

Synthese und Untersuchung von  
Distickstoffkomplexen mit Tripod-Liganden

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät

vorgelegt von

Jan Krahrmer

Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

16. Februar 2011



Referent: Prof. Dr. Felix Tuzek

Koreferent: Prof. Dr. Norbert Stock

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 2011

Zum Druck genehmigt: Prof. Dr. L. Kipp, Dekan



# Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Analyse von Molybdänkomplexen mit tripodalen Liganden zur Stickstofffixierung. Ein Molybdän(III)-Komplex mit dem kommerziell erhältlichen  $P_3$ -Tripodligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan wurde dargestellt und verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, diesen mit verschiedenen Coliganden zu Stickstoffkomplexen umzusetzen, die in der Lage sind, den  $N_2$ -Liganden für eine Protonierung zu dem entsprechenden Hydrazidokomplex zu aktivieren. Die Komplexe wurden NMR-, IR-, ESR-, UV/Vis-, Raman-spektroskopisch, röntgenstrukturanalytisch und elektrochemisch untersucht.

Es wurde weiterhin untersucht, ob eine Pentaphosphinkoordination auch mit Molybdänkomplexen der Oxidationsstufe drei möglich ist.

Ferner wurde die Darstellung von mehreren tripodalen Liganden in einem Syntheseweg, ausgehend von 3,3'-Dichlorpivalinsäure, beschrieben, die zwei Diphenylphosphingruppen und eine Aminogruppe mit verschiedenen Resten tragen. Die so zugänglichen Liganden wurden ebenfalls zu Molybdän(III)komplexen umgesetzt und ihr Potential Stickstoff zu fixieren und zu aktivieren, untersucht.

Es wurde weiterhin eine Synthese für einen fünfzähligen Liganden mit vier Diphenylphosphin-Donoratomen und einem Amin-Donoratom entwickelt und dessen Potential getestet,  $N_2$ -Komplexe zu bilden.

Es wurden außerdem versucht verschiedene Ruthenium- und Eisen(II)komplexe mit allen in dieser Arbeit verwendeten tripodalen Liganden zu synthetisieren und versucht, eine Pentaphosphinkoordination an Eisen und Ruthenium zu erreichen.



# Abstract

This work is concerned with the synthesis and spectroscopic characterisation of molybdenum complexes with tripodal ligands for nitrogen fixation. A molybdenum(III) complex with the commercially available ligand 1,1,1-tris(diphenylphosphino-methyl)ethane was prepared and converted into miscellaneous nitrogen complexes by the aid of several different coligands. Some of these complexes enable the  $N_2$ -ligand to be protonated to the corresponding hydrazido complex by the aid of trifluoromethanesulfonic acid. The complexes were analysed by NMR-, IR-, ESR-, UV/Vis-, Raman spectroscopy, X-ray analysis and cyclic voltammetry. Furthermore, it was investigated if a pentaphosphine coordination in molybdenum(III) complexes can be achieved. Moreover, the synthesis of a number of tripodal ligands bearing two phosphine donors and one amine donor based on 3,3'-dichloropivalic acid is described. Molybdenum(III) complexes were synthesised with these ligands and their potential for nitrogen fixation was investigated. On top of that a synthesis of a ligand with four phosphine donors and one amine donor was developed and its capability of forming  $N_2$ -complexes was tested. In addition it was tried to form ruthenium and iron complexes with all previously mentioned tripodal ligands and to construct a pentaphosphine coordination on both molybdenum and iron metal centers.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	N <sub>2</sub> -Fixierung durch Nitrogenase . . . . .	4
2.1.1	Aufbau der Nitrogenase . . . . .	7
2.1.2	Vorkommen der Nitrogenase . . . . .	8
2.1.3	Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase . . . . .	9
2.2	N <sub>2</sub> -Fixierung durch das Haber-Bosch-Verfahren . . . . .	11
2.3	Synthetische Stickstofffixierung . . . . .	13
2.3.1	Aktivierung des N <sub>2</sub> -Liganden . . . . .	14
2.3.2	Schrock-Zyklus . . . . .	15
2.3.3	Chatt-Zyklus . . . . .	17
2.3.4	Stickstofffixierung mit P <sub>3</sub> -Liganden . . . . .	19
2.3.5	Stickstofffixierung mit Liganden die sowohl P-, als auch N-Donor- atome enthalten . . . . .	21
2.3.6	Oberflächenfixierung von N <sub>2</sub> -Komplexen . . . . .	23
2.4	Tripodale Liganden und deren Komplexe . . . . .	24
2.4.1	Zyklische, tripodale Liganden . . . . .	24
2.4.2	Tripodale Liganden mit Isobutyl- oder Neopentyl-Grundgerüst . .	25
2.4.3	Eigenschaften tripodaler Liganden . . . . .	27
2.4.4	Polymerfixierung tripodaler Liganden . . . . .	28
2.4.5	Tripodale Liganden mit verschiedenen Donoratomen . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Molybdän N<sub>2</sub>-Pentaphosphin-Komplexe</b>	<b>30</b>
3.1	Synthesen mit zweizählig gebundenen Liganden . . . . .	32
3.1.1	[MoCl <sub>4</sub> (κ <sup>2</sup> -P <sub>3</sub> )] . . . . .	33
3.1.2	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (κ <sup>2</sup> -P <sub>3</sub> )(dppm)] und [Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dppm)] . . . . .	33

3.2	Synthesen mit dreizählig gebundenen Liganden . . . . .	35
3.2.1	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] . . . . .	35
3.2.2	[MoCl <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] . . . . .	35
3.2.3	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dppm)] . . . . .	36
3.2.4	Versuchte Darstellung von [Mo(NNH <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dppm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	37
3.2.5	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	38
3.2.6	[Mo( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	38
3.2.7	[Mo(NNH <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	39
3.2.8	[Mo( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	39
3.2.9	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> )] und [Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . . . .	40
3.2.10	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> )(PPhMe <sub>2</sub> )] . . . . .	41
3.3	Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	42
3.3.1	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] und [MoCl <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] . . . . .	42
3.3.2	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> )(dppm)] . . . . .	51
3.3.3	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dppm)] . . . . .	54
3.3.4	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	60
3.3.5	[Mo( <sup>15</sup> N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	67
3.3.6	[Mo(NNH <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	72
3.3.7	[Mo( <sup>15</sup> N <sup>15</sup> NH <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	75
3.3.8	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> )] und [Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] . . . . .	78
3.3.9	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> )(PPhMe <sub>2</sub> )] . . . . .	81
3.4	Diskussion . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Molybdän(III)-Komplexe in Pentaphosphinumgebung</b>	<b>88</b>
4.1	Synthesen . . . . .	89
4.1.1	[Mo(OTf) <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] . . . . .	89
4.1.2	[Mo(OTf)(P <sub>3</sub> )dmpm](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	89
4.1.3	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	90
4.2	Spektroskopische Untersuchungen . . . . .	91
4.2.1	Schwingungsspektroskopische Analyse der Komplexe [Mo(OTf) <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] und [Mo(OTf)(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	91
4.2.2	ESR Spektroskopie der Komplexe [Mo(OTf) <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] und [Mo(OTf)(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	91
4.2.3	Cyclovoltammetrie von [Mo(OTf)(P <sub>3</sub> )(dmpm)](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	93
4.2.4	Vergleich der UV/Vis-Spektren der Molybdän(III)-Komplexe . . . . .	93

4.2.5	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	95
4.3	Diskussion . . . . .	96

## 5 Molybdänkomplexe mit gemischten P<sub>2</sub>N-Liganden 98

5.1	Synthese der Liganden . . . . .	100
5.1.1	Synthese von Diphenylphosphin (HPPh <sub>2</sub> ) . . . . .	100
5.1.2	Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N,N-diethyl)-aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub> ) . . . . .	101
5.1.3	Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-(N-(Methyl)N-(phenyl)aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> N(PhMe)) . . . . .	104
5.1.4	Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N,N-diphenyl)aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> N(Ph <sub>2</sub> )) . . . . .	107
5.1.5	Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N-phenyl)aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> N(PhH)) . . . . .	107
5.1.6	Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N,N-diallyl)aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> N(Allyl) <sub>2</sub> ) . . . . .	109
5.1.7	Synthese von Diphenylphosphinoboran . . . . .	113
5.1.8	Synthese von N,N-Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)acetamid (prPNAcP) . . . . .	114
5.1.9	Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl) (N,N-bis(3-diphenylphosphinopropyl)aminomethyl)ethan (P <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> ) . . . . .	117
5.2	Synthese der Komplexe . . . . .	122
5.2.1	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub> )] . . . . .	122
5.2.2	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> N(Allyl) <sub>2</sub> )] . . . . .	123
5.2.3	[MoBr <sub>3</sub> (prPNAcP)] . . . . .	124
5.2.4	Versuchte Darstellung von [Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (prPNAcP)(PMePh <sub>2</sub> )] . . . . .	125
5.2.5	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (κ <sup>2</sup> -P <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub> )(dppm)] . . . . .	126
5.2.6	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> )] . . . . .	126
5.2.7	Versuchte Darstellung von [Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> )] (Syntheseweg a) . . . . .	127
5.2.8	Versuchte Darstellung von [Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> )] (Syntheseweg b) . . . . .	128
5.3	Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe . . . . .	129
5.3.1	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> N(R) <sub>2</sub> )]-Komplexe . . . . .	129
5.3.2	[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (κ <sup>2</sup> -P <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub> )(dppm)] . . . . .	132
5.3.3	Reduktion von [MoBr <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> )] Syntheseweg a und b . . . . .	135

5.4	Diskussion . . . . .	137
5.4.1	Synthese der Liganden . . . . .	137
5.4.2	Synthese der Komplexe . . . . .	140
5.4.3	Reduktion von $[\text{MoBr}_3(\text{P}_2\text{NP}_2)]$ Syntheseweg a und b . . . . .	143
<b>6</b>	<b>Verschiedene Eisenkomplexe mit Tripod-Liganden</b>	<b>145</b>
6.1	Synthesen . . . . .	146
6.1.1	$[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$ . . . . .	146
6.1.2	$[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$ . . . . .	146
6.1.3	Versuchte Darstellung von $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ . . . . .	147
6.1.4	$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ . . . . .	147
6.1.5	$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ . . . . .	148
6.2	Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe . . . . .	149
6.2.1	Schwingungsspektroskopische Analyse . . . . .	149
6.2.2	$[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$ . . . . .	149
6.2.3	$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ . . . . .	150
6.2.4	$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ . . . . .	154
6.2.5	Versuchte Darstellung von $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ . . . . .	155
6.3	Diskussion . . . . .	159
<b>7</b>	<b>Verschiedene Rutheniumkomplexe mit Tripod-Liganden</b>	<b>161</b>
7.1	Synthesen . . . . .	162
7.1.1	Versuchte Synthese von $[\text{Ru}(\text{P}_3)(\text{dppm})(\text{OTf})]\text{OTf}$ . . . . .	162
7.1.2	Versuchte Synthese von $[\text{RuCl}(\text{P}_3)(\text{dppm})]\text{PF}_6$ . . . . .	162
7.1.3	Versuchte Synthese von $[\text{RuH}_2(\text{P}_3)(\text{PPh}_3)]$ . . . . .	163
7.1.4	Versuchte Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$ . . . . .	164
7.1.5	Versuchte Synthese von $[\text{RuCl}(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{OAc})]$ . . . . .	164
7.2	Diskussion . . . . .	166
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>167</b>
<b>9</b>	<b>Geräte und Methoden</b>	<b>171</b>
9.1	Synthese und Probenvorbereitung . . . . .	171
9.2	Schwingungsspektroskopie . . . . .	172
9.2.1	MIR . . . . .	172
9.2.2	FIR . . . . .	172
9.2.3	Raman . . . . .	172

9.2.4	Resonanz-Raman . . . . .	172
9.3	NMR-Spektroskopie . . . . .	172
9.4	Elementaranalyse . . . . .	173
9.5	Elektrochemie . . . . .	173
9.6	Kristallstrukturbestimmung . . . . .	173
9.7	Elektronenspinresonanz (ESR) . . . . .	174
9.8	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	174
9.9	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	174
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>175</b>
<b>Anhang</b>		<b>183</b>
10	Kristallographischer Anhang . . . . .	183
10.1	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] . . . . .	183
10.2	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] . . . . .	194
10.3	[Fe(P <sub>2</sub> N(Et) <sub>2</sub> )(MeCN) <sub>4</sub> ](OTf) <sub>2</sub> . . . . .	205

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Everything starts somewhere,  
although many physicists  
disagree.

---

*(Terry Pratchett)*

Die Stickstofffixierung kann in vier Bereiche unterteilt werden, in die biologische, chemische, synthetische und technische.

Die technische Stickstofffixierung bezeichnet die Umsetzung von Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak und ist einer der wichtigsten, großtechnischen Prozesse. Ammoniak gehört zu den weltweit am meisten produzierten Grundchemikalien und wird heute ausschließlich nach dem Haber-Bosch-Verfahren hergestellt. Er kann zu Nitraten und Nitriten oxidiert werden und dient als Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen von Kunstdüngern, Kunststoffen und Farben, Sprengstoffen und Medikamenten.<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup>

Unter der chemischen Stickstofffixierung verstehen wir die Verbrennung von Luftstickstoff durch z.B. Blitzschlag oder durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen zu Stickstoffoxiden.

Die biologische Stickstofffixierung beschreibt die Aufnahme von Luftstickstoff durch Mikroorganismen und die Umwandlung dessen in stickstoffhaltige Biomoleküle. Dieser Prozess wird durch das Enzym Nitrogenase katalysiert, dessen reaktives Zentrum einen Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) enthält. In allen Lebewesen ist Stickstoff ein Bestandteil von essentiellen Molekülen wie Proteinen, Aminosäuren, Lipiden, RNA und DNA und ist somit entscheidend für lebensbestimmende Prozesse wie Stofftransport, Biokatalyse, Strukturgebung, Wachstum, Stofferkennung, Reproduktion, Informations-, und Nährstoffspeicherung.

Die anthropogene Einbringung von stickstoffhaltigen Verbindung in die Natur liegt heute bei 160 Megatonnen pro Jahr. Damit ist sie größer als die biologische Stickstofffixierung an Land (110 Megatonnen pro Jahr) und als die in den Ozeanen (140 Me-

gatonnen pro Jahr).<sup>[6]</sup> Es wird vermutet, dass diese Störung des mit dem Kohlenstoffzyklus eng verbundenem Stickstoffzyklus Einfluss auf die globale Erwärmung nehmen kann. Jedoch sind die globalen Zyklen sehr komplex. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die zusätzliche Einbringung von stickstoffhaltigen Verbindungen in die Natur den Anteil der Treibhausgase in der Luft erhöhen oder senken wird. Zudem wird heute schon die Eutrophierung von Ökosystemen durch Erhöhung der Nitratkonzentrationen in Flüssen und Seen und die Abnahme der Ozonschicht durch Stickstoffoxide beobachtet.<sup>[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]</sup>

Unter den Begriff der synthetischen Stickstofffixierung fallen die Distickstoffkomplexe mit Übergangsmetallen. Seit Entdeckung des ersten  $N_2$ -Komplexes  $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$  durch Allen und Senoff 1965 hat sich die Zahl der Übergangsmetall-, Lanthanoid- und Actinoidkomplexe mit Distickstoffliganden radikal vergrößert.<sup>[15]</sup>

Die Stickstofffixierung stellt ein wichtiges Teilgebiet der bioanorganischen Chemie dar und beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung von  $N_2$ -Komplexen. Darüber hinaus ist natürlich die Protonierung und Reduktion des im Komplex aktivierten Stickstoffs zu Ammoniak von besonderem Interesse.

Die bekanntesten Beispiele sind die  $N_2$ -end-on koordinierenden Molybdän und Wolframkomplexe, auf denen Chatt- und Schrock-Zyklus gründen.

Der Schrock-Zyklus geht von einem Molybdän(III)-Komplex mit einem sterisch anspruchsvollen Triamidoaminliganden aus. Durch Zugabe einer geeigneten Protonen- und Elektronenquelle kann der Schrock-Zyklus in bis zu sechs Zyklen, Stickstoff in Ammoniak umwandeln. Das Metallzentrum durchläuft dabei die Oxidationsstufen +3 bis +6. Der Amidligand bewirkt eine starke Aktivierung des Stickstoffs und schützt den Komplex durch seine Abschirmung vor Nebenreaktionen. Die Donoratome werden jedoch durch die sauren Reaktionsbedingungen protoniert, was zu einer Zersetzung des Komplexes führt.<sup>[16]</sup>

Die Chatt-Systeme gehen von Molybdän(0) und Wolfram(0)komplexen mit äquatorial koordinierenden, zweizähligen Phosphinliganden aus. Pickett und Talarmin konnten zeigen, dass Stickstoff mit diesen Komplexen in einer elektrochemischen Reaktion in drei Zyklen zu Ammoniak umgewandelt werden kann. Durch die stark koordinierenden Phosphinliganden konnten mehrere Zwischenstufen dieses Zyklus isoliert werden. Es treten jedoch eine Reihe von Nebenreaktionen auf, die zu einer irreversiblen Zerstörung der katalytischen Aktivität führen. Die labile *trans*-Position zum  $N_2$ -Liganden spielt hier eine zentrale Rolle.<sup>[17, 18]</sup>

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung neuer Stickstoffkomplexe des Molybdäns mit tripodalen Liganden zur Stickstofffixierung. Tripodale Liganden können durch faciale Koordination die *trans*-Position effektiv absättigen und besitzen somit das Potential, die Zwischenstufen des Chatt-Zyklus zu stabilisieren.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden daher Distickstoffkomplexe in Pentaphosphinkoordination mit dem tripodalen Phosphinliganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1** und verschiedenen Coliganden synthetisiert und insbesondere auf ihr Potential, den N<sub>2</sub>-Liganden für weitere Reaktionen zu aktivieren, untersucht. Hierfür war es nötig, eine geeignete Molybdänvorstufe mit bereits gebundenem tripodalen Liganden darzustellen, die dann mit verschiedenen Coliganden zu Stickstoffkomplexen der Oxidationsstufe 0 mit insgesamt fünf koordinierenden Phosphin-Donoratomen reduziert werden konnte. Es wurde ein Komplex gefunden, der das Potential erkennen ließ, den N<sub>2</sub>-Liganden hinsichtlich einer Protonierung zu einem Hydrazidokomplex zu aktivieren. Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Frage, ob eine Pentaphosphinkoordination auch auf Molybdän(III)-Stufe möglich ist.

Im dritten Abschnitt werden verschiedene tripodale Liganden mit zwei Phosphin- und einem Amin-Donoratom dargestellt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Liganden sollten die Vorteile der Chatt-Systeme (Komplexstabilität durch Phosphinliganden) und Schrock-Systeme (Aminligand *trans* zum N<sub>2</sub>-Liganden für eine höhere Aktivierung) in sich vereinen. Die Liganden wurden ebenfalls an einen Molybdän(III)-Precursor gebunden und zu Stickstoffkomplexen reduziert.

