deutlich eine starke Verbreiterung dieser Bande zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass es sich hier um ein Produktgemisch handelt. Die symmetrischen Schwingungen liegen bei 2036 cm⁻¹ (Raman, stark) und 2032 cm⁻¹ (IR, schwach). Die Schwingungen der Silyletherfunktionen liegen im IR bei 1090 und 1025 cm⁻¹. Die Phosphor-Phenyl-Schwingung bei 1482 cm⁻¹ und die Phosphor-Alkyl-Schwingung bei 1432 cm⁻¹ sind ebenfalls im IR zu beobachten.

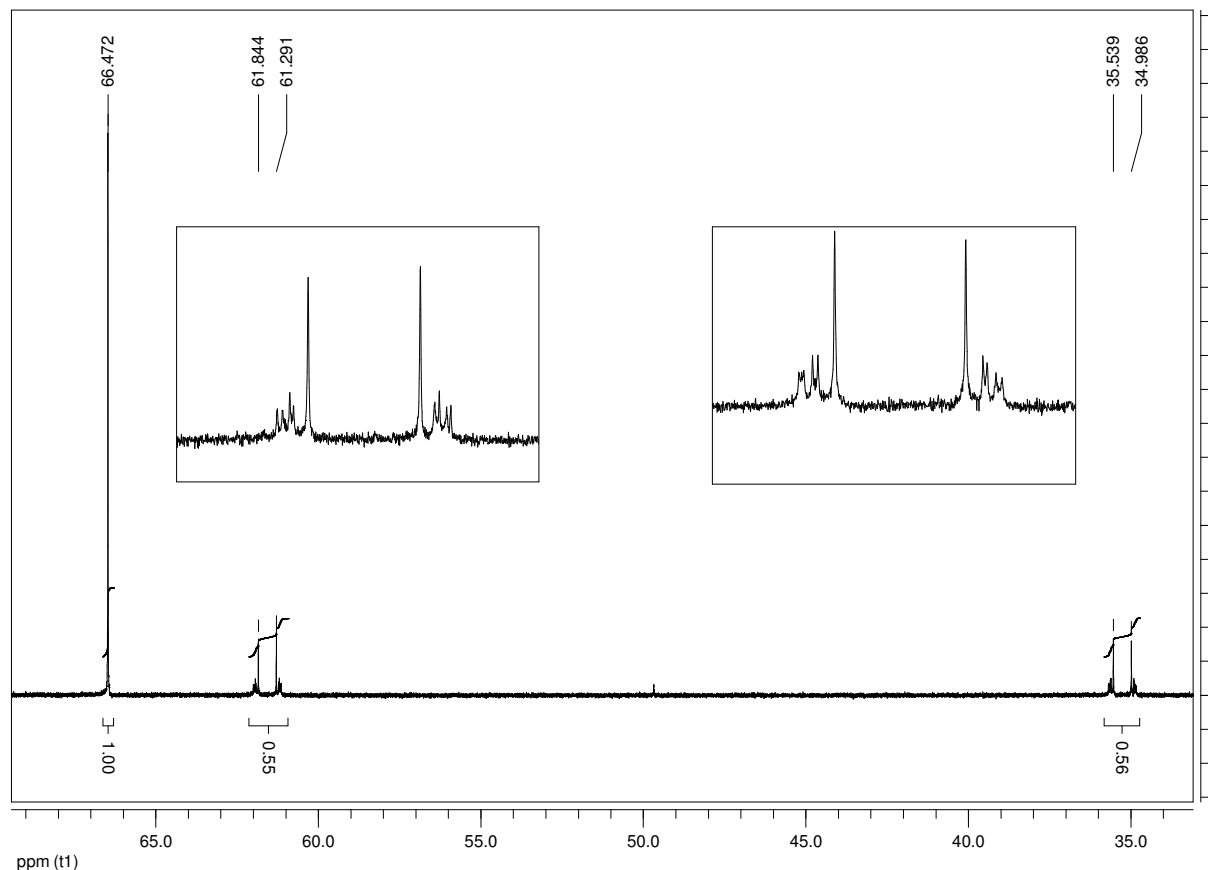
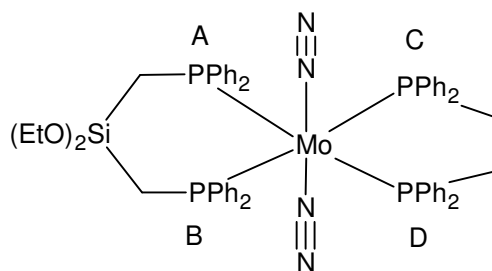
5.3.3.2 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ 

Abb. 5.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in Benzol- d_6) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$.

Das ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ zeigt die gleiche Signalstruktur wie das dppm-Analogon (s.o.)

Abb. 5.13 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ mit AA'XX'-Kopplungsmuster. Die Signale bei 35.26 ppm (P_a und P_b) und 61.57 ppm (P_c und P_d) haben ein Integralverhältnis von 1:1.

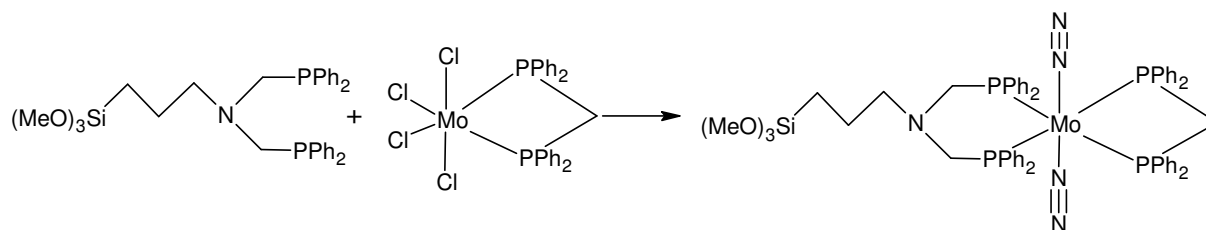


Zu beobachten sind die großen *trans*-Kopplungen (107.42 Hz) zwischen P_a und P_d (bzw. P_b und P_c). Außerdem existieren auch hier drei verschiedene *cis*-Kopplungen. Die Kopplungen zwischen P_a und P_c bzw. P_b und P_d sind rein metallvermittelte Kopplungen mit einer Kopplungskonstante von -17.83 Hz. Die Kopplung der beiden Phosphoratome des dppe-Liganden haben eine Kopplungskonstante von -3.50 Hz, da sich die negative Kopplung über das Metallzentrum und die positive über die Methylenbrücke teilweise ausgleichen. Die Kopplungskonstante der Phosphoratome des Sila-dppp-Liganden beträgt -9.54 Hz.

Die Berechnung der Kopplungskonstanten erfolgt analog zu der des $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$.

Das Signal bei 66.47 ppm wird von einem während der Reaktion entstehenden Bis-(Distickstoff)Komplex mit zwei dppe-Liganden hervorgerufen. Dieser Komplex ist, da keine Silyletherfunktionen mehr enthalten sind, nicht für die Fixierung geeignet. Da dieser im Verhältnis 1:1.1 zu dem gewünschten Komplex entstanden ist, wurde das Produktgemisch nicht für die Fixierung eingesetzt.

5.3.4 [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)]



200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 281 mg (0.440 mmol) $\text{MoCl}_4(\text{dppm})$ und 288 mg (0.500 mmol) $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffzufuhr bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Anschließend wurde i. Vak. auf ca. 4 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

	C	H	N
gemessen	54.5	7.4	1.9
berechnet	61.6	5.5	6.3

5.3.4.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)]

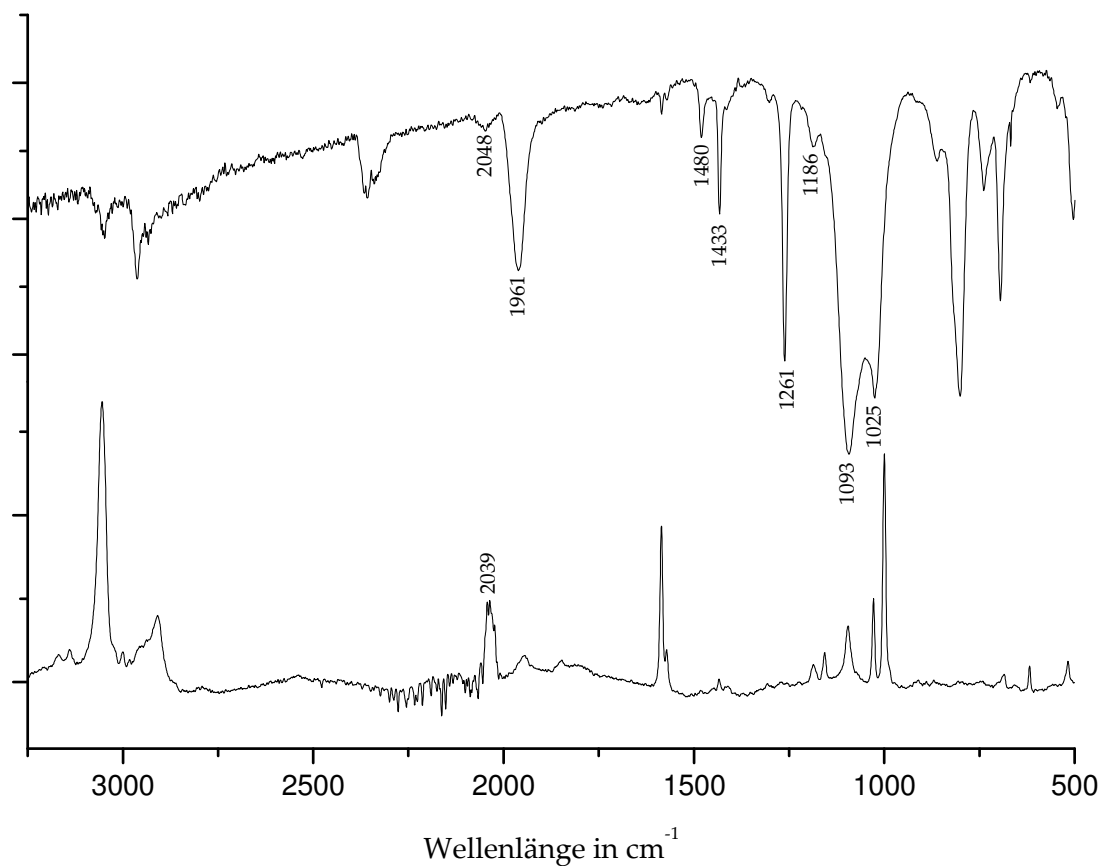


Abb. 5.14: IR- und Ramanspektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)].

Das IR-Spektrum von [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)] zeigt eine asymmetrische N-N-Streckschwingung bei 1961 cm⁻¹. Die schwache symmetrische Bande im IR liegt bei 2048 cm⁻¹. Die N-N-Banden im Raman liegen bei 2039 cm⁻¹ (stark, symmetrisch) und 1947 cm⁻¹ (schwach, asymmetrisch). Im IR sind außerdem die Phosphor-Phenyl (1480 cm⁻¹) und Phosphor-Alkyl-Schwingungen (1433 cm⁻¹). Die Banden der Silyletherschwingungen liegen bei 1186 cm⁻¹, 1093 cm⁻¹ und 1025 cm⁻¹.

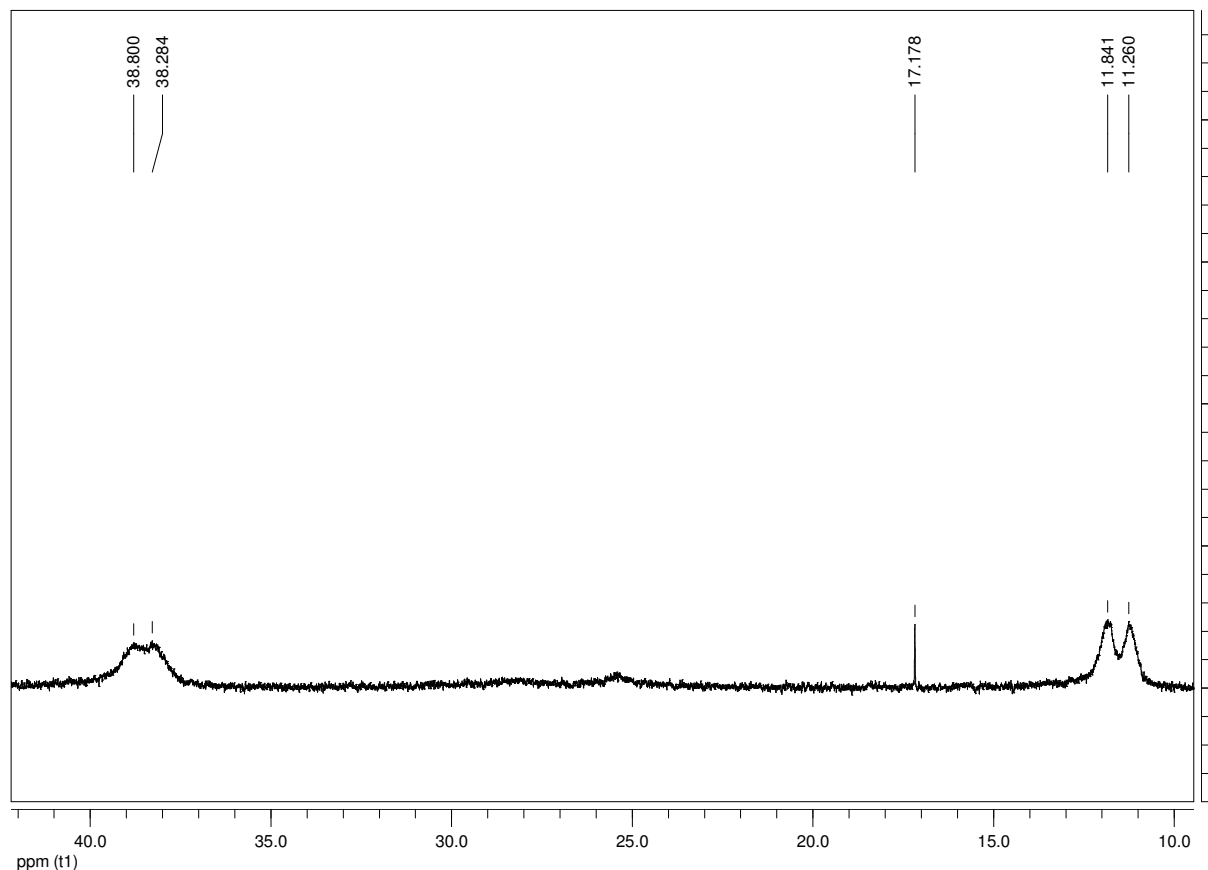
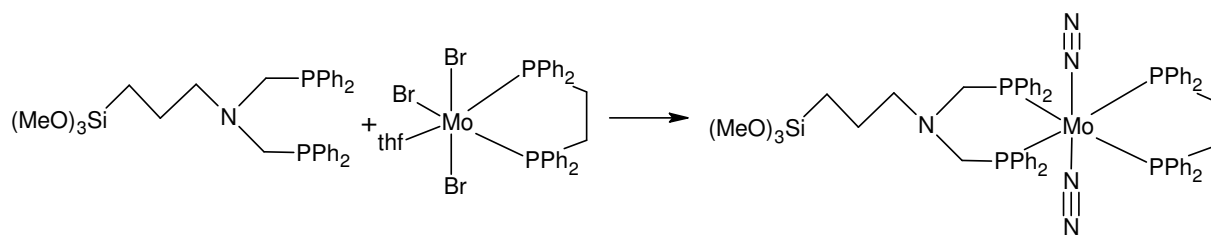
5.3.4.2 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$ 

Abb. 5.15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in Benzol- d_6) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$.

Das ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$ zeigt stark verbreiterte Signale bei 38.54 ppm und 11.55 ppm. Die Verbreiterung ist auf paramagnetisches Verhalten zurückzuführen. Das Signal 17.18 ppm stammt von einem Komplex mit drei dppm-Liganden am Molybdän koordiniert. Die Struktur der entstandenen, paramagnetischen Verbindung lässt sich mit den angewendeten Untersuchungsmethoden nicht ermitteln. Die Zielverbindung mit Molybdän(0)-Zentrum wäre aber auf jeden Fall diamagnetisch, sodass diese ausgeschlossen werden kann.

5.3.5 [Mo(N₂)₂(dppe)((Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃)]



200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 403 mg (0.500 mmol) MoBr₃(thf)(dppe) und 288 mg (0.500 mmol) (Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₃Si(OMe)₃ in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffzufuhr bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Dann wurde i. Vak. auf ca. 4 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der orangerote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

	C	H	N
gemessen	53.8	4.9	1.4
berechnet	61.9	5.6	6.2

5.3.5.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$

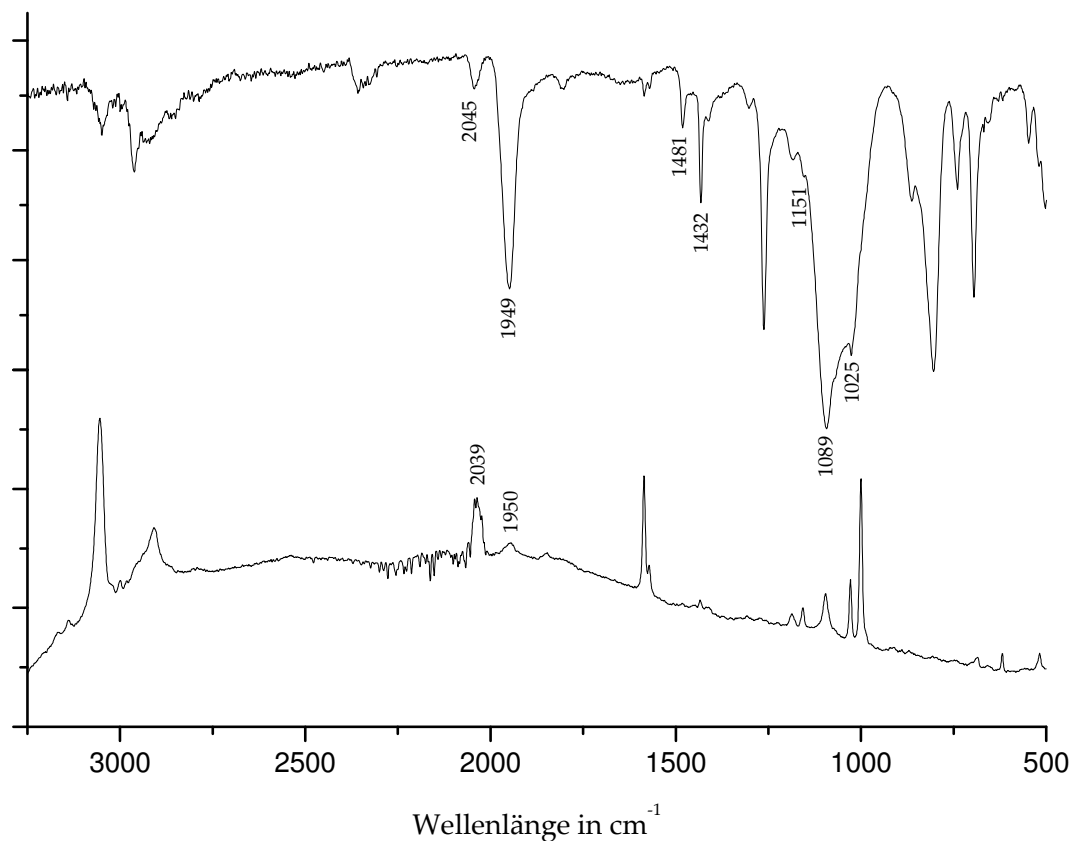


Abb. 5.16: IR- und Ramanspektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$.

Das IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$ zeigt die Banden der asymmetrischen (1949 cm^{-1}) und der symmetrischen (2045 cm^{-1}) N-N-Streckschwingungsbande. Die N-N-Banden im Raman liegen bei 2039 cm^{-1} (stark, symmetrisch) und 1950 cm^{-1} (schwach, asymmetrisch). Im IR sind außerdem die Phosphor-Phenyl- (1481 cm^{-1}) und Phosphor-Alkyl-Schwingungen (1432 cm^{-1}). Die Banden der Silyletherschwingungen liegen bei 1151 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} und 1025 cm^{-1} .

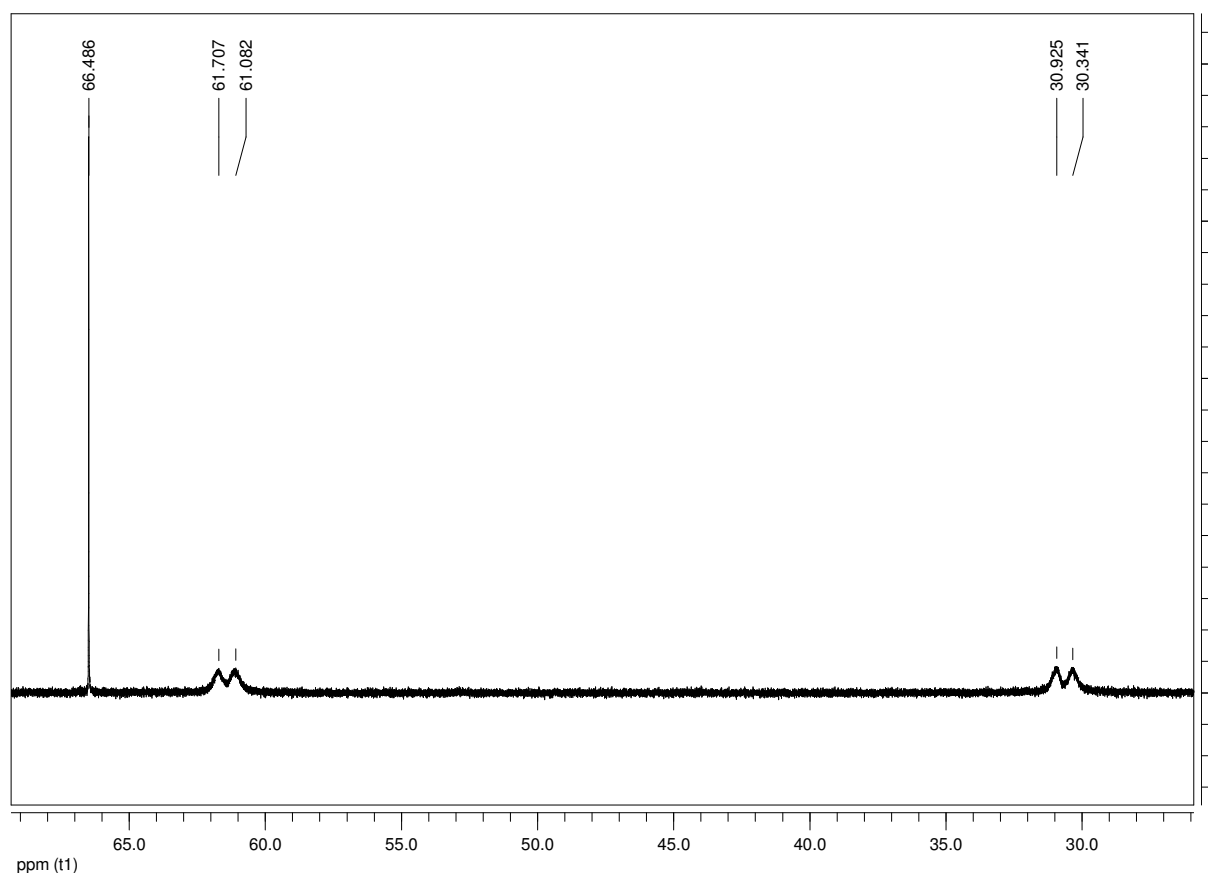
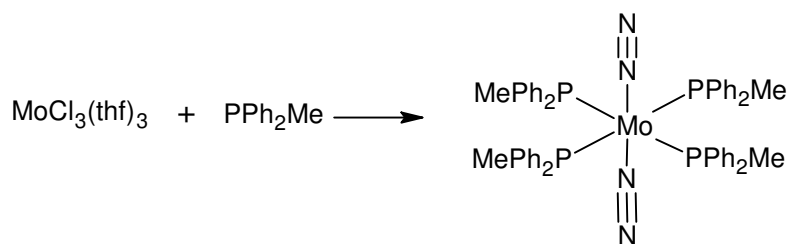
5.3.5.2 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$ 

Abb. 5.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in Benzol- d_6) von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]$.

Auch bei diesem Versuch, einen Komplex mit SilaNP₂ als Liganden darzustellen, zeigt das ^{31}P -NMR, dass es sich um eine paramagnetische Verbindung handelt. Die Signale bei 61.43 ppm und 30.63 ppm sind wie auch schon bei dem Komplex mit dppe als Koliganden stark verbreitert. Das scharfe Signal bei 66.49 ppm ist hier dem Bis-(distickstoff)-Komplex mit zwei dppe als äquatoriale Liganden zuzuordnen.

5.3.6 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ 

200 mg Natrium wurden in kleinen Stücken zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 2.58 g (12.9 mmol) Methylphenylphosphin hinzugefügt und 1.40 g (3.60 mmol) $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ in 20 mL THF zugegeben. Nach 3 h Rühren unter Stickstoffzufuhr bei 0 °C wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde vom Amalgam abdekantiert und filtriert. Dann wurde i. Vak. auf ca. 4 mL reduziert, mit 3 mL Ethanol versetzt, wiederum etwas eingengt und nochmals mit 3 mL Ethanol versetzt. Der orangerote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 4 mL Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet^[52].

	C	H	N
gemessen	66.0	5.8	2.1
berechnet	65.5	5.5	5.9

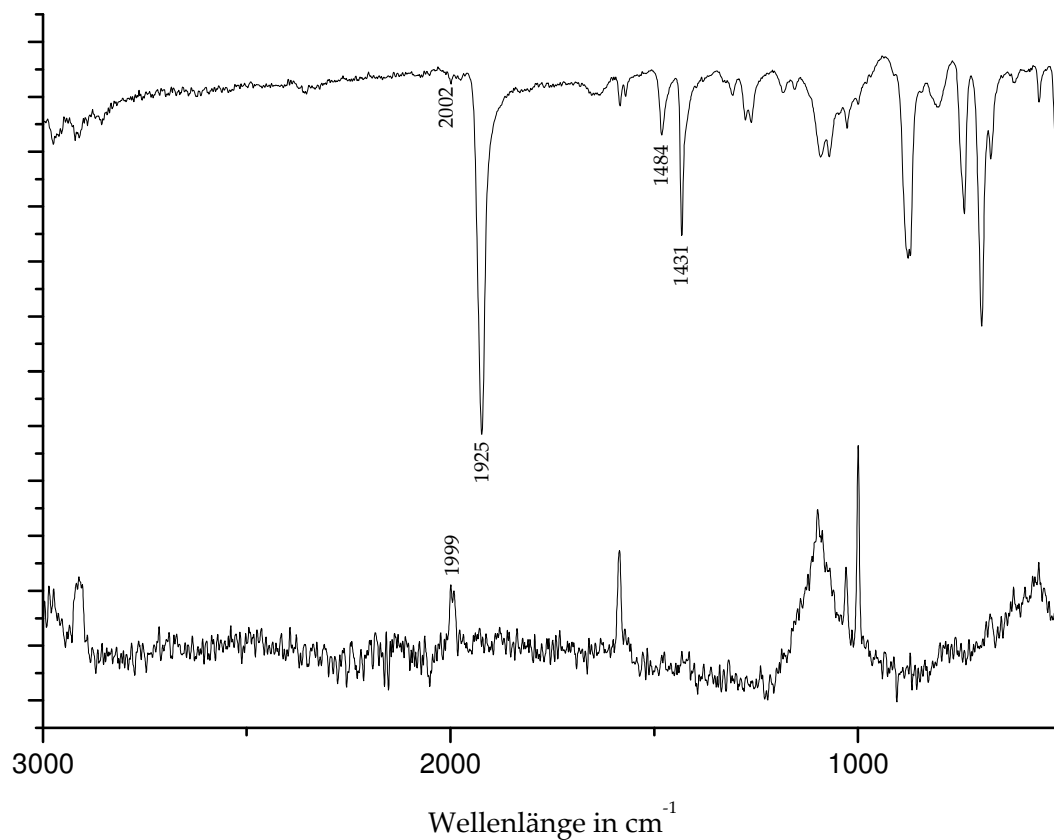
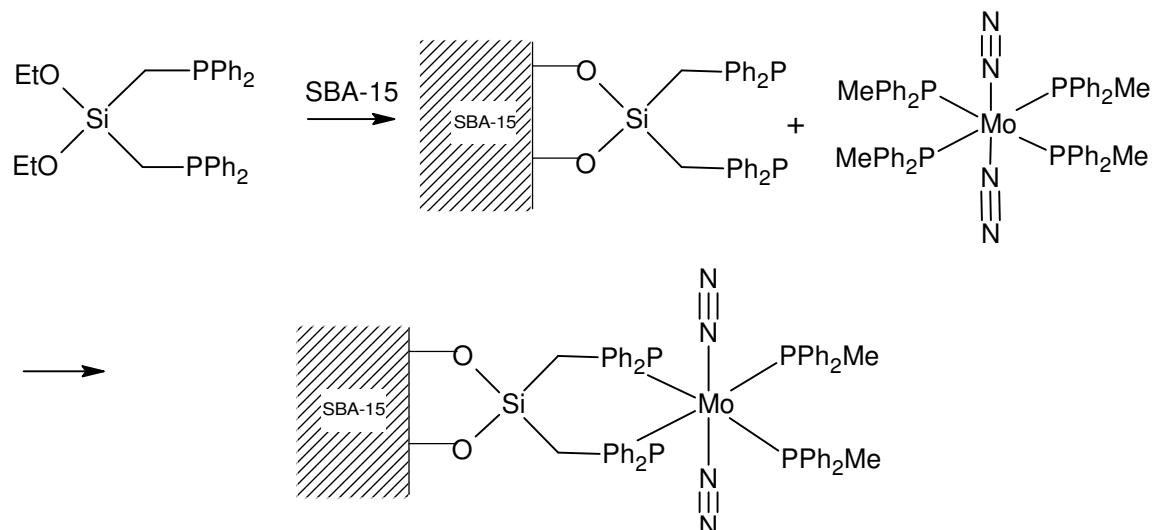
5.3.6.1 Schwingungsspektren von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ 

Abb. 5.18: IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})_4]$.

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})_4]$ zeigt die intensive asymmetrische N-N-Bande im IR bei 1925 cm^{-1} . Die symmetrische Bande liegt bei 2002 cm^{-1} im IR und bei 1999 cm^{-1} im Raman. Im IR sind ausserdem die Phosphorphenylschwingung (1484 cm^{-1}) und die Phosphoralkylschwingung (1431 cm^{-1}) zu beobachten.

5.3.7 Fixierung von Sila-dppp und Ligandenaustausch



250 mg SBA-15 wurden mit 715 mg (1.38 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PMe})_4]$ in 40 mL Toluol für 3 d bei 50 °C gerührt. Das Fixierungsprodukt wurde abfiltriert und 5 mal mit je 20 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden 313 mg weißer Feststoff erhalten.

Anschließend wurden 500 mg (0.530 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$ in 50 mL Toluol zu dem Fixierungsprodukt gegeben und wieder bei 50 °C über Nacht gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert 5 mal mit je 20 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Diese Reaktionen wurden sowohl mit extrahiertem als auch mit calciniertem SBA-15 durchgeführt.