Es wurde weiterhin eine Synthese für einen fünfzähligen Liganden mit vier Diphenylphosphin-Donoratomen und einem Amin-Donoratom entwickelt und dessen Potential getestet, N<sub>2</sub>-Komplexe zu bilden.

Dem vierten und fünften Abschnitt liegt die Fragestellung zugrunde, ob eine Pentaphosphinkoordination auch an einem Eisen- oder Rutheniumzentralatom möglich ist und ob sich mit den im vorherigen Abschnitt dargestellten Liganden Eisen- oder Rutheniumkomplexe synthetisieren lassen.

Die Untersuchung der Aktivierung der N-N-Dreifachbindung für weitere Reaktionen und die Aufklärung der Struktur der Komplexe wurde mit Hilfe der NMR-, IR-, ESR-, UV/Vis-, Raman-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Cyclovoltammetrie durchgeführt.



## 2 Grundlagen

Chemistry means the difference  
between poverty and starvation  
and the abundant life.

---

(Robert Brent)

### 2.1 N<sub>2</sub>-Fixierung durch Nitrogenase

Die biologische Stickstofffixierung, also die Bindung und Aktivierung von Stickstoff und die Reduktion zu Ammoniak ist ein fundamentaler biochemischer Prozess in der belebten Natur. Sie ist der erste Schritt im Stickstoffkreislauf, welcher aus den Teilschritten Stickstofffixierung (Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak), Nitrifikation (Umsetzung von Ammoniak zu Nitrat), Stickstoffassimilation (Einbau von Nitrat und Ammonium in stickstoffhaltige Verbindungen wie Aminosäuren), Ammonifikation (Zersetzung stickstoffhaltiger Verbindungen durch Destruenten zu Ammoniak), Nitratreduktion zu Nitrit und Denitrifikation (Umsetzung von Nitrit zu Stickstoff zur Energiegewinnung) besteht (Abb. 2.1).<sup>[7, 8, 9, 10, 6, 11, 12, 13, 14]</sup>

Die biologische Stickstofffixierung wird durch das Enzym Nitrogenase katalysiert. Sie ist ein wichtiges Forschungsgebiet der bioanorganischen Chemie, die Arbeitsbereiche sind die Erforschung des enzymatischen Prozesses mit dem Ziel, den Reaktionsmechanismus auf molekularer Ebene zu verstehen. Für die erste röntgenstrukturanalytische Untersuchung wurde Nitrogenase aus dem Bakterium *Azotobacter Vinelandii* isoliert (Abb. 2.2).

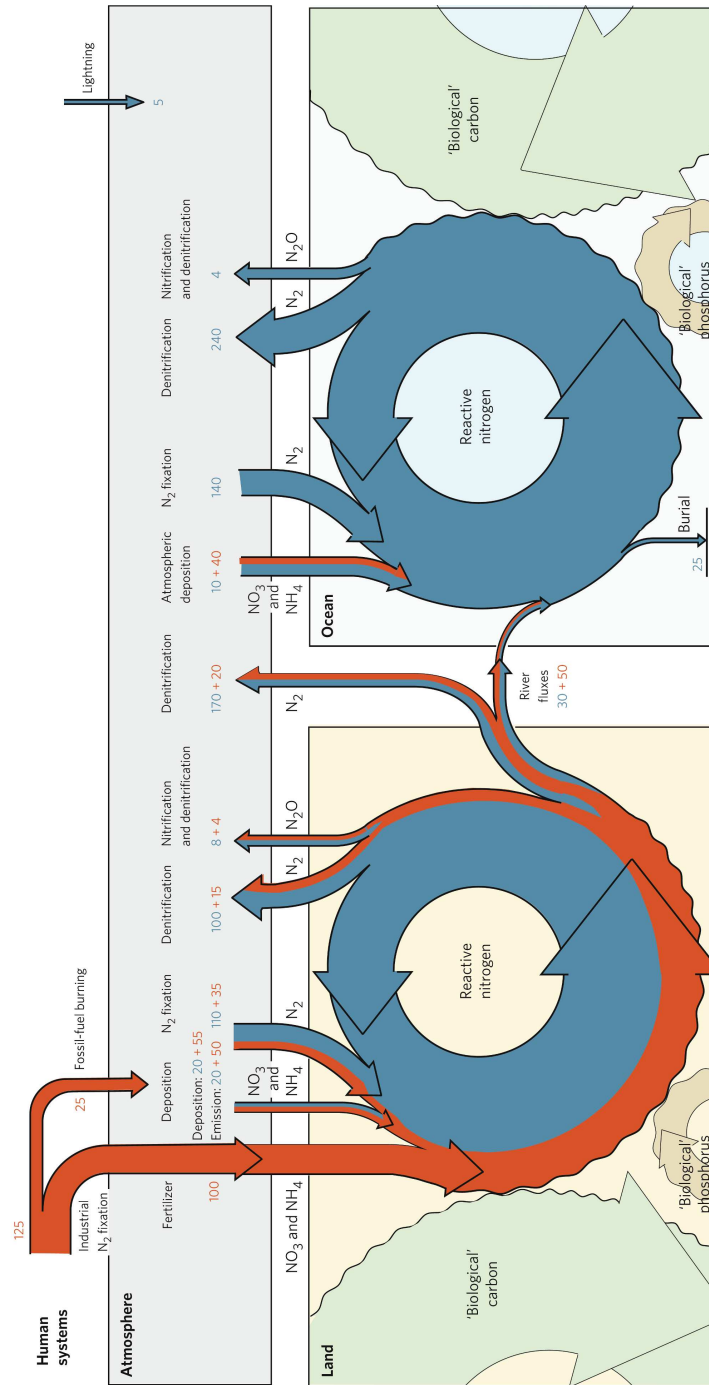


Abbildung 2.1: Beschreibung des Stickstoffkreislaufs an Land und im Ozean. Es ist weiterhin die Kopplung der Zyklen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Phosphors dargestellt. Der blaue Fluss beschreibt den natürlichen Stickstoffkreislauf, der orangene die anthropogene Störung desselben. Die Daten (Megatonnen N pro Jahr) stammen aus dem Jahr 1990<sup>[6]</sup>

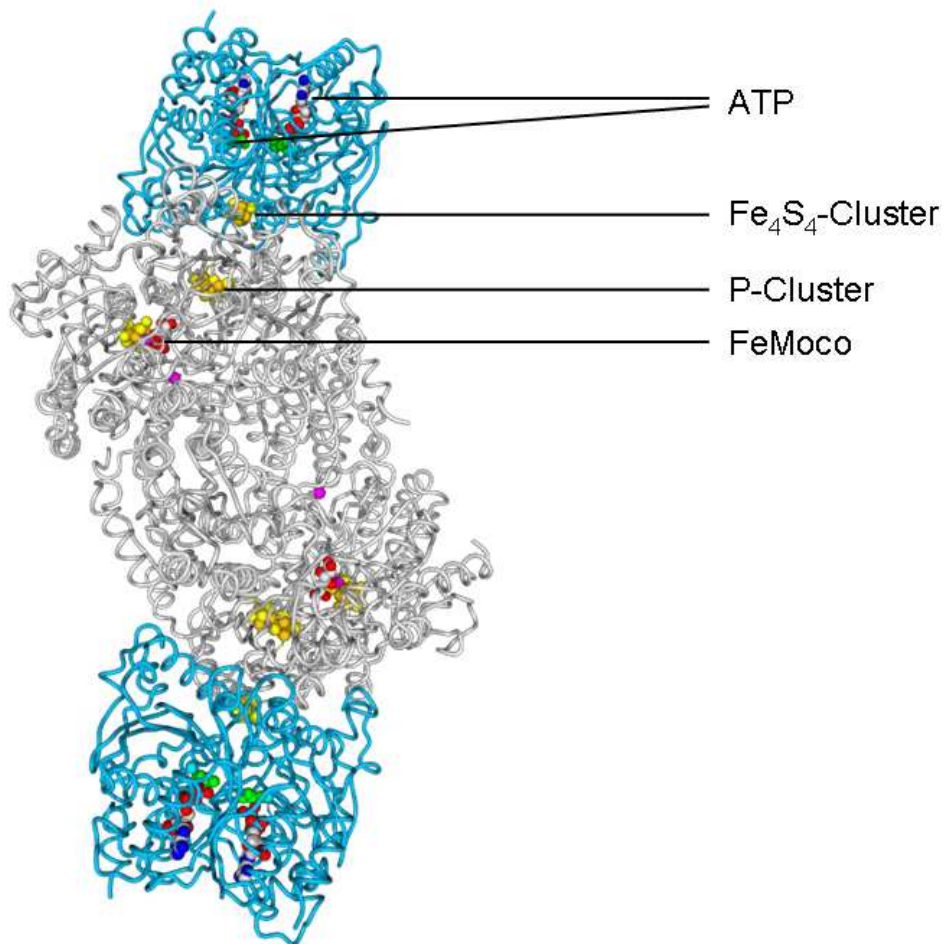


Abbildung 2.2: Nitrogenase: Komplex aus Fe-Protein und MoFe-Protein<sup>[19, 20]</sup>

### 2.1.1 Aufbau der Nitrogenase

Die Nitrogenase besteht aus zwei verschiedenen Metalloproteinen, dem Eisen-Protein (Fe-Protein) und dem Molybdän-Eisen-Protein (MoFe-Protein).

Das MoFe-Protein besteht aus zwei verschiedenen Untereinheiten,  $\alpha$  und  $\beta$ , die die beiden verschiedenen Metallcluster, Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) (Abb. 2.3) und P-Cluster enthalten.

Der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco) besteht aus einem Molybdän- und sieben Eisenatomen, die über neun Schwefelatome und ein unbekanntes Atom miteinander verbrückt sind. Das Molybdänatom koordiniert an ein zweizähniges Homocitrat und an einen Histidinrest. Ein Eisenatom ist über Cystein an die Proteinkette des Enzyms gebunden.

Der FeMoco stellt das reaktive Zentrum des Enzyms dar, besitzt isoliert jedoch keine katalytische Aktivität.

Das Fe-Protein ist ein Dimer aus zwei identischen Untereinheiten, die über einen einzelnen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster verbunden sind und liefert die Elektronen für die Umsetzung von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$ . Es besitzt zwei ATP-Bindungsstellen.

Der P-Cluster im MoFe-Protein besteht aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen und ist über jeweils drei Cysteinreste an die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten gebunden, er ist an dem Elektronentransferprozess vom Fe-Protein zum FeMoco beteiligt. Es wird vermutet, dass Stickstoff an den FeMoco bindet und dort zu Ammoniak reduziert wird.<sup>[21, 22, 23, 24]</sup>

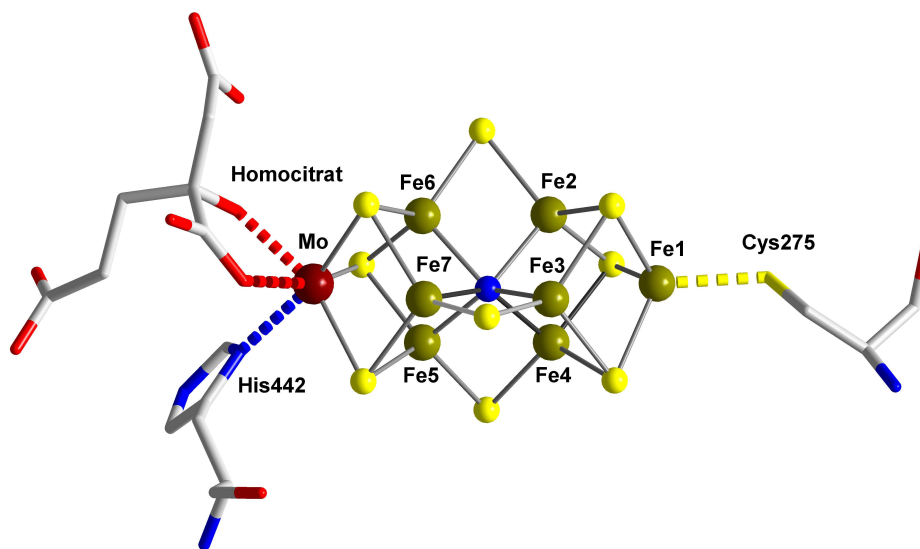


Abbildung 2.3: Eisen-Molybdän-Cofaktor. Bei dem zentralen Atom handelt es sich vermutlich um C oder O<sup>[25, 26, 27, 28, 29]</sup>

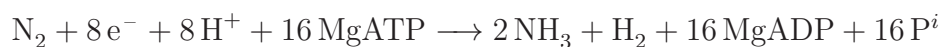
### 2.1.2 Vorkommen der Nitrogenase

Neben den im Wasser lebenden Organismen wie *Azotobacter Vinelandii*, *Clostridium Pasteurianum* und Cyanobakterien (Blaualgen) sind noch die mit Leguminosen in Symbiose lebenden Knöllchenbakterien bekannt, die Luftstickstoff binden können.

Das Enzym Nitrogenase arbeitet nur bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen und hat an der Luft eine Halbwertszeit von zehn Minuten. Die Knöllchenbakterien werden daher von dicht gepackten Zellverbänden vor Sauerstoff geschützt. Die Pflanzenzellen bilden in den Knöllchen außerdem Leghämoglobin; dieses ist in der Lage, überschüssigen Sauerstoff zu binden und dessen Niveau konstant niedrig zu halten. Neben dem Schutz vor Sauerstoff stellt die Pflanze den Knöllchenbakterien noch die notwendige Energie zur Verfügung. Der Nutzen der Pflanze an dieser Symbiose ist die Versorgung mit Stickstoff in einer für sie verwertbaren Form.<sup>[30, 31, 32]</sup>

### 2.1.3 Thorneley-Lowe-Mechanismus der Nitrogenase

Die biologische Stickstofffixierung läuft nach folgender Gleichung ab:



Dabei werden pro  $\text{N}_2$ -Molekül 16 Moleküle ATP verbraucht, der genaue Mechanismus der Reaktion ist jedoch nicht bekannt.<sup>[21]</sup>

Thorneley und Lowe haben einen Reaktionsablauf in zwei Zyklen vorgeschlagen: Fe-P-Zyklus und Mo-Fe-Zyklus.

Der Fe-P-Zyklus stellt eine Eielektronenübertragung vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein dar und kann in ein Schema mit vier Teilschritten eingeteilt werden.

Im ersten Schritt bildet das Fe-Protein mit zwei gebundenen ATP einen Komplex mit dem MoFe-Protein.

Im zweiten Schritt überträgt das Fe-Protein ein Elektron auf das MoFe-Protein und wird dabei oxidiert. Die beiden ATP werden zu ADP hydrolysiert.

Im dritten, geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt wird der Komplex aus Fe- und MoFe-Protein gespalten.

Im letzten Schritt wird das Fe-Protein reduziert und die zwei ADP gegen ATP ausgetauscht und der Zyklus kann von neuem beginnen.

Der Fe-P-Zyklus wird insgesamt acht Mal durchlaufen um die acht Elektronen für die Reduktion von einem Molekül  $\text{N}_2$  zu zwei Molekülen  $\text{NH}_3$  und einem Molekül  $\text{H}_2$  bereitzustellen.

Der zweite Zyklus ist der Mo-Fe-Zyklus, er beschreibt die Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein (Abb. 2.4).

$E_n$  steht für eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit, der Index  $n$  für die Anzahl der übertragenen Elektronen. Zu Beginn des Zyklus steht eine drei- oder vierfache Protonierung der Untereinheit  $E_0$  zu  $E_3\text{H}_3$  bzw.  $E_4\text{H}_4$ . Dann wird ein Molekül  $\text{N}_2$  unter Abspaltung von  $\text{H}_2$  gebunden. Eine Abspaltung von Hydrazin bei  $\text{pH} = 0$  und  $\text{pH} = 14$  lässt auf das Auftreten der Zwischenstufe  $E_4\text{H}_2\text{N}_2$  schließen. Nach Abspaltung des ersten Äquivalents Ammoniak durchläuft die Nitrido-Stufe weitere Protonierungs- und Elektronenübertragungsreaktionen und das zweite Äquivalent Ammoniak wird abgespalten.

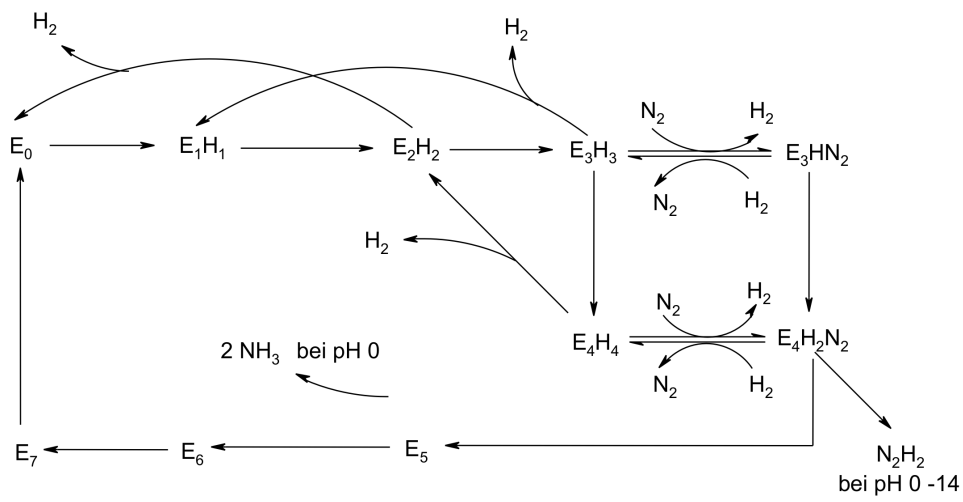


Abbildung 2.4: Der Mo-Fe-Zyklus nach kinetischen Daten für stationäre und Übergangszustände für *Klebsiella pneumoniae* Nitrogenase<sup>[33]</sup>

## 2.2 N<sub>2</sub>-Fixierung durch das Haber-Bosch-Verfahren

Die Darstellung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff verläuft nach einer exothermen Reaktion. Hinsichtlich der Volumenverminderung unter der die Reaktion abläuft, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion nach dem Prinzip von Le Chatelier durch Druckerhöhung und Temperaturverminderung auf die Produktseite. Da die Reaktion bei niedriger Temperatur aber praktisch nicht abläuft, müssen höhere Temperaturen verwendet werden.



Im Haber-Bosch-Verfahren wird Wasserstoff mit Stickstoff bei 500 °C und 300 bar an einem durch Aluminiumoxid, Kaliumoxid und Calciumoxid promotierten Magnetitkatalysator umgesetzt. Durch Reduktion bei 400 °C mit Wasserstoff erlangt der Eisenkatalysator seine katalytische Aktivität. Als Strukturpromotoren sind die Aluminium- und Calciumoxidzusätze für die Stabilisierung der Oberflächenstruktur des Katalysators verantwortlich. Kaliumoxid dient als elektronischer Promoter und erhöht die spezifische Aktivität des Katalysators erheblich.