	C	H	N
SBA-15 c	0.29	0.82	0
SBA-15 c + L	16.04	2.73	0
SBA-15 c + L + K	21.62	2.53	0.1
SBA-15 e	5.63	1.99	0
SBA15 e + L	14.96	1.90	0
SBA-15 e + L + K	19.57	2.34	0

5.3.7.1 IR-Spektrum von SBA-15 c + L + K

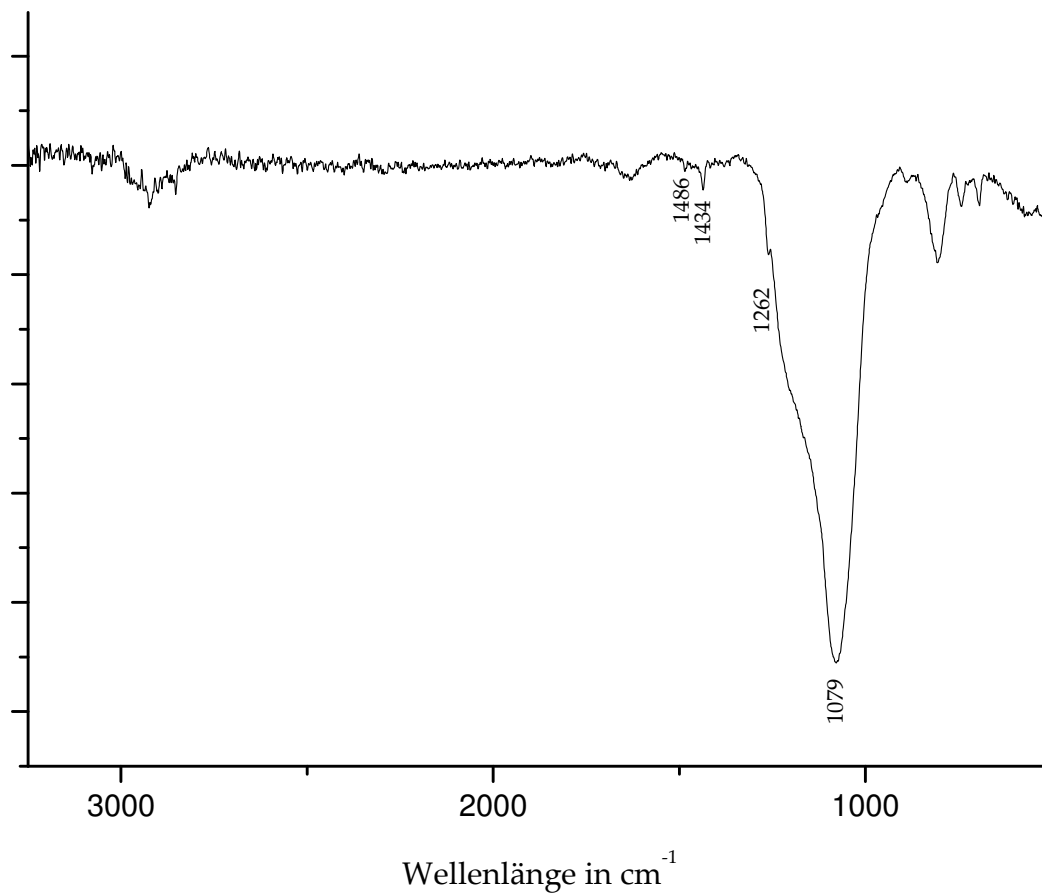


Abb. 5.19: IR-Spektrum von SBA-15 c+ L + K.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von dem Versuch durch Ligandenaustausch von zwei Monophosphinen gegen ein auf calciniertem SBA-15 fixiertes Diphosphin einen Stickstoffkomplex auf der Oberfläche zu binden, zeigt mit 0.1 % einen geringen Stickstoffanteil. Das in **Abb. 5.18** gezeigte IR-Spektrum dieses Produktes zeigt jedoch keine N-N-Streckschwingung.

5.4 Synthese und Untersuchung eines NNH₂-Komplexes mit funktionalisierten Liganden

5.4.1 [MoNNH₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)F]BF₄

170 mg (0.16 mmol) [Mo(N₂)₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)] wurden in 8 mL Dichlormethan auf -40 °C gekühlt und 0.115 mL HBF₄*Et₂O hinzugefügt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 5 h gerührt und mit 15 mL Hexan überschichtet. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak getrocknet.

Die sehr geringe Ausbeute beinhaltete Kristalle, die mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Hierbei wurde festgestellt, dass auch die Ethoxygruppen gegen Fluoride ausgetauscht wurden. Durch die sehr starke Si-F-Bindung ist die erhaltene Verbindung für weitere Anwendungen unbrauchbar.

5.4.1.1 Kristallstruktur von [MoNNH₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(F)₂)F]BF₄

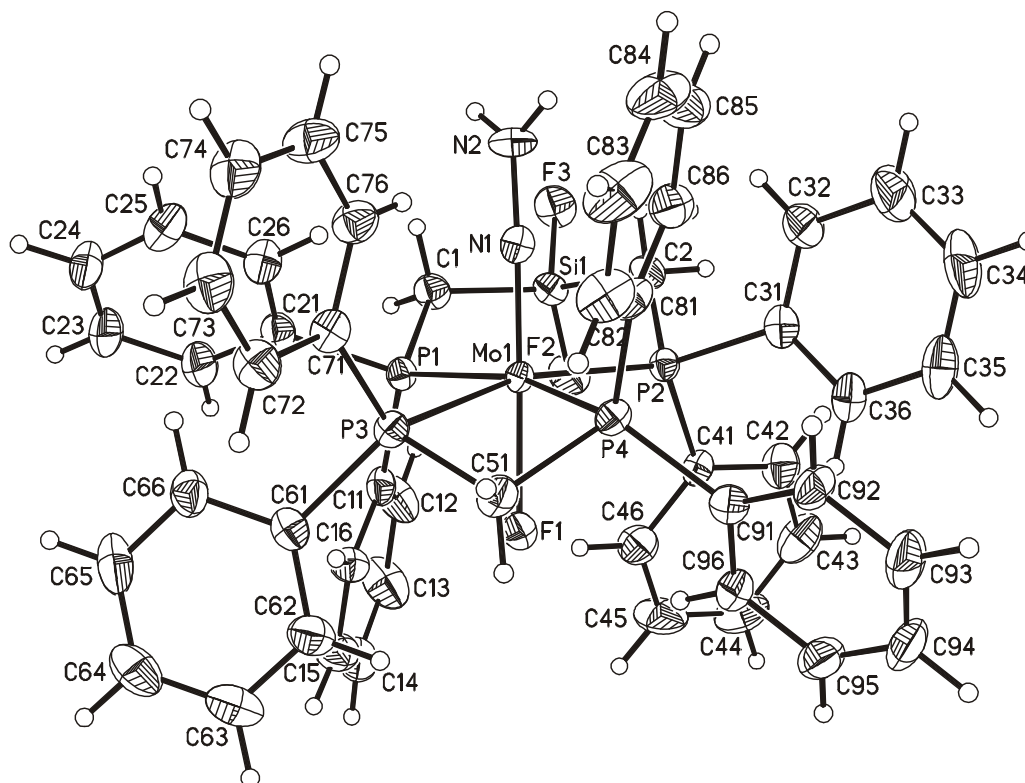


Abb. 5.20: Kristallstruktur von [MoNNH₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)F]BF₄.

Bindung	Bindungslänge in Å	Bindung	Bindungslänge in Å
Mo1-F1	2.046	Mo1-P3	2.568
Mo1-N1	1.759	Mo1-P4	2.562
Mo1-P1	2.517	N1-N2	1.347
Mo1-P2	2.489		
Bindung	Bindungswinkel in °	Bindung	Bindungswinkel in °
F1-Mo1-N1	177.78	P2-Mo1-P3	163.18
F1-Mo1 -P1	90.46	F1-Mo1-P4	79.32
N1-Mo1-P1	90.48	N1-Mo1-P4	99.30
F1-Mo1-P2	93.45	P1-Mo1-P4	163.62
N1-Mo1-P2	88.49	P2-Mo1-P4	99.23
P1-Mo1-P2	94.10	P3-Mo1-P4	66.58
F1-Mo1-P3	75.56	N2-N1-Mo1	178.10
N1-Mo1-P3	102.31	P1-Mo1-P3	98.61

Tab. 5-3: Zusammenstellung der wichtigsten Bindungslängen und –winkel.

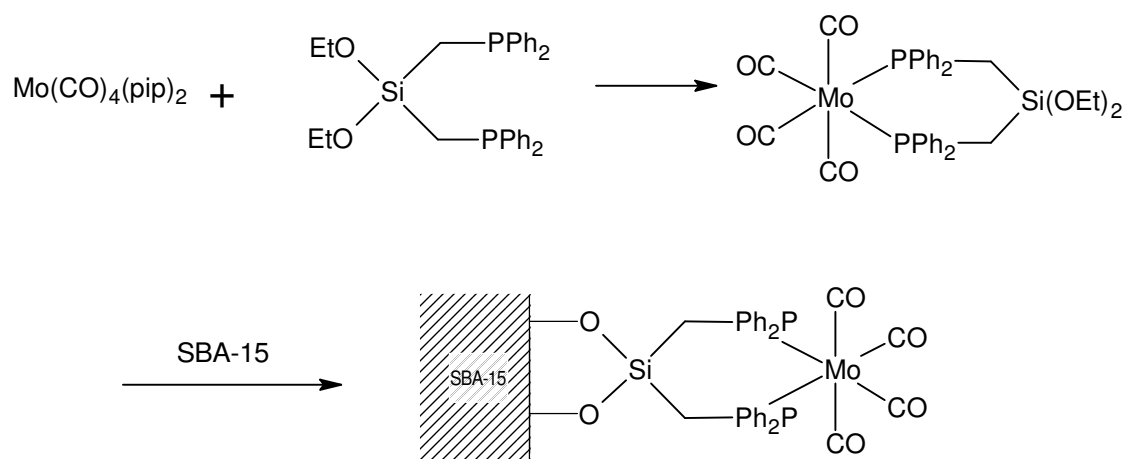
Der Komplex $[\text{MoNNH}_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OF})_2\text{F})\text{BF}_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit $Z=2$. Die Verbindung bildet eine verzerrt oktaedrische Struktur aus, bei der das Fluorid in *trans*-Position zum NNH_2 -Liganden koordiniert ist. Auch in dieser Struktur ist der P3-Mo1-P4-Winkel des dppm-Liganden aufgrund des gespannten Vierrings deutlich kleiner als die anderen P-Mo-P-Winkel. Bei der N-N-Bindung kommt es durch die Protonierung zu einer Herabsetzung der Bindungsordnung. Die Bindung ist mit 1.347 Å deutlich länger als im analogen Distickstoffkomplex.

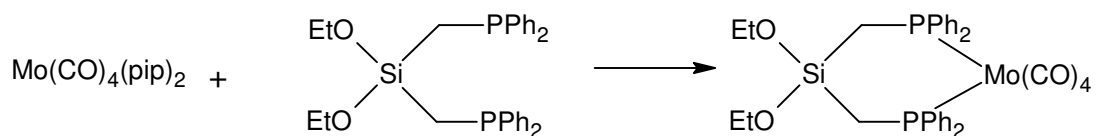
Summenformel	$C_{51}H_{48}BF_7MoN_2P_4Si$
Molmasse	1081
Temperatur	170(2) K
Kristallgröße	0.1 x 0.09 x 0.08 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2
a	13.4097(12) Å
b	13.4375(12) Å
c	17.3057(16) Å
α	95.068(11)°.
β	99.768(11)°.
γ	109.405(10)°.
Volumen in Å ³	2863.2(4)
D _{calc} in Mg/m ³	1.253
Strahlung	Mo K α ($\lambda=0.71073$ Å)
Absorptionskoeffizient	0.417 mm ⁻¹
F(000)	1104
Bereich der Datensammlung	2.24 to 26.02°.
hkl Bereich	-16<=h<=16 -16<=k<=16 -21<=l<=19
Beobachtete Reflexe	17548
Unabhängige Reflexe	10778 [R(int) = 0.0359]
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Squares gegen F ²
Daten / Parameter	10778 / 629
Goodness-of-fit on F ²	0.963
R (I>2sigma(I))	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1316
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1397

Tab. 5-4: Kristallographische Parameter von [MoNNH₂(dppm)((Ph₂PCH₂)₂Si(OF)₂)F]BF₄.

5.5 Synthese und Untersuchung des Mo(0)-Tetracarbonylkomplexes

Da die Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppm})((\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ das gewünschte Produkt in hoher Reinheit ergab, die Fixierung auf SBA-15 jedoch nicht gelang, soll im Folgenden untersucht werden, ob dies in der zu geringen Stabilität des Stickstoffkomplexes begründet liegt oder ob der Aufbau des Sila-dppp-Liganden generell eine Fixierung auf SBA-15 verhindert. Hierzu wird zunächst der deutlich stabilere Tetracarbonylkomplex mit Sila-dppp als Coliganden synthetisiert, um diesen auf das Trägermaterial aufzubringen.



5.5.1 [Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)Si(OEt)₂)]

500 mg (1.32 mmol) Mo(CO)₄(pip)₂ wurden mit 748 mg (1.45 mmol) ((Ph₂PCH₂)Si(OEt)₂) in 15 mL CH₂Cl₂ 30 min unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das CH₂Cl₂ i. Vak. fast vollständig entfernt und 10 mL Methanol hinzugefügt.

Das gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

	C	H
gemessen	56.4	5.0
berechnet	56.4	4.7

5.5.1.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

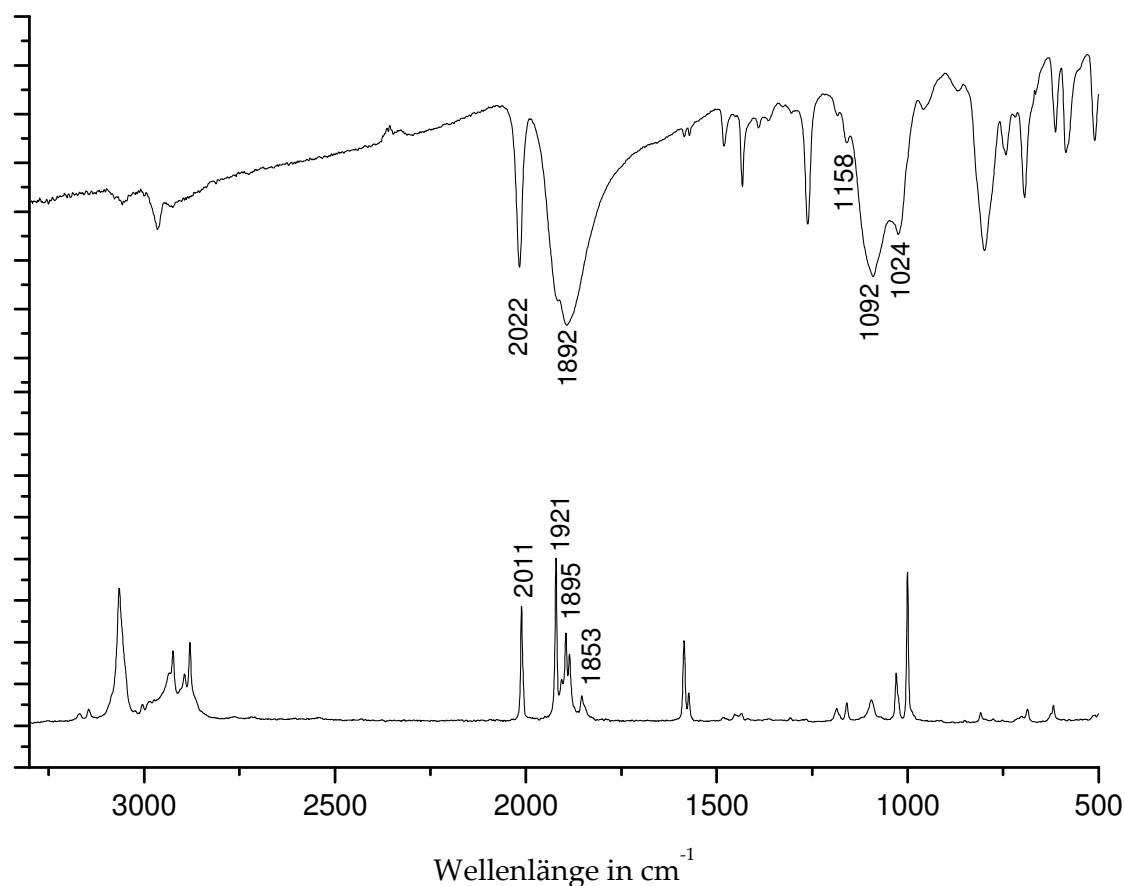


Abb. 5.21: IR- und Ramanspektren von [Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)].

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)] ergibt für die CO-Schwingungen eine scharfe Bande im IR bei 2022 cm⁻¹ und im Raman bei 2011 cm⁻¹. Bei 1892 cm⁻¹ ist im IR eine sehr breite intensive Bande zu beobachten, während im Raman mehrere einzelne Banden in dem Wellenlängenbereich zwischen 1853 und 1921 cm⁻¹ zu sehen sind, die ebenfalls den CO-Schwingungen zugeordnet werden. Im IR lassen sich, wie auch schon bei dem entsprechenden Stickstoffkomplex, bei 1158, 1092 und 1024 cm⁻¹ die Schwingungen der Silylether-Funktion identifizieren.

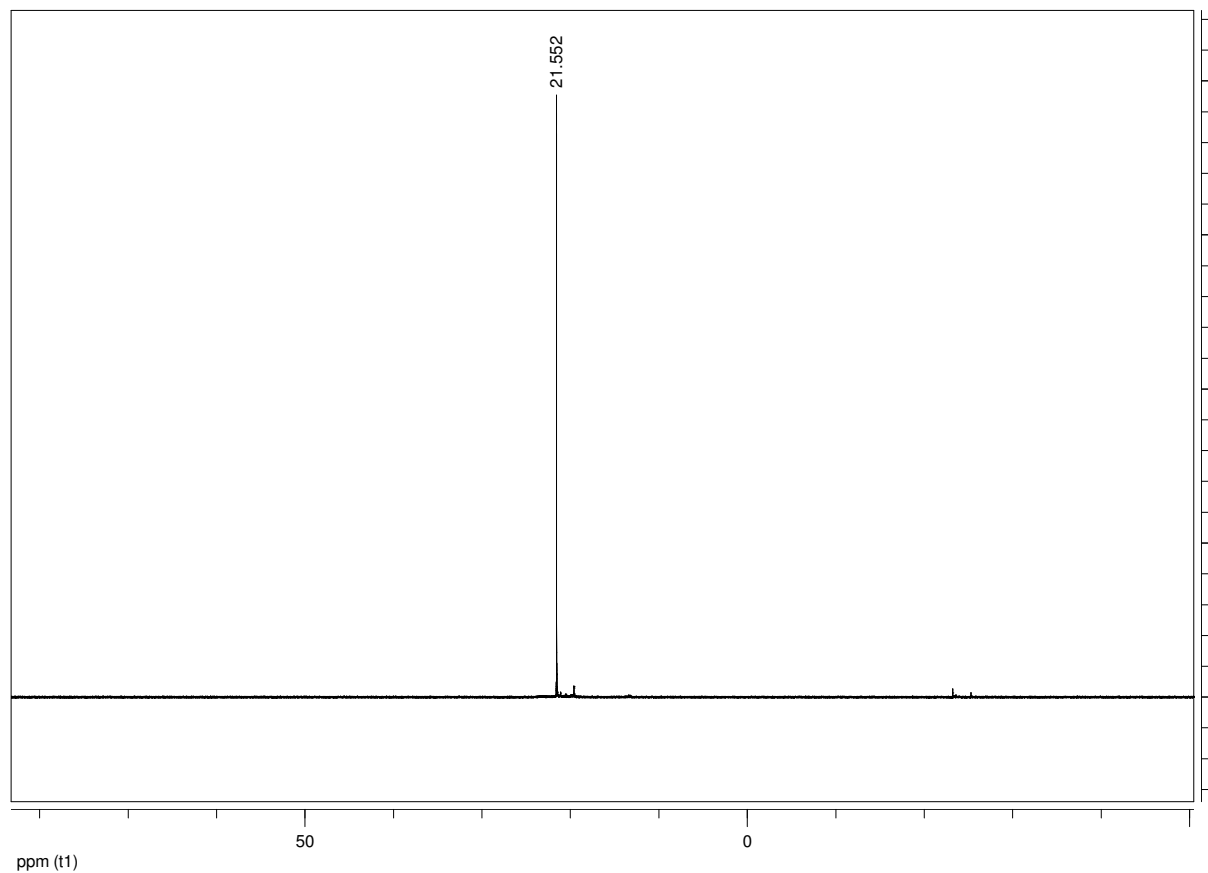
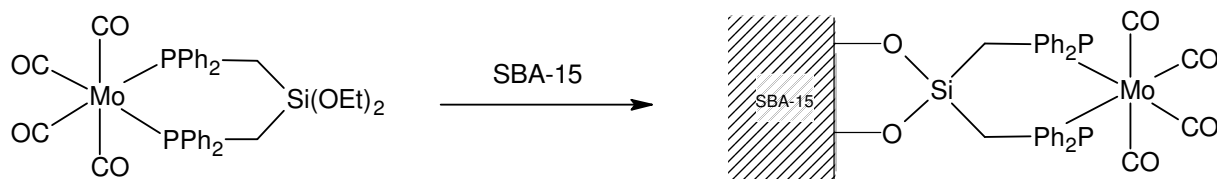
5.5.1.2 ^{31}P -NMR von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2]$ 

Abb. 5.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, in CD_2Cl_2) von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2]$.

Wie zu erwarten, ist im ^{31}P -NMR ein Singulett bei 21.55 ppm zu beobachten. Der Komplex wurde zusätzlich noch mittels Festkörper-NMR (s. **Kap.5.54**) untersucht.

5.5.2 Fixierung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ an SBA-15



Zur Fixierung wurden 500 mg extrahiertes SBA-15 i. Vak. getrocknet und 500 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OEt})_2)]$, gelöst in 100 mL Toluol, zugefügt und bei 50 °C für 3 d gerührt. Anschließend wurde abfiltriert, 10 mal mit je 10 mL Toluol gewaschen, um möglicherweise ungebundenen Komplex aus dem Produkt zu entfernen, und i. Vak. getrocknet.

Das Produkt wurde durch CP-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchung charakterisiert(s. **Kap. 5.54**).

	C	H
Fixierungsprodukt	18.6	3.1
SBA-15 extr.	5.1	1.7

5.5.2.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des Fixierungsprodukts

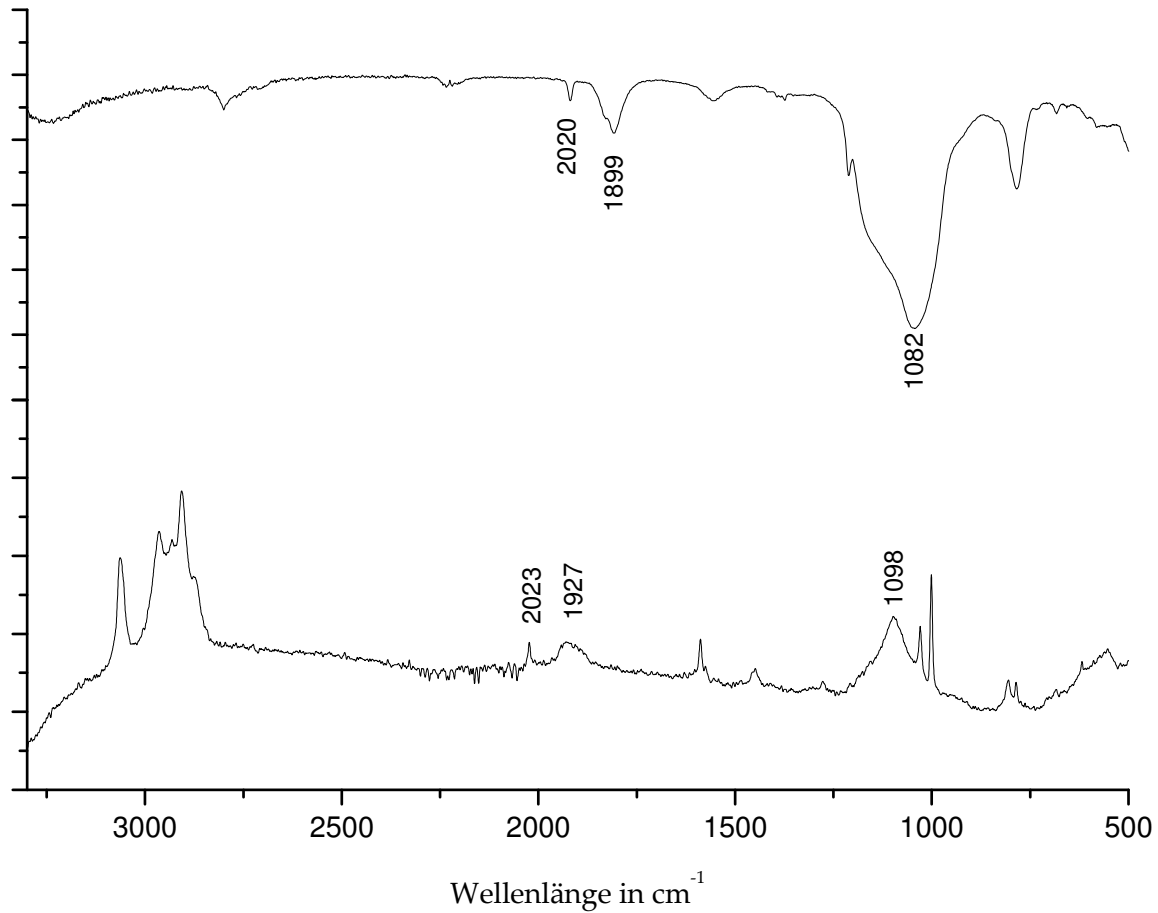
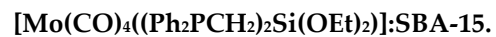


Abb. 5.23: IR- und Ramanspektren des Fixierungsproduktes



Das Fixierungsprodukt zeigt bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung CO-Schwingungen bei 2020 cm⁻¹ (s) und 1899 cm⁻¹ (b) im IR- bzw. 2023 cm⁻¹ (s) und 1927 (b) im Raman-Spektrum. Die breiten Banden bei 1082 cm⁻¹ (IR)/1098 cm⁻¹ sind dem SBA-15 zuzuordnen.

5.5.2.2 Vergleich der Infrarotspektren von freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

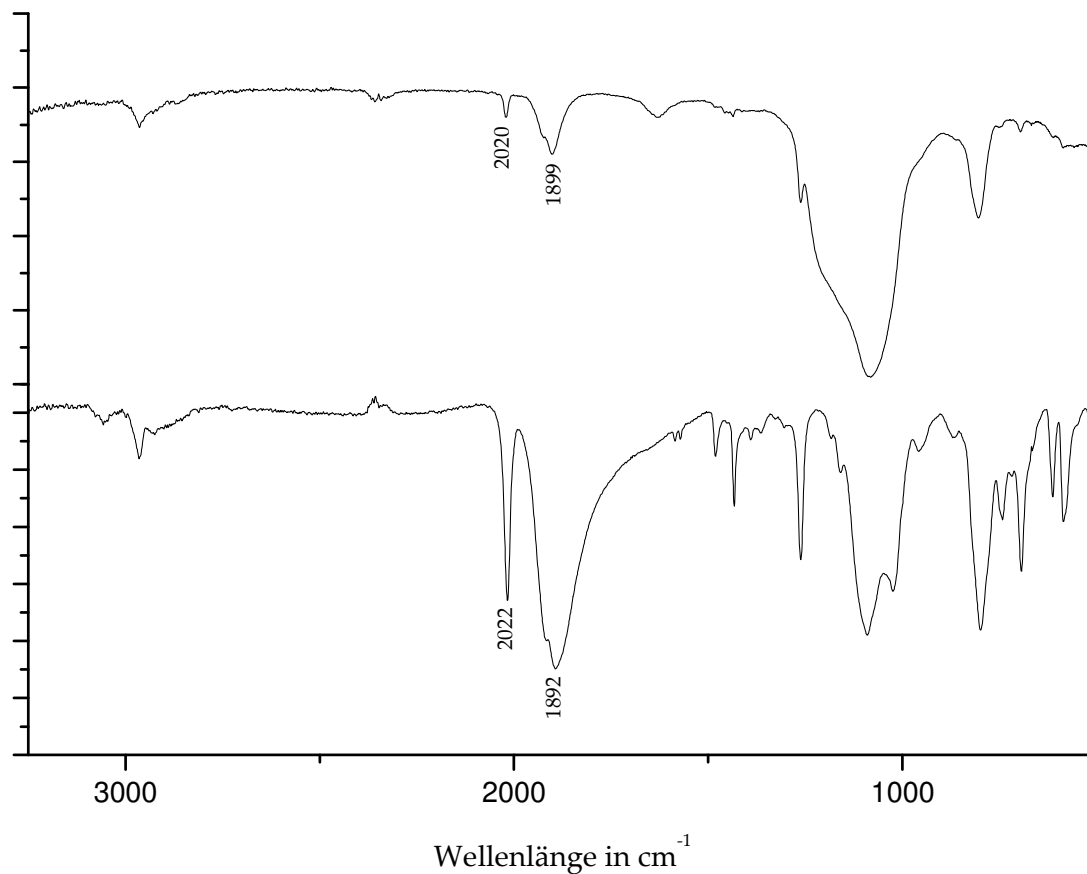


Abb. 5.24: Vergleich der Infrarotspektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (oben) und freiem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (unten).

Der Vergleich der Infrarot-Spektren zeigt, dass die Carbonylbanden des freien Komplexes bei dem Fixierungsprodukt erhalten geblieben sind. Die Banden sind nur um wenige Wellenzahlen verschoben und etwas weniger intensiv als beim freien Komplex. Die Fixierung ist also zerstörungsfrei verlaufen.

5.5.2.3 Vergleich der Ramanspektren von freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

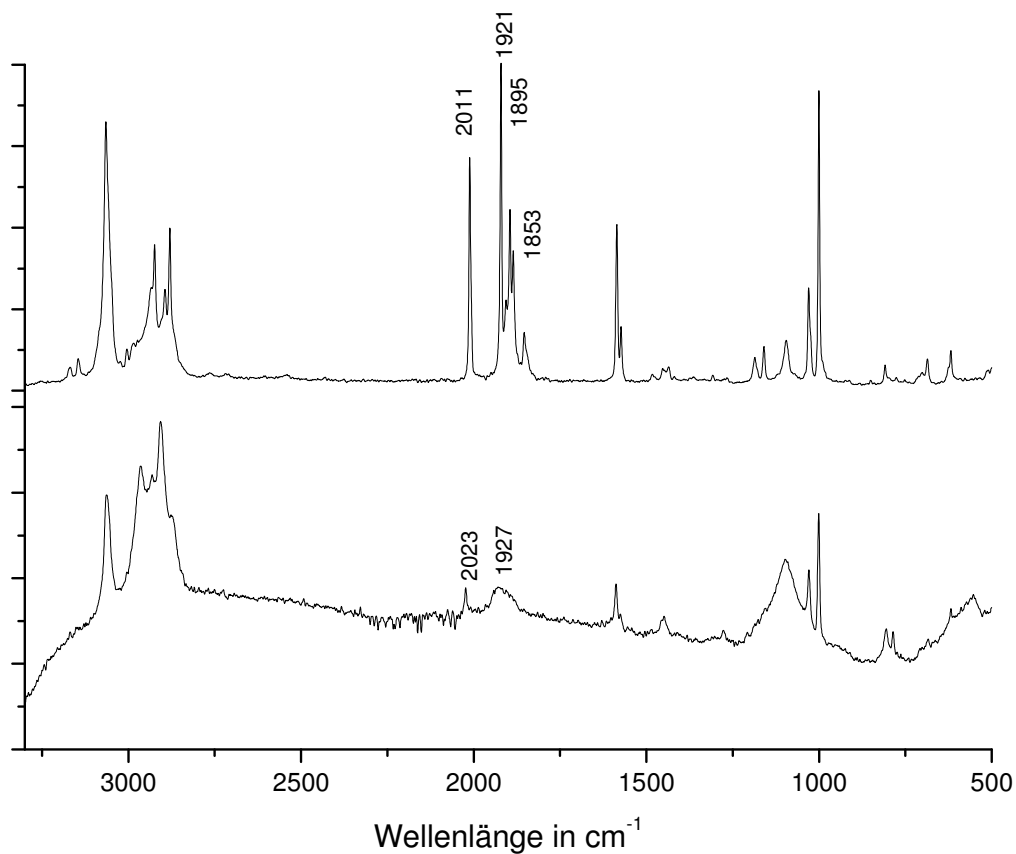


Abb. 5.25: Vergleich der Ramanspektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (unten) und freiem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (oben).