Gerd Ertl konnte zeigen, dass die Fe(111)-Fläche die höchste Aktivität besitzt und dass die dissoziative Stickstoffadsorption den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt (Abb. 2.5).

Durch die hohe Temperatur liegt die Ausbeute der Reaktion bei nur ca. 18%, jedoch kann Ammoniak nach der Reaktion durch Kondensation aus dem Gasgemisch entfernt und die Edukte dem Reaktor erneut zugeführt werden.

Auf das Haber-Bosch-Verfahren entfallen 1.4 % des Weltenergieverbrauchs, dies liegt vor allem an der Gewinnung des Wasserstoffs. Erdgas und Naphta werden im Steam-Reforming-Prozess mit Wasserdampf umgesetzt und durch gezielte Beimischung von Luft wird ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff gewonnen, das dem Haber-Bosch-Verfahren zugeführt werden kann.

Ammoniak gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien und kann zu Nitraten und Nitriten oxidiert werden. Er dient als Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen von Kunstdüngern, Kunststoffen und Farben, Sprengstoffen und Medikamenten.

Das Cyanamidverfahren und der norwegische Lichtbogenprozess stellen zwei weitere, heute nicht mehr gebräuchliche Verfahren zur Ammoniakgewinnung dar. Im Cyanamidverfahren wird Stickstoff mit Calciumcarbid zu Calciumcyanamid umgesetzt, dieses



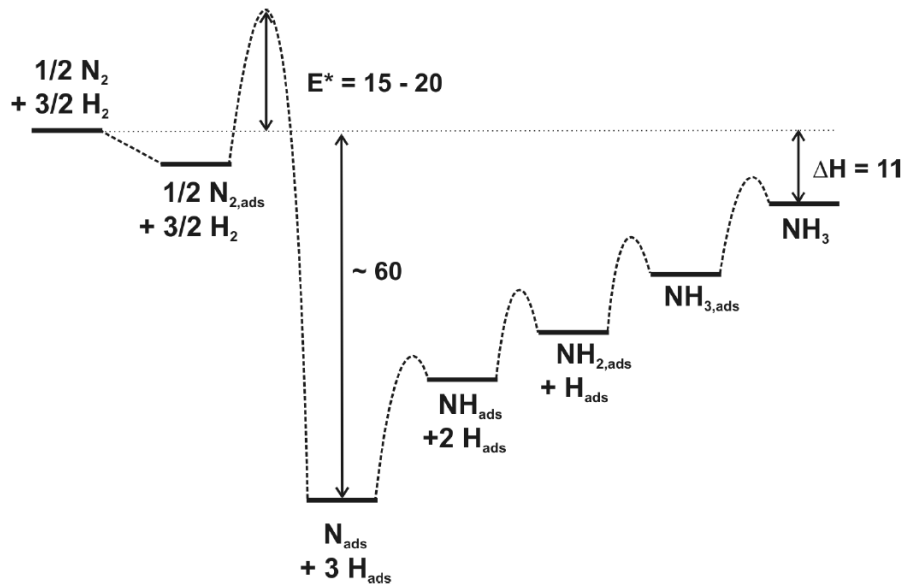


Abbildung 2.5: Energieprofil der Ammoniaksynthese aus den Elementen an  $\alpha$ -Eisen nach Ertl<sup>[34]</sup>

bildet bei der Reaktion mit Wasser Calciumcarbonat und Ammoniak. Im Lichtbogenprozess wurde Stickstoff zunächst zu Stickstoffmonoxid oxidiert und später zu Salpetersäure umgesetzt.<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup>

## 2.3 Synthetische Stickstoffixierung

1965 entdeckten Allen und Senoff, dass sich aus dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  **2** ein Wassermolekül durch Stickstoff verdrängen lässt, was zu  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  **3** führte. Dies stellte den ersten im Labor dargestellten  $\text{N}_2$ -Komplex dar.<sup>[15]</sup> In den darauf folgenden Jahren vergrößerte sich die Zahl der Distickstoffkomplexe erheblich.

Für Stickstoff bieten sich fünf verschiedene Koordinationsmöglichkeiten: end-on terminal, end-on verbrückend, side-on terminal, side-on verbrückend und side-on/end-on verbrückend (Abb. 2.6).<sup>[35]</sup>

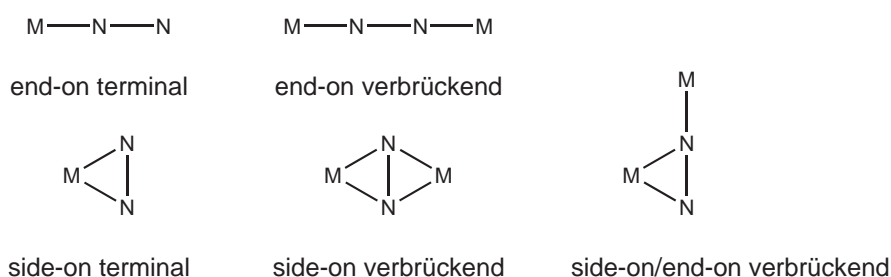


Abbildung 2.6: Koordinationsmöglichkeiten von  $\text{N}_2$

Der von Allen und Senoff entdeckte Komplex ist ein Beispiel für die end-on terminale Koordination.

End-on verbrückend koordiniert Stickstoff zum Beispiel in dem von Beckhaus et al. dargestellten Titankomplex mit Fulven und  $\text{Cp}^*$  Coliganden  $[(\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CR}_2)(\text{C}_5\text{Me}_5))_2(\text{N}_2)]$  **4**.<sup>[36]</sup>

Side-on terminal und side-on/end-on verbrückend sind Sonderfälle der Koordination, eine side-on terminale Koordination wird für den  $\text{N}_2$ -Liganden in  $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}(\text{SiMe}_2)_2)(\text{N}_2)]$  **5** vermutet.  $[(\text{TaH}(\text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh}))_2)_2(\text{N}_2)]$  **5** ist bisher das einzige Beispiel für eine side-on/end-on verbrückende Koordination.<sup>[37, 38]</sup>

$[(\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2)_2(\text{N}_2)]$  **6** aus der Arbeitsgruppe Evans war das erste Beispiel für eine side-on verbrückende Koordination.<sup>[39, 40]</sup>

### 2.3.1 Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden

Die relativ kurze Mo-N-Bindung in N<sub>2</sub>-Komplexen lässt auf eine Rückbindung, d. h. eine Delokalisierung von Elektronendichte vom Metall in ein antibindendes  $\pi$ -Molekülorbital des N<sub>2</sub>-Liganden schließen. Diese ähnelt mehr einer Mo-CO-Bindung als einer Mo-NH<sub>3</sub>-Bindung. Die Rückbindung bewirkt ferner einen etwas größeren N-N-Kernabstand als im freien N<sub>2</sub>-Molekül.<sup>[35]</sup>

Die Aktivierung des Distickstoffliganden lässt sich durch die Lage der N<sub>2</sub>-Bande im Infrarotspektrum beobachten (Abb. 2.7). Je schwächer die N-N-Bindung ist, desto länger wird sie und desto weniger Energie braucht man, um die Schwingung anzuregen. Die Schrock- und Chattsysteme befinden sich im Bereich der moderaten Aktivierung.<sup>[41]</sup>

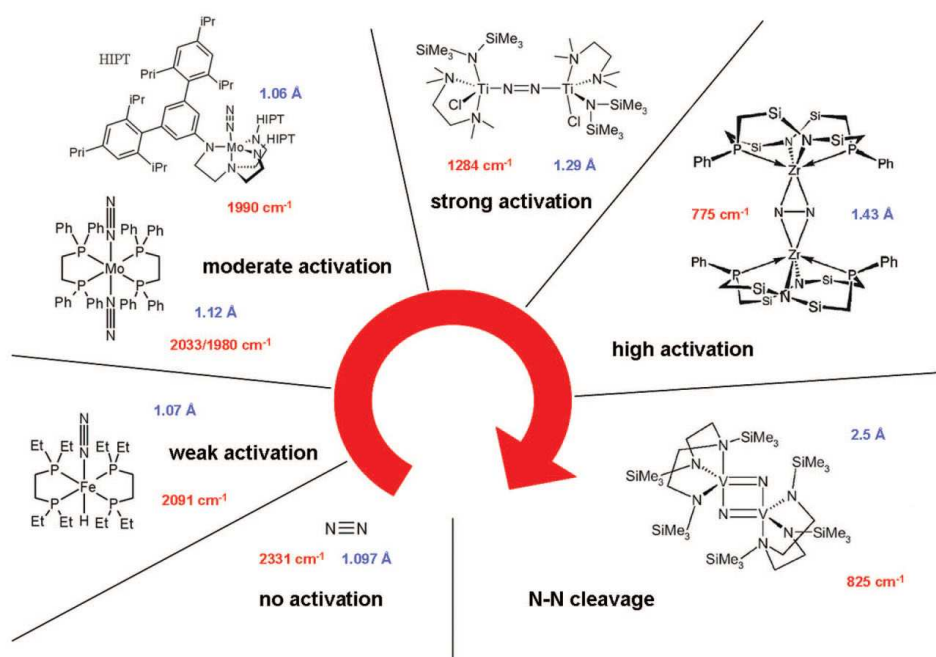


Abbildung 2.7: Fähigkeit verschiedener Komplexe den N<sub>2</sub>-Liganden zu aktivieren<sup>[41]</sup>

Weiter links im d-Block des Periodensystems steigt das Potential der Metallzentren koordinierten Stickstoff zu aktivieren. So ist der N<sub>2</sub>-Ligand in dem Komplex [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NTiCl(TMEDA)<sub>2</sub>(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>(N<sub>2</sub>))] **7** stark aktiviert. In Eisenkomplexen wie [FeCl(N<sub>2</sub>)(depe)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **8** ist Stickstoff dagegen nur schwach aktiviert.

### 2.3.2 Schrock-Zyklus

Der Schrock-Zyklus (Abb. 2.8) geht von einem Molybdänkomplex aus, an dem neben einem Distickstoffliganden der vierzählige und sterisch anspruchsvolle HIPTN<sub>3</sub>N-Ligand gebunden ist. Die Protonierung und Reduktion erfolgen über mehrere Zwischenstufen; die Protonierung wird durch die Protonenquelle (LutH)(BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) **9** (Lut = 2,6-Dimethylpyridin, BAR<sup>F</sup><sub>4</sub> = Tetra-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat), die Reduktion durch die Elektronenquelle Decamethylchromocen **10** erzielt. Das Zentralatom durchläuft dabei die Oxidationsstufen +3 bis +6. Der Aminligand bewirkt eine starke Aktivierung des Stickstoffs und schützt den Komplex gleichzeitig durch seine Abschirmung vor Nebenreaktionen.<sup>[16]</sup>

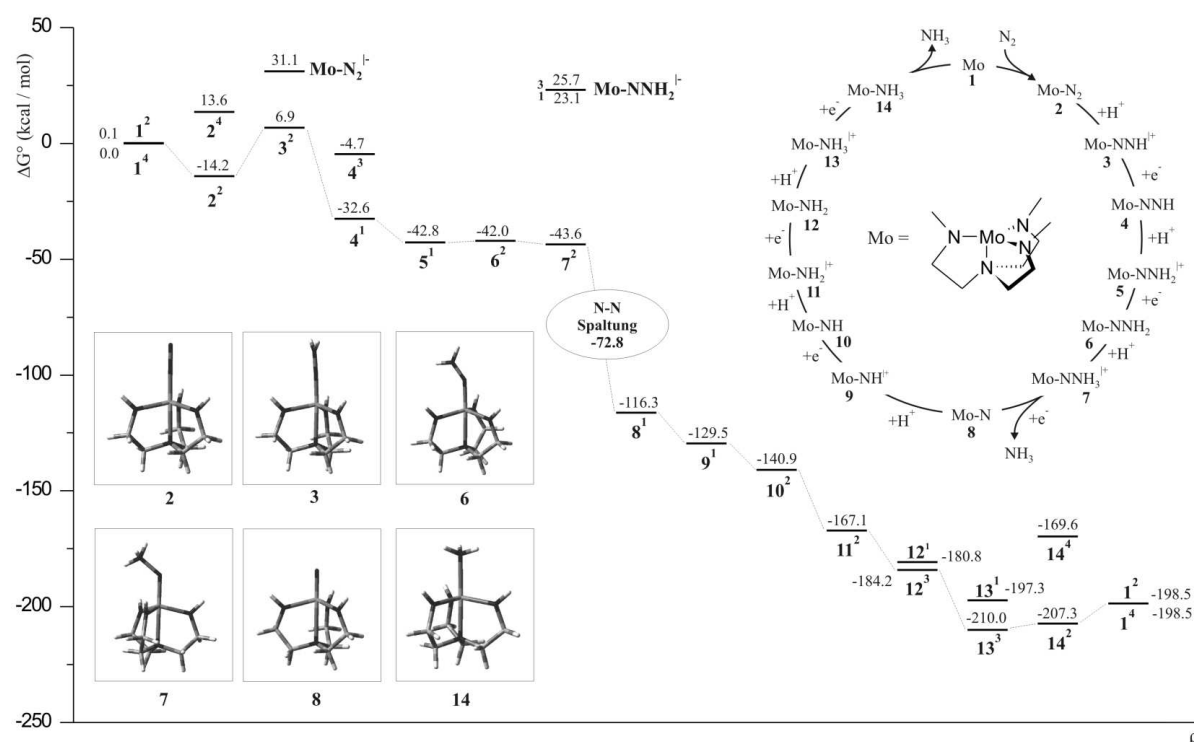


Abbildung 2.8: Schrock-Zyklus und Energieprofil aus quantenmechanischen Rechnungen<sup>[42]</sup>

Jedoch werden im Schrock-Zyklus nur Turnoverzahlen (TON) von 6 - 8 erreicht. Der Grund dafür ist, dass die basischen Stickstoffatome des HIPTN<sub>3</sub>N-Liganden (Abb. 2.9) durch die Protonenquelle protoniert werden und dabei vom Molybdän dekoordinieren.<sup>[43]</sup>

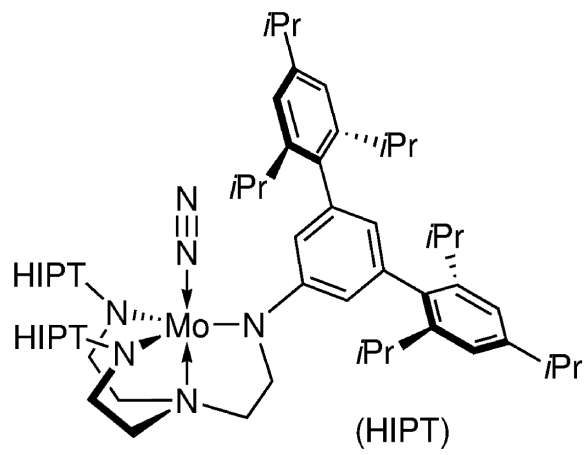


Abbildung 2.9:  $[\text{Mo}(\text{HIPTN}_3\text{N})(\text{N}_2)]$ -Komplex

### 2.3.3 Chatt-Zyklus

Im Chatt-Zyklus (Abb. 2.10) läuft die Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak an einem äquatorial von zwei Diphosphinliganden und axial von zwei Distickstoffmolekülen umgebenen Metallzentrum ab. Bei dem Metallzentrum kann es sich um Molybdän oder Wolfram handeln.<sup>[17]</sup> Pickett und Talarmin konnten zeigen, dass Stickstoff in einer elektrochemischen Reaktion in drei Zyklen zu Ammoniak umgewandelt werden kann.<sup>[18]</sup>

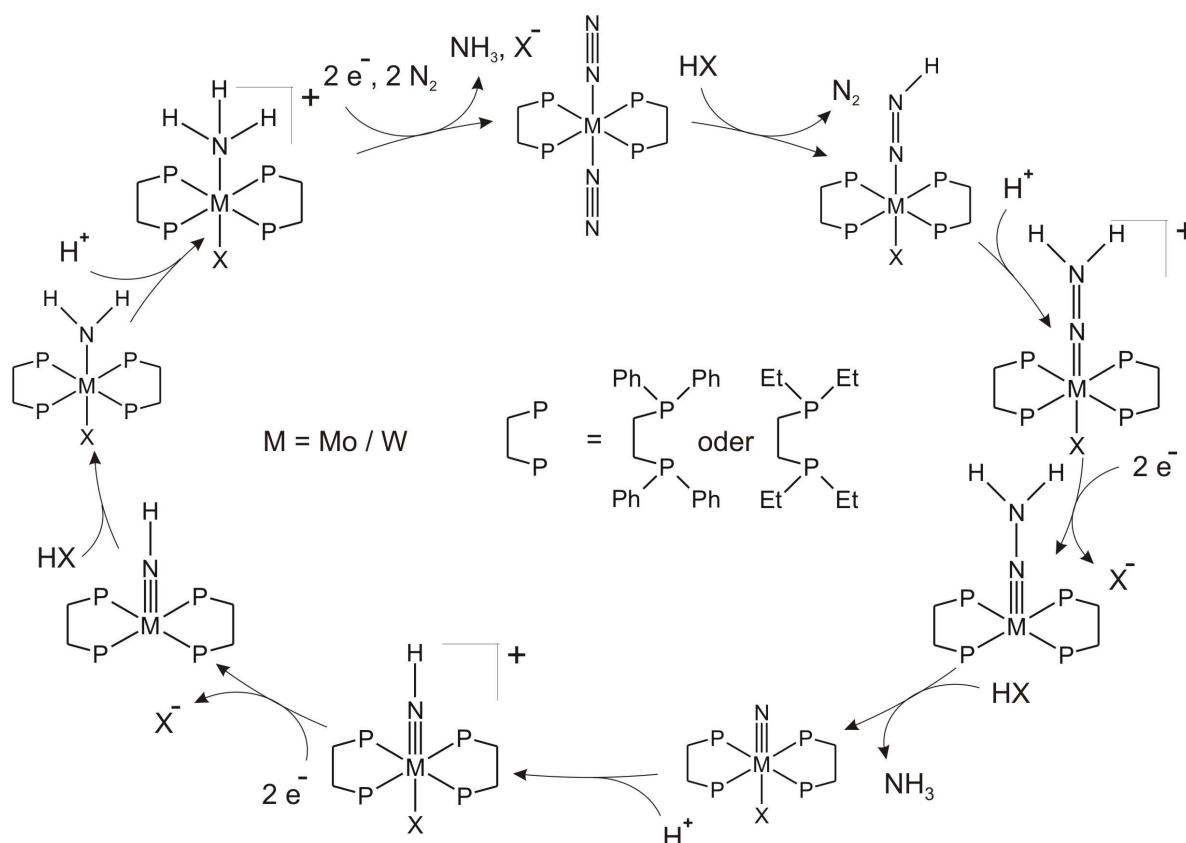


Abbildung 2.10: Chatt-Zyklus

Der letzte Schritt des Chatt Zyklus besteht im Austausch des  $\text{NH}_3$ -Moleküls gegen ein  $\text{N}_2$ -Molekül. Die dann entstandene Spezies ist zur Disproportionierung fähig, die die Hälfte des Katalysators irreversibel zerstört (Abb. 2.11).

Es gibt nun verschiedene Lösungsansätze für dieses Problem; die Absättigung der *trans*-Position durch mehrzählige Liganden und die räumliche Trennung der Komplexe durch Fixierung an Oberflächen.

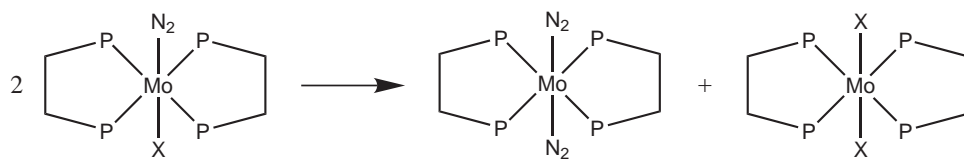


Abbildung 2.11: Disproportionierungsreaktion zwischen zwei Monodickstoffmolybdän(I)-Komplexen

### 2.3.4 Stickstoffixierung mit P<sub>3</sub>-Liganden

Die Labilität der *trans*-Position stellt eine Schwachstelle der ursprünglichen Chatt-Systeme dar. Durch die Koordination eines dreizähligen Tripodliganden und die daraus folgende Pentaphosphinkoordination, wird die *trans*-Position zum Distickstoffliganden abgesättigt.

Dr. Gerald Stephan und Dr. Kristina Klatt haben mehrere Dinitrogen-Komplexe mit Pentaphosphin-Umgebung synthetisiert und untersucht: [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(depe)] **11**, [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppe)] **12**, Iso-[Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppe)] **13**, [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14**, [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(1,2-dppp)] **15** (Abb. 2.12).

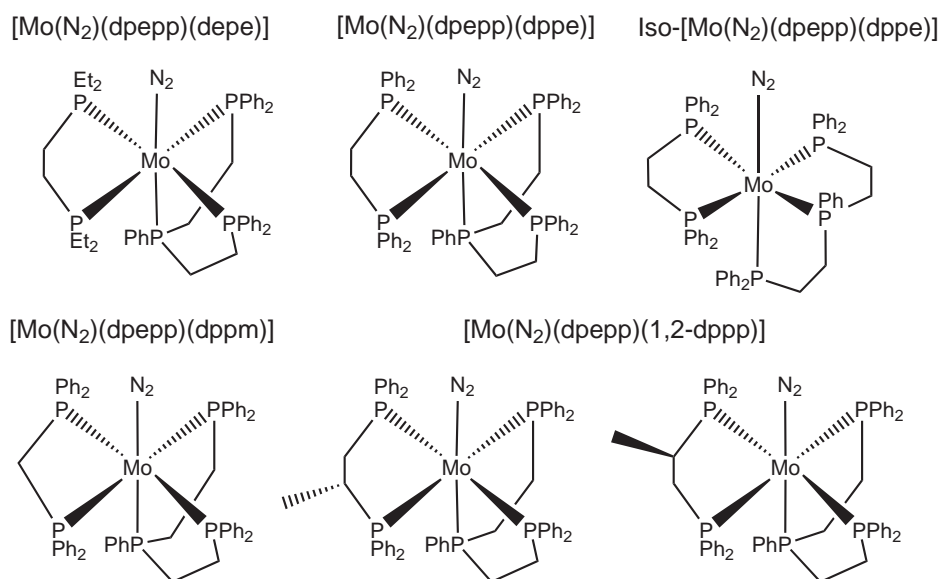


Abbildung 2.12: Dinitrogen-Komplexe mit Pentaphosphin-Umgebung:  
 [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(depe)] **11**, [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppe)] **12**, Iso-  
 [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppe)] **13**, [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14**,  
 [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(1,2-dppp)] **15**

Diese Komplexe bewegen sich hinsichtlich ihrer Fähigkeit die N<sub>2</sub>-Dreifachbindung zu schwächen, im Bereich der moderat aktivierenden Chatt-Systeme. Die Banden für die N<sub>2</sub>-Streckschwingung liegen im IR-Spektrum zwischen 2007 und 1952 Wellenzahlen, der Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** zeigt eine N<sub>2</sub>-Bande bei 1979 cm<sup>-1</sup>. So ist der N<sub>2</sub>-Ligand im Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** beispielsweise so stark aktiviert um durch Trifluormethansulfonsäure **16** zum Hydrazidokomplex

[Mo((NNH<sub>2</sub>))(dpepp)(dppm)](OTf)<sub>2</sub> **17** protoniert zu werden (Abb. 2.13).<sup>[44, 45, 46]</sup>

Die Aktivierung, also die Schwächung der Dreifachbindung des N<sub>2</sub>-Moleküls, geschieht



durch die Rückbindung von Molybdän zu N<sub>2</sub> wobei die Elektronendichte in ein anti-bindendes Molekülorbital des N<sub>2</sub>-Liganden doniert wird. Daher wirken sich Phosphinliganden mit Alkylresten (mittleres P-Atom in dpepp **18**) stärker aktivierend aus als solche mit Phenylgruppen. Dieses Phänomen wirkt sich am stärksten aus, wenn das P-Atom *trans* zum N<sub>2</sub>-Liganden mehrere Alkylgruppen trägt. Daher ist Stickstoff in [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** besonders stark aktiviert.

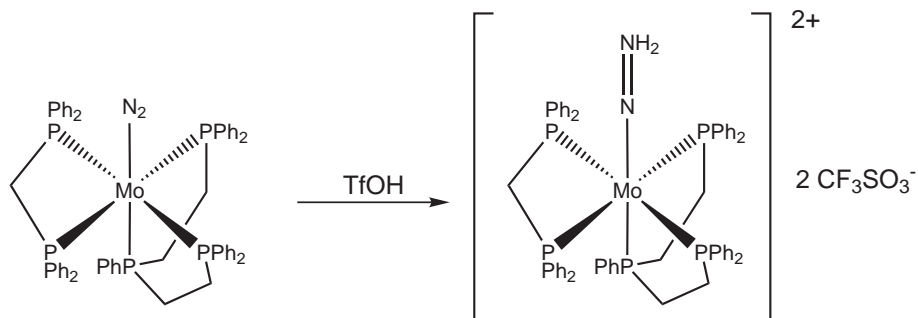


Abbildung 2.13: Reaktion von [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** zu [Mo((NNH<sub>2</sub>))(dpepp)(dppm)](OTf)<sub>2</sub> **17**

### 2.3.5 Stickstofffixierung mit Liganden die sowohl P-, als auch N-Donoratome enthalten

Es konnte gezeigt werden, dass durch mehrzählige Liganden die *trans*-Position zum Distickstoffliganden geschützt werden kann, jedoch geschieht dies auf Kosten der Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden. Die Phosphinliganden sind stärkere  $\pi$ -Akzeptoren als N<sub>2</sub> und daher bleibt weniger Elektronendichte für die Aktivierung übrig. Daher wurden Liganden mit einer Aminofunktion entwickelt, die die *trans*-Position besetzen sollte.<sup>[44, 46]</sup> Dr. Gerald Stephan und Dr. Kristina Klatt stellten mehrere gemischte P/N-Liganden her, deren Fähigkeit Distickstoffkomplexe zu bilden, untersucht wurde. Darunter PNHP (Bis-(diphenylphosphinoethyl)amin) **19**, prPNHP (Bis-(diphenylphosphinopropyl)amin) **20**, PNMeP (Bis-(diphenylphosphinoethyl)methylamin) **21**, pyNP<sub>2</sub> (*N,N*-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-2-Aminopyridin) **22**, pyN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (*NN,N'N'*-Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-2,6-diaminopyridin) **23** (Abb. 2.14).

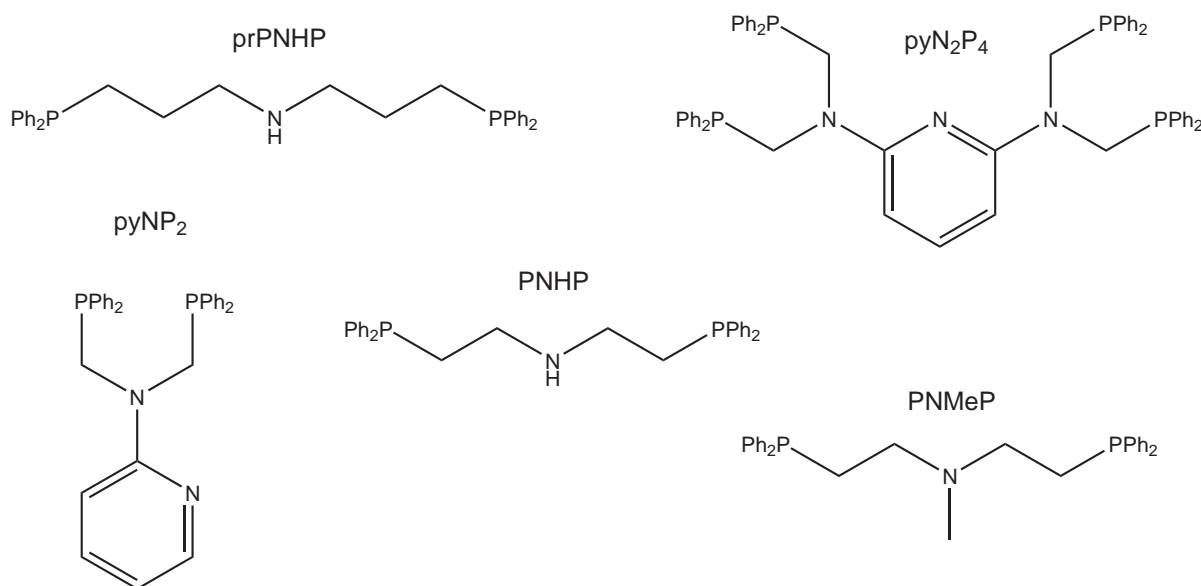


Abbildung 2.14: prPNHP **20**, pyN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> **23**, pyNP<sub>2</sub> **22**, PNHP **19**, PNMeP **21**

Es zeigte sich jedoch, dass die meisten auf Molybdän(0)-Stufe nicht mehr mit allen Donoratomen an das Metallzentrum koordinieren. Das Metallzentrum wurde in fast allen betrachteten Komplexen nur noch von den Phosphin-Gruppen koordiniert, was zur Bildung von Bisdistickstoffkomplexen führte. Dieses Phänomen kann durch das HSAB-Konzept erklärt werden. Molybdän(0) ist eine weiche Lewis-Säure. Amine sind im Gegensatz zu Phosphinen harte Lewis-Basen und zeigen darüber hinaus schwächere  $\pi$ -

Akzeptoreigenschaften. Daraus resultiert die schwache Bindung zwischen den Aminliganden und dem Metallzentrum bei niedrigen Oxidationszuständen.

Eine Ausnahme stellt der Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNHP})(\text{PMePh}_2)]$  **24** dar, bei dem alle Donoratome des Liganden prPNHP **20** meridional koordinieren. Jedoch war es auch hier nicht möglich einen Monodickstoffkomplex darzustellen.<sup>[45, 42]</sup>

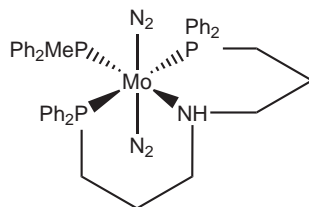


Abbildung 2.15:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNHP})(\text{PMePh}_2)]$  **24**

### 2.3.6 Oberflächenfixierung von $N_2$ -Komplexen

Die Fixierung auf dem Zeolith SBA-15 **25** sollte mittels der Liganden Sila-dppp (Diethoxy-bis(diphenylphosphinomethyl)silan) **26**, Sila-dmpp (Diethoxy-bis(dimethylphosphinomethyl)silan) **27** und Sila-NP<sub>2</sub> (*N*-(3-Trimethoxysilyl)propyl-*N,N*-bis(diphenylphosphinomethyl)amin) **28** geschehen (Abb. 2.16). Es handelt sich um bidentate Phosphinliganden mit Silylether-Gruppen, die sie für eine Fixierung auf das Trägermaterial SBA-15 **25** befähigt.

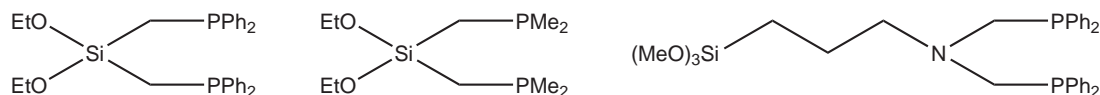


Abbildung 2.16: Sila-dppp **26**, Sila-dmpp **27** und Sila-NP<sub>2</sub> **28**

Dr. Kristina Klatt konnte zeigen, dass die Liganden Sila-dppp **26**, Sila-dmpp **27** und Sila-NP<sub>2</sub> **28** auf SBA-15 **25** fixiert werden können, allerdings war es nicht möglich anschließend durch Ligandenaustausch an einem Bisdistickstoffkomplex mit vier Monophosphinen den Komplex auf das Trägermaterial aufzubringen.

Weiterhin gelang zwar die Synthese des Komplexes  $[Mo(N_2)_2(dppm)(Sila-dppp)]$  **29**, jedoch nicht die Fixierung desselben auf SBA-15 **25** (Abb. 2.17).

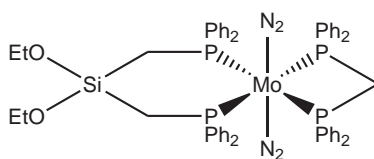


Abbildung 2.17:  $[Mo(N_2)_2(dppm)(Sila-dppp)]$  **29**

Ein Versuch den deutlich stabileren Carbonyl-Komplex  $[Mo(CO)_4(Sila-dppp)]$  **30** auf SBA-15 **25** zu binden war hingegen erfolgreich (Abb. 2.18).<sup>[45]</sup>

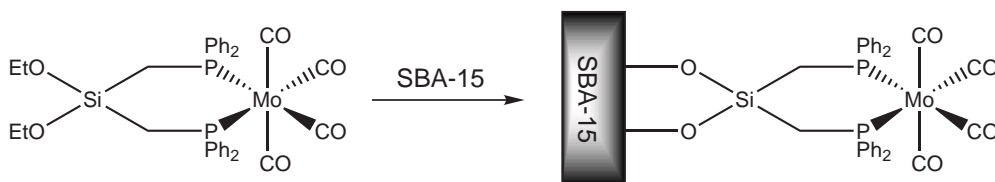


Abbildung 2.18: Fixierung von  $[Mo(CO)_4(Sila-dppp)]$  **30** auf SBA-15

## 2.4 Tripodale Liganden und deren Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit sollen auf die Arbeiten von Dr. Gerald Stephan und Dr. Kristina Klatt aufbauend Stickstoffkomplexe mit tripodalen Liganden synthetisiert werden. Diese Liganden weisen mehrere interessante Eigenschaften (faciale Koordination, sterische Abschirmung) auf, die im Folgenden behandelt werden sollen.

### 2.4.1 Zyklische, tripodale Liganden

Es gibt zwei Klassen von facial bindenden, dreizähligen Liganden. Die zyklischen auf Cyclododecan oder Cyclononan aufbauenden Kappen bilden eine Klasse, Beispiele sind 1,5,9-Triphenyl-1,5,9-triphosphacyclododecan **31** und 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan **32** (Abb. 2.19). Die Darstellung dieser Liganden ist zwar nicht besonders aufwändig, jedoch bieten sie kaum Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung.<sup>[47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54]</sup>

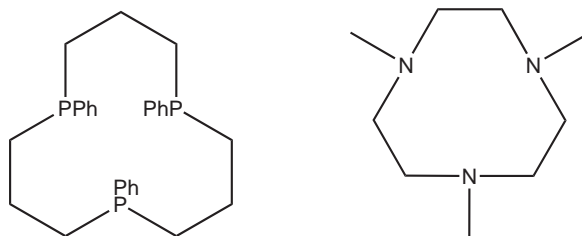


Abbildung 2.19: 1,5,9-Triphenyl-1,5,9-triphosphacyclododecan **31** und 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan **32**

## 2.4.2 Tripodale Liganden mit Isobutyl- oder Neopentyl-Grundgerüst

Die andere Klasse tripodaler Liganden baut auf einem Isobutyl- oder Neopentyl-Grundgerüst auf (Abb. 2.20) und führt oft zu Komplexen mit  $C_3$  Symmetrie wie in  $[\text{MoP}_3(\text{CO})_3]$  **33** (Abb. 2.21).<sup>[55]</sup>

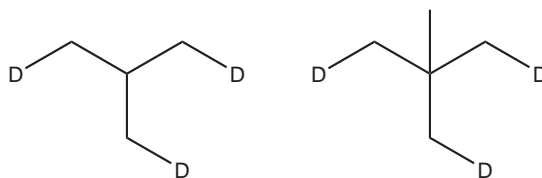


Abbildung 2.20: Tripodale Liganden mit Isobutyl- oder Neopentyl-Grundgerüst (D repräsentiert hier ein beliebiges Donoratom)

In der Regel wird das Neopentyl-Grundgerüst bevorzugt, weil es dazu beiträgt, alle Donoratome in dieselbe Richtung zu orientieren. Der bekannteste Vertreter dieser Liganden ist der Tripodligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan **1** (im Folgenden der Einfachheit halber  $\text{P}_3$  **1** genannt) (Abb. 2.22).