Auch bei den Raman-Spektren des freien Komplexes und des Fixierungsprodukts ist zu sehen, dass die Carbonylbanden erhalten bleiben, wobei sich jedoch die separaten Banden des freien Komplexes im Bereich von 1853 cm^{-1} bis 1921 cm^{-1} im Fixierungsprodukt zu einer einzigen breiten Bande von sehr geringer Intensität vereinigen.

5.5.2.4 ^{31}P -CP-MAS an freiem und fixiertem
 $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Bei den markierten Peaks im ^{31}P -CP-MAS-NMR des freien Carbonylkomplexes handelt es sich um die isotropen Signale der Verbindung. Alle unmarkierten sind Rotationsseitenbanden.

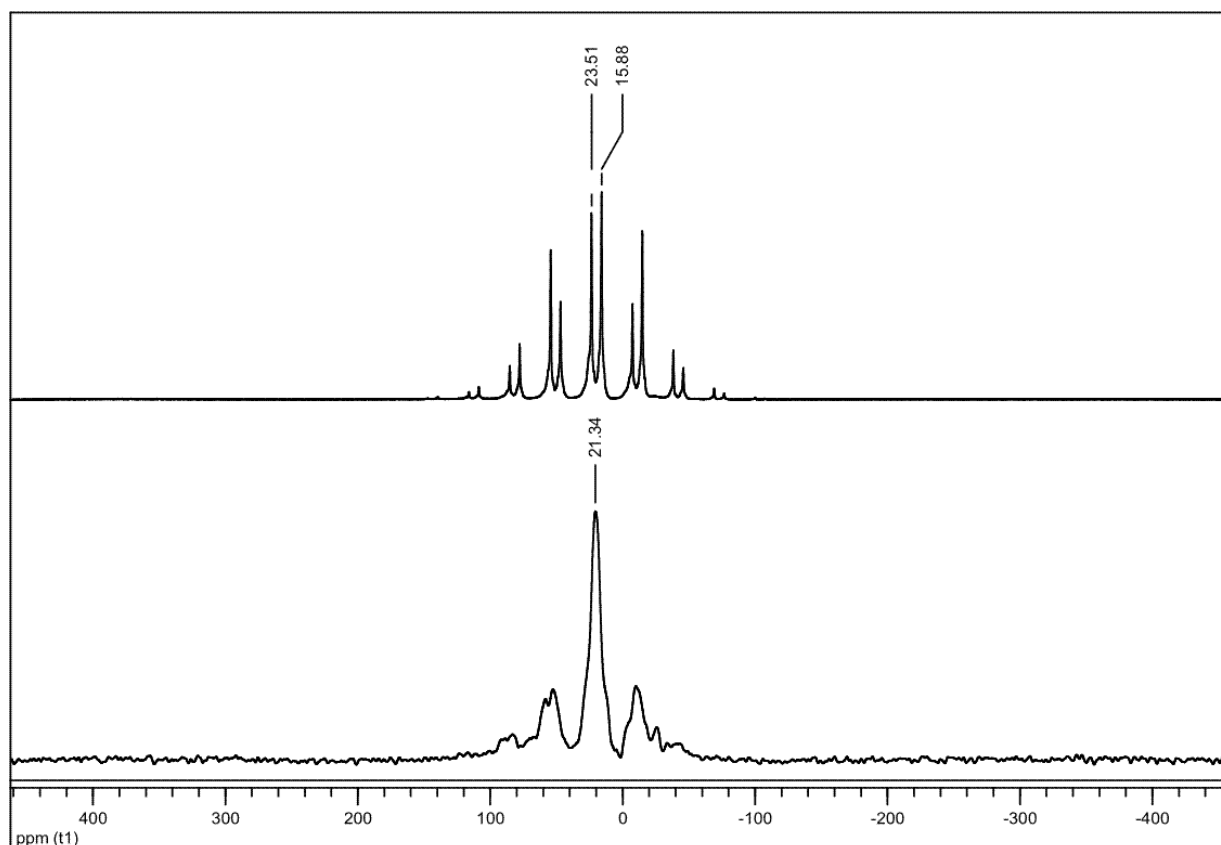


Abb. 5.26: ^{31}P -CP-MAS-NMR von $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (unten) und freiem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (oben).

In Lösung gibt es für den Komplex nur ein einziges Phosphorsignal. Dass im Festkörper hier zwei Signale zu sehen sind, kann zwei verschiedene Gründe haben: Zum einen ist es möglich, dass die beiden Phosphoratome eines Moleküls im Festkörper magnetisch nicht equivalent sind. Zum anderen kann das zweite Signal aus einer unterschiedlichen Anordnung der Moleküle zueinander, also unterschiedlicher site-Symmetrie, resultieren. Im Gegensatz zum freien Komplex

zeigt das Spektrum des Fixierungsproduktes eine deutliche Verbreiterung der Linien. Im Festkörper ist die Molekularbewegung im Vergleich zur Lösung zwar eingeschränkt, allerdings führt eine Fixierung des Komplexes auf SBA-15 noch einmal zu einer deutlich stärkeren Einschränkung der Beweglichkeit des Systems. Hieraus resultiert die Verbreiterung der Linien des Fixierungsproduktes.

5.5.2.5 ^{13}C -CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR des freien Komplexes wurde zur Identifikation der Rotationsseitenbanden bei 5000 Hz und 6000 Hz Rotationsfrequenz gemessen.

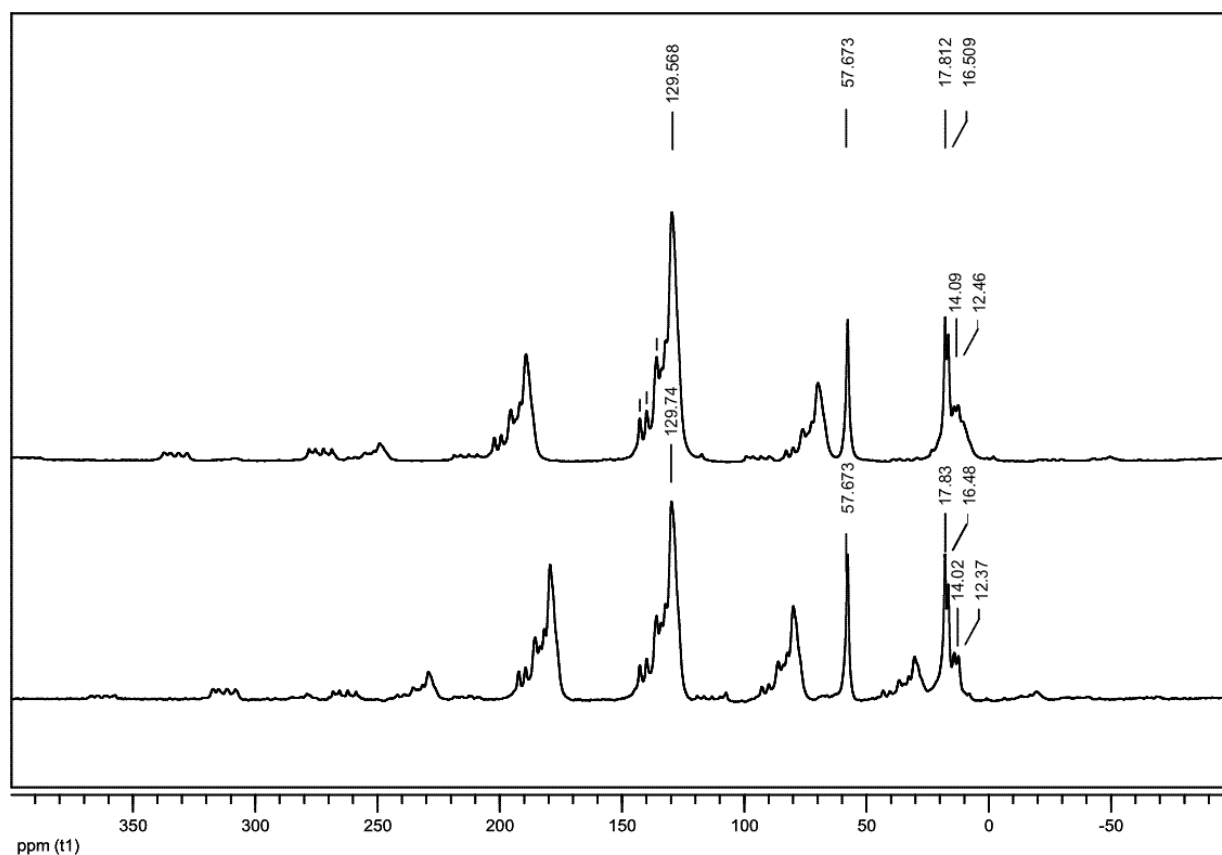


Abb. 5.27: ^{13}C -CP-MAS-NMR von freiem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ bei 5000 Hz und 6000 Hz.

Bei den markierten Peaks handelt es sich um die isotropen Signale. Im Bereich um 130 ppm sind die phenylischen Kohlenstoffatome zu sehen. Bei 57.67 ppm liegt das Signal des O-CH₂. Die Kohlenstoffe der CH₃-Gruppe und die der P-CH₂-Gruppe ergeben wiederum je zwei Peaks bei 17.81/16.51 ppm und 14.09/12.46 ppm. Die CO-Kohlenstoffe sind in diesen Spektren nicht zu sehen. Dies liegt daran, dass hier keine Crosspolarisation möglich ist. Durch eine erhebliche Verlängerung der Messzeiten wäre es möglich, die Signale sichtbar zu machen.

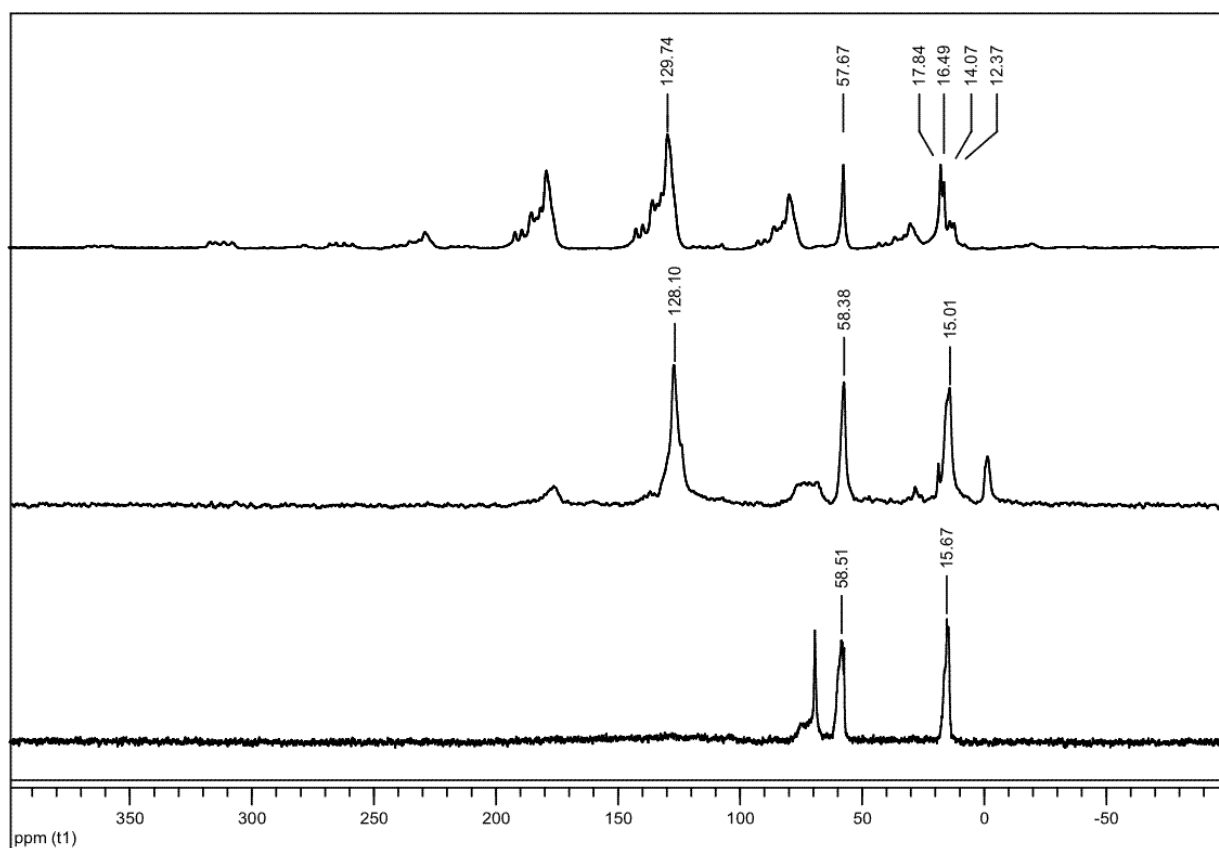


Abb. 5.28: ¹³C-CP-MAS-NMR von [Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)] (oben).

[Mo(CO)₄((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂):SBA-15 (mitte) und reinem SBA-15 (unten).

Beim Fixierungsprodukt des Carbonylkomplexes tritt das gleiche Problem auf wie auch schon in **Kap. 5.3.4.2** beschrieben: Die Signale des auf dem Substrat verbliebenen SDA liegen im gleichen Bereich wie diejenigen der Ethoxygruppen des freien Komplexes.

	O-CH ₂ (in ppm)	CH ₂ -CH ₃ (in ppm)
[Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ CH ₂) ₂ Si(OEt) ₂)]	57.67	17.81/16.51
[Mo(CO) ₄ ((Ph ₂ CH ₂) ₂ Si(OEt) ₂):SBA-15	58.38	15.01
SBA-15	58.51	15.67

Bei der Betrachtung der chemischen Verschiebungen ist etwas besser zu sehen, dass es sich bei den Signalen des Fixierungsprodukts um die des Pluronic-123 handelt.

5.5.2.6 ^{29}Si -CP-MAS an SBA-15 und freiem und fixiertem $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$

Wie schon die ^{29}Si -CP-MAS-NMR Spektren des Stickstoffkomplexes (Kap. 5.3.4.3) zeigen, verschwindet im Fixierungsprodukt das Q^2 -Signal (-93.47 ppm) wiederum fast vollständig und der Anteil von Q^4 (-111.56 ppm) nimmt im Verhältnis zu Q^3 (-102.55 ppm) auch hier zu.

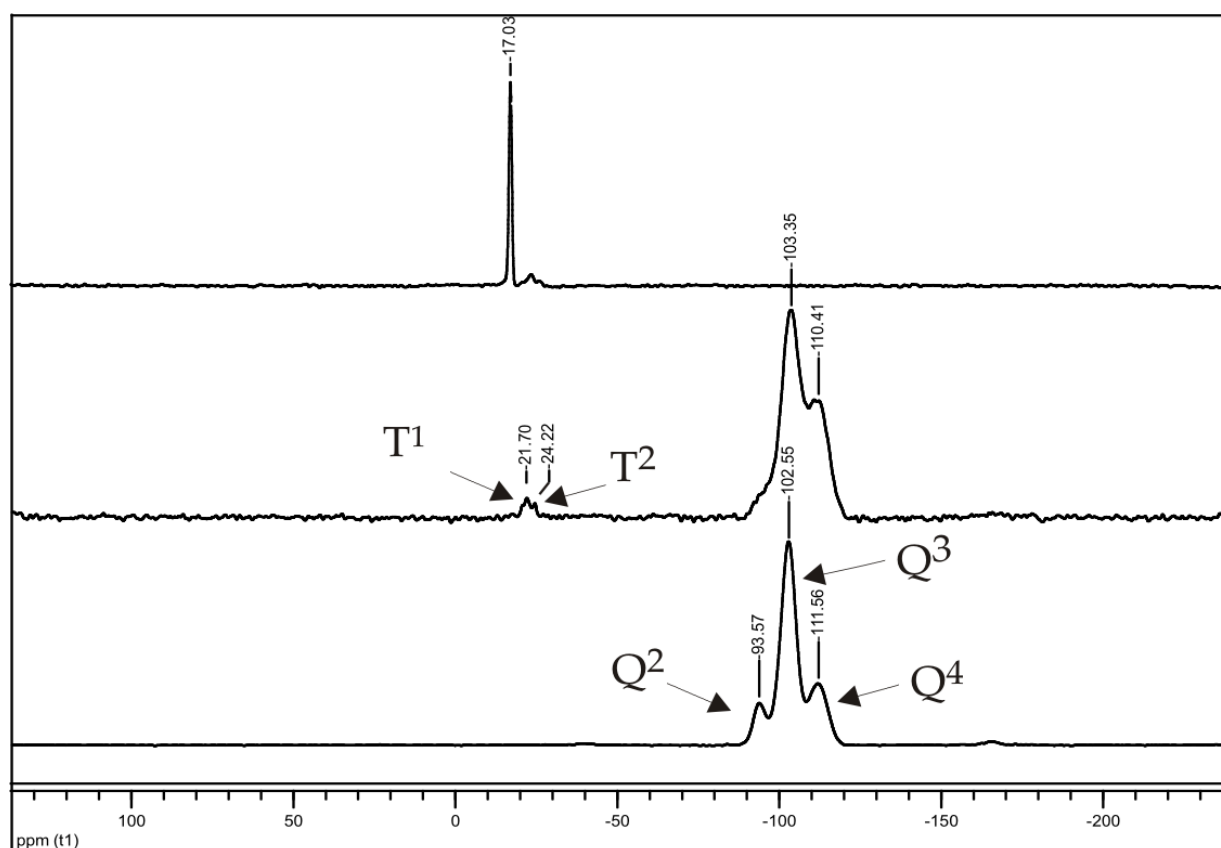


Abb. 5.29: ^{29}Si -CP-MAS-NMR von $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ (oben).

$[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (mitte) und reinem SBA-15 (unten).

Das Signal des freien Komplexes bei -17.03 ppm verschiebt sich im Fixierungsprodukt zu -21.70 ppm und -24.22 ppm. Das Signal bei -21.70 ppm gehört zu einer Spezies, bei der nur eine der beiden Silyletherfunktionen an die Oberfläche gebunden sind (T^1). Das Signal bei -24.22 ppm wird durch Siliziumatome, die über beide Silyletherfunktionen an die Oberfläche gebunden sind, hervorgerufen (T^2).

5.5.2.7 Berechnung des Besetzungsgrades

Mittels der Ergebnisse der Elementaranalyse ist es möglich die Konzentration des Komplexes auf der Oberfläche zu bestimmen. Mit der Abschätzung der spezifische Oberfläche des SBA-15 wird auf $A = 800 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde der Besetzungsgrad B der ermittelt. Für B gilt:

$$B = \frac{N_{mol} \cdot N_A}{A}$$

Wobei N_{mol} die Konzentration des Komplexes pro Gramm SBA-15 und N_A die Avogadrokonstante sind.

N_{mol} berechnet sich aus der Anzahl der Komplexmoleküle N_r bezüglich der Masse SBA-15, M_{SBA-15} :

$$N_{mol} = \frac{N_r}{M_{SBA-15}}$$

N_r berechnet sich aus dem Kohlenstoffanteil, der Masse der Probe, der Anzahl der Kohlenstoffatome im Komplex x und der molaren Masse von Kohlenstoff:

$$N_r = \frac{P_C \cdot M_P}{x \cdot M_C}$$

Zur Berechnung der Masse des SBA-15 wird angenommen, dass es sich bei dem Anteil, der nicht Komplex ist, um SBA-15 handelt. Es muss berücksichtigt werden, dass auch Molybdän, Sauerstoff, Silicium und Phosphor im Komplex enthalten sind, die zusätzlich zu den Werten, die aus der Elementaranalyse abzulesen sind mit eingerechnet werden müssen.

Auf diese Elemente entfallen in dem verwendeten Komplex 250 g/mol.

$$M_{SBA-15} = M_P - (M_H + M_C + N_r \cdot 250 \text{ g/mol})$$

Damit ergibt sich für die Konzentration des Komplexes auf der Oberfläche ein Wert von $N_{mol} = 0.469 \text{ mmol/g}$ und ein Besetzungsgrad $B = 0.352 \text{ nm}^{-2}$

Bei der Betrachtung dieses Wertes muss aber berücksichtigt werden, dass der Kohlenstoffwert sich nur bedingt für diese Analyse eignet, da in extrahiertem SBA-15 noch Reste des strukturdirigierenden Agens und somit Kohlenstoff

vorhanden. Zur Berechnung wurde daher die Differenz der Kohlenstoffwerte verwendet.

5.5.2.8 Röntgenpulverdiffraktogramme von SBA-15 und $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$ auf SBA-15

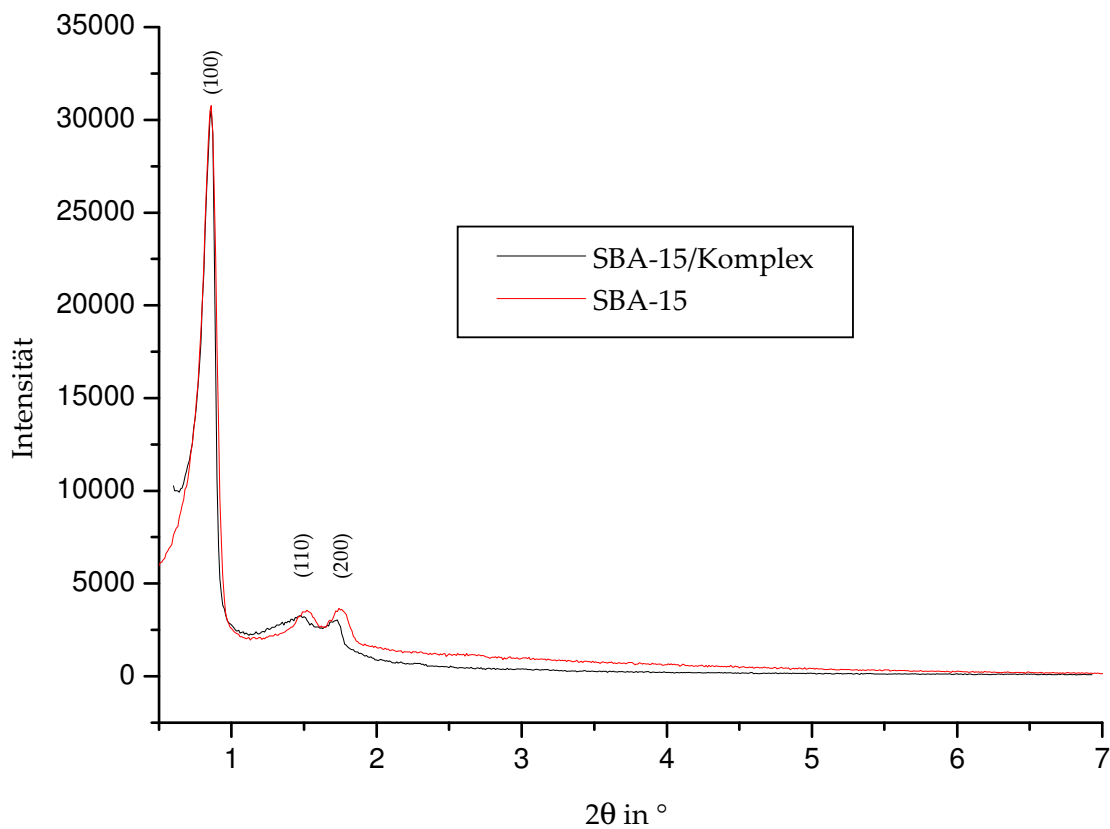
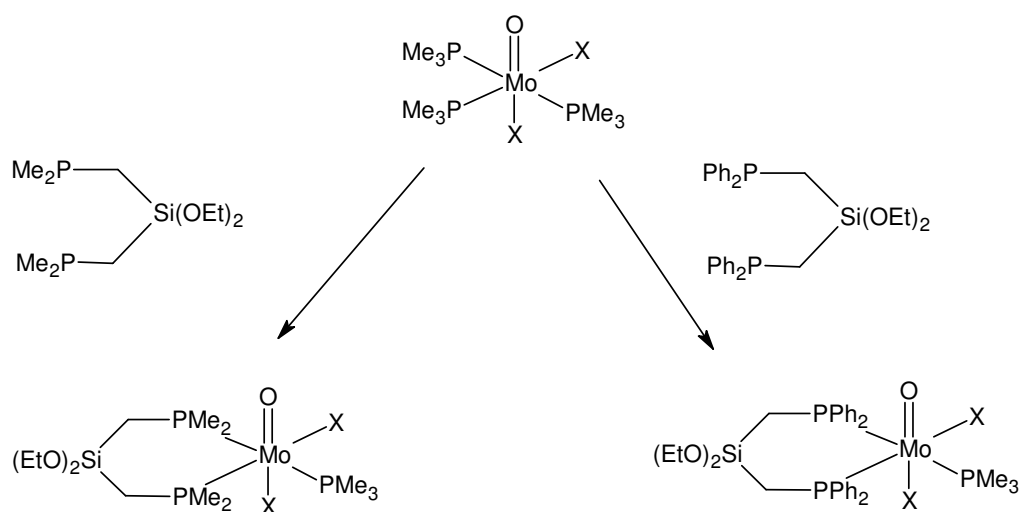


Abb. 5.30: Pulverdiffraktogramme von SBA-15 (rot) und $[\text{Mo}(\text{CO})_4((\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2)]$:SBA-15 (schwarz).

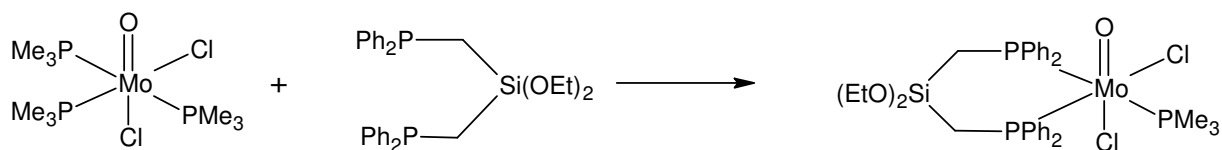
Die Reflexe bei niedrigen 2Θ -Werten des röntgenamorphen SBA-15 werden durch die Fernordnung der Mesoporen hervorgerufen. Dass diese Struktur erhalten bleibt, zeigt der Vergleich des Diffraktogramms von reinem SBA-15 mit dem des Fixierungsproduktes.

5.6 Synthese und Untersuchung der Oxo-Komplexe

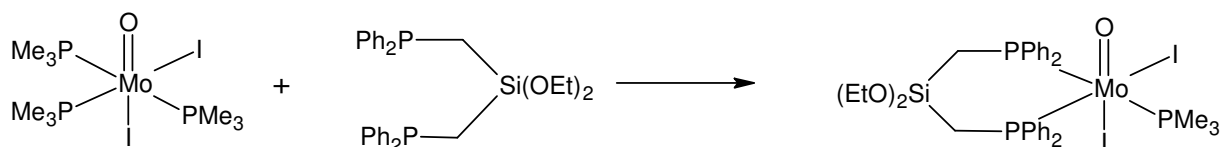
Die erfolgreiche Fixierung des Tetracarbonylkomplexes zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, Molybdän-Komplexe mit Sila-dppp als Koligand auf SBA-15 aufzubringen. Es ist also notwendig, einen stabilen Komplex zu kreieren, der aber im Gegensatz zu dem Carbonylkomplex die Möglichkeit bietet, *nach* der Fixierung eine Stickstofffunktionalität einzuführen. Hidai *et al.* gelang es 2000, die Molybdän-Oxo-Gruppe eines $\text{Mo}_2\text{Ir}_2\text{S}_4$ -Clusters, bei dem das Molybdän von einem Sauerstoff-, zwei Chloro- und drei Schwefelliganden koordiniert ist, mit Methylphenylhydrazin in eine Molybdän-Organohydrazido-Einheit zu überführen^[78]. Daher wurde versucht, einen Molybdän-Oxo-Komplex mit Sila-dppp-Ligand zu synthetisieren und diesen analog zu dem System von Hidai *et al.* eine Hydrazido-Gruppe einzuführen. Diese ließe sich dann zum Beispiel in eine Nitridofunktion umwandeln.



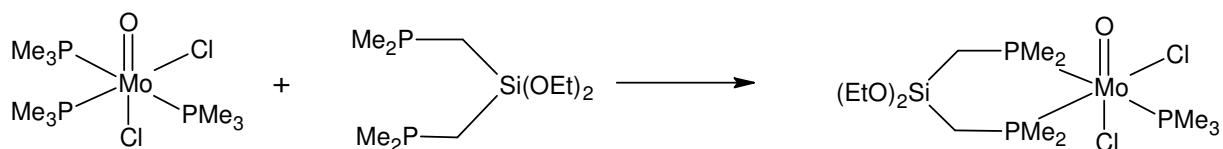
Schema 5-2: Syntheseübersicht.

5.6.1 [MoOCl₂(PMe₃)₂((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

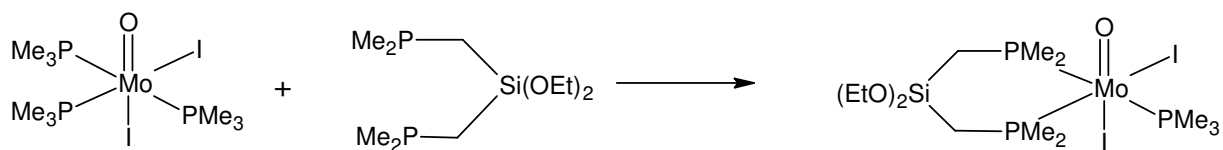
- a) 200 mg (0.485 mmol) (MoOCl₂(PMe₃)₂) und 250 mg (0.485 mmol) (Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂ wurden in 15 mL THF über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen und 10 mL Hexan zum Ausfällen hinzugegeben. Auch durch Lagern bei -42 °C konnte kein Produkt erhalten werden.
- b) 200 mg (0.485 mmol) (MoOCl₂(PMe₃)₂) und 250 mg (0.485 mmol) (Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂ wurden in 15 mL THF 2h unter Rückfluss erhitzt. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. über Nacht wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen und 10 mL Hexan zum Ausfällen hinzugegeben. Auch durch Lagern bei -42 °C konnte kein Produkt erhalten werden^[79].

5.6.2 [MoOI₂(PMe₃)((Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

287 mg (0.485 mmol) (MoOCl₂(PMe₃)₃) und 250 mg (0.485 mmol) (Ph₂PCH₂)₂Si(OEt)₂ wurden in 20 mL THF 4h unter Rückfluss erhitzt. Beim Rühren über Nacht verfärbte sich die Lösung braun. Es konnte kein Produkt erhalten werden.

5.6.3 [MoOCl₂(PMe₃)((Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂)]

200 mg (0.485 mmol) (MoOCl₂(PMe₃)₃) und 130 mg (0.485 mmol) (Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂ wurden in 15 mL THF über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen und 10 mL Hexan zum Ausfällen hinzugegeben. Auch durch Lagern bei -42 °C konnte kein Produkt erhalten werden^[79].

5.6.4 [MoOI₂(PMe₃)₃][(Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂]

200 mg (0.328 mmol) MoOI₂(PMe₃)₃ und 88.0 mg (0.328 mmol) (Me₂PCH₂)₂Si(OEt)₂ wurden in 15 mL THF über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen und 10 mL Hexan zum Ausfällen hinzugegeben. Auch durch Lagern bei -42 °C konnte kein Produkt erhalten werden.