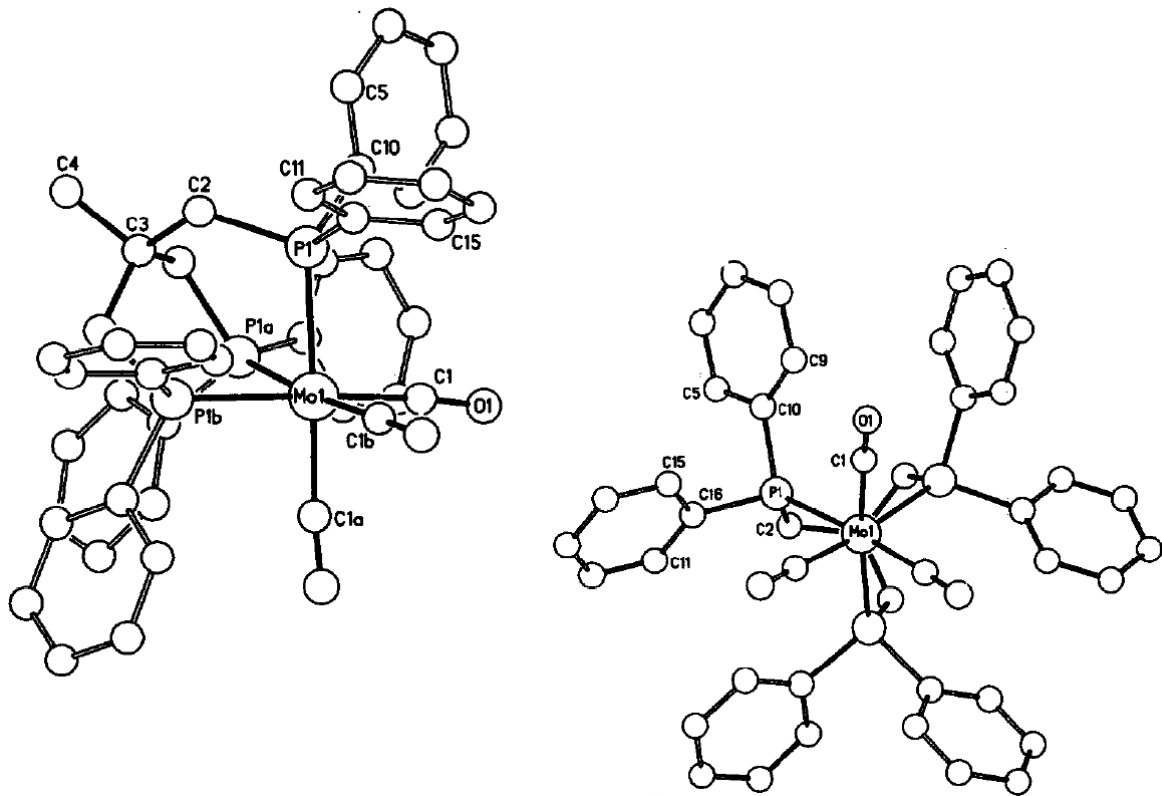


Abbildung 2.21: Zwei Ansichten der  $C_3$ -symmetrischen Struktur von  $[\text{Mo}(\text{P}_3)(\text{CO})_3]$  **33**<sup>[55]</sup>

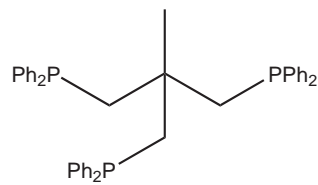


Abbildung 2.22:  $\text{P}_3$ -Tripodligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1**

### 2.4.3 Eigenschaften tripodaler Liganden

Viele Studien haben gezeigt, dass Struktur, Stabilität und magnetische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen durch die elektronischen und sterischen Merkmale von mehrzähligen Phosphinliganden drastisch beeinflusst werden können. Verglichen mit einem einzähligen Phosphinliganden, stellt ein polydentater Phosphinligand gleichzeitig eine Kontrolle der Koordinationszahl, Stöchiometrie und Stereochemie des entsprechenden Komplexes sowie eine erhöhte Basizität (oder Nucleophilie) des Metallzentrums zur Verfügung. Aus der Metall-Phosphor- und der Phosphor-Phosphor-Kopplung in NMR-Spektren lassen sich detaillierte strukturelle Informationen und Bindungsinformationen ableiten.

Tetraedrische Nickel(I)- ( $d^9$ ) und Cobalt(I)-Komplexe ( $d^8$ ) der Form  $[MXP_3]$  sind Beispiele für die Eigenschaft tripodaler  $P_3$ -Liganden Metalle in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Komplexe werden durch Reduktion der Metall(II)- $P_3$ -Komplexe mit  $NaBH_4$  **34** erhalten. In Abwesenheit eines koordinierenden Anions führt die tripodale Symmetrie der Liganden zu zweikernigen Hydridkomplexen wie  $[(Fe(P_3))_2H_3]BF_4$  **35** (Abb. 2.23).<sup>[56, 57, 58, 59, 60, 61, 62]</sup>

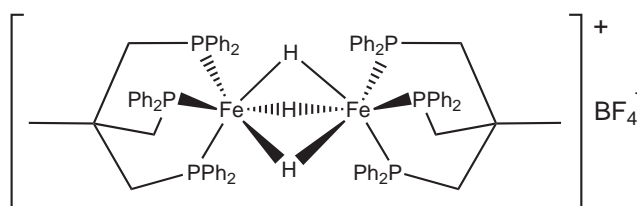


Abbildung 2.23:  $[(Fe(P_3))_2H_3]BF_4$  **35**

Die Besonderheiten der Komplexe mit dem Liganden  $P_3$  **1** beruhen vor allem auf der Abschirmung der Tripod-Metall-Template durch die Diphenylphosphin-Gruppen. Muth et al. haben Synthesen für Tripod-Liganden mit verschiedenen anderen Arylgruppen beschrieben, die durch größeren Raumbedarf die Winkel und Bindungslängen in Komplexen der Form  $[Mo(CO)_3(tripod)]$  drastisch beeinflussen.<sup>[63]</sup>



### 2.4.4 Polymerfixierung tripodaler Liganden

Huttner et al. waren in der Lage den Liganden 4-(1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)2-ethyl)phenol **36** auf Merrifield-Harz zu fixieren und damit einen Eisenkomplex zu bilden (Abb. 2.24).<sup>[64]</sup>

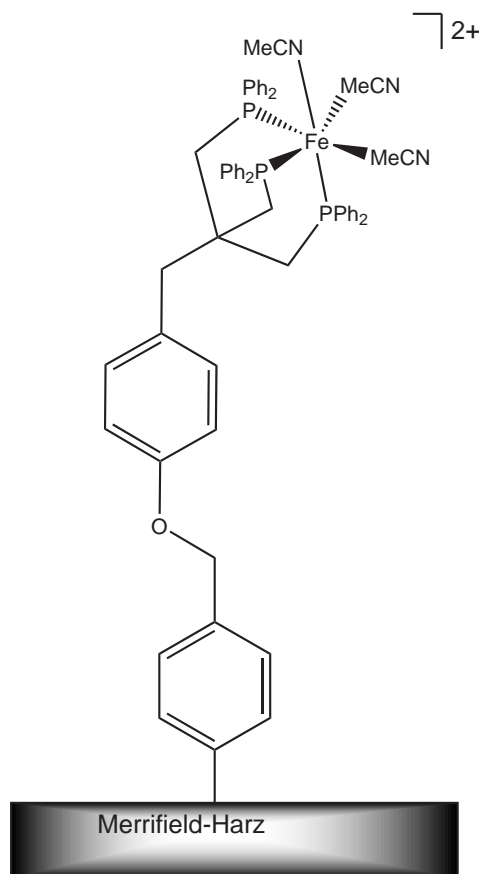


Abbildung 2.24: Oberflächenfixierung eines Eisenkomplexes durch einen funktionalisierten Tripodliganden

### 2.4.5 Tripodale Liganden mit verschiedenen Donoratomen

Huttner et al. waren es auch, die durch die Verwendung von Oxetanen erstmals in der Lage waren, tripodale Liganden mit einem gemischten Set von Donoratomen aufzubauen. Das Oxetan wird hydrothermal mit einem Amin gekoppelt, anschließend werden die OH-Gruppen durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium **37** und Methansulfonylchlorid **38** in Chloridgruppen überführt. Durch Lithiumdiphenylphosphid **39** gelangt man schließlich zu Diphenylphosphingruppen. Es wurde beobachtet, dass diese Liganden meist zweizählig mit den Phosphinen an Molybdänzentren binden (Abb. 2.25).<sup>[65]</sup> Eine ähnliche Synthese geht von einem Thiethan aus und führt zu Liganden mit einem P<sub>2</sub>S-Donorset.<sup>[66]</sup>

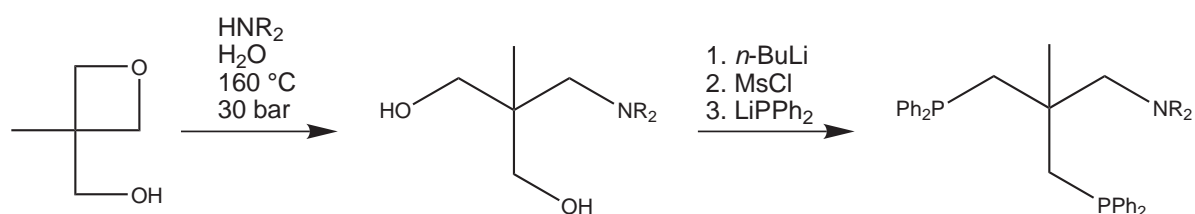


Abbildung 2.25: Darstellung eines Tripodalliganden mit verschiedenen Donoratomen

## 3 Molybdän

# N<sub>2</sub>-Pentaphosphin-Komplexe

We are still not sure why nitrogen fixation works best on molybdenum, but its atomic number is 42 and 42 is the answer to life, the universe and everything.

*(Richard Schrock)*

Dr. Gerald Stephan und Dr. Kristina Klatt haben in ihren Arbeiten zu Distickstoffkomplexen mit Pentaphosphinumgebung Komplexe mit linearen P<sub>3</sub>-Liganden untersucht. In diesem Kapitel werden darauf aufbauend Molybdän-Distickstoffkomplexe und daraus hervorgehende Hydrazidokomplexe mit einem tripodalen Liganden synthetisiert und untersucht. Durch das Neopentyl-Grundgerüst hat der kommerziell erhältliche P<sub>3</sub>-Tripodligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1** (Abb. 3.1) nur die Möglichkeit facial zu koordinieren. Genau wie bei den bereits bekannten Komplexen kann auch hier eine Koordination der konjugierten Base des Protonierungsmittels und darauf folgende Disproportionierungsreaktionen während der Reduktion und Protonierung des N<sub>2</sub>-Liganden verhindert werden.

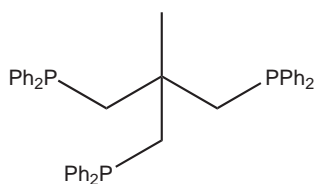


Abbildung 3.1: P<sub>3</sub>-Tripodligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1**

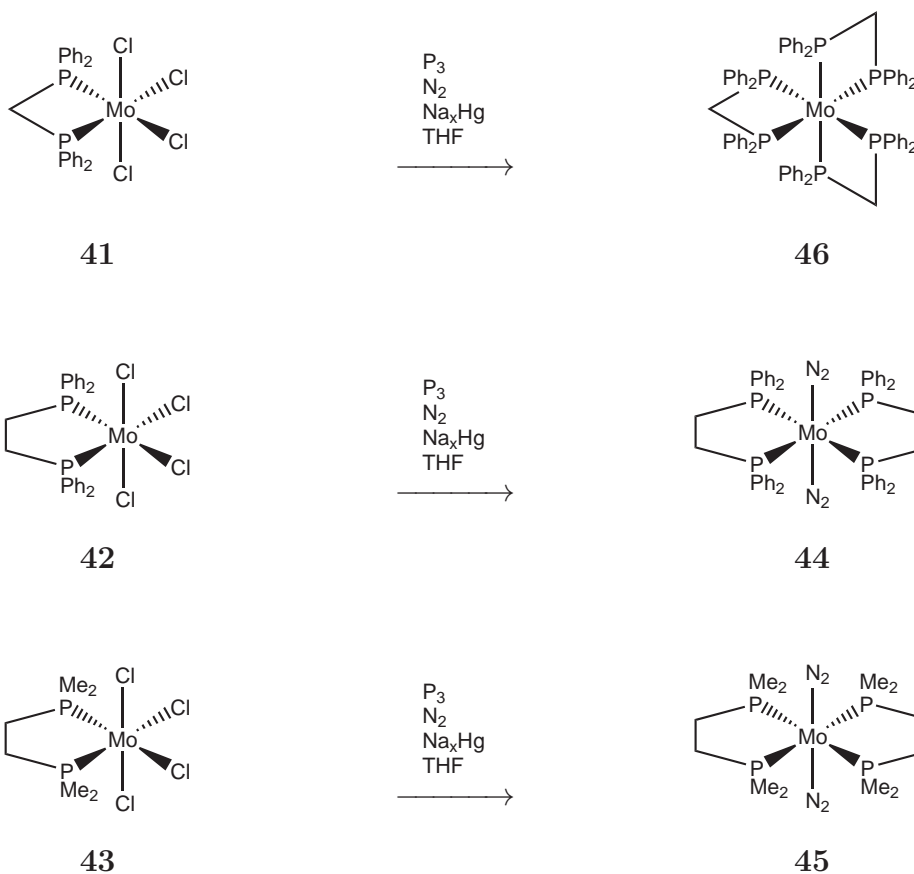
Es wurde zunächst nach geeigneten Molybdän(III) oder Molybdän(IV)-Vorstufen gesucht, die in der Lage sind, den Tripodliganden dreizählig zu binden.

Die synthetisierten Komplexe wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, Röntgenstrukturanalyse, UV/Vis-Spektroskopie, magnetischen Messungen, ESR-Spektroskopie sowie <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht.

### 3.1 Synthesen mit zweizählig gebundenen Liganden

Als Mo(III)/Mo(IV)-Vorstufen wurden verschiedene Verbindungen getestet. Korrekt müsste der dreizählig gebundene P<sub>3</sub>-Tripodligand **1** in Komplexen mit  $\kappa^3$  gekennzeichnet werden. Der Einfachheit halber wird der Ligand jedoch nur als P<sub>3</sub> geschrieben wenn er dreizählig gebunden ist. Die zweizählige Koordination des Liganden stellt eine Ausnahme dar und in diesen Fällen wird er mit  $\kappa^2$  gekennzeichnet.

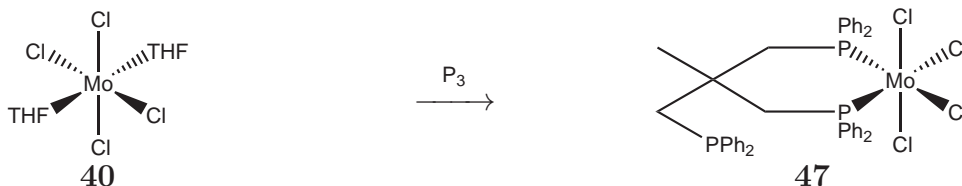
Die aus [MoCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] **40** und den entsprechenden zweizählig gebundenen Phosphinliganden gewonnenen Molybdän-Precursoren [MoCl<sub>4</sub>(dppm)] **41**, [MoCl<sub>4</sub>(dppe)] **42** und [MoCl<sub>4</sub>(dmpe)] **43** reagierten unter Natriumamalgamreduktion nicht auf die gewünschte Weise mit dem P<sub>3</sub>-Tripodliganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1**, sondern setzten sich zu den entsprechenden Bisdistickstoff-Komplexen [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] **44**, [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] **45**, beziehungsweise zu [Mo(dppm)<sub>3</sub>] **46** um.



Da die Vorstufen mit bereits gebundenem Coliganden nicht zu dem gewünschten Distickstoffkomplex führten, wurde versucht, eine Vorstufe mit bereits gebundenem P<sub>3</sub>-Tripodliganden **1** zu generieren. Dieser ließ sich zweizählig an [MoCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] **40** binden.

Durch Natriumamalgamreduktion ließ sich dieser Precursor [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)] **47** zu einem Gemisch aus dem Bisdistickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** und dem Distickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** umsetzen. Leider scheiterten alle Bemühungen [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)] **47** durch Reduktion zu [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50**, an dem der P<sub>3</sub>-Tripodligand **1** dreizählig gebunden vorliegt, umzusetzen. [MoCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>[67]</sup> und [MoCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sup>[67]</sup> wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt.

### 3.1.1 [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)]



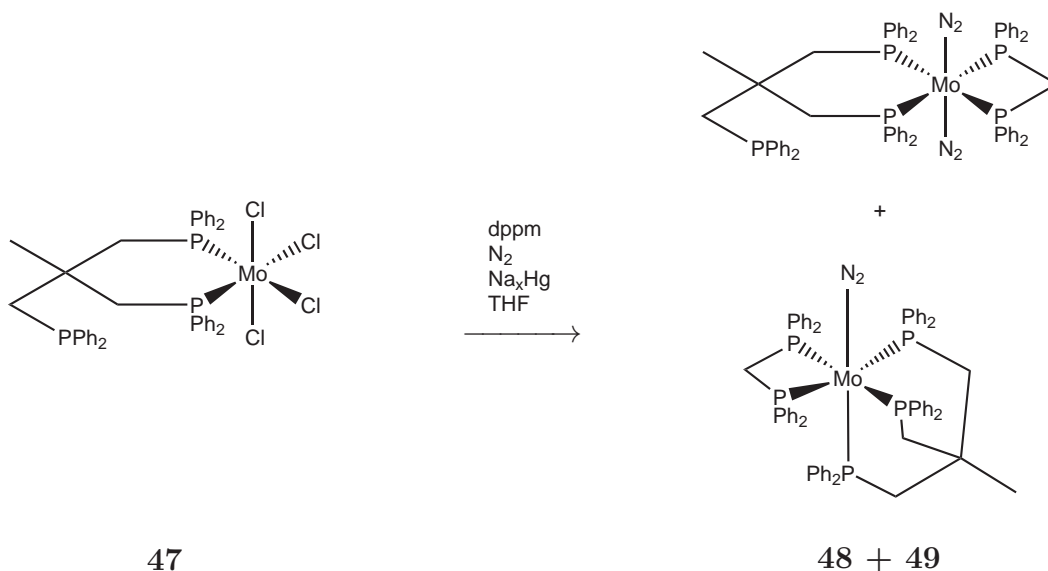
500 mg (0.800 mmol) des P<sub>3</sub>-Tripods 1,1,1-Tris(diphenylphosphino-methyl)ethan **1** wurden mit 304 mg (0.800 mmol) [MoCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] **40** 3 h in 20 mL Benzol refluxiert. Das Produkt fiel als gelbes Pulver aus, wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Benzol gewaschen und i. Vak getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 56.1 H: 4.6 Cl: 13.1

berechnet C: 57.1 H: 4.6 Cl: 12.9

### 3.1.2 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)]



200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 500 mg (0.521 mmol) [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)] **47** und 200 mg (0.521 mmol) Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) **51** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingeeengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

## Elementaranalyse

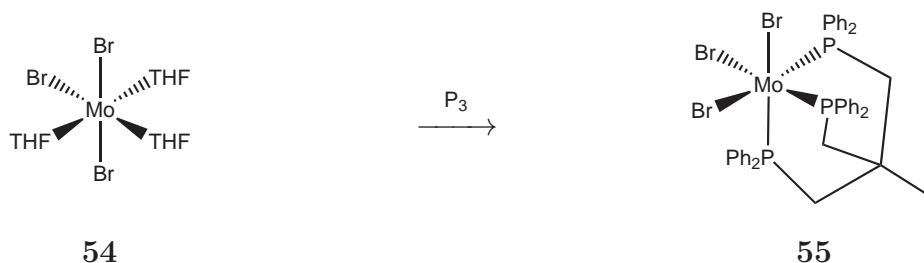
gemessen	C: 68.4	H: 5.4	N: 1.3
berechnet	C: 68.3	H: 5.3	N: 4.8

## 3.2 Synthesen mit dreizählig gebundenen Liganden

Um den Tripodliganden dreizählig an eine Molybdänvorstufe zu binden, die zu einem Distickstoffkomplex umsetzbar ist, wurden weiterhin die aus der Literatur bekannten Komplexe  $[\text{Mo}(\text{P}_3)(\text{CO})_3]$  **33**,  $[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]^-$  **52** und  $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_3(\text{OTf})_3]$  **53** getestet und verworfen.<sup>[68, 69, 70]</sup>

$[\text{MoBr}_3(\text{THF})_3]$  **54** erwies sich hingegen als die perfekte Vorstufe, um durch zweistündiges refluxieren in Toluol mit dem P<sub>3</sub>-Tripodliganden **1** den Komplex  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** in guten Ausbeuten zu gewinnen.  $[\text{MoBr}_3(\text{THF})_3]$ <sup>[71]</sup> und  $[\text{MoCl}_3(\text{THF})_3]$ <sup>[67]</sup> wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt.