5.7 Diskussion der Ergebnisse

Um Reaktionen der Intermediate des Chatt-Zyklus untereinander zu verhindern, sollten die Komplexe auf die Oberfläche fixiert werden. Hierdurch sollte eine räumliche Trennung erreicht werden. Es konnten drei verschiedene Phosphinliganden synthetisiert werden, die zum einen zwei Koordinationsstellen am Metallzentrum des Komplexes belegen und somit gegenüber Ligandenaustausch stabiler sein sollten als monodentate Liganden. Zum anderen bieten zwei (Sila-dppp, Sila-dmpp) bzw. drei (Sila-NP₂) Alkoxygruppen die Möglichkeit, über mehrere kovalente Bindungen an das Oberflächenmaterial zu binden. Der Bisdistickstoffkomplex mit Sila-dppp und dppm als Koligand ließ sich in hoher Reinheit herstellen. Mit dppe als Koliganden bildet sich hingegen zu fast 50 % der Bisdistickstoffkomplexes mit zwei dppe-Liganden, welcher keine Möglichkeit mehr bietet, an die Oberfläche zu binden. Die Bildung dieses Komplexes liegt in der Labilität der Molybdän-Phosphorbindung der Mo(IV)-Stufe begründet. Bei dem Komplex mit dppm-Liganden besteht prinzipiell das gleiche Problem, allerdings verhindern hier sterische Gründe die Bildung eines Mo(N₂)₂(dppm)₂-Komplexes. Es wurde daher nur der Mo(N₂)₂(dppm)(Sila-dppp)-Komplex zur Fixierung auf SBA-15 verwendet. Diese verlief jedoch nicht erfolgreich, wie die Ergebnisse der durchgeführten Analytik belegen. Die Elementaranalyse sagt aus, dass in dem Fixierungsprodukt kein Stickstoff mehr enthalten ist, und im ³¹P-CP-MAS-NMR zeigt das Auftauchen eines Signals im Negativen eindeutig das Vorhandensein von freien Phosphinen an. Der Komplex wurde somit bei dem Fixierungsversuch zerstört. Auch der Weg, zunächst nur den Liganden zu fixieren und anschließend durch Ligandenaustausch an einem Bisdistickstoffkomplex mit vier Monophosphinen den Komplex auf das Trägermaterial aufzubringen, führte nicht zum Erfolg. Die Synthese eines Bisdistickstoffkomplexes mit Sila-NP₂ als Koligand, bei dem das Metallzentrum bei der Fixierung weiter vom SBA-15 entfernt wäre, führte nicht zum gewünschten Produkt. Es entstand eine paramagnetische Verbindung unbekannter Struktur. Die Darstellung des NNH₂-Komplexes, bei dem die Stickstofffunktionalität stärker an

das Metallzentrum gebunden ist, führte nicht zu der gewünschten Verbindung, da bei der Protonierung mit HBF_4 auch die Ethoxygruppen am Silicium durch Fluorid ausgetauscht wurden, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt. Aufgrund der stabilen Si-F-Bindung ist es nicht möglich, diese Verbindung zu fixieren.

Zur Überprüfung, ob der Aufbau des Liganden generell eine Oberflächenfixierung ermöglicht, wurde ein Tetracarbonyl-molybdän(0)-Komplex dargestellt. Die spektroskopische Untersuchung des Fixierungsproduktes mit Infrarot-, Raman- und Festkörper-NMR-Spektroskopie zeigt, dass dieser, im Vergleich zum Bisdistickstoffkomplex deutlich stabilere, Carbonyl-Komplex an SBA-15 bindet. Der Aufbau des Liganden bietet also generell die Möglichkeit einer erfolgreichen Fixierung, es muss jedoch ein stabiler Precursor gefunden werden, der auf das Trägermaterial aufgebracht werden kann und erst anschließend in eine stickstoffhaltige Verbindung überführt wird. Hierzu wurden Halo-Oxo-Molybdän(IV)-Vorstufen synthetisiert. Diese wurden mit Sila-dppp umgesetzt. Dieser Ligandenaustausch von PMe_3 gegen das Diphosphin führte nicht zum gewünschten Produkt. Daher wurde der methylsubstituierte Phosphinligand Sila-dmpp synthetisiert, welcher aufgrund seiner elektronenschiebenden Eigenschaft besser an das Molybdän(IV)-Zentrum binden sollte; doch auch hier erfolgte kein Ligandenaustausch.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für die synthetische Stickstofffixierung existieren zwei verschiedene Modellsysteme, das Schrock- und das Chatt-System.

Das Schrocksystem, welches über sechs Katalysezyklen die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff katalysiert, stellt im Vergleich zu den von Pickett und Talarmin veröffentlichten Untersuchungen am Chattsystem den effektiveren Katalysator dar. Die Chattsysteme mit Mo(0)- und W(0)-Bisdistickstoffkomplexen mit zwei Diphosphinliganden bergen aber großes Potential zur Verbesserung.

Das große Problem der Systeme ist die Bildung der Mo(I)-Distickstoffkomplexe, die durch Koordination des Anions der Säure bei der Protonierung entstehen. Diese neigen zur Disproportionierung, wobei durch die irreversible Bildung einer Mo(II)-Spezies und eines Mo(0)-Bisdistickstoffkomplexes die Hälfte des Katalysators verloren geht.

Zwei Möglichkeiten zur Weiterentwicklung dieser Systeme wurden in dieser Arbeit untersucht:

Die Absättigung der *trans*-Position mit einem Donoratom des Liganden führt zu einem System, bei dem die Koordination des Säureanions nicht mehr möglich ist.

Als Beispiel für ein solches System dienen die in Kapitel 3 beschriebenen dpepp-Komplexe. Hier besteht die Ligandensphäre aus einem dreizähligen und einem zweizähligen Phosphinliganden. Durch die NMR-spektroskopische Untersuchung mittels ^{31}P -COSY-45 war es möglich, Aussagen über die Vorzeichen der verschiedenen Kopplungen zu treffen. Die Untersuchung zeigt, dass die *trans*-Kopplungen über das Metallzentrum eine mit ~ 100 Hz sehr große positive Kopplungskonstante aufweisen. Die rein metallvermittelten *cis*-Kopplungen hingegen besitzen Kopplungskonstanten mit Werten um 20 Hz mit negativem Vorzeichen. Wenn Phosphoratome allerdings sowohl über das Metallzentrum als auch über eine Ethylenbrücke miteinander koppeln, so resultieren sehr kleine Kopplungskonstanten, die verschiedene Vorzeichen haben können. Diese kleinen Werte ergeben sich daraus, dass die ^3J -Kopplung über die Ethylenbrücke, im

Gegensatz zu der 2J -Kopplung über das Metall, positive Kopplungskonstanten aufweist und sich die Kopplung somit partiell aufhebt.

Nach der hier gezeigten, vollständigen spektroskopischen Charakterisierung dieser Systeme und den bereits durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen^[80], muss nun auf präparativem Weg die Beständigkeit des Katalysators im Verlauf des Katalysezyklus überprüft werden. Hierzu kann analog zu den von Schrock *et al.* veröffentlichten Untersuchungen^[81] mit Decamethylchromocen als Reduktionsmittel und Lutidiniumtetraphenylborat als Säure verwendet und der entstandene Ammoniak quantitativ nachgewiesen werden.

Eine zusätzliche Stabilisierung gegenüber Ligandenaustausch würde die Koordination eines fünfzähligen Liganden bewirken. Hierzu wurden in Kapitel 4 die Koordinationseigenschaften von P_2/N -Liganden untersucht. Durch die Einführung einer Aminfunktionalität in *trans*-Position und einer anschließenden Substitution sollte dieser fünfzählige Ligand aufgebaut werden. Da aber die $MoX_3(thf)_3$ -Vorstufen vorzugsweise meridional angeordnet sind, war es nicht möglich, eine *fac*-Koordination des P_2/N -Liganden zu erhalten.

Mit prPNHP und einem Monophosphin als Liganden konnte ein neuer Bisdistickstoffkomplex synthetisiert werden. Es war jedoch nicht möglich, durch Umsetzung mit einem Diphosphin eine den dpepp-Systemen analoge, faciale Geometrie zu erhalten, da dies zu einer Abspaltung des P_2/N -Liganden und der Ausbildung von $Mo(N_2)_2(diphos)_2$ -Komplexen führte.

Neben der Absättigung der *trans*-Position kann auch eine Fixierung der Komplexe auf Oberflächenmaterialien zur Verhinderung der Disproportionierung führen, da die Moleküle auf diese Weise räumlich voneinander getrennt sind und somit keine Kreuzreaktionen mehr auftreten können. Eine Umsetzung der Aminfunktionalität der P_2/N -Liganden mit Säurechloriden mit oberflächenfixierenden Resten zu Amidinen würde eine Möglichkeit der Immobilisierung bieten. Der Versuch der Umsetzung von $[MoCl_3(prPNHP)]$ mit Benzoylchlorid zeigt aber schon das grundsätzliche Problem auf. Eine Koordination des Aminstickstoffs an das Metallzentrum über das

freie Elektronenpaar des Stickstoffs führt dazu, dass keine nukleophilen Substitution mehr möglich ist.

In Kapitel 5 wurden daher bifunktionelle Liganden synthetisiert, die sowohl über Alkoxygruppen, welche an das Oberflächenmaterial SBA-15 binden können, als auch über Phosphingruppen, welche an das Metallzentrum koordinieren können, verfügen.

Es konnte ein Bisdistickstoffkomplex mit einem solchen Liganden dargestellt werden. Dieser wurde jedoch beim Versuch der Immobilisierung zerstört.

Dass der Ligandtyp prinzipiell für die Koordination an die Oberfläche geeignet ist, wurde anhand des deutlich stabileren Tetracarbonylkomplexes gezeigt. An diesem System konnte mittels Elementaranalytik, Schwingungsspektroskopie und Festkörper-NMR-Messungen gezeigt werden, dass die Fixierung erfolgreich durchführbar ist. Allerdings ist es nicht möglich, bei diesem System nachträglich eine Stickstofffunktionalität einzuführen, da die CO-Liganden aufgrund ihrer ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaft besonders stark an das elektronenreiche Mo(0)-Zentrum gebunden sind.

Da die Fixierung des Stickstoffkomplexes nicht das gewünschte Ergebnis ergab, wurden Versuche unternommen, Mo(IV)-Oxo-Halo-Vorstufen mit den Si/P-Liganden Sila-dppp und Sila-dmpp umzusetzen, um analog zu den Arbeiten von Hidai *et al.* im Nachhinein eine Stickstofffunktionalität einzuführen. Allerdings ließen sich hier keine Produkte isolieren.

Ziel muss es also weiterhin sein, eine Vorstufe zu finden, an die die Phosphinliganden mit Silyletherfunktion koordinieren können. Diese Komplexe müssen genügend Stabilität aufweisen, um zerstörungsfrei auf die Oberfläche aufgebracht werden zu können und zusätzlich noch nach der Immobilisierung in eine Stickstofffunktionalität überführbar sein.

Sollte eine solche Verbindung gefunden werden, so könnte auch eine Fixierung auf einem Elektrodenmaterial in Betracht gezogen werden, um elektrochemische bzw. elektrokatalytische Umsetzungen zu ermöglichen.

7 Geräte und Methoden

7.1 Synthese und Probenvorbereitung

Alle Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff 5.0 oder Argon 4.6) und Schlenkbedingungen durchgeführt. Die Lagerung und Probenvorbereitung der Ausgangssubstanzen und Produkte erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun). Es wurden Lösungsmittel des Reinheitsgrades pro analysis nach den unten genannten Methoden getrocknet und vor Gebrauch unter Argon frisch destilliert.

- Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.
- Toluol wurde über Natrium destilliert.
- Acetonitril, Dichlormethan, Benzol, *n*-Pentan 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 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 potentiometrischer Endpunktsbestimmung.

7.2 Spektroskopische Methoden

7.2.1 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem IFS v66/S FTIR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Kaliumbromidpressling bei 300 K aufgenommen

7.2.2 Ramanspektroskopie

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.

Die Resonanz-Raman-Spektren wurden mit Hilfe eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR, Lille; Frankreich aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein Ar^+/Kr^+ -Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt, mit Anregungswellenlängen von 454.5 – 647.1 nm.

7.2.3 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, ^{13}C : 110.62 MHz, ^{29}Si : 79.495 MHz). Die Referenzierung erfolgte nach der Methode des substitutiven Standards mit: H_3PO_4 85%-ig $\delta^{31\text{P}} = 0$ ppm, TMS $\delta^1\text{H} = 0$ ppm, TMS $\delta^{13\text{C}} = 0$ ppm, TMS $\delta^{29\text{Si}} = 0$ ppm.

Für die CP-MAS-Messungen wurde ein 7 mm MAS-Kopf verwendet. Es wurde bei Rotationsfrequenzen von 5000 Hz und 6000 Hz gemessen.

Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 300 K durchgeführt.

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

7.2.4 Kristallstrukturbestimmung

Die Strukturdaten wurden mit MoK α -Strahlung durch ein Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE ermittelt. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden mit SHELXS-97 durchgeführt, die Strukturverfeinerung erfolgte mit full matrix least-square gegen F². Alle Nichtwasserstoffatome, außer die fehlgeordneten, wurden anisotropisch verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert.

7.2.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit dem Pulverdiffraktometer D 5000 der Firma Siemens mit CuK α -Strahlung (154.056 pm) erstellt.

8 Literatur

- [¹] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage.
- [²] M.M.Georgiadis, H.Komiya, P.Chakrabarti, D.Woo, J.J.Komuc, D.C.Rees, *Science* **1992**, 257, 1653.
- [³] J. Kim, D. Woo, D. C. Rees, *Biochemistry* **1993**, 32, 7104.
- [⁴] J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, 257, 1677.
- [⁵] J. T. Bolin, N. Campobasso, S. W. Muchmore, T. V. Morgan, L. E. Mortenson, *Science* **1992**, 257, 1653.
- [⁶] J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, 360, 533.
- [⁷] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, *Science* **2002**, 297, 1969.
- [⁸] D.V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301, 76.
- [⁹] D.V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1103.
- [¹⁰] R. R. Schrock, *Acc. of Chem. Res.* **2005**, 38, 955.
- [¹¹] J. Chatt, A. J. Pearmann, R. L. Richards, *Nature* **1975**, 253, 39.
- [¹²] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, 317, 652.
- [¹³] F. Tuczek, K. H. Horn, N. Lehnert, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 107.
- [¹⁴] K. Mersmann, A. Hauser, N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5044.
- [¹⁵] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1671.
- [¹⁶] N. Lehnert, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1659.
- [¹⁷] C.M. Elson, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 18, 209.
- [¹⁸] F. Haber, G. van Oort, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1905**, 44, 341.
- [¹⁹] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 11, 1258.
- [²⁰] G. Ertl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, 31, 178.
- [²¹] G. Ertl, *J. Vak. Sci.* **1983**, 1247.
- [²²] G. Ertl, M. Huber, S. B. Lee, M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1981**, 8, 373.

- [23] T. Rayment, R. Schlögl, J. M. Thomas, G. Ertl, *Nature* **1985**, 315, 311.
- [24] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- [25] D. C. Rees, *Biochemistry* **2001**, 40, 641.
- [26] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 7, 2965.
- [27] R. P. Hausinger, J. B. Howard, *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 13486.
- [28] G. D. Watt, K. R. N.Reddy, *J. Inorg. Chem.* **1994**, 53, 281.
- [29] K. K. Surerus, M. P. Hendrich, P. D. Christie, D. Rottgard, W. H. Orme-Johnson, E. Munck, *J. Am.Chem. Soc.* **1993**, 115, 8597.
- [30] R. C. Tittsworth, B. J. Hales, *J. Am. Chem. Soc* **1993**, 115, 9763.
- [31] G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1977**, 1779.
- [32] J. E. Morningstar, M. K. Johnson, E. E. Case, B. J. Hales, *Biochemistry* **1987**, 26, 1795.
- [33] H. I. Lee, P. M. C. Laryukhin, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, R. C. Seefeldt, B. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5604.
- [34] R. N. F. Thornley, D. J. Lowe, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 576
- [35] M. Ribbe, D. Gadkari, O. Meyer, *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 26627.
- [36] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 12, 1278.
- [37] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5639.
- [38] J. Chatt, A. J. Pearmann, R. L. Richards, *Nature* **1975**, 253, 39.
- [39] C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, 317, 652.
- [40] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [41] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew.Chem.* **2006**, 118, 3290.
- [42] S. L. Burckett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Comm.* **1996**, 1367.
- [43] R. Richer, L. Mercier, *Chem Comm.* **1998**, 1775.
- [44] M. H. Lim, A. Stein, *Chem- Mater.* **1999**, 11, 3285.
- [45] T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4536.

- [46] M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 88.
- [47] A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3373.
- [48] B. Lee, L.-L. Bao, H.-J. Im, S. Dai, E. W. Hagaman, J. S. Lin, *Langmuir* **2003**, 19, 4246.
- [49] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [50] J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Inorg. Synth.* **1980**, 20, 119.
- [51] T. A. George, R. A. Kovar, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 285.
- [52] T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2909.
- [53] H. Günther, *Angewandte Chemie*, **1972**, 19, 907.
- [54] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *NMR Basic Principles and Progress. ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, **1979**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [55] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**
- [56] R. D Bertrand, F. B. Ogilvie, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1916.
- [57] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1908.
- [58] A. L. Crumbliss, R. J. Topping, *Phosphorus-31 NMR: Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* **1987**, 15, VCH.
- [59] A. N. Hughes, *Phosphorus-31 NMR: Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* **1987**, 19, VCH.
- [60] H. C. Clark, P. N. Kapoor, I. J. McMahon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 190, C101.
- [61] A. A Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1588.
- [62] G. C. Stephan, C. Näther, C. Sivasankar, F. Tuczek, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1008.
- [63] T. A. George, M. A. Jackson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 924.
- [64] D. Breuer, H.-J. Haupt, *React. Kinet. Catal. Lett* **1988**, 37, 1, 13.
- [65] B. E. Owens, R. Poli, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1456.

-
- [⁶⁶] N. A. Buang, D. L. Hughes, N. Kashef, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C47.
- [⁶⁷] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 110.
- [⁶⁸] N. E. Shore, L. S. Brenner, B. E. LaBelle, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3200.
- [⁶⁹] M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3383.
- [⁷⁰] A. Del Zotto, C. Greco, W. Baratto, K. Siega, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 18, 2909.
- [⁷¹] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 762.
- [⁷²] R. H. Morris, J. F. Sawyer, C. T. Schweitzer, A. Sella, *Organometallics* **1989**, 8, 2099.
- [⁷³] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 9, 2680.
- [⁷⁴] E. Carmona, A. Galdino, L. Sanchez, *Polyhedron* **1984**, 3, 3, 347.
- [⁷⁵] J. A. Mata, S. Maria, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2624.
- [⁷⁶] T. A. George, B. B. Kaul, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4969.
- [⁷⁷] J. Blümel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5050.
- [⁷⁸] T. Masumori, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5002.
- [⁷⁹] E. Carmona, A. Galindo, C. Guille-Photin, L. Sanchez, *Polyhedron* **1998**, 7, 18, 1767.
- [⁸⁰] G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 644
- [⁸¹] D. V. Yandulov, R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 22, 6252.

Anhang

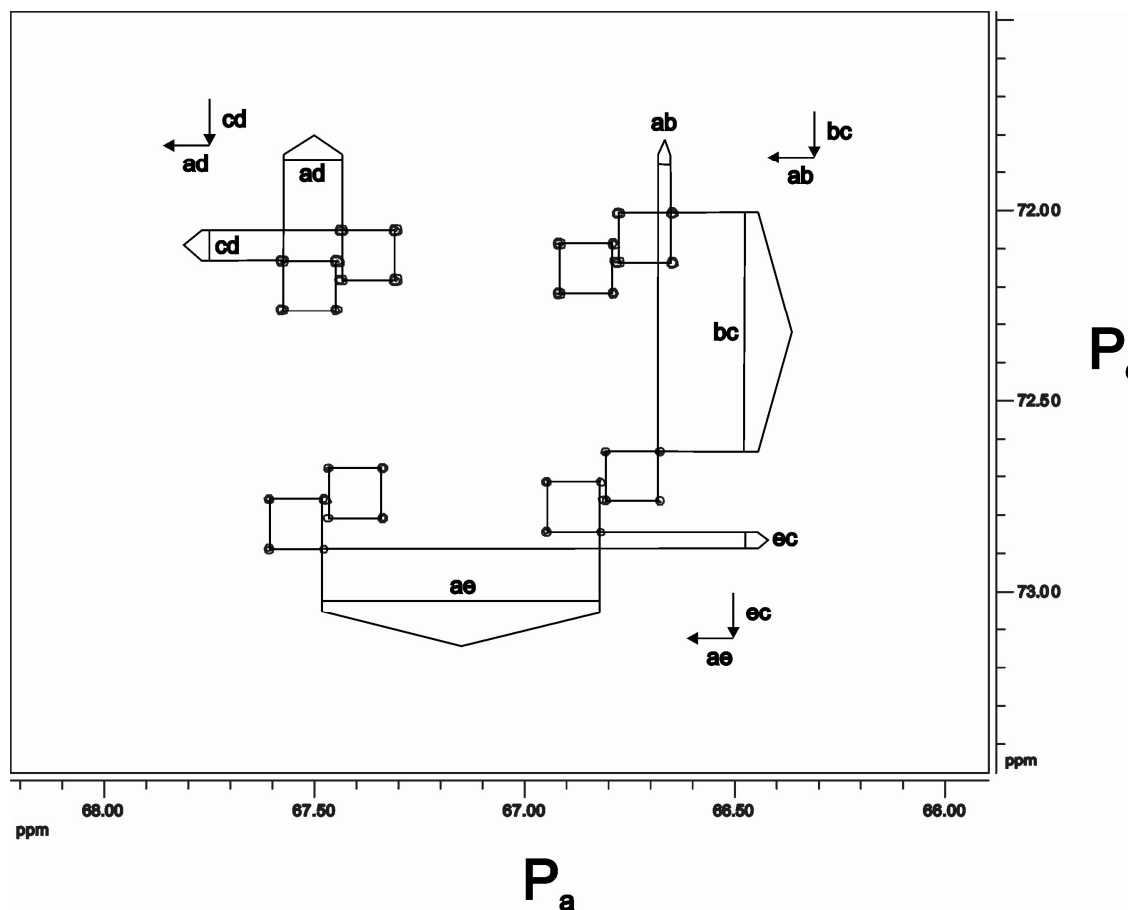


Abb. A 1: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$, Crosspeak P_a/P_c .

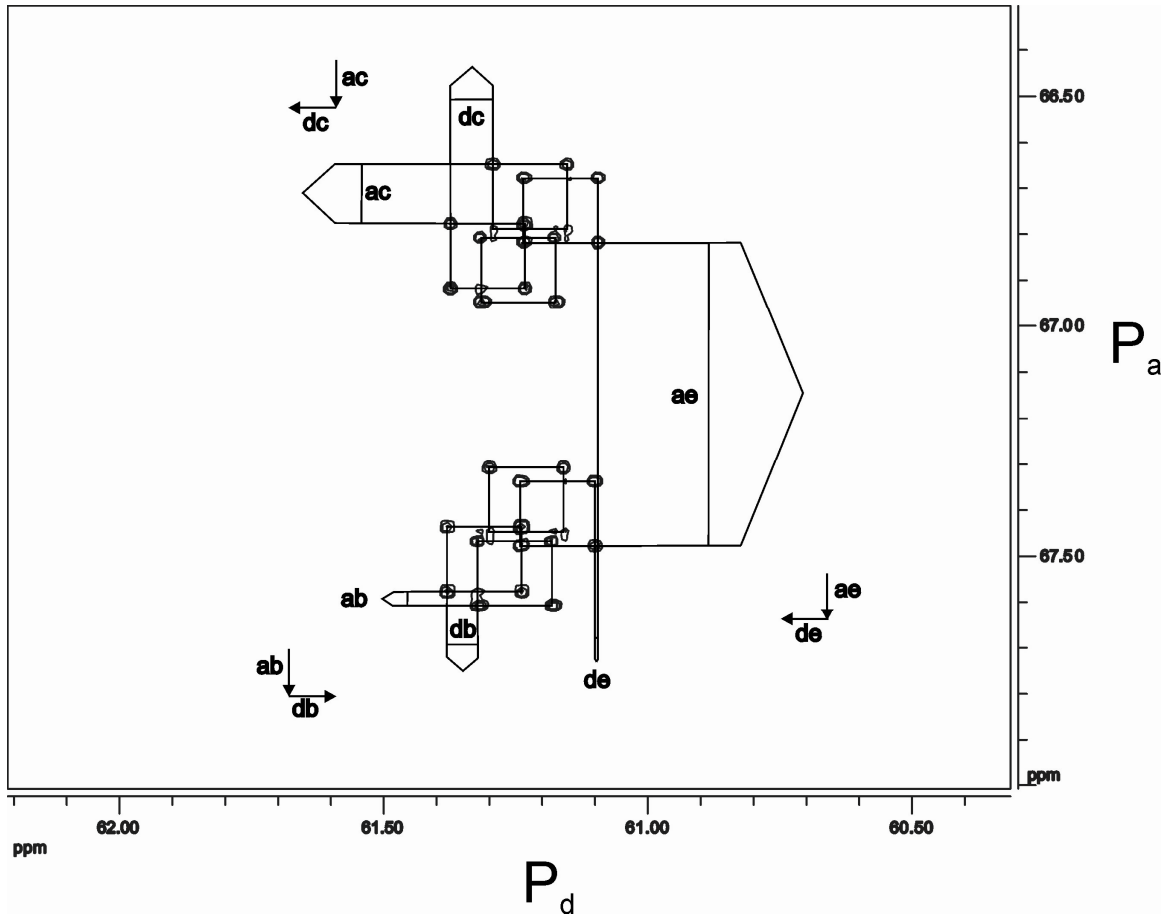


Abb. A 2: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$, Crosspeak P_a/P_d .

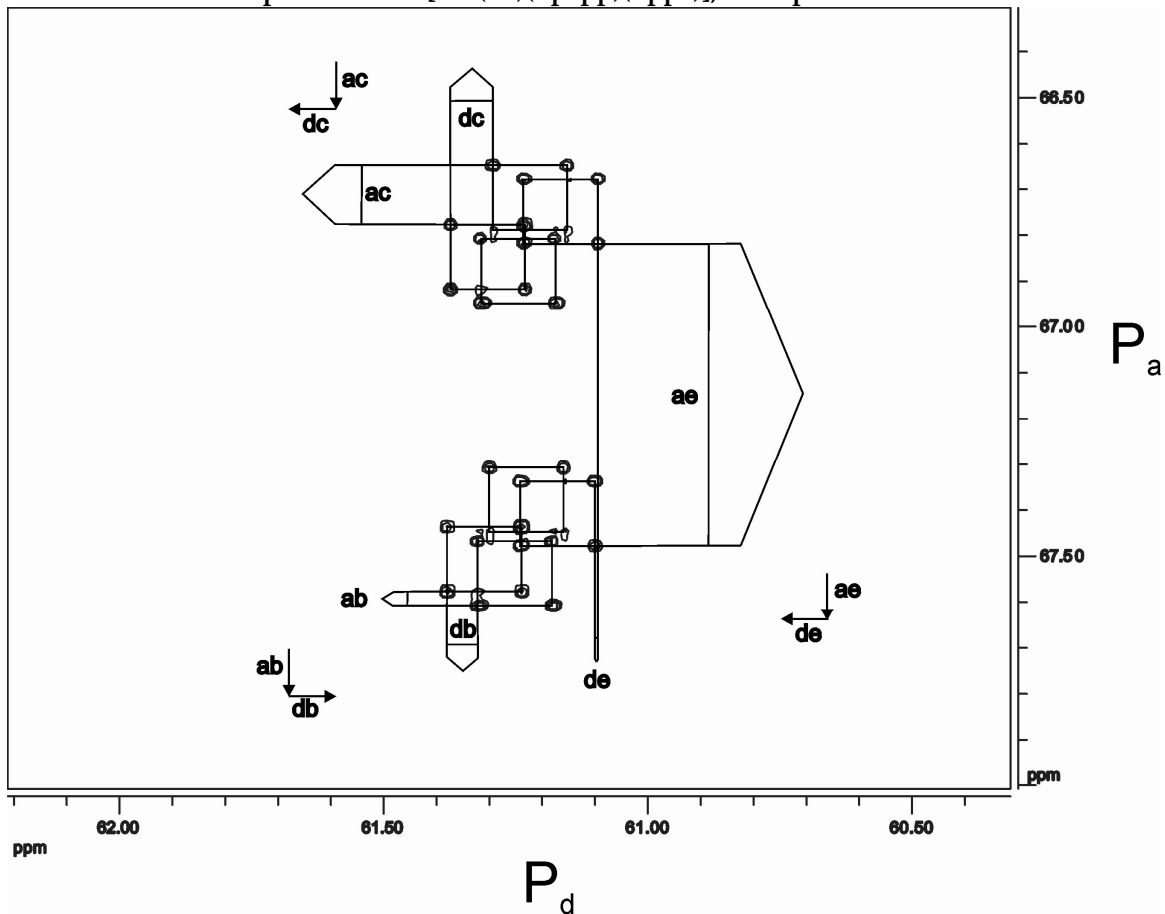


Abb. A 3: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$, Crosspeak P_a/P_d .

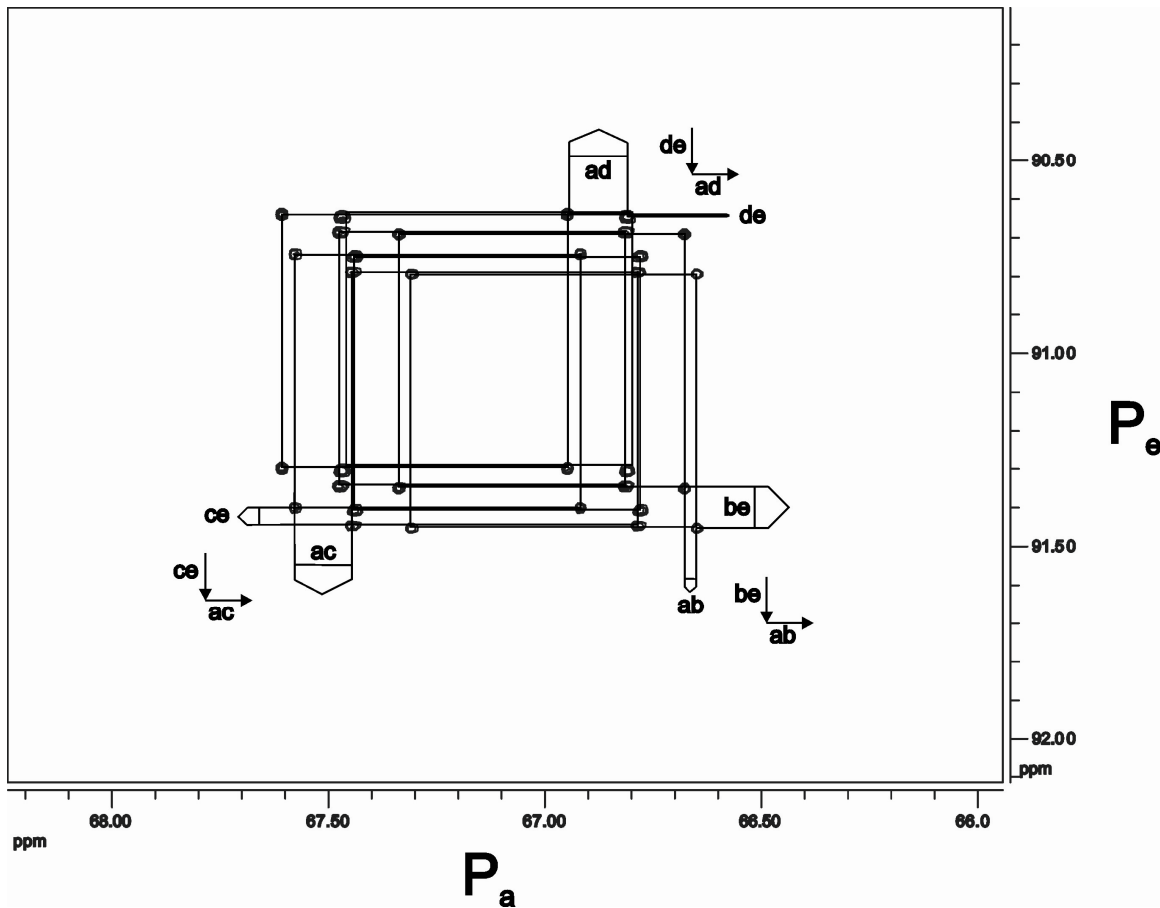


Abb. A 4: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$, Crosspeak P_a/P_e .