### 3.2.1 $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$



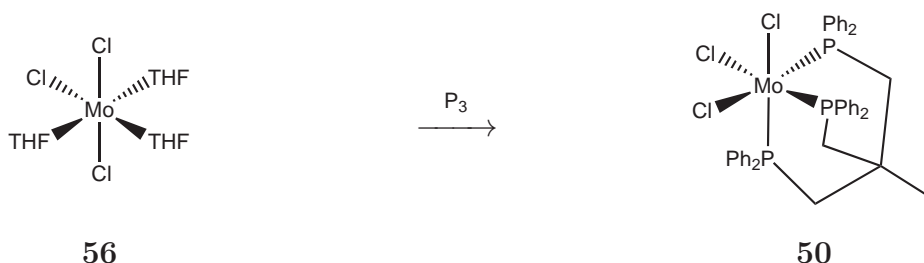
500 mg (0.800 mmol) des P<sub>3</sub>-Tripods **1** wurden mit 442 mg (0.800 mmol)  $[\text{MoBr}_3(\text{THF})_3]$  **54** 3 h in 20 mL Toluol refluxiert. Das Produkt fiel als gelbes Pulver aus, wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und i. Vak getrocknet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan gewonnen.

Elementaranalyse

gemessen C: 51.1 H: 4.1 Br: 24.8

berechnet C: 51.3 H: 4.1 Br: 25.0

### 3.2.2 $[\text{MoCl}_3(\text{P}_3)]$





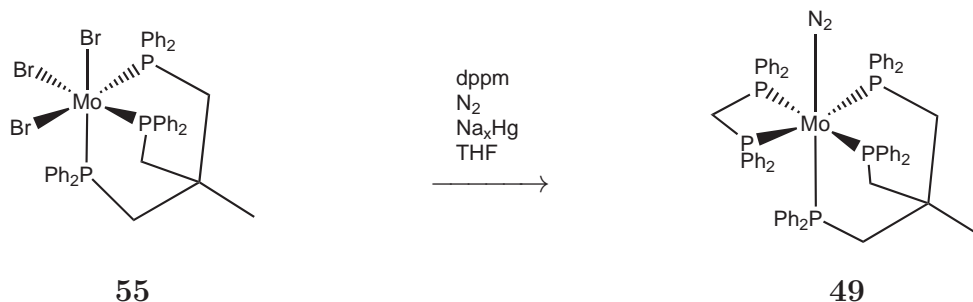
746 mg (1.194 mmol) des P<sub>3</sub>-Tripods **1** wurden mit 500 mg (1.194 mmol) [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **56** 3 h in 30 mL Toluol refluxiert. Das Produkt fiel als gelbes Pulver aus, wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 58.9 H: 4.8 Cl: 14.3

berechnet C: 59.6 H: 4.8 Cl: 12.9

### 3.2.3 [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)]



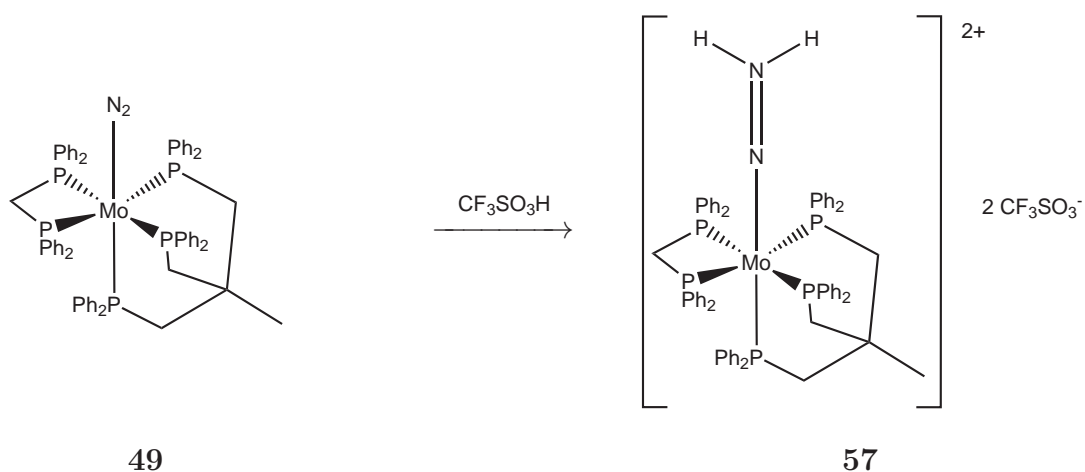
200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 500 mg (0.521 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und 200 mg (0.521 mmol) dppm **51** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

In gleicher Weise konnte auch [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** mit dppm **51** mittels Natriumamalgamreduktion in THF unter Stickstoff zu dem Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** umgesetzt werden.

Elementaranalyse

gemessen C: 69.9 H: 5.5 N: 2.0

berechnet C: 69.9 H: 5.4 N: 2.4

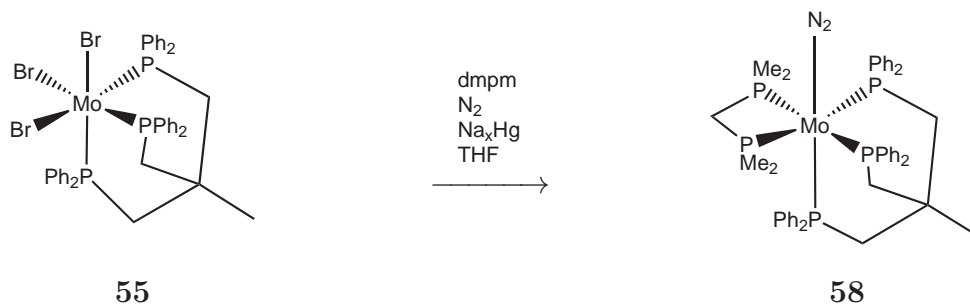
3.2.4 Versuchte Darstellung von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)](OTf)<sub>2</sub>


170 mg (0.150 mmol) [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** wurden in 4.5 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.03 mL (0.300 mmol) Trifluormethansulfonsäure **16** versetzt und 15 min gerührt und 2 h stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 3 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

## Elementaranalyse

gemessen	C: 54.2	H: 4.2	N: 0.1
berechnet	C: 57.0	H: 4.4	N: 2.0

### 3.2.5 [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]



Die Synthese erfolgte wie in Abschnitt 3.2.3. Es wurden 500 mg (0.521 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und 71 mg (0.521 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan (dmpm) **59** eingesetzt und ein roter Feststoff gewonnen. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einem Diffusionsansatz mit Toluol und *n*-Hexan gewonnen.

Elementaranalyse

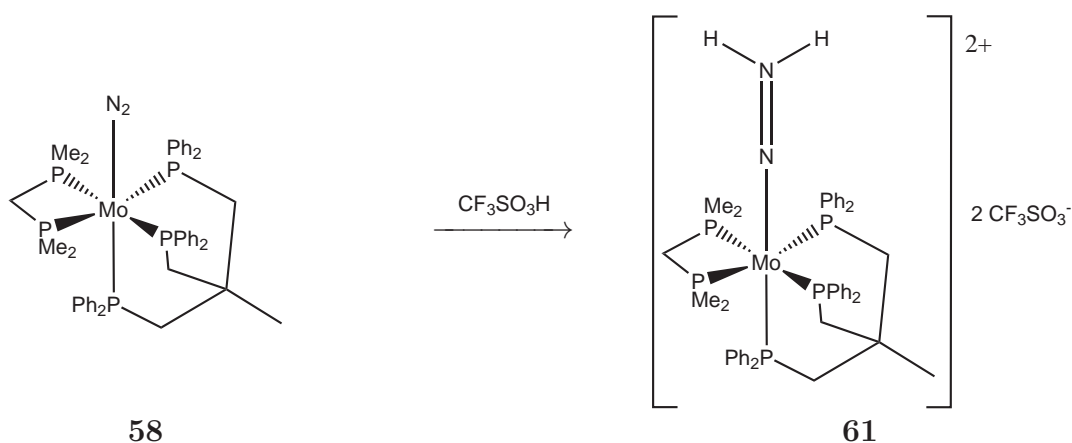
gemessen	C: 63.3	H: 5.7	N: 2.9
berechnet	C: 62.5	H: 6.0	N: 3.2

### 3.2.6 [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]

Die Darstellung von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **60** erfolgte analog zu der des <sup>14</sup>N<sub>2</sub>-Komplexes in Abschnitt 3.2.5. Es wurde jedoch unter Argon gearbeitet und der Apparatur 250 mL isotopenreines <sup>15</sup>N<sub>2</sub> zugeführt.

Elementaranalyse

gemessen	C: 60.7	H: 5.3	N: 2.9
berechnet	C: 62.5	H: 6.0	N: 3.2

3.2.7 [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>


200 mg (0.226 mmol) [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** wurden in 7 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 0.04 mL (0.443 mmol) Trifluormethansulfonsäure **16** versetzt und 15 min gerührt und 2 h stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 3 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

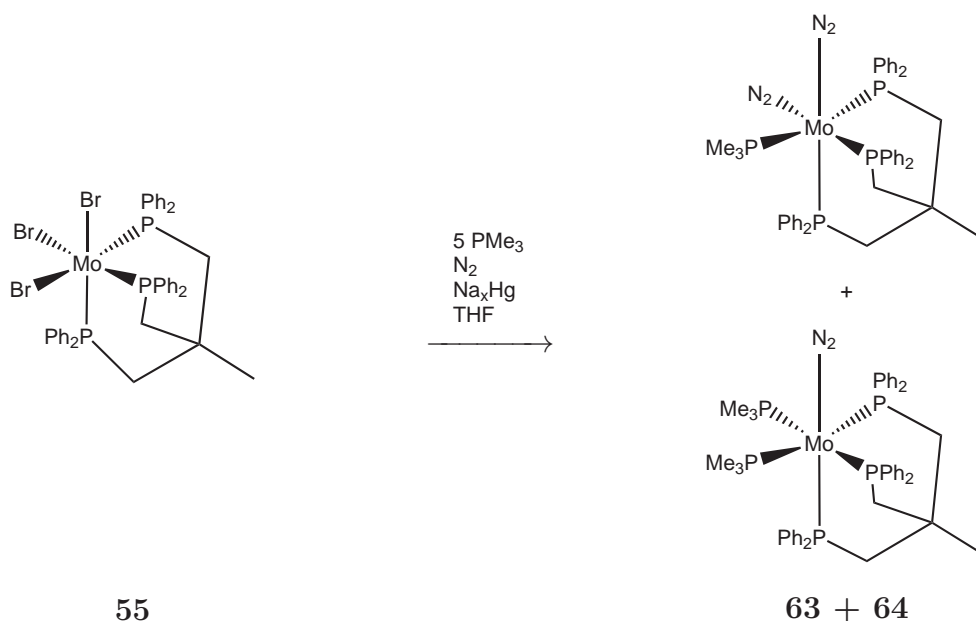
gemessen	C: 39.5	H: 4.8	N: 1.1	S: 9.2
berechnet	C: 48.7	H: 4.7	N: 2.4	S: 5.4

 3.2.8 [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

Die Darstellung von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **62** erfolgte analog zu der des <sup>14</sup>N<sup>14</sup>NH<sub>2</sub>-Komplexes in Abschnitt 3.2.7. Es wurde jedoch unter Argon gearbeitet und [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **60** als Edukt verwendet.

Elementaranalyse

gemessen	C: 54.8	H: 5.7	N: 1.5	S: 5.7
berechnet	C: 48.6	H: 4.7	N: 2.5	S: 5.4

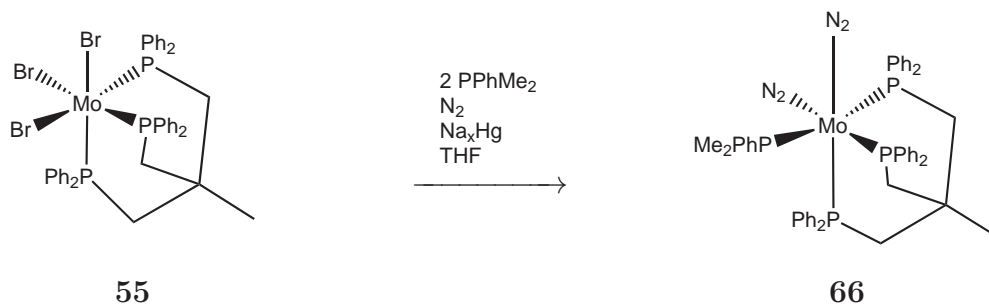
3.2.9 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]


200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 500 mg (0.521 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und 198 mg (2.605 mmol) PMe<sub>3</sub> **65** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

## Elementaranalyse

gemessen	C: 68.4	H: 6.8	N: 1.4
berechnet	C: 62.2	H: 5.9	N: 5.4

Der berechnete Wert gründet auf ein Gemisch der beiden Produkte in einem Verhältnis von 0.9:2 (siehe Abschnitt 3.3.8: <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]).

3.2.10 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)]


Die Synthese von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66** erfolgte analog zu 3.2.9 und wurde mit 104 mg (0.753 mmol) PPhMe<sub>2</sub> **67** und 361 mg (0.376 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** durchgeführt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten. Ein Ansatz mit einer höheren Stöchiometrie (260 mg (1.882 mmol)) PPhMe<sub>2</sub> **67** führte zum gleichen Produkt.

Elementaranalyse

gemessen	C: 63.4	H: 4.7	N: 4.7
berechnet	C: 64.3	H: 5.5	N: 6.1

### 3.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### 3.3.1 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

##### Schwingungsspektroskopische Analyse von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** zeigen im IR-Spektrum die typischen Banden für Phosphor-Alkyl- und Phosphor-Aryl-Schwingungen bei 1486 und 1435 Wellenzahlen. Weiterhin zeigt der Komplex [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** im FIR-Spektrum Banden bei 239, 228 und 212 cm<sup>-1</sup> die der Mo-Br-Schwingungen zugeordnet werden können. Die Banden für die Mo-Cl-Schwingung liegen für [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** bei 318, 297 und 287 Wellenzahlen.

##### Messung der magnetischen Suszeptibilität von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** ergab in beiden Fällen drei ungepaarte Elektronen und damit einen Spin von 3/2 wie es für Molybdän(III)-Komplexe zu erwarten ist.

##### Cyclovoltammetrie von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** (Abb. 3.2) in Dichlormethan mit [TBA]PF<sub>6</sub> als Leitelektrolyt zeigt einen reversiblen Elektronentransferprozess im Potentialbereich von -0.5 bis +1.0 V vs. Ag/AgCl. Das formale Redoxpotential von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** vs. Ag/Ag<sup>+</sup> ist E = 0.686 V bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s; Der Peaksplit beträgt 97 mV.

Dieses Potential ist dem Potential, welches Backes-Dahmann et al. für den Komplex [MoBr<sub>3</sub>L] beobachtet haben, sehr ähnlich. E [MoBr<sub>3</sub>L] **68** vs. Fc/Fc<sup>+</sup> = 0.5 V (L repräsentiert hier den Liganden Triamin-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan **69**).<sup>[72]</sup>

Der reduktive Scan zeigt, dass ab einem Potential von -1 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> irreversible Mehrelektronenreduktion auftritt.

[MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** zeigt unter den oben genannten Bedingungen ein Redoxpotential von E = 0.673 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>; Der Peaksplit beträgt 140 mV. Der reduktive Scan zeigt, dass ab einem Potential von -1.2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> irreversible Mehrelektronenreduktion auftritt (Abb. 3.3).

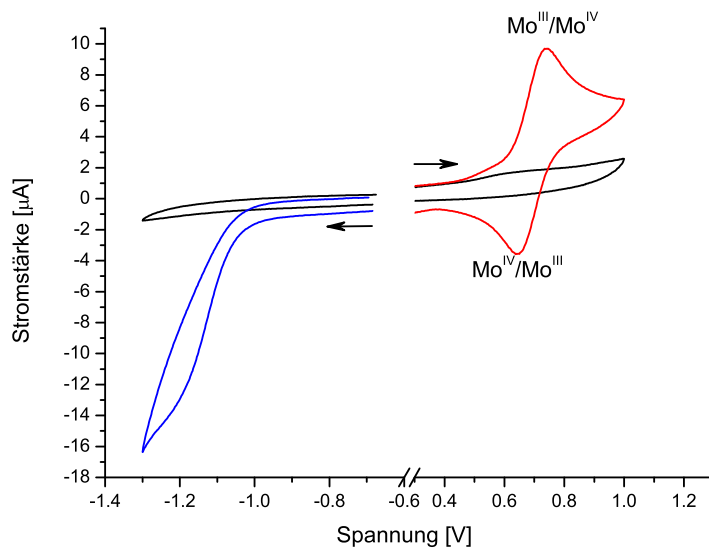


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** (oxidativer Scan: rot, reduktiver Scan: blau, baselines: schwarz)

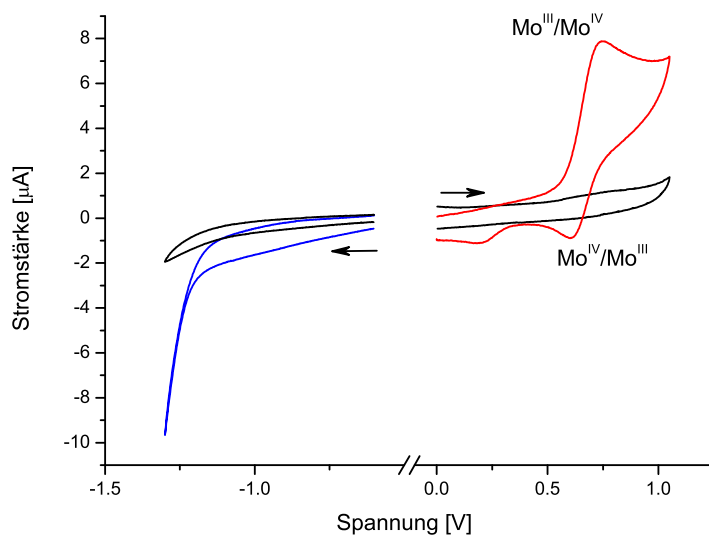


Abbildung 3.3: Cyclovoltammogramm von  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_3)]$  **50** (oxidativer Scan: rot, reduktiver Scan: blau, baselines: schwarz)



**Röntgenstrukturanalyse von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]**

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** kristallisiert aus Dichlormethan in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pna2<sub>1</sub>. Die Elementarzelle hat die Ausmaße  $a = 17.8766(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.1483(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.5558(9) \text{ \AA}$  und ein Volumen von  $3812.6(3) \text{ \AA}^3$  und enthält 4 Moleküle. In Abbildung 3.4 ist die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** abgebildet. [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** ist ein einkerniger Chelatkomplex, der P<sub>3</sub>-Tripodligand **1** koordiniert facial an Molybdän und von der anderen Seite wird Molybdän von drei Bromatomen ebenfalls facial koordiniert. Molybdän ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Mo-P-Bindungslängen liegen zwischen 2.5866(12) und 2.5985(11) nm recht nahe beieinander und sind nur unmerklich länger als die Mo-P-Bindungslängen des vergleichbaren Komplexes [MoBr<sub>3</sub>(NNH<sub>2</sub>)(dppe)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)] **70**. Mit den Mo-Br-Bindungslängen verhält es sich ganz ähnlich, sie liegen zwischen 2.5468(6) und 2.5702(6) nm, unterscheiden sich kaum untereinander und auch sie liegen nahe den Mo-Br-Bindungslängen von [MoBr<sub>3</sub>(NNH<sub>2</sub>)(dppe)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)] **70**.<sup>[73]</sup> Die P-Mo-P-Winkel liegen zwischen 82.05(4) und 83.86(3)° und sind damit deutlich kleiner als 90°. Sie stimmen aber gut mit den P-Mo-P-Winkeln von dem aus der Literatur bekannten Komplex [Mo(P<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>] **33** überein und sind vermutlich eine Folge der sterischen Zwänge des im Komplex gebundenen Tripodliganden. Die Br-Mo-Br-Winkel dagegen liegen alle um 90°. Der Tripodligand bildet ähnlich wie bei [Mo(P<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>] **33** durch gleichsinnige Torsion der H<sub>3</sub>CC(CH<sub>2</sub>P)-Einheiten (Torsionswinkel = C(1)-C(2)-P(1)-Mo(1) 41.861(4)°, C(1)-C(3)-P(2)-Mo(1) 39.655(4)°, C(1)-C(4)-P(3)-Mo(1) 36.661(4)°) eine schraubenförmige Anordnung.<sup>[55]</sup>

Kristall	[MoBr <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> )] <b>55</b>
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>39</sub> Br <sub>3</sub> MoP <sub>3</sub>
Molmasse	960.30
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Ausmaße der Elementarzelle	a = 17.8766(8) Å α = 90°. b = 12.1483(7) Å β = 90°. c = 17.5558(9) Å γ = 90°.
Volumen	3812.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.673 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.643 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1908
Kristallgröße	0.11 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	2.34 bis 28.02°.
Indexgrenzen	-23 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	31127
Unabhängige Reflexe	9058 [R(int) = 0.0469]
Completeness to theta = 28.02°	98.4%
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	9058 / 1 / 435
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
R [I]2sigma(I)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0791
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0840
Absolute Strukturparameter	0.0(2)
Extinktionskoeffizient	0.0032(2)
δF	0.676 und -0.820 e.Å <sup>-3</sup>

 Tabelle 3.1: Kristallographische Parameter von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55**

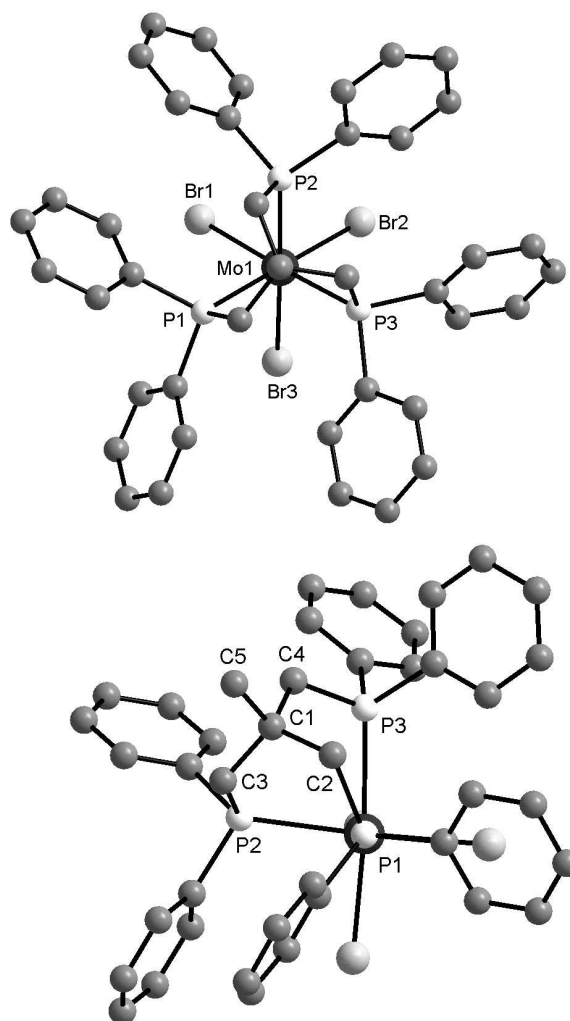


Abbildung 3.4: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** (H-Atome ausgeblendet), Ausgewählte Bindungslängen in (Å) und -winkel in (°): Mo(1)-Br(1) 2.5468(6), Mo(1)-Br(3) 2.5502(6), Mo(1)-Br(2) 2.5702(6), Mo(1)-P(2) 2.5866(12), Mo(1)-P(3) 2.5887(11), Mo(1)-P(1) 2.5985(11), Br(1)-Mo(1)-Br(3) 90.222(19), Br(1)-Mo(1)-Br(2) 88.83(2), Br(3)-Mo(1)-Br(2) 90.10(2), P(2)-Mo(1)-P(3) 82.05(4), P(3)-Mo(1)-P(1) 83.86(3), P(2)-Mo(1)-P(1) 83.17(4), C(1)-C(2)-P(1)-Mo(1) 41.861(4), C(1)-C(3)-P(2)-Mo(1) 39.655(4), C(1)-C(4)-P(3)-Mo(1) 36.661(4)

**ESR Spektroskopie von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]**

Das ESR-Spektrum der Verbindung [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** in Dichlormethan zeigt bei 3.7 K einen g-Wert von 1.988 (Abb. 3.5) und bei Raumtemperatur einen g-Wert von 1.976 (Abb. 3.6).

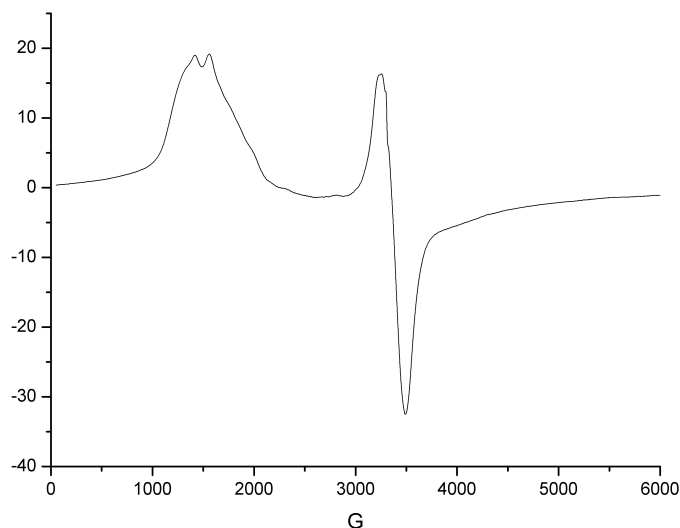


Abbildung 3.5: ESR-Spektrum von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** bei 3.7 K

Das ESR-Spektrum der Verbindung [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** in Dichlormethan zeigt bei 4.6 K einen g-Wert von 1.931 (Abb. 3.7) und bei Raumtemperatur einen g-Wert von 1.839 (Abb. 3.8).

Die gemessenen g-Werte stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten g-Werten für Mo(III)-Verbindungen überein.<sup>[74]</sup> Es fällt außerdem auf, dass die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren Kopplungsmuster aufweisen, welche von der Kopplung der drei ungepaarten Elektronen mit den koordinierten Phosphoratomen herrühren.

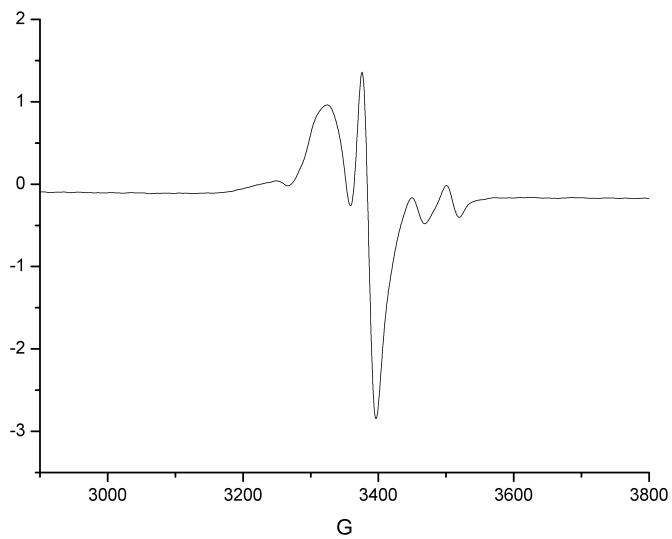


Abbildung 3.6: ESR-Spektrum von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** bei Raumtemperatur

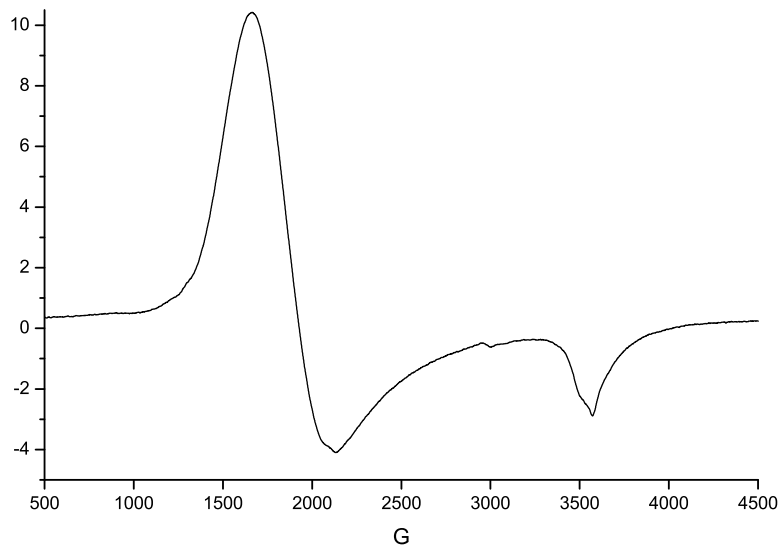


Abbildung 3.7: ESR-Spektrum von [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** bei 4.6 K

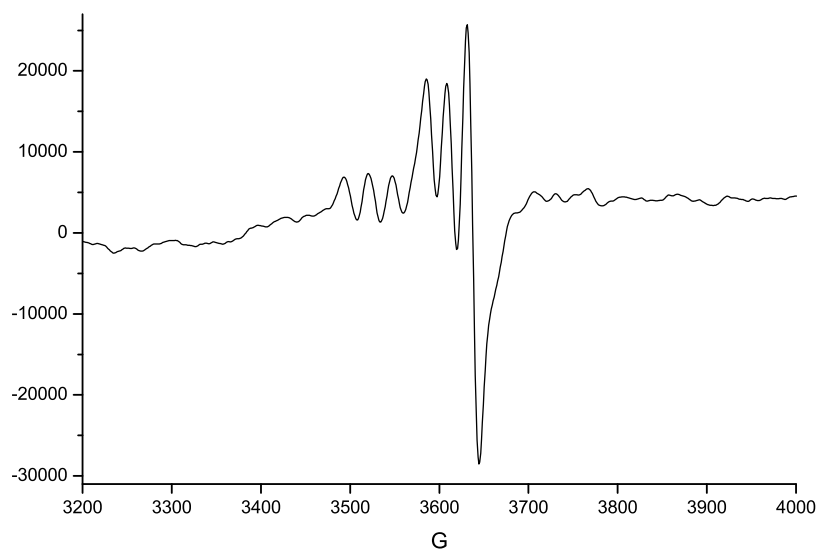


Abbildung 3.8: ESR-Spektrum von  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_3)]$  **50** bei Raumtemperatur

**UV/Vis-Spektroskopie von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]**

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** in Dichlormethan sind in Abbildung 3.9 dargestellt. [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** zeigt eine intensive Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 241.05$  nm,  $\epsilon = 30653$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Die drei schwachen Banden bei  $\lambda = 263.76$  nm,  $\epsilon = 14177$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 314.04$  nm,  $\epsilon = 5851$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> und  $\lambda = 400.62$  nm,  $\epsilon = 5173$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> werden den drei erwarteten dd-Übergängen zugeordnet.

[MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** zeigt eine intensive Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 242.49$  nm,  $\epsilon = 31922$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Es können weitere Banden bei  $\lambda = 274.90$  nm,  $\epsilon = 18844$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 298.13$  nm,  $\epsilon = 10556$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 356.53$  nm,  $\epsilon = 8011$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> und  $\lambda = 418.75$  nm,  $\epsilon = 1522$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> beobachtet werden.

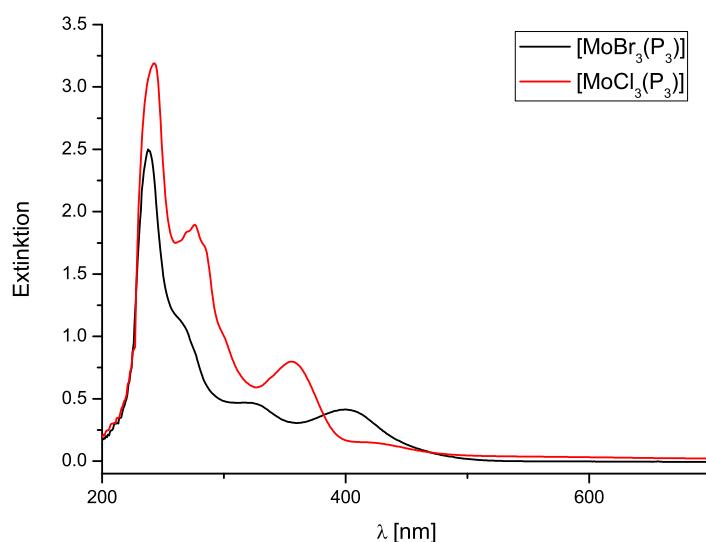


Abbildung 3.9: UV/Vis-Spektrum von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** (schwarz) 0.08 mmol/L und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** (rot) 0.1 mmol/L in Dichlormethan. Extinktion gegen Wellenlänge in nm.

### 3.3.2 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(dppm)]

#### <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)]

Der Mo-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Komplex wurde mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie kann zur Strukturaufklärung der Koordinationsgeometrie der Phosphinliganden genutzt werden.

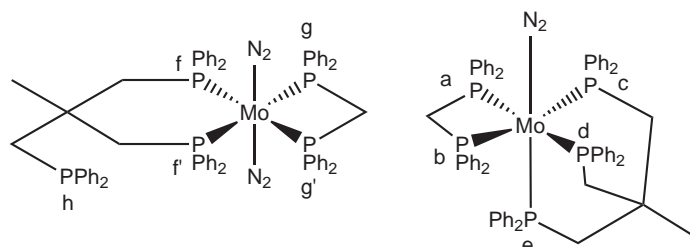


Abbildung 3.10: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum (Abb. 3.11) der Produkte aus der Reduktion von [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)] **47** in Anwesenheit von dppm **51** unter Stickstoff **51** zeigt ein Gemisch aus den Verbindungen [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** (Abbildung 3.10). Die Charakterisierung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** erfolgt in Abschnitt 3.3.3.

[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** zeigt im <sup>31</sup>P-NMR ein typisches AA'XX'-Spektrum. Die Phosphoratome P<sub>g</sub> und P<sub>g'</sub> zeigen ein Signal bei 11.24 ppm. Das Signal bei 36.86 ppm kann den Phosphoratomen P<sub>f</sub> und P<sub>f'</sub> zugeordnet werden. Das simulierte Spektrum wurde durch Analyse des A- und des X-Spektrums erhalten. Das freie Phosphoratom P<sub>h</sub> gibt ein Singulett bei -23.63 ppm.

Jedes Halbspektrum besteht aus 10 Linien (a-j). Die Kopplungskonstanten erhält man durch das Lösen folgender Gleichungen:

$$N = J_{gf/g'f'} + J_{g'f'/g'f} \quad L = J_{gf/g'f'} - J_{g'f'/g'f} \quad K = J_{ff'} + J_{gg'} \quad M = J_{ff'} - J_{gg'}$$

Die Werte von N, K, L und M können aus den Spektren durch folgende Gleichungen ermittelt werden:

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



Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden:  $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H CPD}\}$ :  $\delta_{31\text{P}} = 36.86$  ppm (ddd,  $^2J_{ff'} = -16.86$  Hz,  $^2J_{gf/g'f'} = -25.43$  Hz,  $^2J_{fg'/f'g} = 106.19$  Hz;  $P_{f/f'}$ ),  $11.24$  ppm (ddd,  $^2J_{gg'} = -7.72$  Hz,  $P_{g/g'}$ ).

Die *trans*-Kopplung  $^2J_{fg'/f'g}$  erzeugt mit  $+ 106.19$  Hz die größte Aufspaltung.