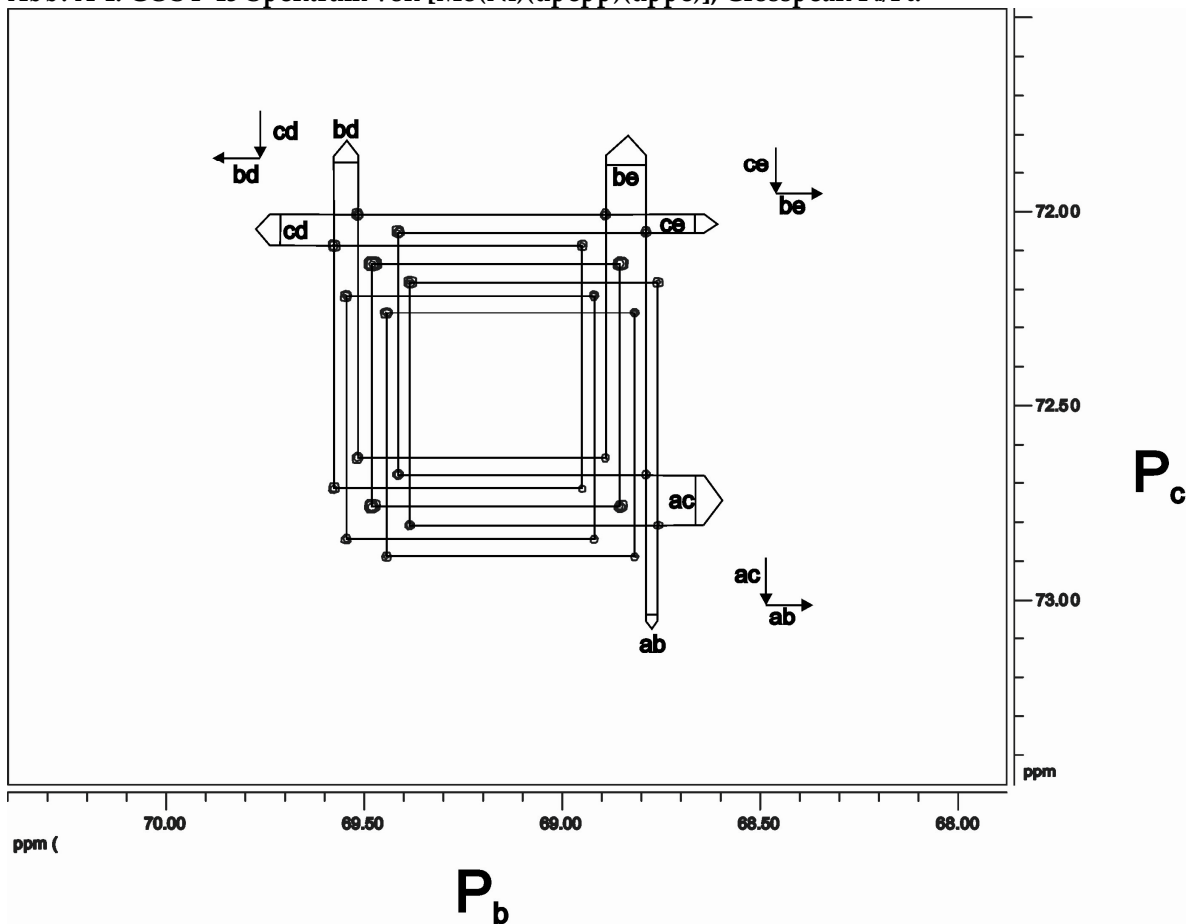


Abb. A 5: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]$, Crosspeak P_b/P_c .

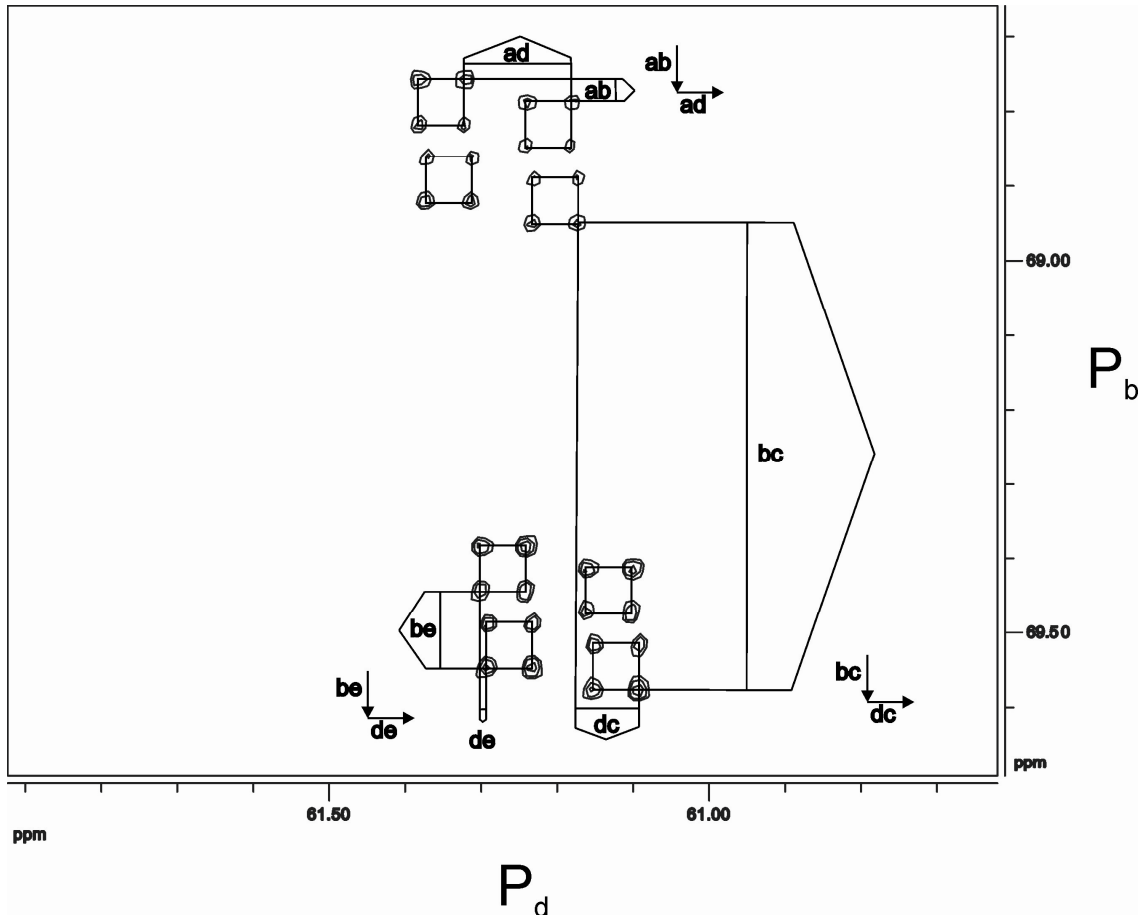


Abb. A 6: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]_d$, Crosspeak P_b/P_d .

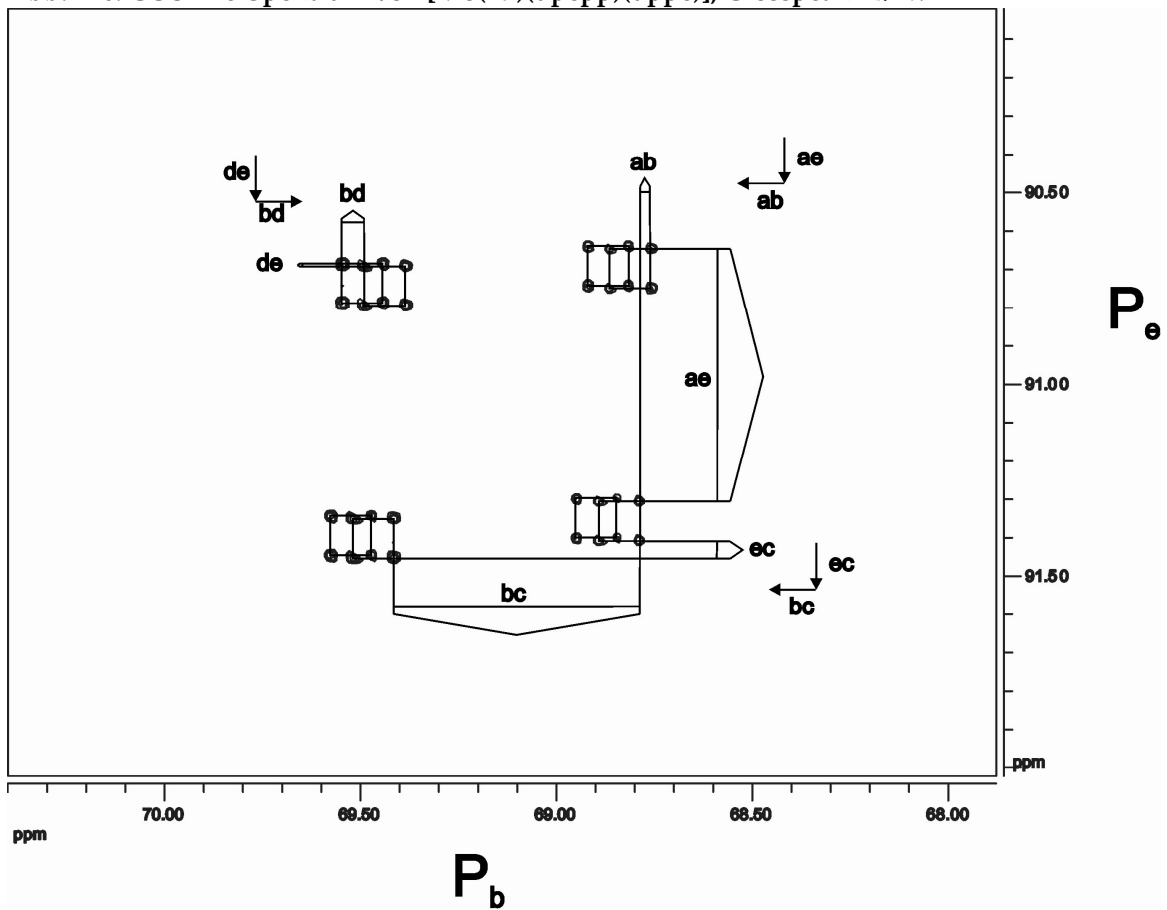


Abb. A 7: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppe})]_e$, Crosspeak P_b/P_e .

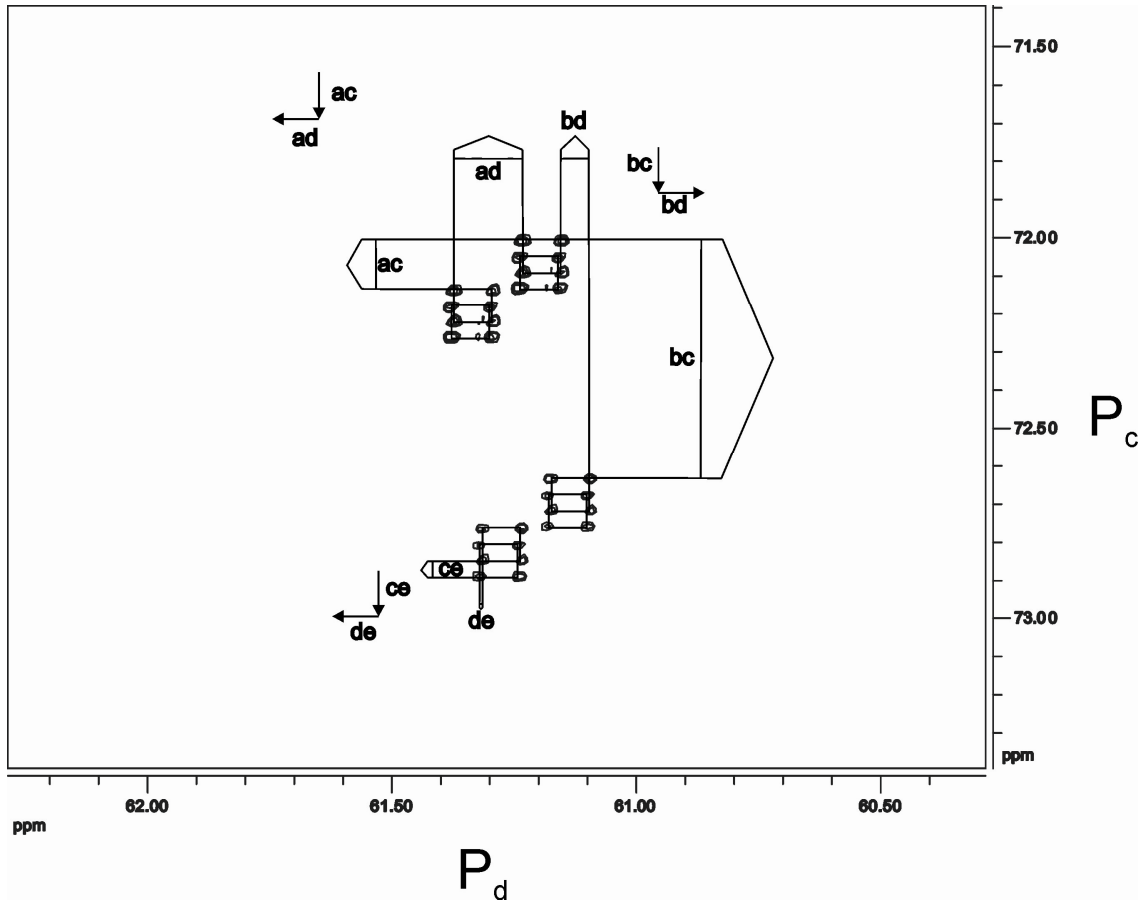


Abb. A 8: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(dppe)]$, Crosspeak P_c/P_d .

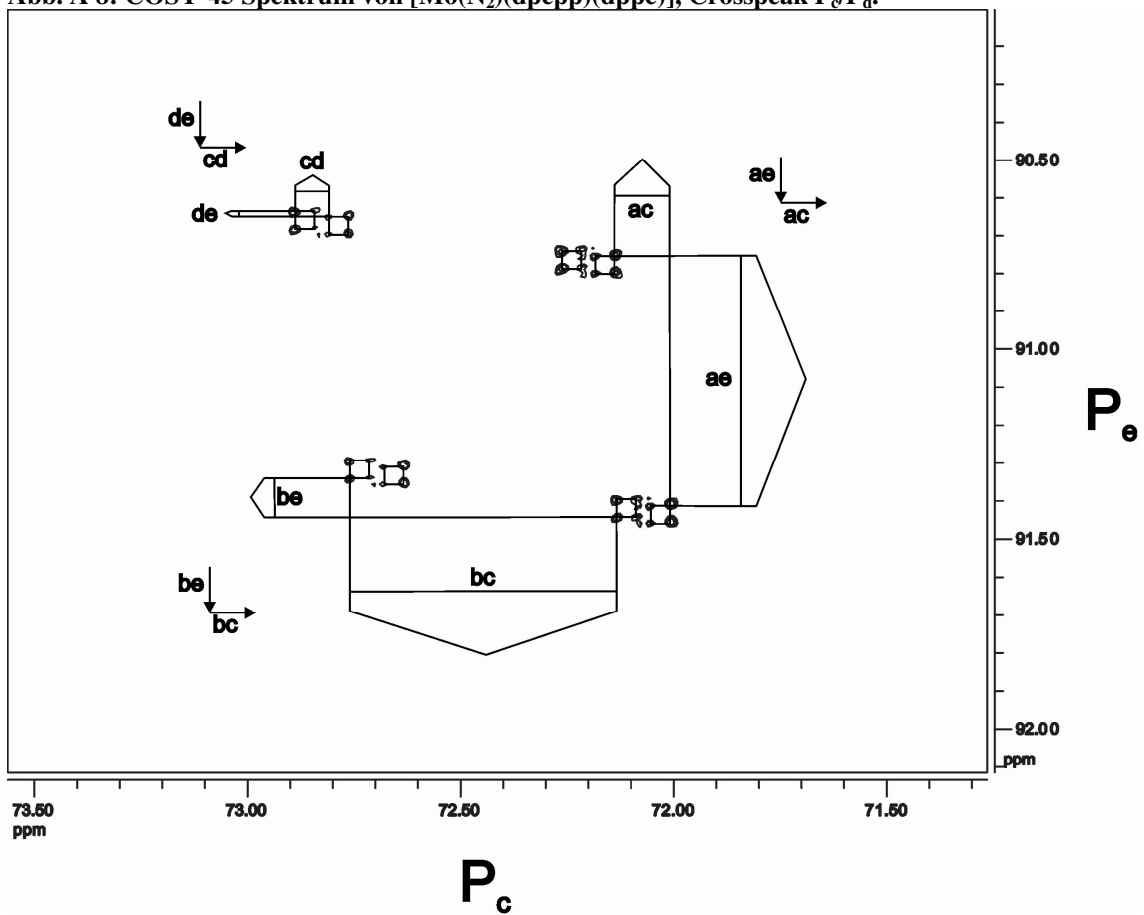


Abb. A 9: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(dppe)]$, Crosspeak P_c/P_e .

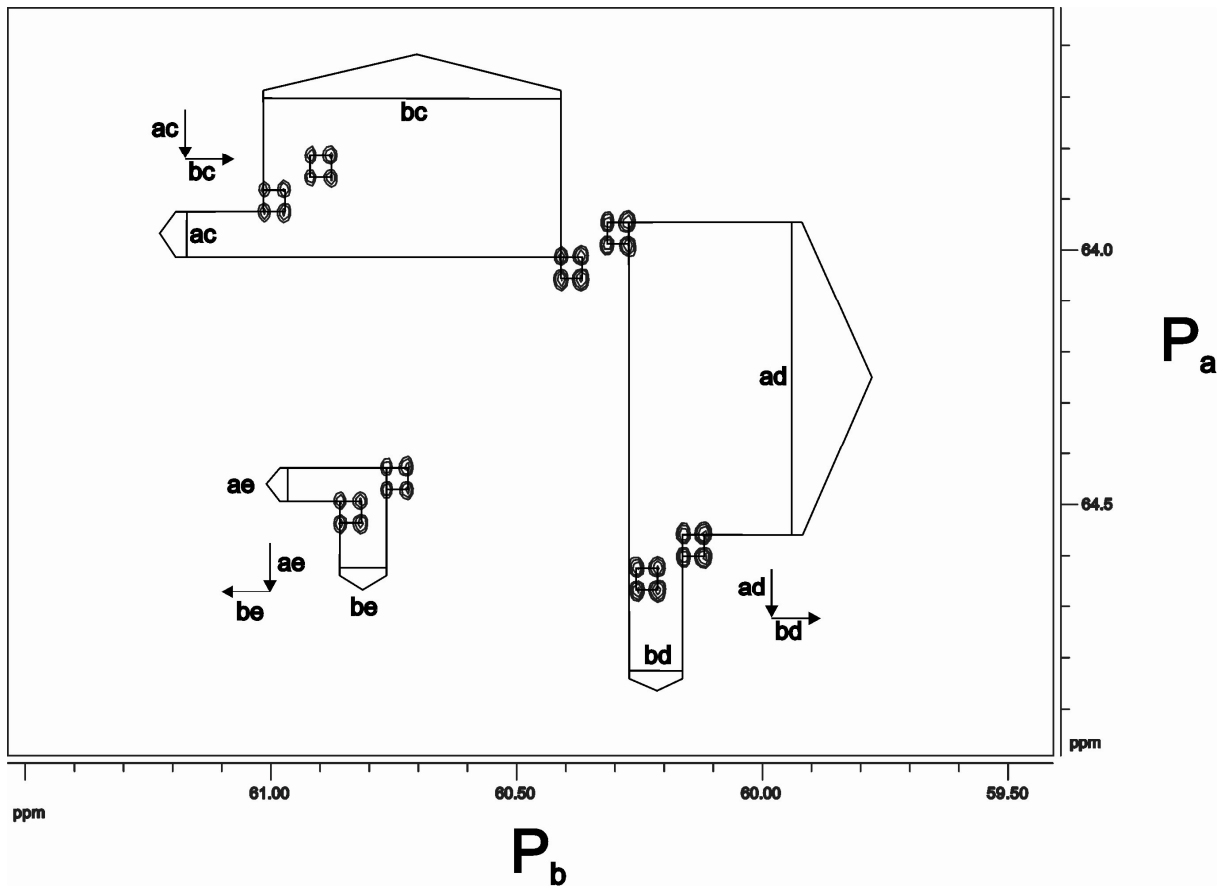


Abb. A 10: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3a, P_a/P_b .

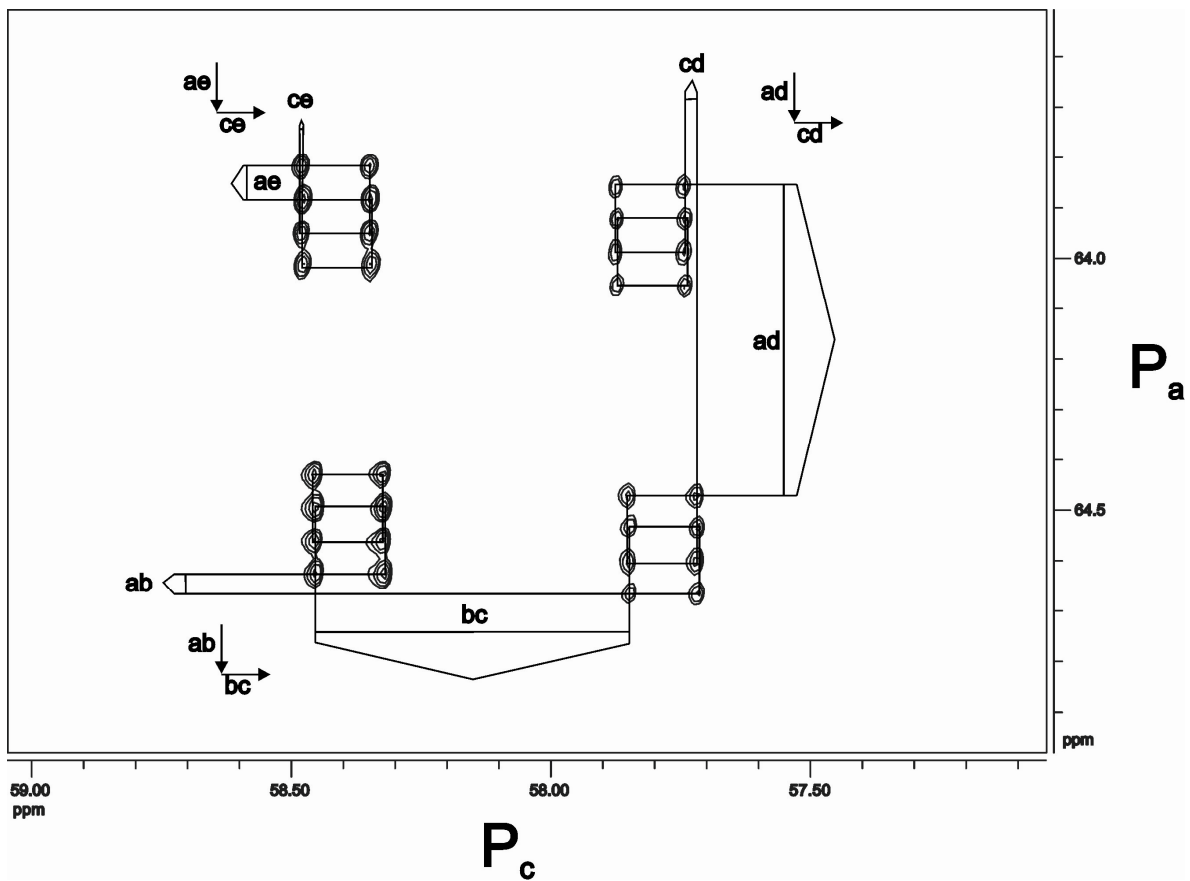


Abb. A 11: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3a, P_a/P_c .

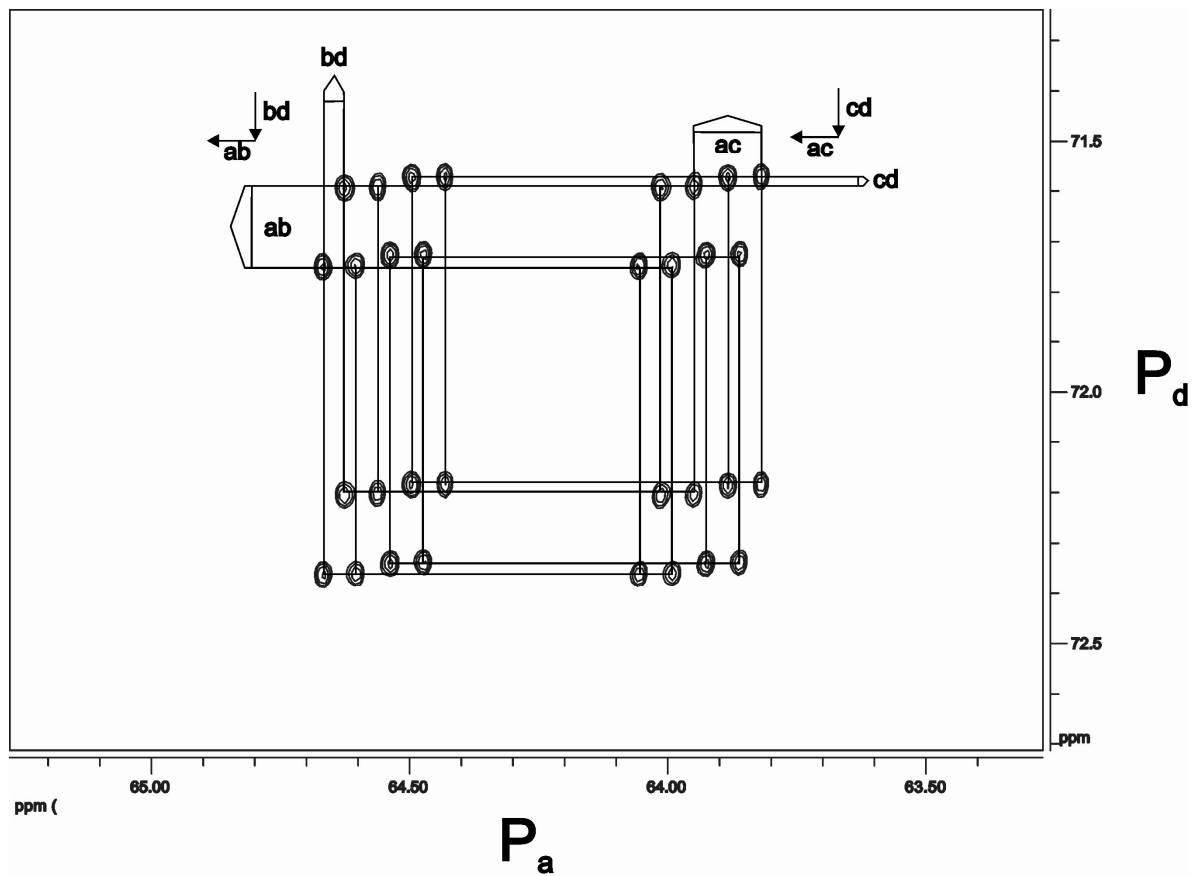


Abb. A 12: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_a/P_d.

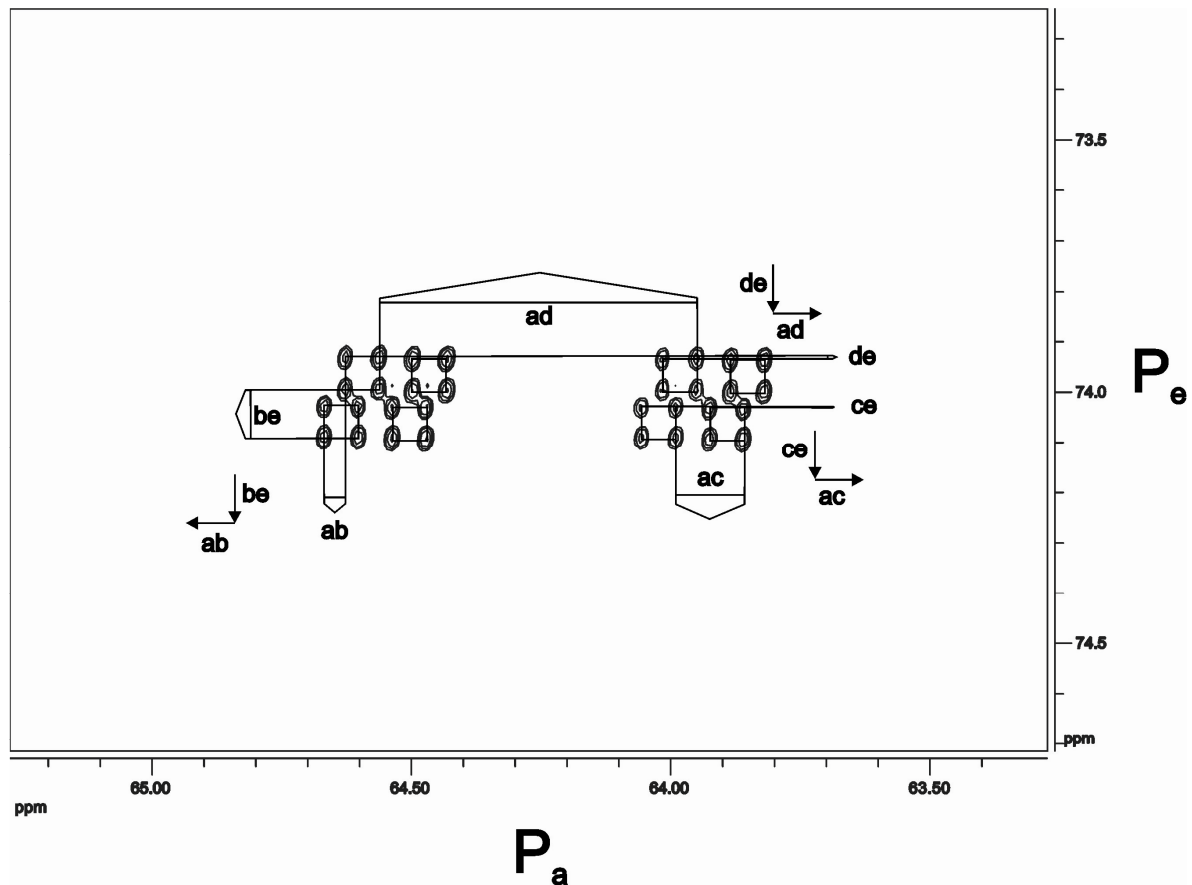


Abb. A 13: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_a/P_e.

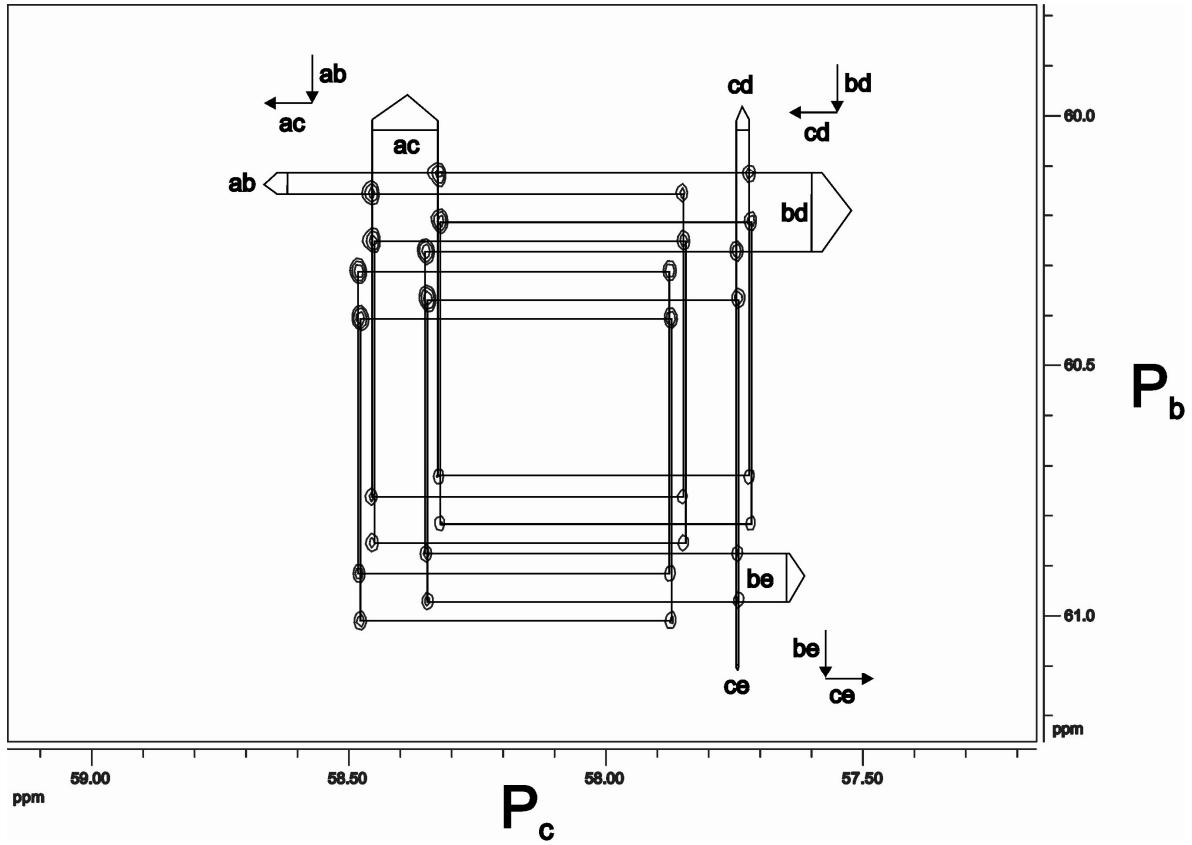


Abb. A 14: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_b/P_c .

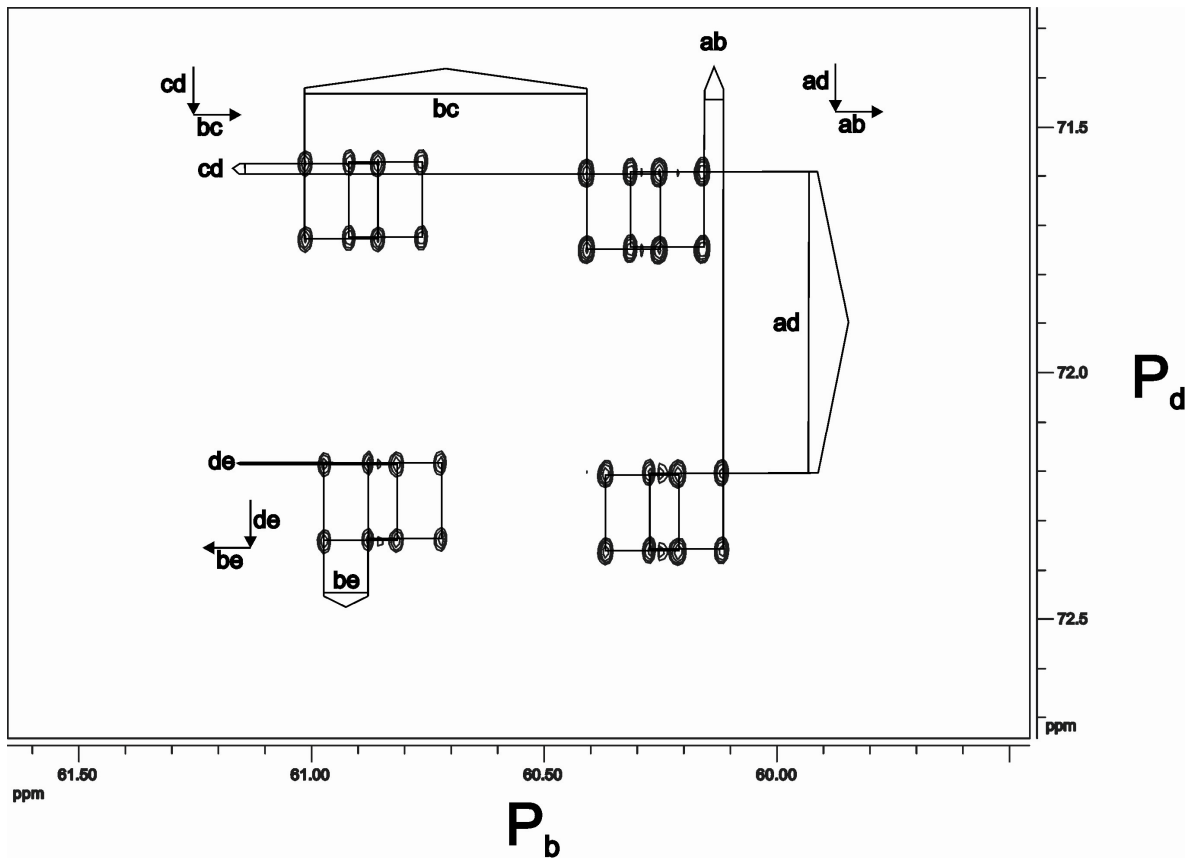


Abb. A 15: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_b/P_d .

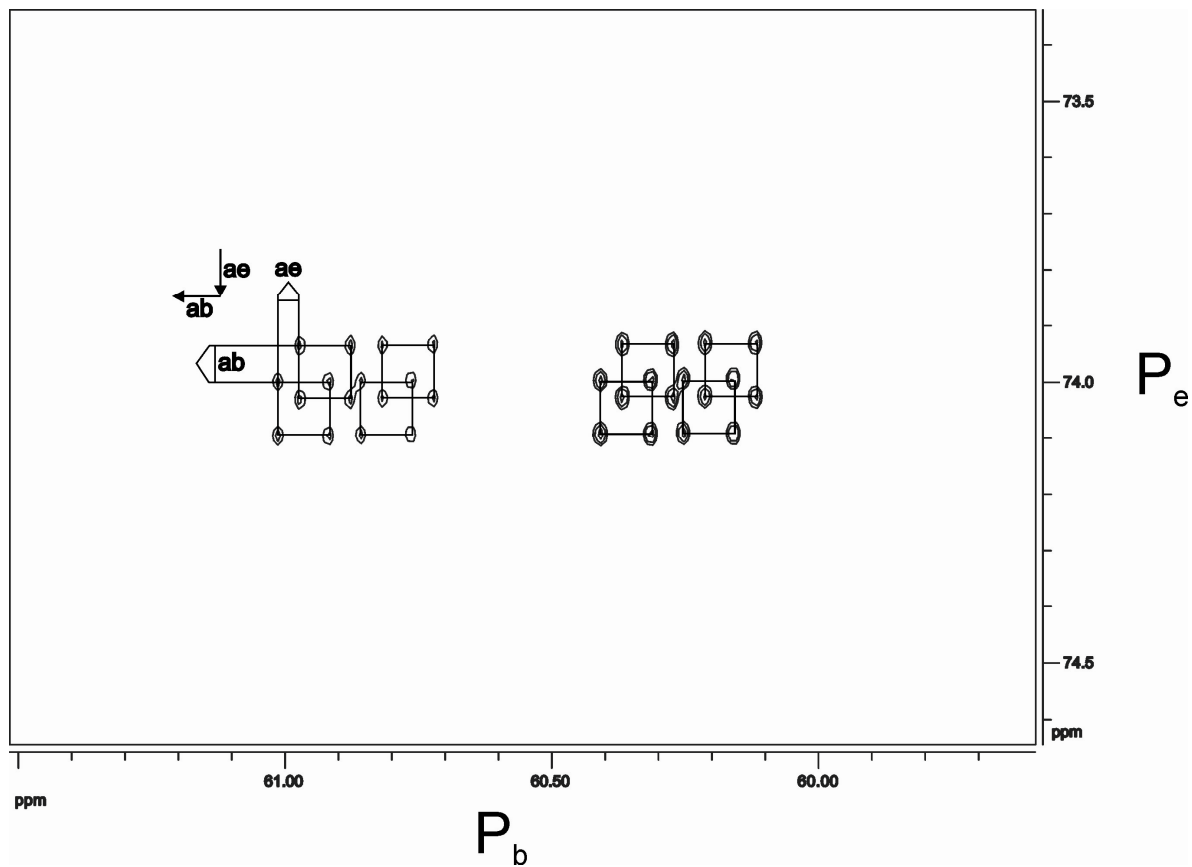


Abb. A 16: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_b/P_e .

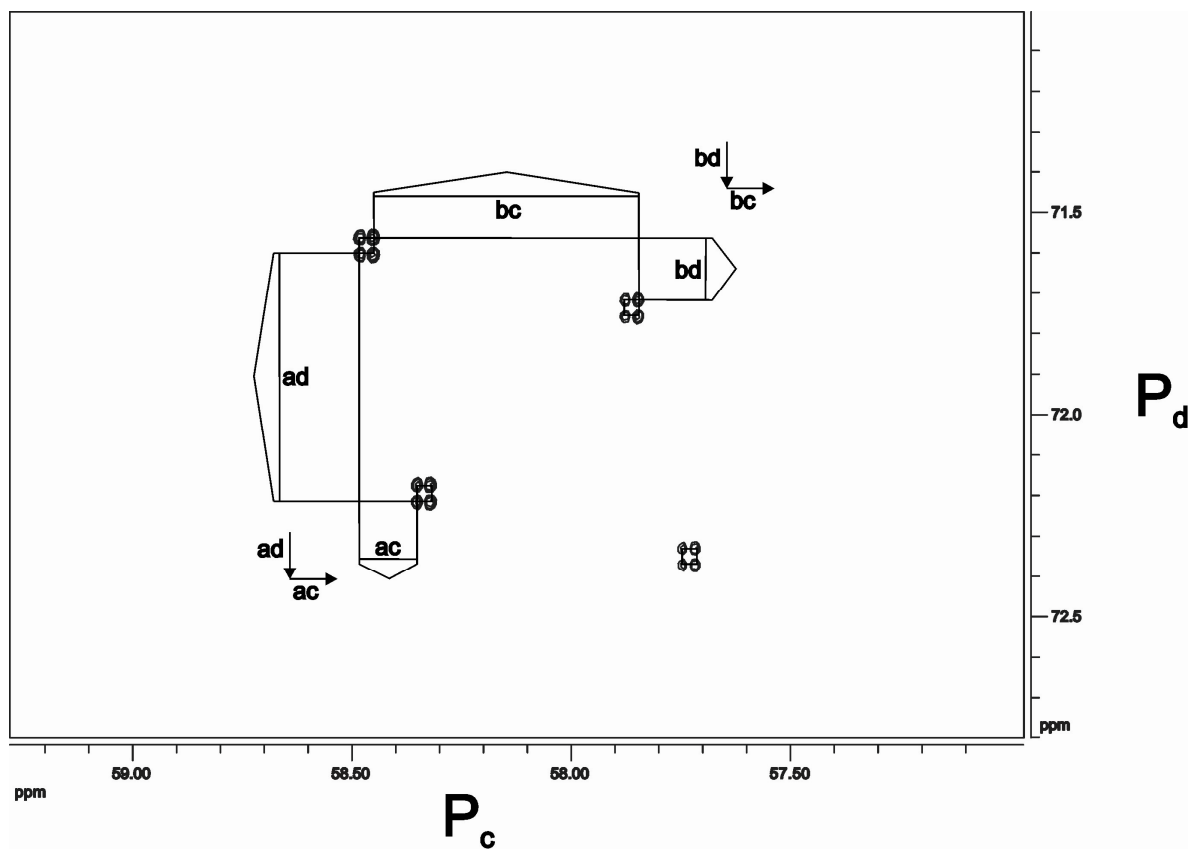


Abb. A 17: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3a, P_c/P_d .

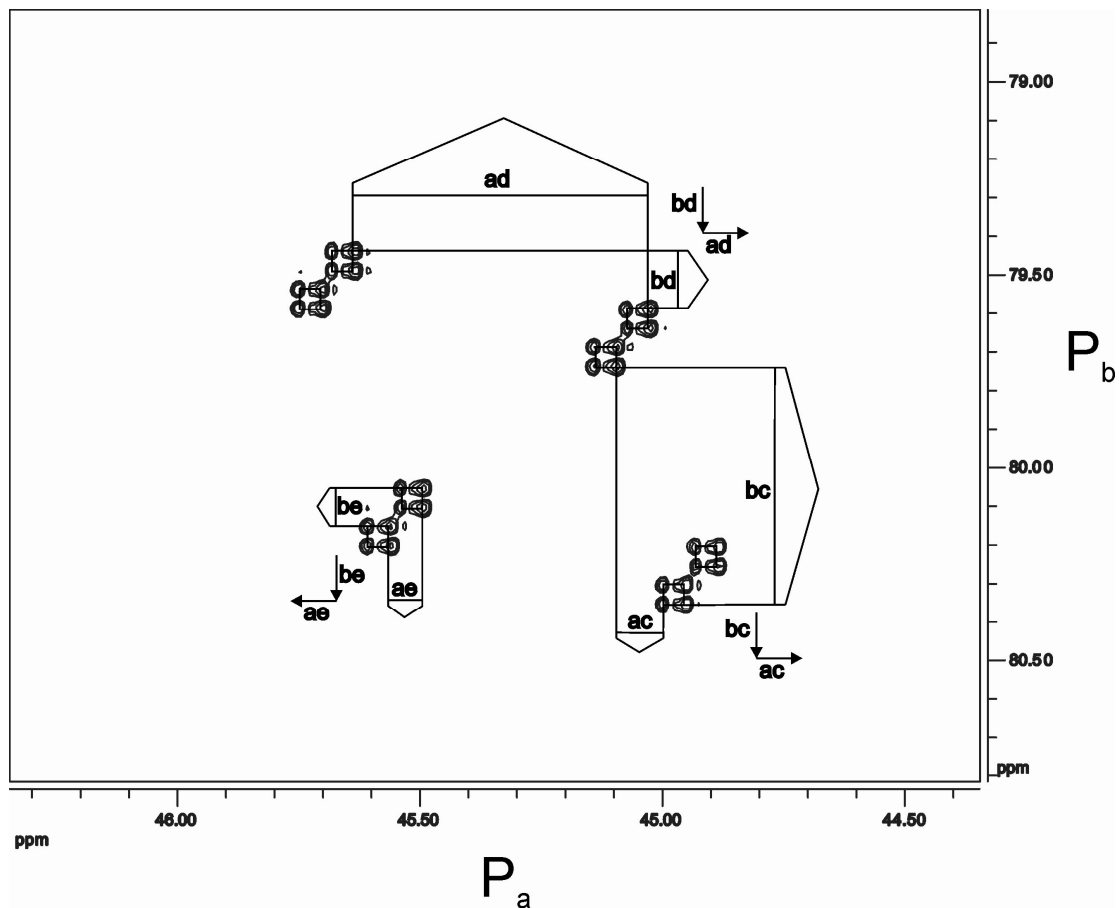


Abb. A 18: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_a/P_b .

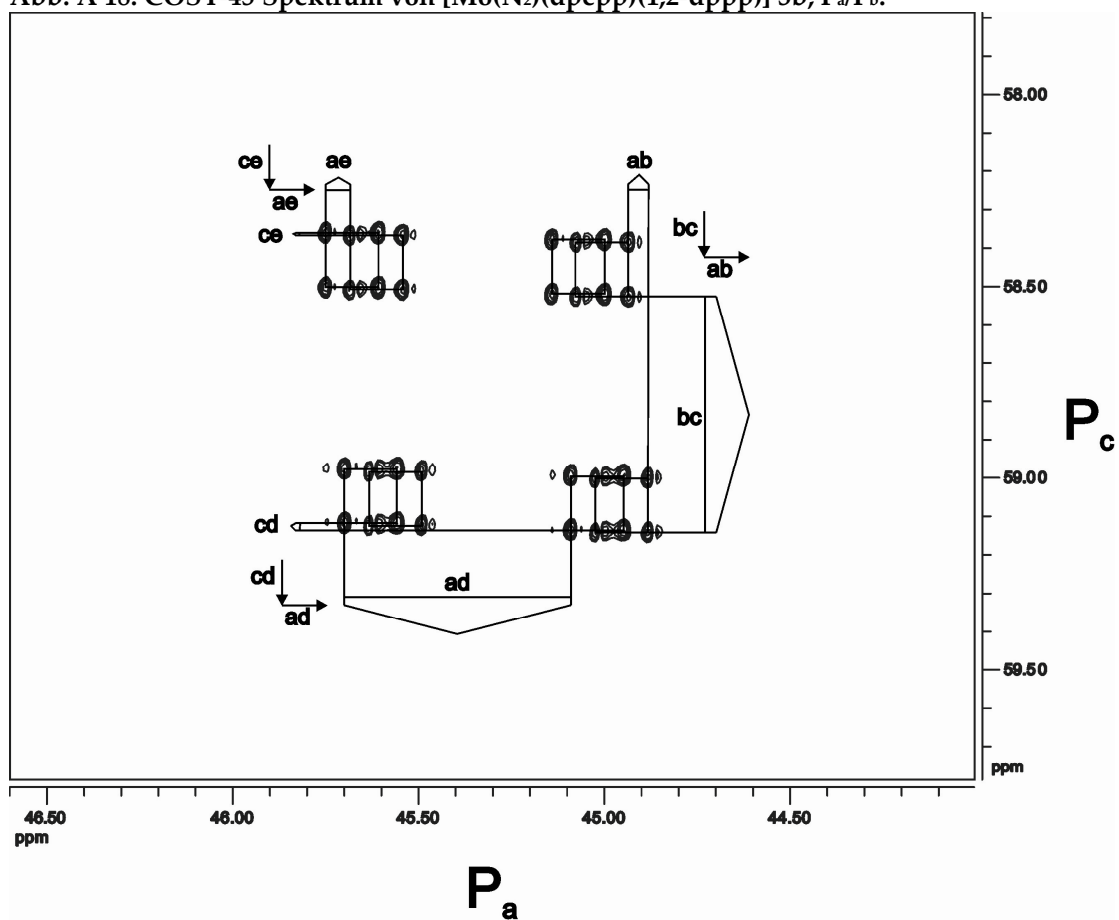


Abb. A 19: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_a/P_c .

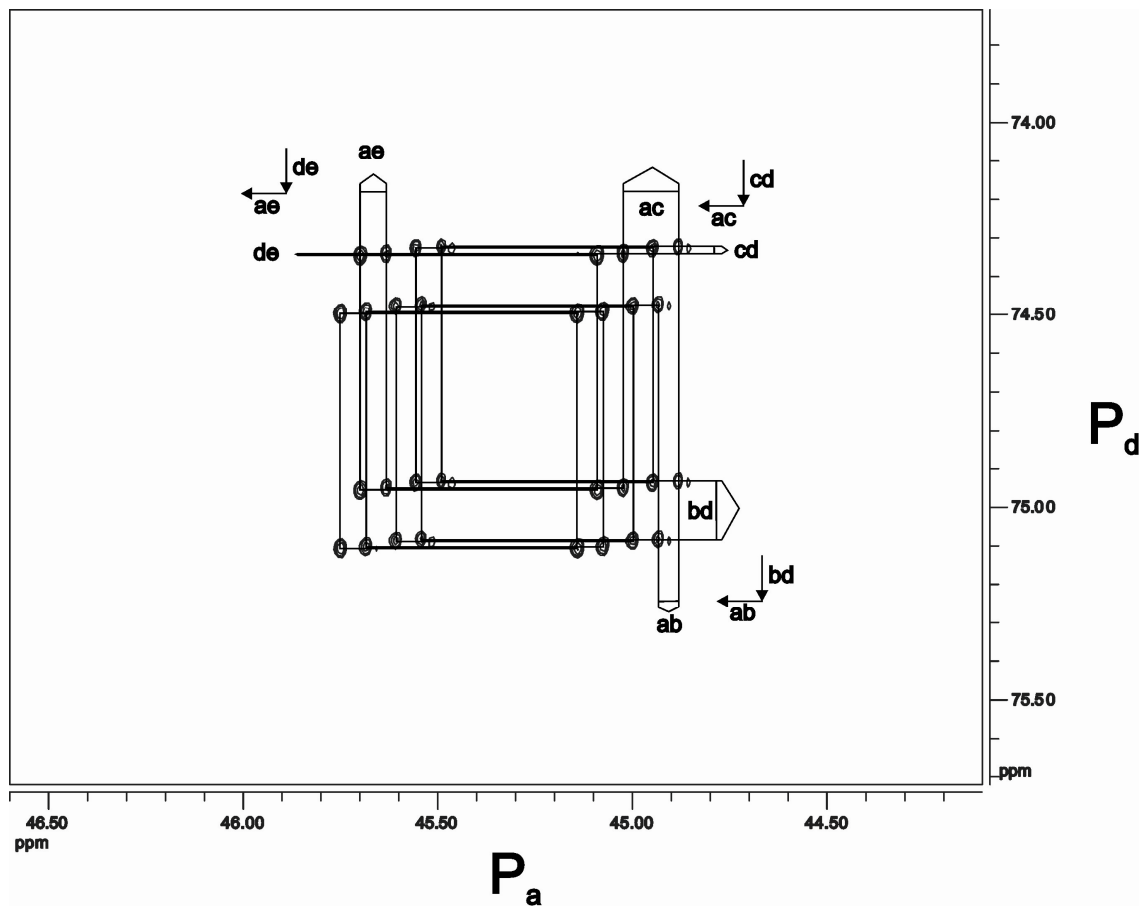


Abb. A 20: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_a/P_d .

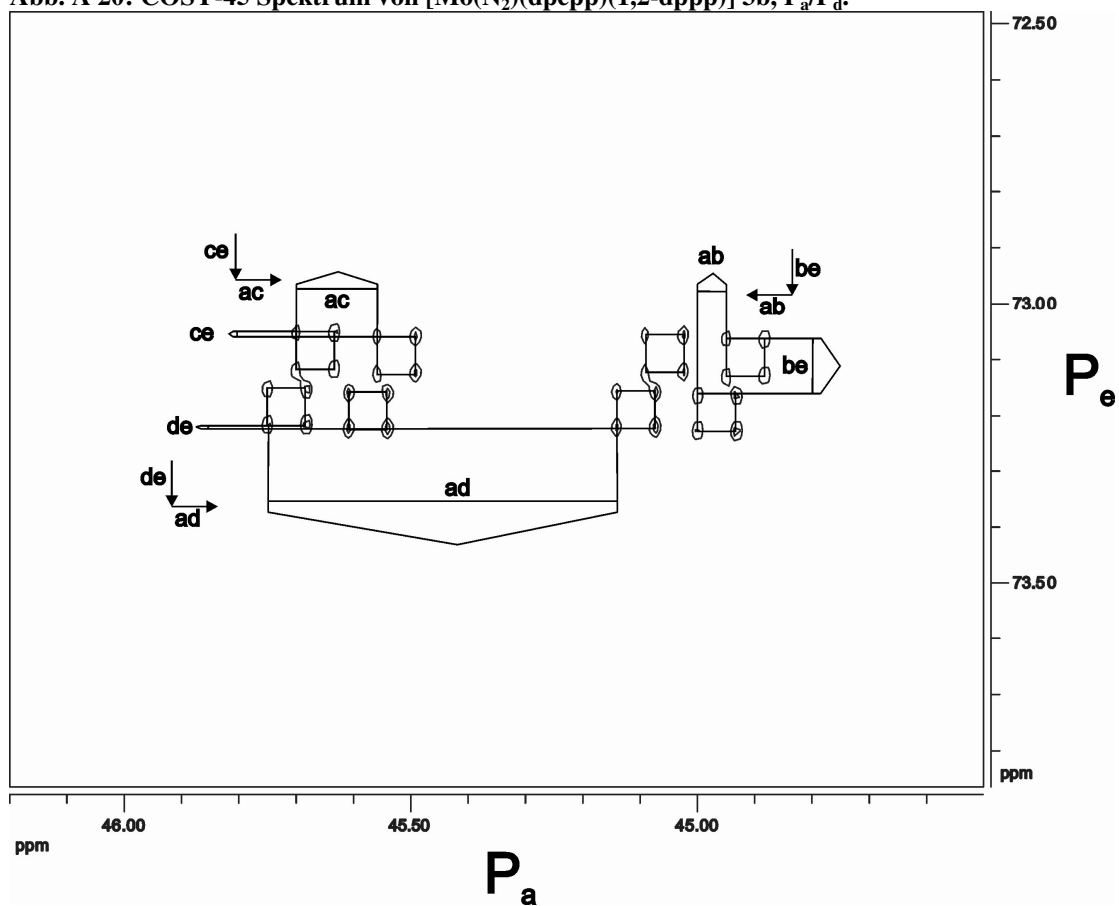


Abb. A 21: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_a/P_e .

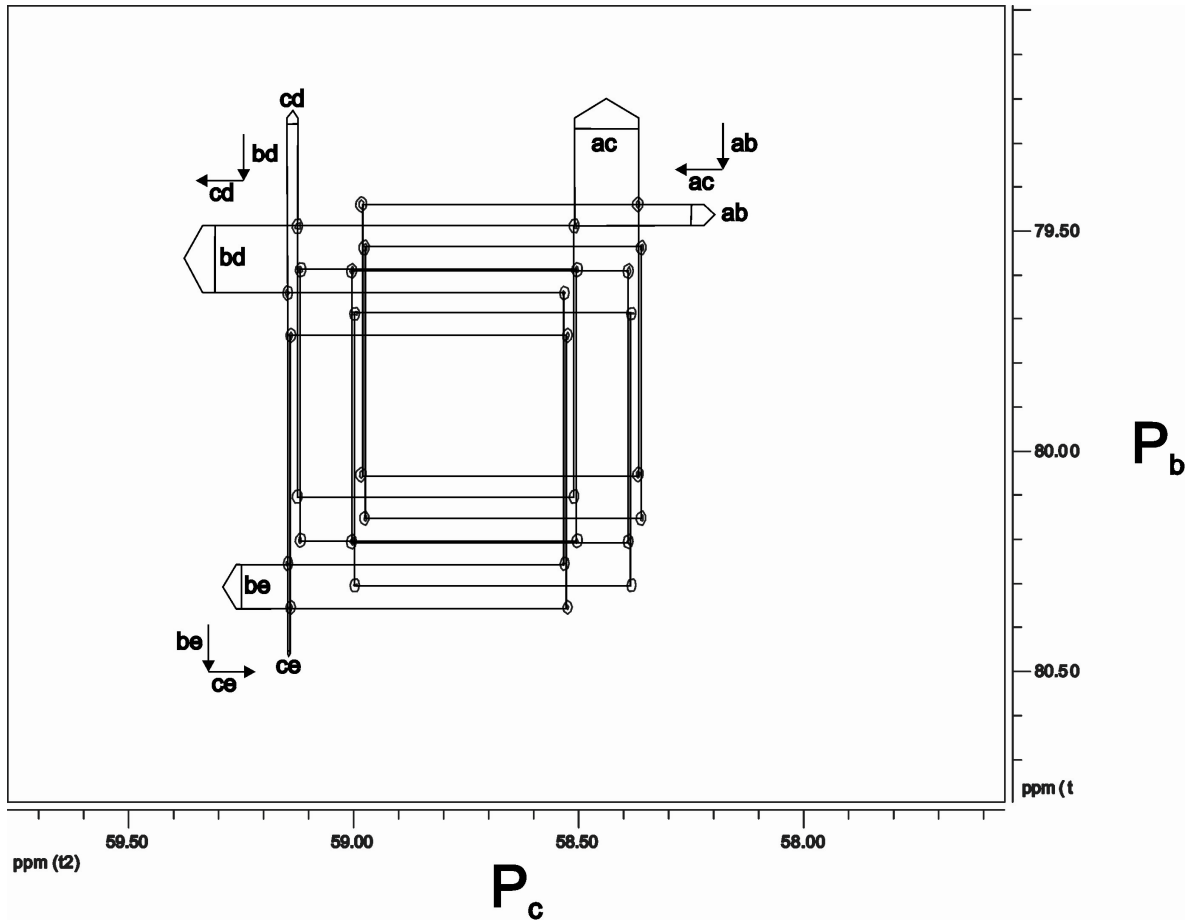


Abb. A 22: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_b/P_c .

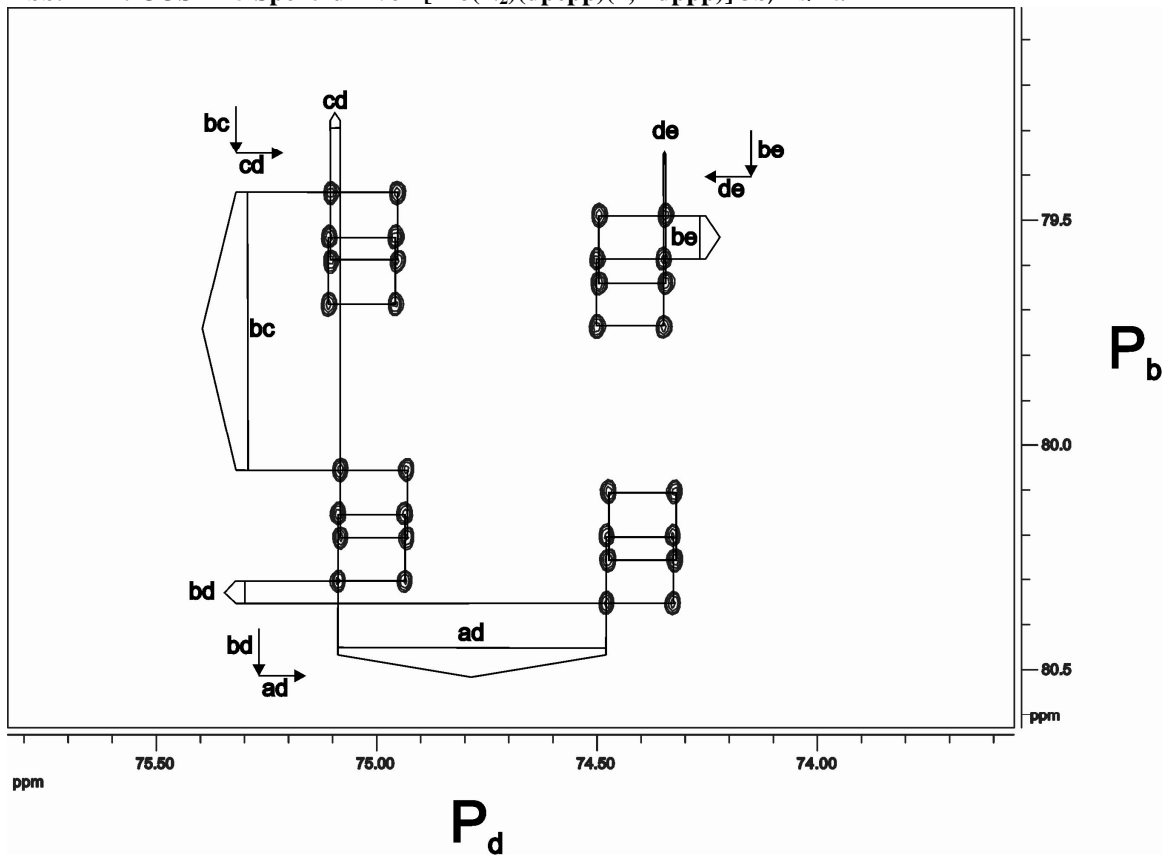


Abb. A 23: COSY-45 Spektrum von $[Mo(N_2)(dpepp)(1,2-dppp)]$ 3b, P_b/P_d .

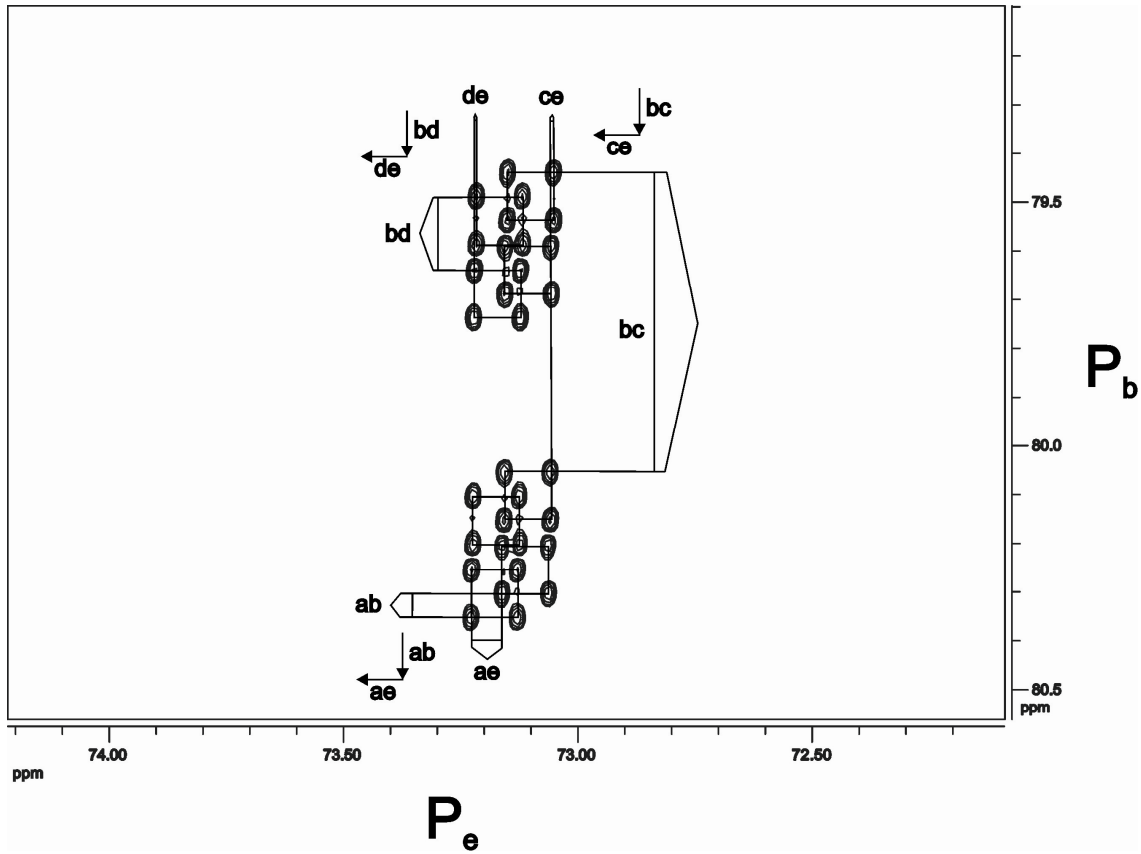


Abb. A 24: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3b, P_b/P_e .

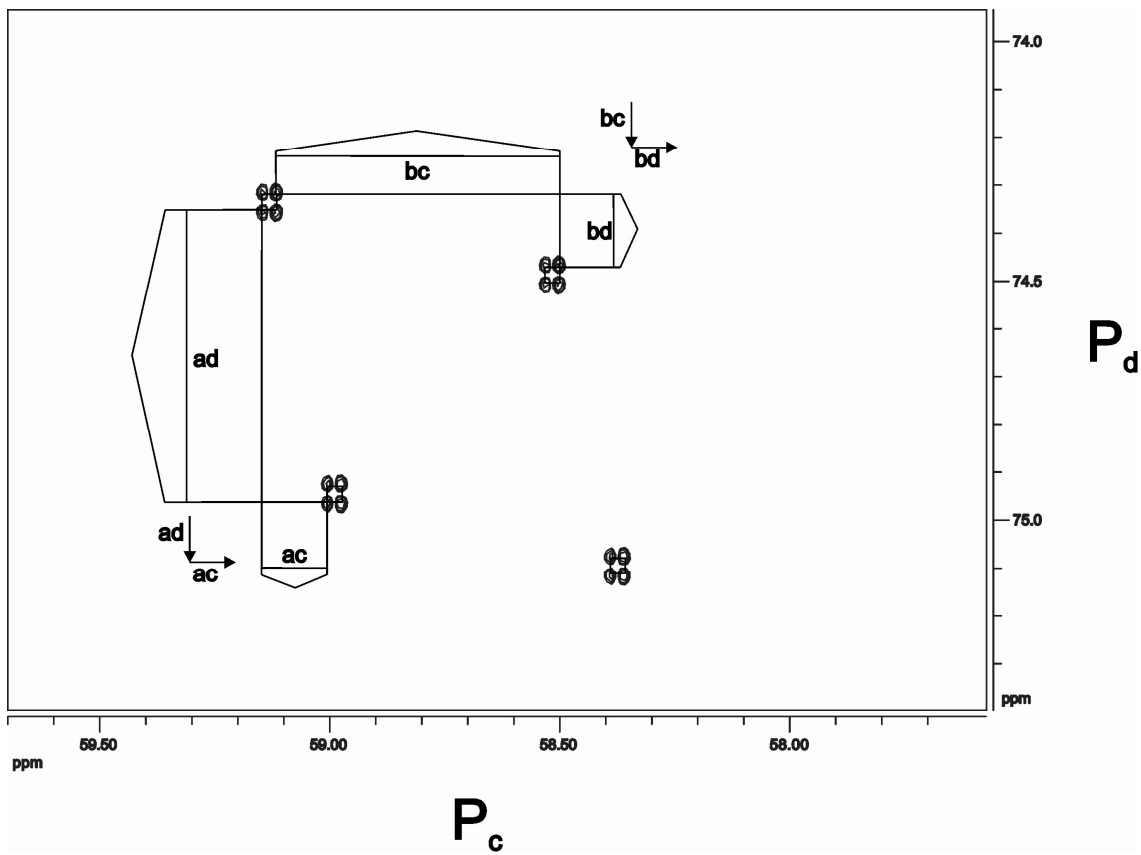


Abb. A 25: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3b, P_c/P_d .

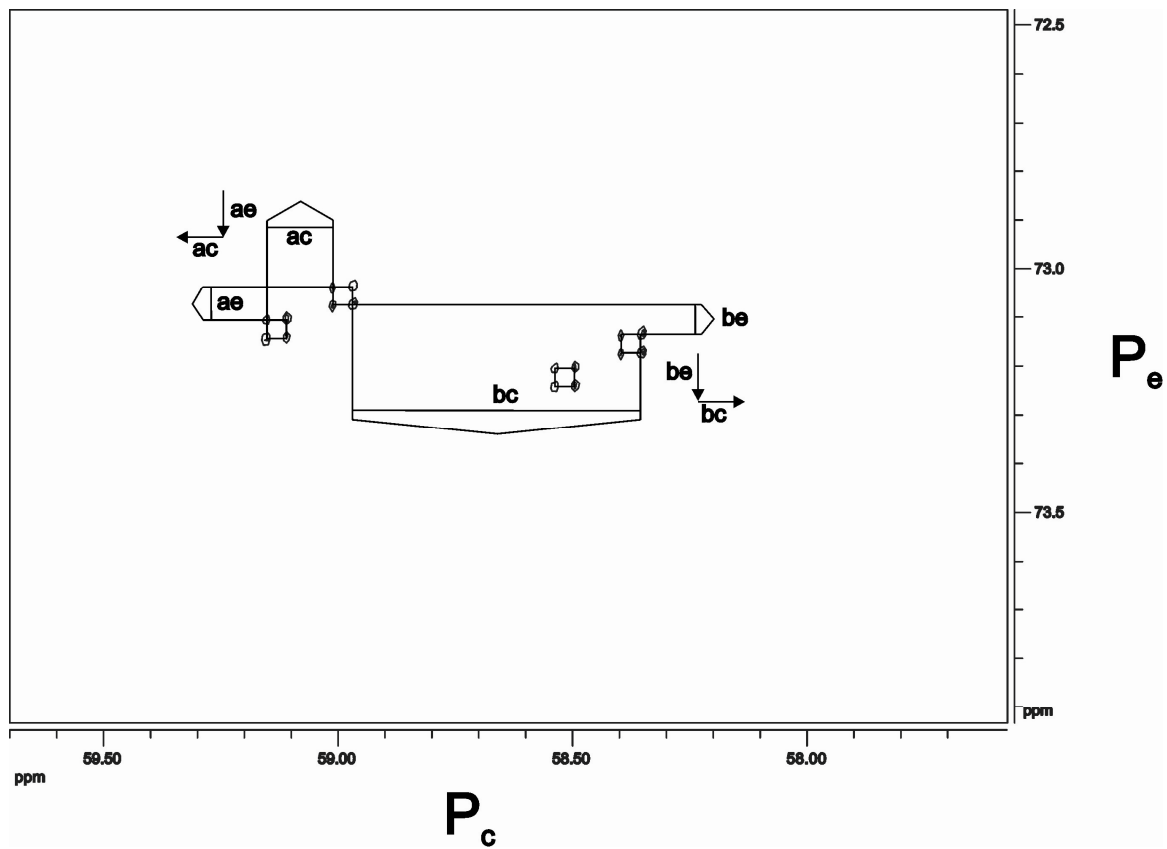


Abb. A 26: COSY-45 Spektrum von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(1,2\text{-dppp})]$ 3b, P/P_e.

Kristallographische Daten von [Mo(N₂)₂(dppm)(Sila-dppp)]

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix36.

Identification code	felix36	
Empirical formula	C _{59.80} H _{60.80} MoN ₄ O ₂ P ₄ Si	
Formula weight	43	
Temperature	220(2) 1115. K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.3512(19) Å	α = 90°.
	b = 18.2414(8) Å	β = 96.114(8)°.
	c = 24.3498(15) Å	γ = 90°.
Volume	11638.0(12) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹	
F(000)	4637	
Crystal size	0.3 x 0.25 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.39 to 28.08°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	54601	
Independent reflections	13432 [R(int) = 0.0808]	
Completeness to theta = 28.08°	94.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13432 / 1 / 661	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1463	
R indices (all data)	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1596	
Largest diff. peak and hole	0.944 and -0.847 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms except those of the disordered ethyl group and the benzene molecule were refined using anisotropic displacement parameters. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. One ethyl group is disordered in two orientations and was refined using a split model. There is one benzene molecule in the asymmetric unit with sof's of 80%. The crystal investigated was twinned but the twinning was not considered in the refinement. If overlapping reflections are omitted, the R1 value drop down to 4.8 % but in this case the completeness of the data is only 70%.

Table 2. 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)	2070(1)	5036(1)	5866(1)	20(1)
N(1)	2079(1)	3934(2)	5754(1)	27(1)
N(2)	2085(2)	3326(2)	5698(2)	42(1)
N(3)	2093(1)	6112(2)	6045(1)	28(1)
N(4)	2121(2)	6702(2)	6177(2)	44(1)
C(1)	3367(2)	5687(2)	6288(2)	31(1)
P(1)	2981(1)	5138(1)	5762(1)	24(1)
C(2)	2674(2)	5533(2)	7225(2)	30(1)
P(2)	2213(1)	4887(1)	6871(1)	24(1)
O(1)	3666(1)	4806(2)	7222(1)	41(1)
C(3)	3751(2)	4511(3)	7766(2)	48(1)
C(4)	4193(3)	4004(5)	7802(3)	88(3)
O(2)	3632(2)	6223(2)	7373(2)	54(1)
C(5)	3411(4)	6893(4)	7497(3)	55(2)
C(6)	3687(5)	7396(7)	7851(5)	85(3)
C(5')	3611(15)	6650(19)	7829(12)	122(12)
C(6')	3964(9)	7358(12)	7661(10)	60(5)
Si(1)	3340(1)	5539(1)	7040(1)	31(1)
C(11)	3153(2)	5657(2)	5154(2)	30(1)
C(12)	2855(2)	6257(2)	4979(2)	34(1)
C(13)	2966(2)	6679(3)	4532(2)	43(1)
C(14)	3382(2)	6502(3)	4253(2)	54(2)
C(15)	3680(2)	5910(4)	4422(2)	60(2)
C(16)	3571(2)	5482(3)	4872(2)	45(1)
C(21)	3354(2)	4297(2)	5697(2)	30(1)
C(22)	3183(2)	3807(2)	5279(2)	36(1)
C(23)	3442(2)	3162(3)	5200(2)	49(1)
C(24)	3870(2)	2982(3)	5553(3)	59(2)
C(25)	4043(2)	3454(3)	5973(3)	62(2)
C(26)	3785(2)	4111(3)	6048(2)	44(1)
C(31)	2459(2)	4021(2)	7186(2)	27(1)
C(32)	2773(2)	3572(2)	6902(2)	31(1)
C(33)	2995(2)	2948(2)	7148(2)	38(1)
C(34)	2903(2)	2756(2)	7676(2)	39(1)
C(35)	2592(2)	3190(3)	7966(2)	38(1)
C(36)	2374(2)	3820(2)	7725(2)	32(1)
C(41)	1656(2)	5044(2)	7261(2)	30(1)
C(42)	1247(2)	4562(3)	7185(2)	37(1)
C(43)	807(2)	4677(3)	7440(2)	51(1)
C(44)	762(2)	5283(4)	7767(2)	56(2)
C(45)	1165(2)	5762(3)	7856(2)	53(1)
C(46)	1611(2)	5648(3)	7606(2)	40(1)
P(3)	1765(1)	5138(1)	4872(1)	23(1)
P(4)	1126(1)	5023(1)	5694(1)	26(1)
C(51)	1110(2)	4820(2)	4944(2)	28(1)
C(61)	2036(2)	4522(2)	4383(2)	28(1)
C(62)	2441(2)	4761(2)	4106(2)	31(1)
C(63)	2713(2)	4265(3)	3818(2)	41(1)
C(64)	2585(2)	3531(3)	3797(2)	48(1)
C(65)	2185(2)	3287(3)	4066(2)	47(1)
C(66)	1908(2)	3778(2)	4356(2)	36(1)

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

	x	y	z	U(eq)
C(71)	1626(2)	5968(2)	4455(2)	26(1)
C(72)	1554(2)	6634(2)	4722(2)	35(1)
C(73)	1404(2)	7257(2)	4423(2)	42(1)
C(74)	1331(2)	7234(2)	3855(2)	39(1)
C(75)	1403(2)	6582(2)	3583(2)	35(1)
C(76)	1543(2)	5951(2)	3881(2)	31(1)
C(81)	657(2)	4359(3)	5899(2)	34(1)
C(82)	772(2)	3615(3)	5871(2)	45(1)
C(83)	438(2)	3081(3)	6025(3)	59(2)
C(84)	-16(2)	3296(4)	6215(3)	65(2)
C(85)	-137(2)	4025(4)	6248(3)	62(2)
C(86)	194(2)	4562(3)	6092(2)	45(1)
C(91)	792(2)	5889(3)	5756(2)	34(1)
C(92)	884(2)	6268(3)	6251(2)	47(1)
C(93)	654(3)	6932(3)	6337(3)	65(2)
C(94)	333(3)	7242(4)	5917(3)	75(2)
C(95)	232(3)	6879(4)	5422(3)	78(2)
C(96)	459(2)	6208(3)	5346(2)	56(2)
C(101)	4702(5)	6229(8)	5772(7)	122(5)
C(102)	4866(5)	6092(9)	6312(7)	126(5)
C(103)	4989(6)	6029(15)	5385(9)	226(15)
C(104)	5326(7)	5936(8)	6451(7)	138(6)
C(105)	5666(5)	5939(8)	6039(11)	148(8)
C(106)	5437(9)	6025(8)	5457(9)	155(8)

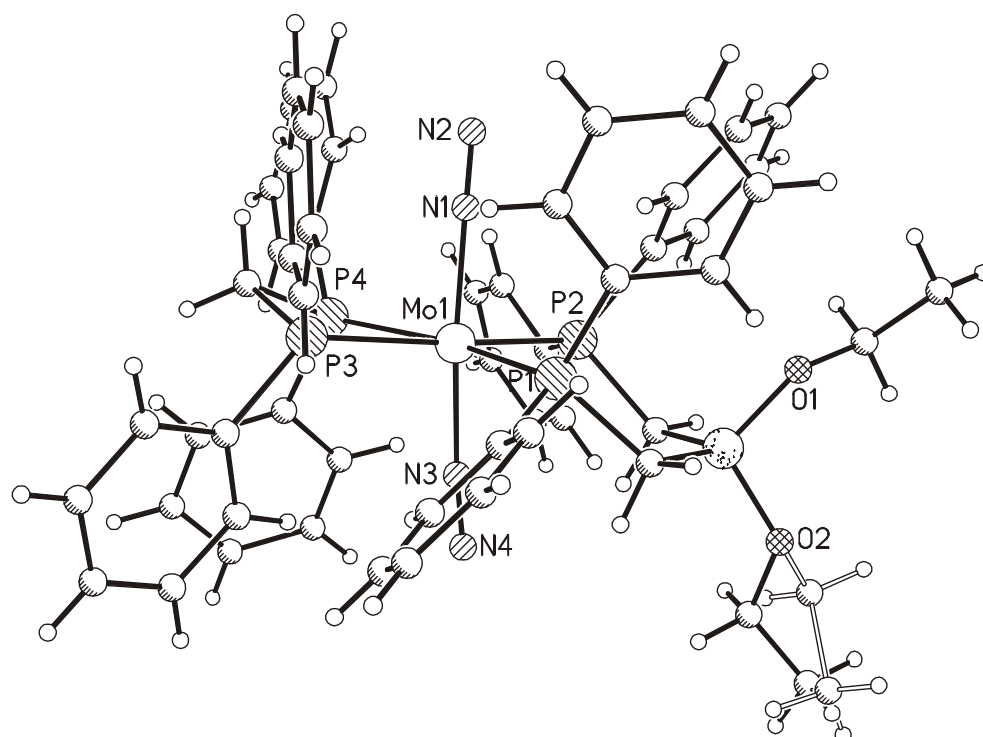


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for felix36.

Mo(1)-N(3)	2.010(3)	Mo(1)-P(2)	2.4506(10)
Mo(1)-N(1)	2.029(3)	Mo(1)-P(3)	2.4759(10)
Mo(1)-P(1)	2.4483(11)	Mo(1)-P(4)	2.4798(10)
N(3)-Mo(1)-N(1)	174.91(14)		
N(3)-Mo(1)-P(1)	86.57(11)	P(1)-Mo(1)-P(3)	96.50(4)
N(1)-Mo(1)-P(1)	92.06(10)	P(2)-Mo(1)-P(3)	169.78(4)
N(3)-Mo(1)-P(2)	83.94(10)	N(3)-Mo(1)-P(4)	93.05(11)
N(1)-Mo(1)-P(2)	91.26(10)	N(1)-Mo(1)-P(4)	89.63(10)
P(1)-Mo(1)-P(2)	93.64(4)	P(1)-Mo(1)-P(4)	163.93(4)
N(3)-Mo(1)-P(3)	97.90(10)	P(2)-Mo(1)-P(4)	102.30(4)
N(1)-Mo(1)-P(3)	87.13(10)	P(3)-Mo(1)-P(4)	67.62(3)
N(1)-N(2)	1.117(5)	C(13)-C(14)	1.386(8)
N(3)-N(4)	1.124(5)	C(14)-C(15)	1.372(8)
C(1)-P(1)	1.844(4)	C(15)-C(16)	1.401(7)
C(1)-Si(1)	1.861(5)	C(21)-C(26)	1.388(6)
P(1)-C(21)	1.838(4)	C(21)-C(22)	1.393(6)
P(1)-C(11)	1.853(4)	C(22)-C(23)	1.383(6)
C(2)-P(2)	1.839(4)	C(23)-C(24)	1.385(8)
C(2)-Si(1)	1.857(5)	C(24)-C(25)	1.377(9)
P(2)-C(31)	1.843(4)	C(25)-C(26)	1.399(7)
P(2)-C(41)	1.853(4)	C(31)-C(32)	1.399(6)
O(1)-C(3)	1.424(6)	C(31)-C(36)	1.403(6)
O(1)-Si(1)	1.625(3)	C(32)-C(33)	1.385(6)
C(3)-C(4)	1.483(8)	C(33)-C(34)	1.378(7)
O(2)-C(5')	1.363(19)	C(34)-C(35)	1.386(7)
O(2)-C(5)	1.402(8)	C(35)-C(36)	1.386(6)
O(2)-Si(1)	1.636(4)	C(41)-C(42)	1.389(6)
C(5)-C(6)	1.407(14)	C(41)-C(46)	1.398(6)
C(5)-C(6')	1.67(4)	C(42)-C(43)	1.391(7)
C(11)-C(12)	1.389(6)	C(43)-C(44)	1.374(9)
C(11)-C(16)	1.394(7)	C(44)-C(45)	1.375(9)
C(12)-C(13)	1.389(6)	C(45)-C(46)	1.394(7)
P(1)-C(1)-Si(1)	121.9(2)	C(16)-C(11)-P(1)	123.4(3)
C(21)-P(1)-C(1)	104.7(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.2(5)
C(21)-P(1)-C(11)	100.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.9(5)
C(1)-P(1)-C(11)	96.54(19)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(5)
P(2)-C(2)-Si(1)	118.9(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(5)
C(2)-P(2)-C(31)	99.77(18)	C(11)-C(16)-C(15)	119.8(5)
C(2)-P(2)-C(41)	100.4(2)	C(26)-C(21)-C(22)	118.2(4)
C(31)-P(2)-C(41)	100.45(19)	C(26)-C(21)-P(1)	124.1(4)
C(3)-O(1)-Si(1)	126.2(3)	C(22)-C(21)-P(1)	117.6(3)
O(1)-C(3)-C(4)	109.6(5)	C(23)-C(22)-C(21)	121.5(5)
C(5')-O(2)-C(5)	43.2(17)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(5)
C(5')-O(2)-Si(1)	141.5(16)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7(5)
C(5)-O(2)-Si(1)	125.9(5)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(5)
O(2)-C(5)-C(6)	120.1(9)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(5)
O(2)-C(5)-C(6')	100(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.0(4)
O(1)-Si(1)-O(2)	106.5(2)	C(32)-C(31)-P(2)	119.8(3)
O(1)-Si(1)-C(2)	114.57(19)	C(36)-C(31)-P(2)	122.0(3)
O(2)-Si(1)-C(2)	107.0(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(4)
O(1)-Si(1)-C(1)	108.29(19)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(4)
O(2)-Si(1)-C(1)	108.1(2)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1(4)
C(2)-Si(1)-C(1)	112.04(19)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(4)
C(12)-C(11)-C(16)	118.6(4)	C(35)-C(36)-C(31)	120.8(4)
C(12)-C(11)-P(1)	118.0(3)	C(42)-C(41)-C(46)	117.7(4)
C(42)-C(41)-P(2)	118.6(3)	C(43)-C(44)-C(45)	119.3(5)
C(46)-C(41)-P(2)	123.6(4)	C(44)-C(45)-C(46)	120.6(5)
C(41)-C(42)-C(43)	121.1(5)	C(45)-C(46)-C(41)	120.7(5)
C(44)-C(43)-C(42)	120.6(5)	C(81)-C(82)	1.394(7)

P(3)-C(61)	1.836(4)	C(81)-C(86)	1.402(6)
P(3)-C(71)	1.839(4)	C(82)-C(83)	1.390(7)
P(3)-C(51)	1.846(4)	C(83)-C(84)	1.385(9)
P(4)-C(91)	1.823(5)	C(84)-C(85)	1.372(10)
P(4)-C(81)	1.836(4)	C(85)-C(86)	1.392(8)
P(4)-C(51)	1.858(4)	C(91)-C(96)	1.386(6)
C(61)-C(62)	1.392(6)	C(91)-C(92)	1.388(7)
C(61)-C(66)	1.399(6)	C(92)-C(93)	1.380(7)
C(62)-C(63)	1.390(6)	C(93)-C(94)	1.378(9)
C(63)-C(64)	1.381(7)	C(94)-C(95)	1.377(10)
C(64)-C(65)	1.374(8)	C(95)-C(96)	1.382(8)
C(65)-C(66)	1.396(6)	C(101)-C(103)	1.32(2)
C(71)-C(76)	1.391(6)	C(101)-C(102)	1.363(18)
C(71)-C(72)	1.399(6)	C(102)-C(104)	1.256(17)
C(72)-C(73)	1.385(6)	C(103)-C(106)	1.17(2)
C(73)-C(74)	1.377(7)	C(104)-C(105)	1.41(2)
C(74)-C(75)	1.384(7)	C(105)-C(106)	1.49(2)
C(75)-C(76)	1.390(6)	C(84)-C(85)-C(86)	120.7(6)
C(61)-P(3)-C(71)	102.37(18)	C(85)-C(86)-C(81)	119.9(6)
C(61)-P(3)-C(51)	107.58(19)	C(96)-C(91)-C(92)	117.1(5)
C(71)-P(3)-C(51)	100.34(19)	C(96)-C(91)-P(4)	125.3(4)
C(61)-P(3)-Mo(1)	118.68(13)	C(92)-C(91)-P(4)	117.6(3)
C(71)-P(3)-Mo(1)	128.78(13)	C(93)-C(92)-C(91)	121.9(5)
C(51)-P(3)-Mo(1)	95.30(13)	C(94)-C(93)-C(92)	119.6(6)
C(91)-P(4)-C(81)	101.8(2)	C(95)-C(94)-C(93)	119.9(6)
C(91)-P(4)-C(51)	107.1(2)	C(94)-C(95)-C(96)	119.8(6)
C(81)-P(4)-C(51)	101.03(19)	C(95)-C(96)-C(91)	121.6(6)
P(3)-C(51)-P(4)	96.23(19)		
C(62)-C(61)-C(66)	118.4(4)	C(74)-C(75)-C(76)	120.3(4)
C(62)-C(61)-P(3)	119.6(3)	C(75)-C(76)-C(71)	120.7(4)
C(66)-C(61)-P(3)	121.0(3)	C(82)-C(81)-C(86)	118.3(4)
C(63)-C(62)-C(61)	120.3(4)	C(82)-C(81)-P(4)	118.2(4)
C(64)-C(63)-C(62)	120.8(5)	C(86)-C(81)-P(4)	123.5(4)
C(65)-C(64)-C(63)	119.6(4)	C(83)-C(82)-C(81)	121.4(5)
C(64)-C(65)-C(66)	120.2(5)	C(84)-C(83)-C(82)	119.1(6)
C(65)-C(66)-C(61)	120.6(5)	C(85)-C(84)-C(83)	120.5(5)
C(76)-C(71)-C(72)	118.2(4)	C(103)-C(101)-C(102)	119.4(16)
C(76)-C(71)-P(3)	122.4(3)	C(104)-C(102)-C(101)	120.0(16)
C(72)-C(71)-P(3)	119.1(3)	C(106)-C(103)-C(101)	123(2)
C(73)-C(72)-C(71)	120.9(4)	C(102)-C(104)-C(105)	118.2(15)
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(4)	C(104)-C(105)-C(106)	117.0(13)
C(73)-C(74)-C(75)	119.7(4)	C(103)-C(106)-C(105)	116.1(17)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	26(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
N(1)	32(2)	26(2)	23(2)	-2(1)	4(1)	-3(1)
N(2)	55(3)	22(2)	47(3)	-4(2)	4(2)	0(2)
N(3)	42(2)	23(2)	20(2)	3(1)	1(1)	1(1)
N(4)	74(3)	24(2)	33(2)	-5(2)	-2(2)	-2(2)
C(1)	32(2)	31(2)	30(2)	3(2)	3(2)	-4(2)
P(1)	28(1)	24(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	43(2)	30(2)	17(2)	-2(1)	3(2)	1(2)
P(2)	31(1)	24(1)	17(1)	1(1)	3(1)	2(1)
O(1)	44(2)	46(2)	33(2)	6(1)	2(1)	4(1)
C(3)	46(3)	59(3)	37(3)	9(2)	-9(2)	4(2)
C(4)	84(5)	96(6)	82(6)	29(4)	-6(4)	39(4)
O(2)	56(2)	52(2)	52(2)	-19(2)	-7(2)	-13(2)
C(5)	101(7)	28(3)	35(4)	-3(3)	-3(4)	-11(4)
Si(1)	35(1)	32(1)	26(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
C(11)	35(2)	32(2)	23(2)	0(2)	3(2)	-6(2)
C(12)	46(3)	29(2)	26(2)	4(2)	-1(2)	-7(2)
C(13)	56(3)	35(2)	35(3)	10(2)	-3(2)	-15(2)
C(14)	62(3)	64(3)	37(3)	22(3)	8(2)	-20(3)
C(15)	57(3)	85(4)	41(3)	20(3)	23(3)	-4(3)
C(16)	43(3)	59(3)	35(3)	11(2)	12(2)	1(2)
C(21)	30(2)	33(2)	28(2)	5(2)	7(2)	2(2)
C(22)	39(2)	31(2)	38(3)	-3(2)	7(2)	2(2)
C(23)	56(3)	35(2)	58(4)	-12(2)	14(3)	6(2)
C(24)	54(3)	44(3)	78(5)	-6(3)	11(3)	20(2)
C(25)	54(3)	62(4)	67(4)	-3(3)	-2(3)	27(3)
C(26)	39(3)	51(3)	40(3)	-7(2)	-2(2)	11(2)
C(31)	31(2)	28(2)	21(2)	4(1)	0(2)	-2(2)
C(32)	41(2)	31(2)	23(2)	2(2)	2(2)	4(2)
C(33)	48(3)	27(2)	39(3)	-1(2)	1(2)	9(2)
C(34)	52(3)	29(2)	35(3)	11(2)	-3(2)	3(2)
C(35)	46(3)	42(2)	26(2)	15(2)	4(2)	3(2)
C(36)	38(2)	38(2)	20(2)	7(2)	5(2)	4(2)
C(41)	38(2)	37(2)	17(2)	4(2)	6(2)	9(2)
C(42)	39(2)	46(3)	25(2)	5(2)	1(2)	3(2)
C(43)	37(3)	73(4)	42(3)	17(3)	8(2)	4(2)
C(44)	46(3)	85(4)	41(3)	6(3)	21(2)	20(3)
C(45)	57(3)	62(3)	42(3)	-4(2)	18(2)	19(3)
C(46)	45(3)	46(3)	29(3)	-3(2)	9(2)	8(2)
P(3)	31(1)	23(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
P(4)	28(1)	30(1)	21(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(51)	31(2)	34(2)	21(2)	-3(2)	4(2)	-4(2)
C(61)	39(2)	27(2)	16(2)	-2(1)	-1(2)	1(2)
C(62)	35(2)	36(2)	22(2)	1(2)	2(2)	3(2)
C(63)	44(3)	52(3)	28(3)	-3(2)	9(2)	9(2)
C(64)	65(3)	49(3)	33(3)	-10(2)	14(2)	17(2)
C(65)	77(4)	29(2)	36(3)	-9(2)	10(3)	4(2)
C(66)	54(3)	30(2)	25(2)	-5(2)	7(2)	1(2)
C(71)	31(2)	26(2)	22(2)	1(1)	0(2)	-1(2)
C(72)	44(3)	31(2)	28(2)	-5(2)	-5(2)	3(2)
C(73)	51(3)	28(2)	44(3)	-4(2)	-6(2)	1(2)

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

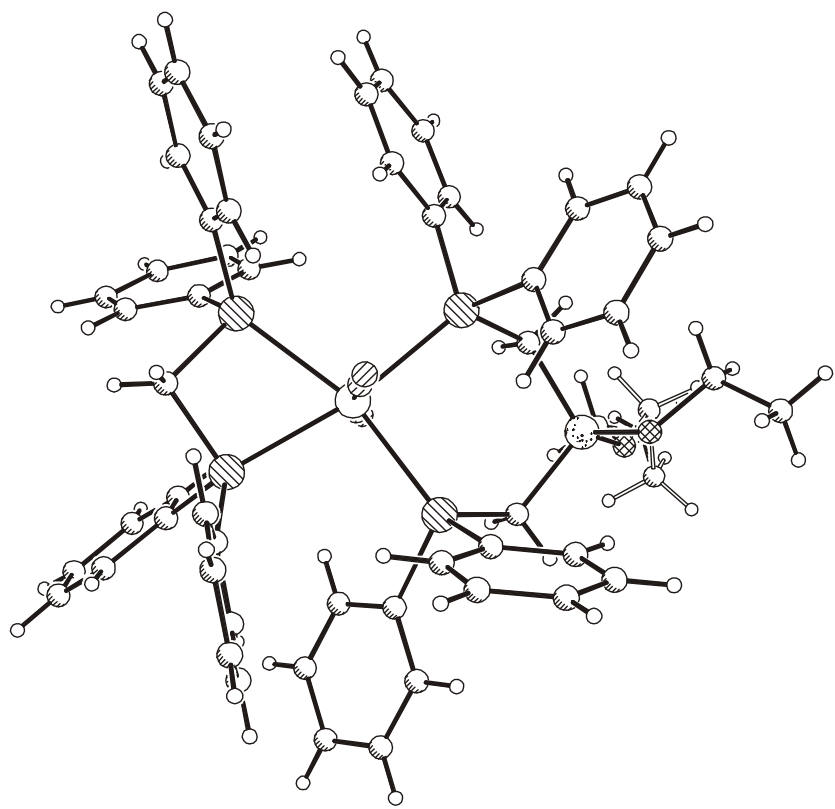
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(74)	45(3)	32(2)	37(3)	10(2)	-5(2)	-4(2)
C(75)	39(2)	37(2)	29(2)	9(2)	2(2)	1(2)
C(76)	39(2)	33(2)	20(2)	2(2)	4(2)	1(2)
C(81)	30(2)	47(2)	24(2)	3(2)	2(2)	-7(2)
C(82)	37(3)	44(3)	54(3)	10(2)	3(2)	-8(2)
C(83)	52(3)	52(3)	71(4)	19(3)	-3(3)	-15(3)
C(84)	45(3)	85(5)	65(4)	27(3)	-2(3)	-29(3)
C(85)	38(3)	97(5)	53(4)	5(3)	11(2)	-17(3)
C(86)	30(2)	68(3)	39(3)	1(2)	8(2)	-6(2)
C(91)	33(2)	43(2)	27(2)	2(2)	4(2)	7(2)
C(92)	54(3)	50(3)	36(3)	-8(2)	-2(2)	18(2)
C(93)	73(4)	63(4)	56(4)	-20(3)	-4(3)	29(3)
C(94)	78(5)	66(4)	79(5)	-7(3)	5(4)	44(4)
C(95)	80(5)	87(5)	64(5)	2(4)	-8(4)	51(4)
C(96)	60(3)	65(4)	39(3)	-1(2)	-7(3)	31(3)
C(101)	71(8)	135(12)	155(14)	22(10)	-16(8)	-9(7)
C(102)	60(7)	174(14)	142(13)	38(11)	-4(7)	-33(8)
C(103)	67(9)	430(40)	180(20)	-110(20)	46(11)	-72(15)
C(104)	130(13)	140(13)	137(14)	42(10)	-23(11)	44(11)
C(105)	69(8)	98(10)	280(30)	26(13)	16(12)	27(7)
C(106)	210(20)	96(10)	181(19)	8(11)	124(17)	-9(12)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3279	6203	6213	37
H(1B)	3724	5628	6219	37
H(2A)	2688	5438	7622	36
H(2B)	2536	6029	7161	36
H(3A)	3446	4246	7854	58
H(3B)	3818	4909	8034	58
H(4A)	4250	3803	8172	132
H(4B)	4495	4270	7719	132
H(4C)	4125	3609	7537	132
H(5A)	3094	6782	7658	66
H(5B)	3314	7145	7146	66
H(6A)	3480	7827	7893	127
H(6B)	3996	7536	7695	127
H(6C)	3775	7170	8209	127
H(5C)	3762	6405	8166	147
H(5D)	3261	6798	7875	147
H(6D)	3952	7743	7934	90
H(6E)	3832	7542	7301	90
H(6F)	4315	7200	7652	90
H(12)	2573	6381	5166	41
H(13)	2760	7083	4418	51
H(14)	3459	6786	3951	65
H(15)	3962	5790	4233	72

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

	x	y	z	U(eq)
H(16)	3778	5077	4983	54
H(22)	2886	3917	5045	43
H(23)	3326	2847	4907	59
H(24)	4043	2539	5506	70
H(25)	4335	3333	6212	74
H(26)	3905	4429	6336	53
H(32)	2835	3695	6540	38
H(33)	3208	2654	6954	46
H(34)	3052	2330	7840	47
H(35)	2529	3058	8325	45
H(36)	2167	4116	7925	38
H(42)	1269	4150	6956	44
H(43)	537	4338	7389	61
H(44)	459	5368	7929	67
H(45)	1140	6171	8086	63
H(46)	1883	5980	7671	48
H(51A)	1064	4296	4863	34
H(51B)	850	5106	4720	34
H(62)	2531	5259	4115	37
H(63)	2987	4432	3634	49
H(64)	2771	3200	3600	58
H(65)	2097	2787	4054	57
H(66)	1632	3607	4536	44
H(72)	1609	6658	5109	42
H(73)	1351	7698	4609	50
H(74)	1232	7659	3653	46
H(75)	1358	6566	3195	42
H(76)	1581	5507	3694	37
H(82)	1082	3471	5746	54
H(83)	520	2582	6001	71
H(84)	-243	2939	6322	78
H(85)	-447	4163	6376	74
H(86)	108	5060	6116	54
H(92)	1111	6067	6536	57
H(93)	715	7170	6680	78
H(94)	183	7701	5968	90
H(95)	10	7086	5136	94
H(96)	385	5962	5007	67
H(101)	4387	6463	5676	147
H(102)	4636	6115	6581	152
H(103)	4829	5884	5039	271
H(104)	5442	5820	6820	166
H(105)	6020	5889	6129	178
H(106)	5639	6074	5163	186



Kristallographische Daten von [MoF(NNH₂)(dppm)((Ph₂PCH₂)₂SiF₂)]BF₄

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix54.

Identification code	felix54	
Empirical formula	C ₅₁ H ₄₈ B F ₇ Mo N ₂ P ₄ Si	
Formula weight	1080.63	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.4097(12) Å	α = 95.068(11)°.
	b = 13.4375(12) Å	β = 99.768(11)°.
	c = 17.3057(16) Å	γ = 109.405(10)°.
Volume	2863.2(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.253 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.417 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Crystal size	0.1 x 0.09 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.24 to 26.02°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	17548	
Independent reflections	10778 [R(int) = 0.0359]	
Completeness to theta = 26.02°	95.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10778 / 94 / 629	
Goodness-of-fit on F ²	0.963	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1316	
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1397	
Extinction coefficient	0.0114(11)	
Largest diff. peak and hole	0.835 and -0.684 e.Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms except the four fluorine atoms of lower occupancy of the tetrafluoroborate anion were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The N- H atoms were located in difference map and they were refined isotropic with varying coordinates. The crystal contain some dichloromethane as solvent which is completely disordered. Because no appropriate split model was found, the data were corrected for disordered solvent using the SQUEEZE option in Platon. The tetrafluoroborate anion is disordered in two orientations and was refined using a split model.

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

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	7289(1)	7728(1)	7513(1)	16(1)
F(1)	7496(2)	9293(2)	7851(1)	24(1)
N(1)	7161(2)	6390(2)	7246(2)	21(1)
N(2)	7096(3)	5378(3)	7035(2)	31(1)
P(1)	7325(1)	8047(1)	6105(1)	19(1)
P(2)	5283(1)	7128(1)	7300(1)	19(1)
Si(1)	4851(1)	6597(1)	5447(1)	23(1)
F(2)	4336(2)	7478(2)	5286(2)	36(1)
F(3)	4171(2)	5603(2)	4774(1)	37(1)
C(1)	6272(3)	7037(3)	5340(2)	28(1)
C(2)	4616(3)	6146(3)	6400(2)	25(1)
C(11)	7277(3)	9333(3)	5883(2)	25(1)
C(12)	6505(4)	9456(4)	5294(3)	40(1)
C(13)	6494(4)	10471(4)	5196(3)	48(1)
C(14)	7256(4)	11374(4)	5686(3)	43(1)
C(15)	8047(4)	11259(3)	6253(3)	37(1)
C(16)	8056(3)	10251(3)	6360(2)	27(1)
C(21)	8546(3)	7994(3)	5779(2)	26(1)
C(22)	8977(4)	8590(4)	5220(3)	40(1)
C(23)	9910(4)	8544(4)	5000(3)	49(1)
C(24)	10431(4)	7904(4)	5345(3)	45(1)
C(25)	9995(4)	7281(4)	5884(3)	41(1)
C(26)	9051(3)	7326(4)	6100(3)	33(1)
C(31)	4716(3)	6393(3)	8063(2)	26(1)
C(32)	4510(4)	5302(4)	8009(3)	42(1)
C(33)	4164(5)	4760(5)	8621(4)	58(2)
C(34)	4031(4)	5300(5)	9285(3)	54(1)
C(35)	4237(4)	6382(5)	9346(3)	43(1)
C(36)	4579(3)	6933(4)	8737(2)	32(1)
C(41)	4616(3)	8108(3)	7206(2)	24(1)
C(42)	3507(3)	7811(4)	7204(3)	35(1)
C(43)	3003(4)	8552(4)	7092(3)	45(1)
C(44)	3592(4)	9581(4)	7000(3)	48(1)
C(45)	4670(4)	9862(4)	6984(4)	47(1)
C(46)	5188(3)	9135(3)	7097(3)	34(1)
P(3)	9321(1)	8625(1)	8117(1)	20(1)
P(4)	7751(1)	7869(1)	9026(1)	20(1)
C(51)	9076(3)	8945(3)	9112(2)	27(1)
C(61)	10163(3)	9896(3)	7876(2)	25(1)
C(62)	10134(4)	10873(3)	8177(3)	34(1)
C(63)	10723(4)	11804(4)	7932(3)	45(1)
C(64)	11345(4)	11770(4)	7369(3)	45(1)
C(65)	11352(4)	10783(4)	7047(3)	44(1)
C(66)	10776(3)	9854(4)	7291(3)	33(1)
C(71)	10220(3)	7861(3)	8291(2)	24(1)
C(72)	11308(3)	8376(4)	8677(3)	33(1)
C(73)	11962(3)	7772(4)	8825(3)	39(1)
C(74)	11557(4)	6686(4)	8602(3)	39(1)
C(75)	10476(4)	6173(4)	8229(3)	39(1)
C(76)	9817(3)	6761(3)	8073(3)	31(1)
C(81)	8031(3)	6724(3)	9372(2)	27(1)

Table 2. 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)
C(82)	8939(4)	6820(4)	9937(3)	37(1)
C(83)	9118(5)	5905(5)	10138(3)	50(1)
C(84)	8394(5)	4899(4)	9784(3)	49(1)
C(85)	7488(4)	4802(4)	9229(3)	42(1)
C(86)	7299(4)	5711(3)	9024(2)	32(1)
C(91)	7127(3)	8371(3)	9752(2)	24(1)
C(92)	7005(3)	7974(3)	10461(2)	30(1)
C(93)	6494(4)	8386(4)	10980(3)	41(1)
C(94)	6120(4)	9194(4)	10797(3)	41(1)
C(95)	6244(4)	9602(4)	10094(3)	37(1)
C(96)	6751(3)	9195(3)	9575(2)	28(1)
B(1)	5119(5)	7113(4)	3075(3)	43(1)
F(4)	5243(4)	6292(3)	3461(2)	58(1)
F(5)	4337(4)	6580(4)	2386(3)	86(2)
F(6)	4692(6)	7680(4)	3540(3)	97(2)
F(7)	6002(4)	7751(4)	2884(5)	115(2)
F(4')	5036(19)	7166(18)	2307(7)	63(6)
F(5')	5660(30)	8116(14)	3527(15)	113(11)
F(6')	5801(18)	6545(17)	3332(13)	65(7)
F(7')	4159(17)	6660(30)	3280(20)	400(80)

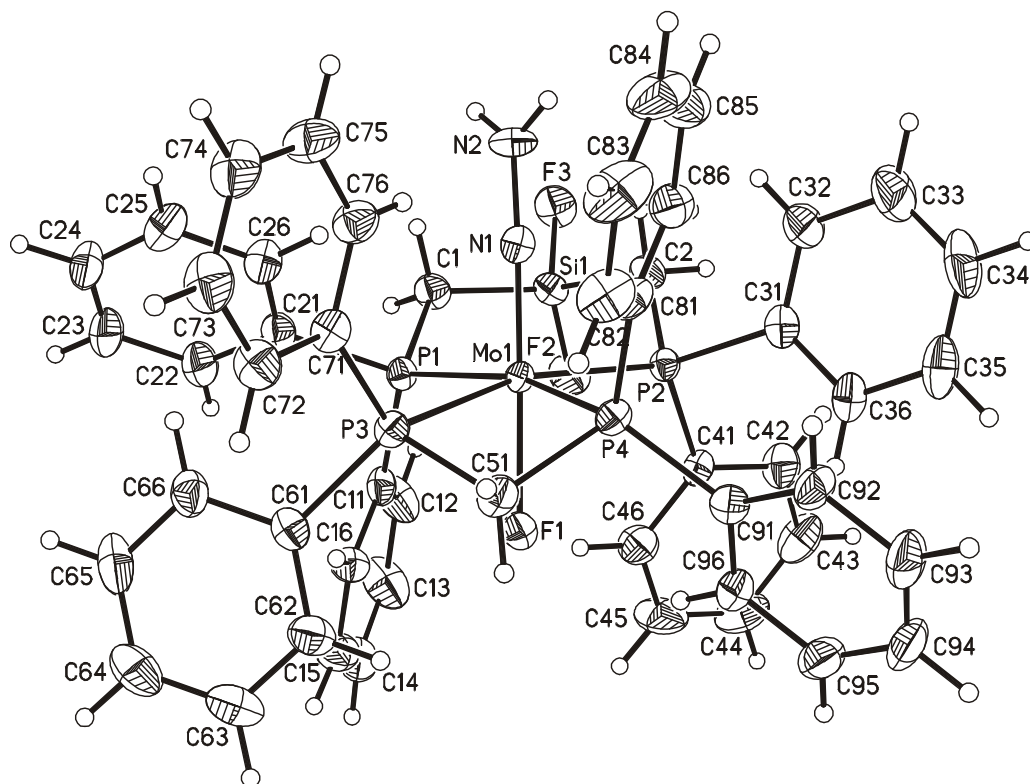


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Mo(1)-N(1)	1.759(3)	Mo(1)-P(1)	2.5168(9)
Mo(1)-F(1)	2.046(2)	Mo(1)-P(4)	2.5620(10)
Mo(1)-P(2)	2.4889(9)	Mo(1)-P(3)	2.5684(10)
N(1)-Mo(1)-F(1)	177.78(11)	P(2)-Mo(1)-P(4)	99.23(3)
N(1)-Mo(1)-P(2)	88.49(10)	P(1)-Mo(1)-P(4)	163.62(3)
F(1)-Mo(1)-P(2)	93.45(6)	N(1)-Mo(1)-P(3)	102.31(10)
N(1)-Mo(1)-P(1)	90.48(10)	F(1)-Mo(1)-P(3)	75.56(6)
F(1)-Mo(1)-P(1)	90.46(6)	P(2)-Mo(1)-P(3)	163.18(3)
P(2)-Mo(1)-P(1)	94.10(3)	P(1)-Mo(1)-P(3)	98.61(3)
N(1)-Mo(1)-P(4)	99.30(10)	P(4)-Mo(1)-P(3)	66.58(3)
F(1)-Mo(1)-P(4)	79.32(6)		
N(1)-N(2)	1.347(5)	N(2)-N(1)-Mo(1)	178.1(3)
P(1)-C(11)	1.823(4)	P(2)-C(41)	1.825(4)
P(1)-C(1)	1.834(4)	P(2)-C(2)	1.828(4)
P(1)-C(21)	1.841(4)	P(2)-C(31)	1.836(4)
Si(1)-F(2)	1.578(3)	Si(1)-C(1)	1.846(4)
Si(1)-F(3)	1.590(2)	Si(1)-C(2)	1.848(4)
C(11)-C(12)	1.387(6)	C(31)-C(32)	1.390(6)
C(11)-C(16)	1.401(6)	C(31)-C(36)	1.390(6)
C(12)-C(13)	1.393(7)	C(32)-C(33)	1.395(7)
C(13)-C(14)	1.391(8)	C(33)-C(34)	1.373(9)
C(14)-C(15)	1.377(7)	C(34)-C(35)	1.378(8)
C(15)-C(16)	1.386(6)	C(35)-C(36)	1.394(6)
C(21)-C(22)	1.389(6)	C(41)-C(46)	1.386(6)
C(21)-C(26)	1.392(6)	C(41)-C(42)	1.406(5)
C(22)-C(23)	1.387(7)	C(42)-C(43)	1.386(7)
C(23)-C(24)	1.391(8)	C(43)-C(44)	1.385(8)
C(24)-C(25)	1.383(7)	C(44)-C(45)	1.373(7)
C(25)-C(26)	1.397(6)	C(45)-C(46)	1.384(6)
C(11)-P(1)-C(1)	105.90(19)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(4)
C(11)-P(1)-C(21)	103.26(17)	C(15)-C(16)-C(11)	120.8(4)
C(1)-P(1)-C(21)	100.40(18)	C(22)-C(21)-C(26)	118.9(4)
C(11)-P(1)-Mo(1)	116.08(13)	C(22)-C(21)-P(1)	122.4(3)
C(1)-P(1)-Mo(1)	115.44(13)	C(26)-C(21)-P(1)	118.7(3)
C(21)-P(1)-Mo(1)	113.92(13)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(5)
C(41)-P(2)-C(2)	103.57(18)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0(4)
C(41)-P(2)-C(31)	103.54(18)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(4)
C(2)-P(2)-C(31)	101.74(18)	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(5)
C(41)-P(2)-Mo(1)	119.59(12)	C(21)-C(26)-C(25)	120.6(4)
C(2)-P(2)-Mo(1)	112.02(13)	C(32)-C(31)-C(36)	119.0(4)
C(31)-P(2)-Mo(1)	114.33(12)	C(32)-C(31)-P(2)	120.3(3)
F(2)-Si(1)-F(3)	105.37(15)	C(36)-C(31)-P(2)	120.5(3)
F(2)-Si(1)-C(1)	111.66(17)	C(31)-C(32)-C(33)	120.3(5)
F(3)-Si(1)-C(1)	107.82(16)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(5)
F(2)-Si(1)-C(2)	109.73(17)	C(33)-C(34)-C(35)	119.9(4)
F(3)-Si(1)-C(2)	106.32(16)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(5)
C(1)-Si(1)-C(2)	115.30(18)	C(31)-C(36)-C(35)	120.2(4)
P(1)-C(1)-Si(1)	119.8(2)	C(46)-C(41)-C(42)	119.5(4)
P(2)-C(2)-Si(1)	116.91(19)	C(46)-C(41)-P(2)	120.2(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.5(4)	C(42)-C(41)-P(2)	120.2(3)
C(12)-C(11)-P(1)	124.3(3)	C(43)-C(42)-C(41)	119.4(4)
C(16)-C(11)-P(1)	117.2(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120.2(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(4)	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119.2(4)	C(45)-C(46)-C(41)	120.2(4)

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

P(3)-C(71)	1.831(4)	P(4)-C(91)	1.821(4)
P(3)-C(61)	1.835(4)	P(4)-C(81)	1.826(4)

P(3)-C(51)	1.847(4)	P(4)-C(51)	1.854(4)
C(61)-C(62)	1.385(6)	C(81)-C(82)	1.388(6)
C(61)-C(66)	1.417(6)	C(81)-C(86)	1.394(6)
C(62)-C(63)	1.385(6)	C(82)-C(83)	1.390(7)
C(63)-C(64)	1.393(8)	C(83)-C(84)	1.387(8)
C(64)-C(65)	1.396(8)	C(84)-C(85)	1.375(8)
C(65)-C(66)	1.377(6)	C(85)-C(86)	1.390(6)
C(71)-C(76)	1.385(6)	C(91)-C(92)	1.394(6)
C(71)-C(72)	1.404(5)	C(91)-C(96)	1.397(6)
C(72)-C(73)	1.388(6)	C(92)-C(93)	1.398(6)
C(73)-C(74)	1.370(7)	C(93)-C(94)	1.378(7)
C(74)-C(75)	1.390(6)	C(94)-C(95)	1.391(7)
C(75)-C(76)	1.379(6)	C(95)-C(96)	1.392(6)
C(71)-P(3)-C(61)	105.07(17)	C(91)-P(4)-C(81)	107.03(18)
C(71)-P(3)-C(51)	103.53(18)	C(91)-P(4)-C(51)	104.58(17)
C(61)-P(3)-C(51)	105.82(18)	C(81)-P(4)-C(51)	106.95(19)
P(3)-C(51)-P(4)	99.08(18)	C(82)-C(81)-C(86)	119.5(4)
C(62)-C(61)-C(66)	119.0(4)	C(82)-C(81)-P(4)	123.3(3)
C(62)-C(61)-P(3)	122.9(3)	C(86)-C(81)-P(4)	117.2(3)
C(66)-C(61)-P(3)	117.7(3)	C(81)-C(82)-C(83)	119.6(5)
C(63)-C(62)-C(61)	120.8(4)	C(84)-C(83)-C(82)	120.6(5)
C(62)-C(63)-C(64)	120.4(4)	C(85)-C(84)-C(83)	119.9(4)
C(63)-C(64)-C(65)	119.0(4)	C(84)-C(85)-C(86)	120.0(5)
C(66)-C(65)-C(64)	121.1(5)	C(85)-C(86)-C(81)	120.4(4)
C(65)-C(66)-C(61)	119.6(4)	C(92)-C(91)-C(96)	119.2(4)
C(76)-C(71)-C(72)	119.5(4)	C(92)-C(91)-P(4)	123.5(3)
C(76)-C(71)-P(3)	120.0(3)	C(96)-C(91)-P(4)	117.3(3)
C(72)-C(71)-P(3)	120.4(3)	C(91)-C(92)-C(93)	120.1(4)
C(73)-C(72)-C(71)	119.2(4)	C(94)-C(93)-C(92)	120.2(4)
C(74)-C(73)-C(72)	120.8(4)	C(93)-C(94)-C(95)	120.2(4)
C(73)-C(74)-C(75)	120.0(4)	C(94)-C(95)-C(96)	119.8(4)
C(76)-C(75)-C(74)	119.9(4)	C(95)-C(96)-C(91)	120.4(4)
C(75)-C(76)-C(71)	120.5(4)		
B(1)-F(7)	1.325(6)	B(1)-F(4)	1.380(6)
B(1)-F(4')	1.327(12)	B(1)-F(5')	1.388(13)
B(1)-F(7')	1.353(12)	B(1)-F(5)	1.401(6)
B(1)-F(6)	1.376(6)	B(1)-F(6')	1.414(12)
F(7)-B(1)-F(6)	111.2(5)	F(4')-B(1)-F(7')	113.9(12)
F(7)-B(1)-F(4)	115.7(5)	F(4')-B(1)-F(5')	111.0(11)
F(6)-B(1)-F(4)	107.6(4)	F(7')-B(1)-F(5')	109.3(12)
F(7)-B(1)-F(5)	109.8(5)	F(4')-B(1)-F(6')	111.1(10)
F(6)-B(1)-F(5)	108.6(5)	F(7')-B(1)-F(6')	108.6(12)
F(4)-B(1)-F(5)	103.4(4)	F(5')-B(1)-F(6')	102.3(10)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mo(1)	16(1)	18(1)	14(1)	3(1)	3(1)	7(1)
F(1)	23(1)	26(1)	21(1)	4(1)	4(1)	6(1)
N(1)	21(1)	27(2)	16(1)	4(1)	2(1)	9(1)
N(2)	39(2)	18(2)	34(2)	-3(1)	4(2)	11(1)
P(1)	20(1)	22(1)	15(1)	3(1)	4(1)	7(1)
P(2)	17(1)	22(1)	20(1)	5(1)	4(1)	8(1)
Si(1)	23(1)	23(1)	20(1)	2(1)	0(1)	5(1)
F(2)	38(1)	36(1)	35(1)	15(1)	4(1)	16(1)
F(3)	35(1)	37(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(1)	28(2)	26(2)	23(2)	-1(2)	3(2)	5(2)
C(2)	25(2)	23(2)	25(2)	6(1)	3(1)	7(1)
C(11)	24(2)	30(2)	24(2)	10(2)	11(1)	10(2)
C(12)	31(2)	41(2)	41(3)	20(2)	-2(2)	5(2)
C(13)	37(2)	49(3)	59(3)	31(2)	1(2)	15(2)
C(14)	48(3)	38(2)	58(3)	28(2)	24(2)	25(2)
C(15)	48(2)	30(2)	35(2)	8(2)	11(2)	14(2)
C(16)	32(2)	25(2)	23(2)	5(2)	4(2)	11(2)
C(21)	24(2)	28(2)	22(2)	2(2)	5(1)	5(2)
C(22)	43(2)	40(2)	44(3)	15(2)	23(2)	13(2)
C(23)	53(3)	48(3)	58(3)	16(2)	41(3)	17(2)
C(24)	33(2)	46(3)	58(3)	0(2)	25(2)	10(2)
C(25)	39(2)	49(3)	43(3)	3(2)	15(2)	23(2)
C(26)	31(2)	39(2)	34(2)	7(2)	11(2)	14(2)
C(31)	22(2)	35(2)	24(2)	9(2)	5(1)	11(2)
C(32)	55(3)	37(2)	46(3)	22(2)	25(2)	21(2)
C(33)	76(4)	56(3)	63(4)	39(3)	39(3)	30(3)
C(34)	51(3)	77(4)	48(3)	42(3)	27(2)	25(3)
C(35)	34(2)	71(3)	25(2)	14(2)	11(2)	17(2)
C(36)	23(2)	45(2)	25(2)	5(2)	7(2)	8(2)
C(41)	25(2)	29(2)	21(2)	5(1)	8(1)	12(2)
C(42)	23(2)	44(2)	39(2)	9(2)	6(2)	15(2)
C(43)	33(2)	64(3)	47(3)	4(2)	7(2)	33(2)
C(44)	54(3)	48(3)	53(3)	2(2)	3(2)	37(2)
C(45)	48(3)	28(2)	69(4)	10(2)	5(2)	22(2)
C(46)	31(2)	34(2)	39(2)	7(2)	7(2)	15(2)
P(3)	18(1)	23(1)	19(1)	1(1)	2(1)	8(1)
P(4)	23(1)	24(1)	16(1)	2(1)	3(1)	10(1)
C(51)	23(2)	31(2)	22(2)	-3(2)	2(1)	8(2)
C(61)	18(2)	28(2)	25(2)	8(2)	0(1)	7(1)
C(62)	41(2)	27(2)	31(2)	3(2)	7(2)	8(2)
C(63)	53(3)	26(2)	46(3)	3(2)	3(2)	6(2)
C(64)	43(3)	35(2)	53(3)	22(2)	5(2)	7(2)
C(65)	29(2)	58(3)	56(3)	32(3)	20(2)	18(2)
C(66)	26(2)	36(2)	41(2)	13(2)	11(2)	14(2)
C(71)	23(2)	31(2)	18(2)	4(1)	1(1)	12(2)
C(72)	26(2)	36(2)	35(2)	8(2)	1(2)	12(2)
C(73)	24(2)	52(3)	44(3)	14(2)	1(2)	17(2)
C(74)	33(2)	53(3)	43(3)	20(2)	7(2)	28(2)
C(75)	42(2)	35(2)	44(3)	5(2)	4(2)	22(2)
C(76)	28(2)	32(2)	33(2)	0(2)	3(2)	13(2)
C(81)	33(2)	33(2)	21(2)	5(2)	9(2)	20(2)

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(82)	42(2)	47(2)	26(2)	4(2)	-2(2)	24(2)
C(83)	66(3)	69(3)	33(3)	14(2)	4(2)	50(3)
C(84)	83(4)	49(3)	39(3)	20(2)	21(3)	48(3)
C(85)	63(3)	35(2)	39(3)	15(2)	20(2)	25(2)
C(86)	43(2)	33(2)	24(2)	9(2)	10(2)	17(2)
C(91)	22(2)	26(2)	21(2)	1(1)	1(1)	7(1)
C(92)	37(2)	35(2)	19(2)	1(2)	9(2)	14(2)
C(93)	42(2)	56(3)	25(2)	5(2)	16(2)	14(2)
C(94)	35(2)	51(3)	38(2)	-6(2)	18(2)	16(2)
C(95)	37(2)	35(2)	41(3)	-1(2)	11(2)	16(2)
C(96)	26(2)	32(2)	30(2)	4(2)	10(2)	13(2)
B(1)	64(3)	31(2)	29(3)	6(2)	11(2)	11(2)
F(4)	93(3)	38(2)	43(2)	16(2)	14(2)	21(2)
F(5)	96(4)	80(3)	58(3)	0(2)	-22(2)	22(3)
F(6)	170(6)	70(3)	85(4)	11(3)	73(4)	62(3)
F(7)	79(3)	81(4)	176(7)	44(4)	61(4)	-4(3)

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

	x	y	z	U(eq)
H(1N2)	7020(70)	5130(70)	6490(60)	110(30)
H(2N2)	7050(80)	4890(90)	7360(70)	130(40)
H(1A)	6476	6394	5293	33
H(1B)	6297	7312	4829	33
H(2A)	3827	5890	6377	30
H(2B)	4853	5527	6451	30
H(12)	5981	8846	4955	48
H(13)	5962	10547	4791	57
H(14)	7231	12063	5630	51
H(15)	8591	11873	6573	44
H(16)	8596	10182	6761	32
H(22)	8629	9035	4986	48
H(23)	10193	8950	4613	59
H(24)	11086	7894	5210	54
H(25)	10335	6824	6107	49
H(26)	8751	6897	6470	40
H(32)	4604	4924	7554	51
H(33)	4019	4013	8579	70
H(34)	3798	4928	9701	65
H(35)	4145	6756	9805	51
H(36)	4718	7679	8783	38
H(42)	3106	7110	7280	41
H(43)	2250	8352	7078	54
H(44)	3249	10094	6947	58
H(45)	5062	10559	6895	56
H(46)	5939	9340	7100	40
H(51A)	9026	9663	9198	32
H(51B)	9638	8889	9539	32
H(62)	9704	10906	8555	41
H(63)	10703	12470	8150	54
H(64)	11757	12409	7206	54
H(65)	11760	10752	6654	53
H(66)	10789	9188	7067	39
H(72)	11594	9128	8834	39
H(73)	12700	8116	9085	47
H(74)	12016	6283	8701	47
H(75)	10192	5419	8083	47
H(76)	9080	6410	7814	38
H(82)	9435	7506	10185	45
H(83)	9742	5969	10522	60
H(84)	8523	4279	9924	59
H(85)	6991	4114	8986	51
H(86)	6669	5641	8645	38
H(92)	7269	7423	10592	36
H(93)	6405	8108	11460	49
H(94)	5776	9473	11153	49
H(95)	5983	10157	9969	44
H(96)	6842	9479	9098	34

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Doktor Tuczec für die Vergabe des interessanten Themas und dem allzeit offenen Ohr.

Herrn Doktor Peters danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und für die viele Hilfe.

Frau Cornelissen, Frau Pehlke und Frau Karbstein danke ich für die Anfertigung der Elementar- und Halogenanalysen.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Bensch und seinen Mitarbeitern, Zhida Huang und Christian Stoltenberg, möchte ich für die Bereitstellung des SBA-15 und die Hilfe danken.

Ich danke Priv. Doz. Dr. Christian Näther und Inke Jess für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

Besonders möchte ich auch meinem Arbeitskreis danken für die angenehme Atmosphäre und die Diskussionsbereitschaft.

Ich möchte meinen Freunden danken für die Unterstützung und insbesondere Gönnern, für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

René möchte ich danken für –um es kurz zu machen- einfach alles.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Kristina Klatt

Geboren am 12.02.1981 in Husum

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1987-08/1990 Grund- und Hauptschule Mildstedt

08/1990-08/2000 Theodor-Storm-Schule Husum

Hochschulausbildung

10/2000-10/2004 Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

01/2005-07/2005 Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. Felix Tuczek am Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel mit dem Titel: „Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdän-N₂-Komplexen in Pentaphosphinkoordination“.

Ab 10/2005 Promotion bei Prof. Dr. Felix Tuczek am Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

Publikationen

K. Klatt, G. Stephan, G. Peters, F. Tucek, „Spectroscopic characterization of molybdenum dinitrogen complexes containing a combination of di- and triphosphine coligands: ^{31}P NMR analysis of five-spin systems“, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, *14*, 6541.

K. Klatt, C. Näther, F. Tucek, „[Bis(diphenylphosphino)methane- $\kappa^2\text{P,P}$][bis(diphenylphosphinomethyl)-diethoxysilane- $\kappa^2\text{P,P}$]bis(dinitrogen)-molybdenum(0) benzene 0.7-solvate“, *Acta. Cryst.*, in press.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig 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.