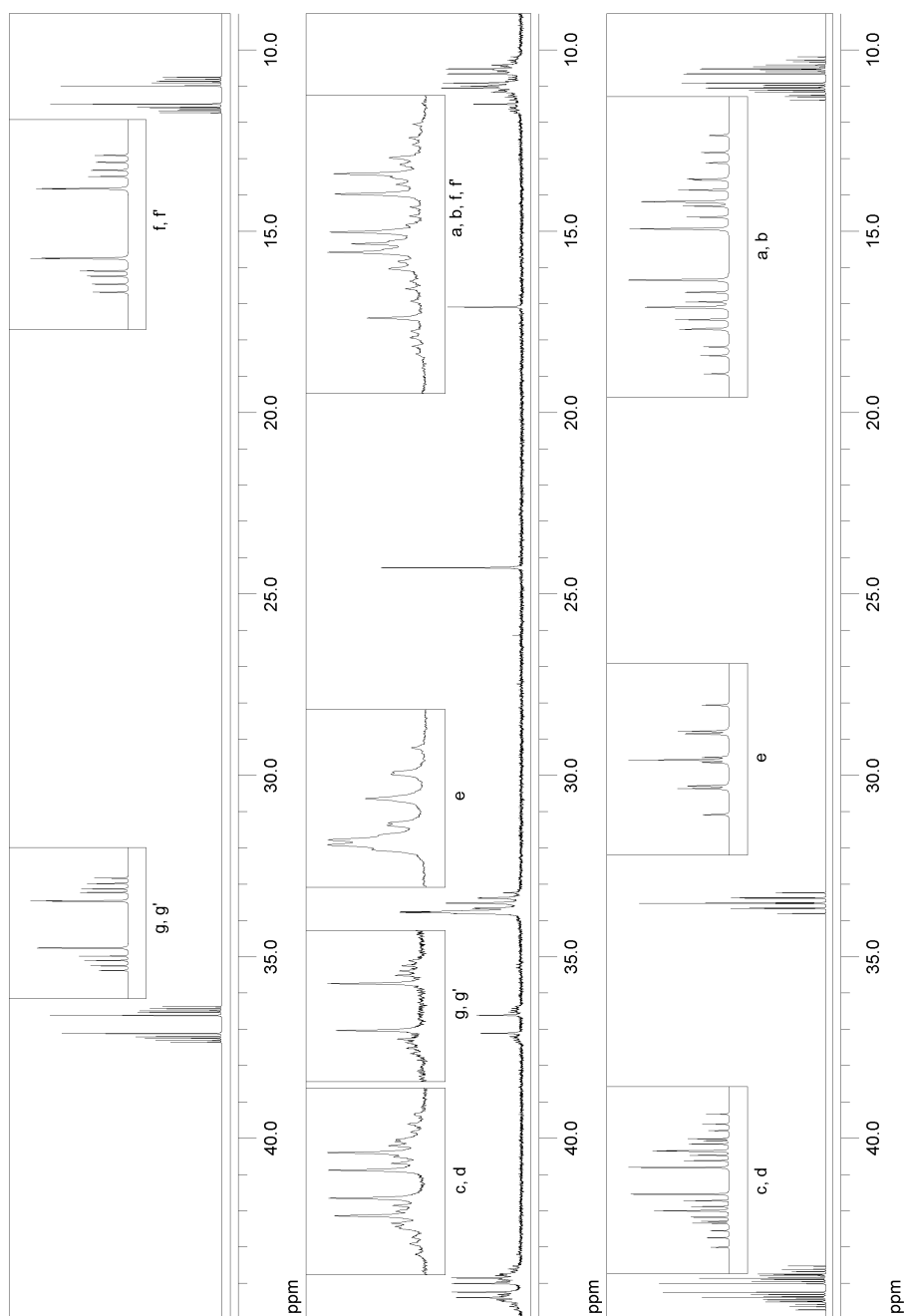


Abbildung 3.11:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum des Gemisches von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **49** und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dppm})]$  **48**; gemessenes Spektrum (Mitte), Simulation  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dppm})]$  **48** (oben) und Simulation  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **49** (unten)

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)]**

Die Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** zeigt auch im IR- und Raman-Spektrum (Abb. 3.12) ein Gemisch der beiden Verbindungen die schon im NMR charakterisiert wurden.

Wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben liegen die Banden die der N-N-Streckschwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** im IR bei 2035 cm<sup>-1</sup> und im Raman bei 2036 cm<sup>-1</sup>.

Die Bande im IR bei 1957 cm<sup>-1</sup> muss folglich der asymmetrischen N-N-Streckschwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** zugeordnet werden.

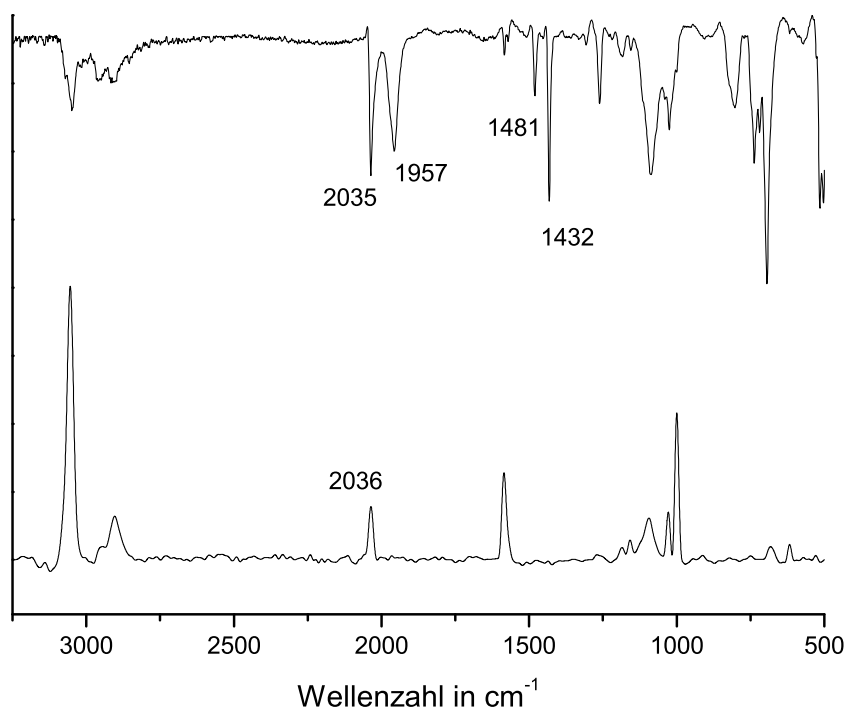


Abbildung 3.12: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**

**3.3.3 [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)]****<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)]**

Der Mo-N<sub>2</sub>-Pentaphosphinkomplex der durch die Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** in Anwesenheit von dppm **51** unter Stickstoff gewonnen wurde, wurde mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-

Spektroskopie untersucht.

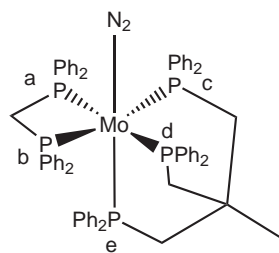


Abbildung 3.13: [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**

[Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** (Abb. 3.13) zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum ein typisches AMM'XX'-Spektrum (Abb. 3.14). Die Phosphoratome P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub> zeigen ein Signal bei 10.58 ppm. Das Signal bei 43.92 ppm kann den Phosphoratomen P<sub>c</sub> und P<sub>d</sub>, das Signal bei 33.31 ppm dem Phosphoratom P<sub>e</sub> zugeordnet werden. Das simulierte Spektrum wurde durch Analyse des M- und des X-Spektrums erhalten.

Jedes Halbspektrum besteht aus 10 Linien (a-j), welche durch die Kopplung mit dem trans-ständigen Phosphoratom P<sub>e</sub> jeweils zusätzlich in Doubletts aufgespalten sind.

Die Kopplungskonstanten erhält man durch das Lösen folgender Gleichungen:

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

Die Werte von N, K, L und M können aus den Spektren durch folgende Gleichungen ermittelt werden:

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

Die Kopplungskonstante der Kopplung von P<sub>e</sub> mit P<sub>c</sub> und P<sub>d</sub> ist das Resultat der durch das Metallzentrum vermittelten Kopplung, die einen Wert von <sup>2</sup>J<sub>ed/ec</sub> = -24.2 Hz hat. Die Kopplung des axialen Phosphoratoms P<sub>e</sub> mit den Phosphoratomen des dppm Liganden ist ebenfalls metallvermittelt und hat eine Konstante von <sup>2</sup>J<sub>ea/eb</sub> = -22.0 Hz. Die *cis*-Kopplung bewirkt folgende Kopplungskonstanten: <sup>2</sup>J<sub>ab</sub> = -11.30 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -27.78 Hz and <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = -32.70 Hz.

Die *trans*-Kopplung <sup>2</sup>J<sub>ad/bc</sub> erzeugt mit +91.13 Hz die größte Aufspaltung.

Zusammenfassend wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 43.92 ppm (dddd, <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = -32.70 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -27.78 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cb/da</sub> = 91.13 Hz; P<sub>c/d</sub>), 33.32

ppm (ddd,  ${}^2J_{ea/eb} = -22.0$  Hz,  ${}^2J_{ed/ec} = -24.2$  Hz;  $P_e$ ), 10.58 ppm (dddd,  ${}^2J_{ab} = -11.30$  Hz,  $P_{a/b}$ ).

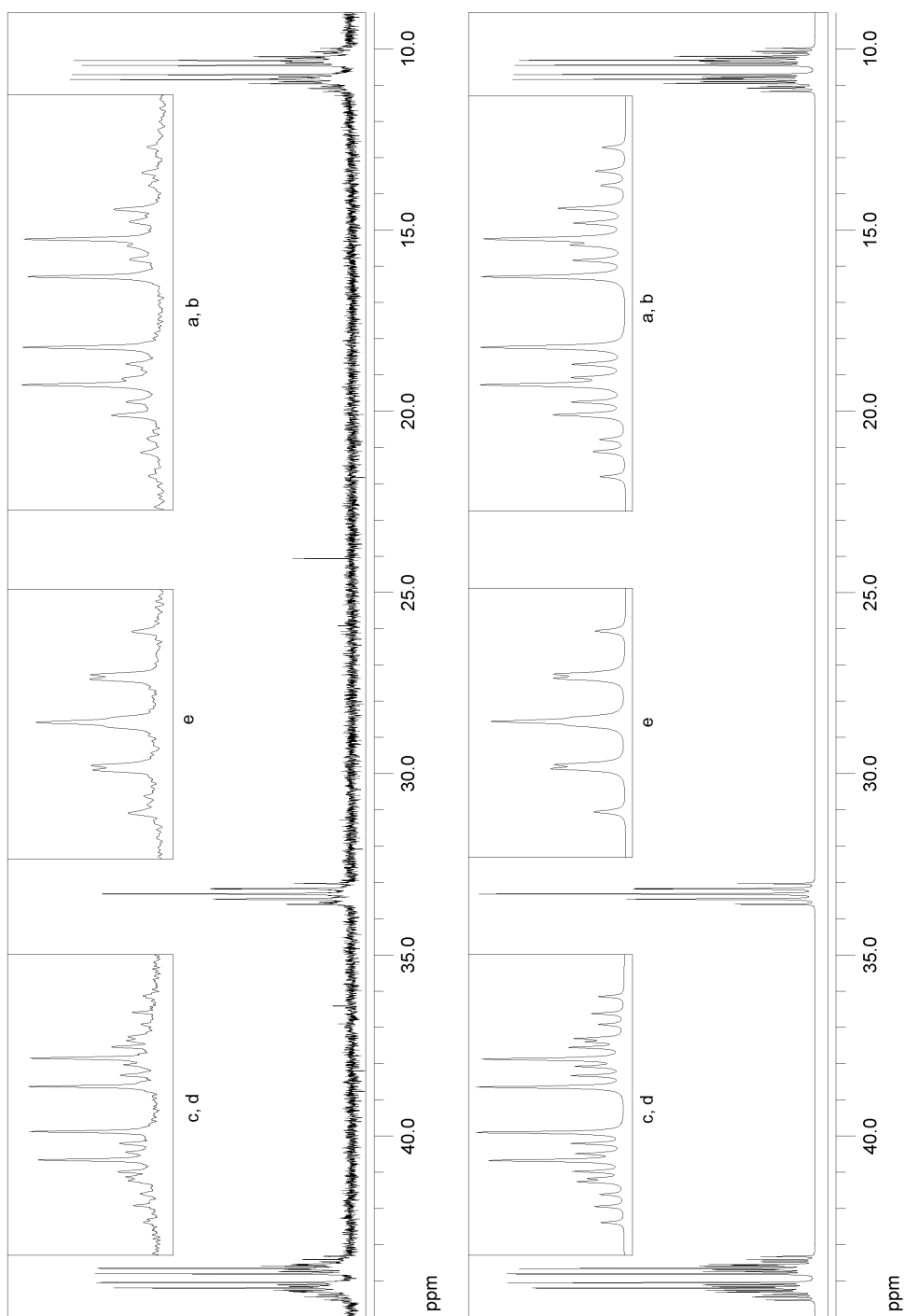


Abbildung 3.14:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **49**; gemessenes Spektrum (oben) und Simulation (unten)

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)]**

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** (Abb. 3.15) zeigt je eine scharfe Bande im IR bei 2035 cm<sup>-1</sup> und im Raman bei 2040 cm<sup>-1</sup>. Diese Banden können gemäß ihrer Lage und Intensität der N-N-Streckschwingung zugeordnet werden.

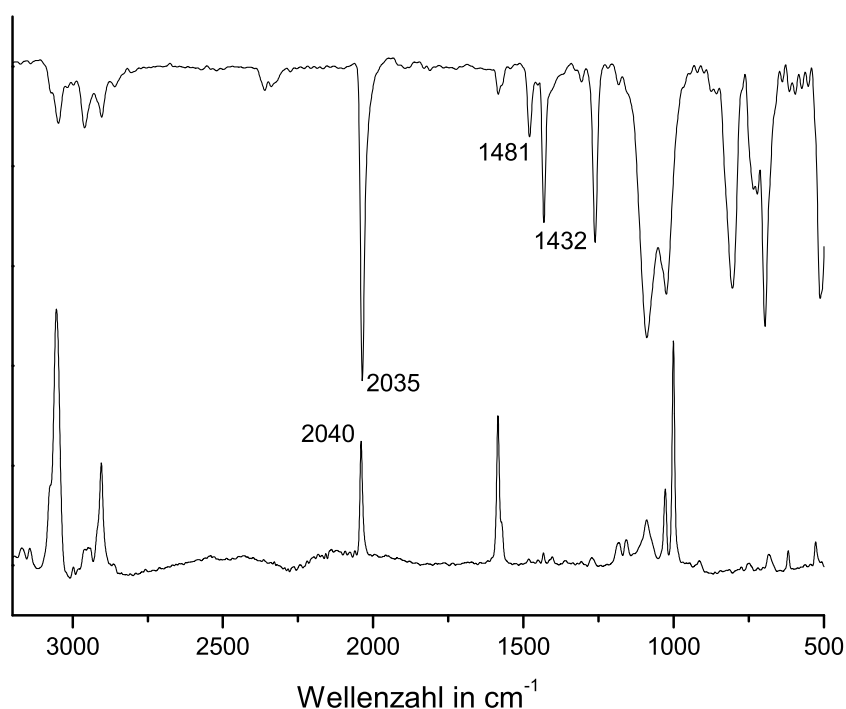


Abbildung 3.15: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**

Die Banden bei 503/493 cm<sup>-1</sup> im FIR-Spektrum (Abb. 3.16) können der Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung zugeordnet werden, die Bande bei 453 cm<sup>-1</sup> der Mo-N-Streckschwingung. Diese liegen im Bereich der Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung und der Mo-N-Streckschwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14**.<sup>[46]</sup>

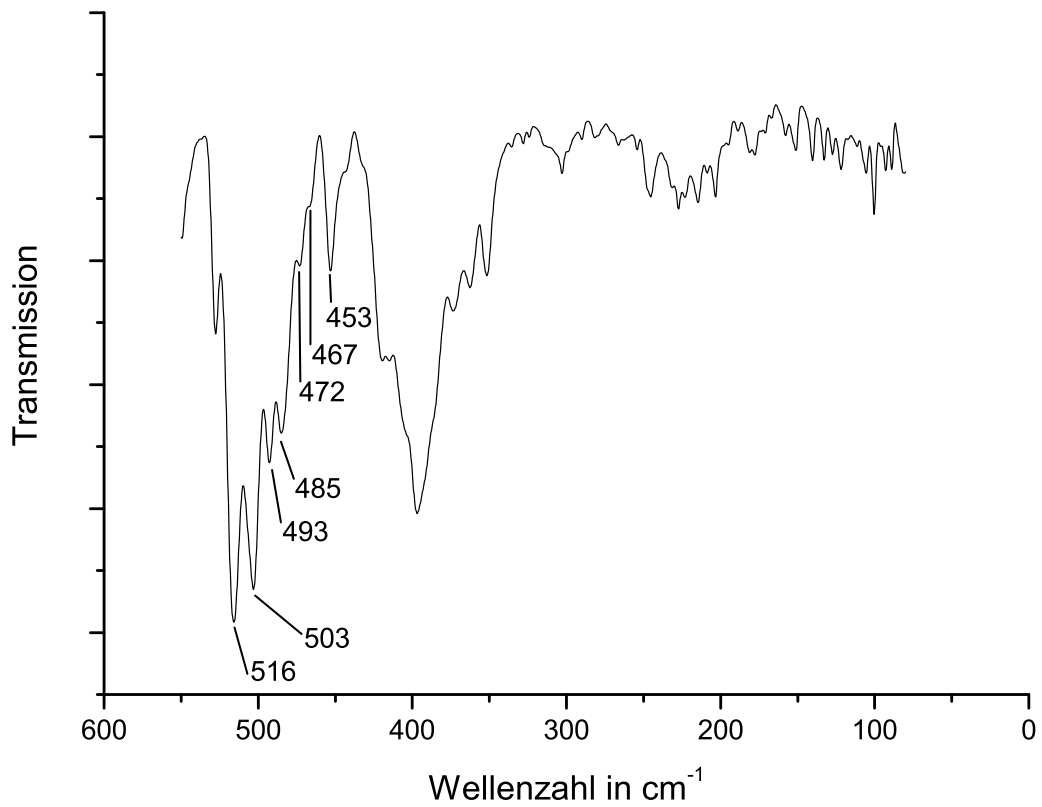
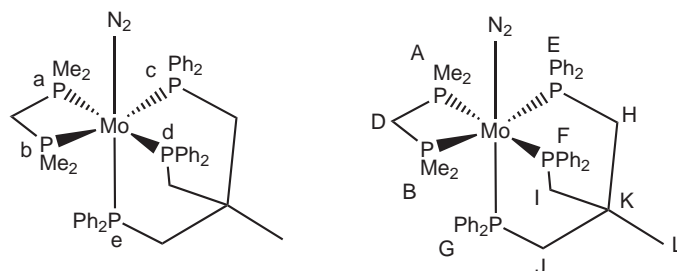


Abbildung 3.16: FIR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**



3.3.4 [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]<sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]Abbildung 3.17: [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58**

Durch die teilweise Überlappung der Signalsätze im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum (Abb. 3.18) war es nicht möglich die genauen Kopplungskonstanten zu bestimmen. Die Zuordnung der Signale wurde mittels des <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-HMBC-Spektrums und der Integrale der Signale getroffen. Das Multiplett bei 40.48 - 40.08 ppm wurde dem Phosphoratom P<sub>e</sub> zugeordnet. Das Multiplett bei 39.90 - 39.11 ppm den Phosphoratomen P<sub>c</sub> und P<sub>d</sub> und das Multiplett bei -22.54 - -23.54 ppm gehört zu den Phosphoratomen P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde folgendermaßen zugeordnet:

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.76 - 6.84 (m, 30H, H<sub>E</sub>,H<sub>F</sub>,H<sub>G</sub>), 3.65 - 3.55, 3.27 - 3.19 (m, 2H, H<sub>D</sub>), 2.55 - 2.24 (m, 6H, H<sub>I</sub>,H<sub>J</sub>,H<sub>H</sub>), 2.40 (d, 6H, <sup>1</sup>J = 5.3Hz, H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>), 0.91 (d, 6H, <sup>1</sup>J = 5.0Hz, H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>), 1.22 (s, 3H, H<sub>L</sub>) ppm.

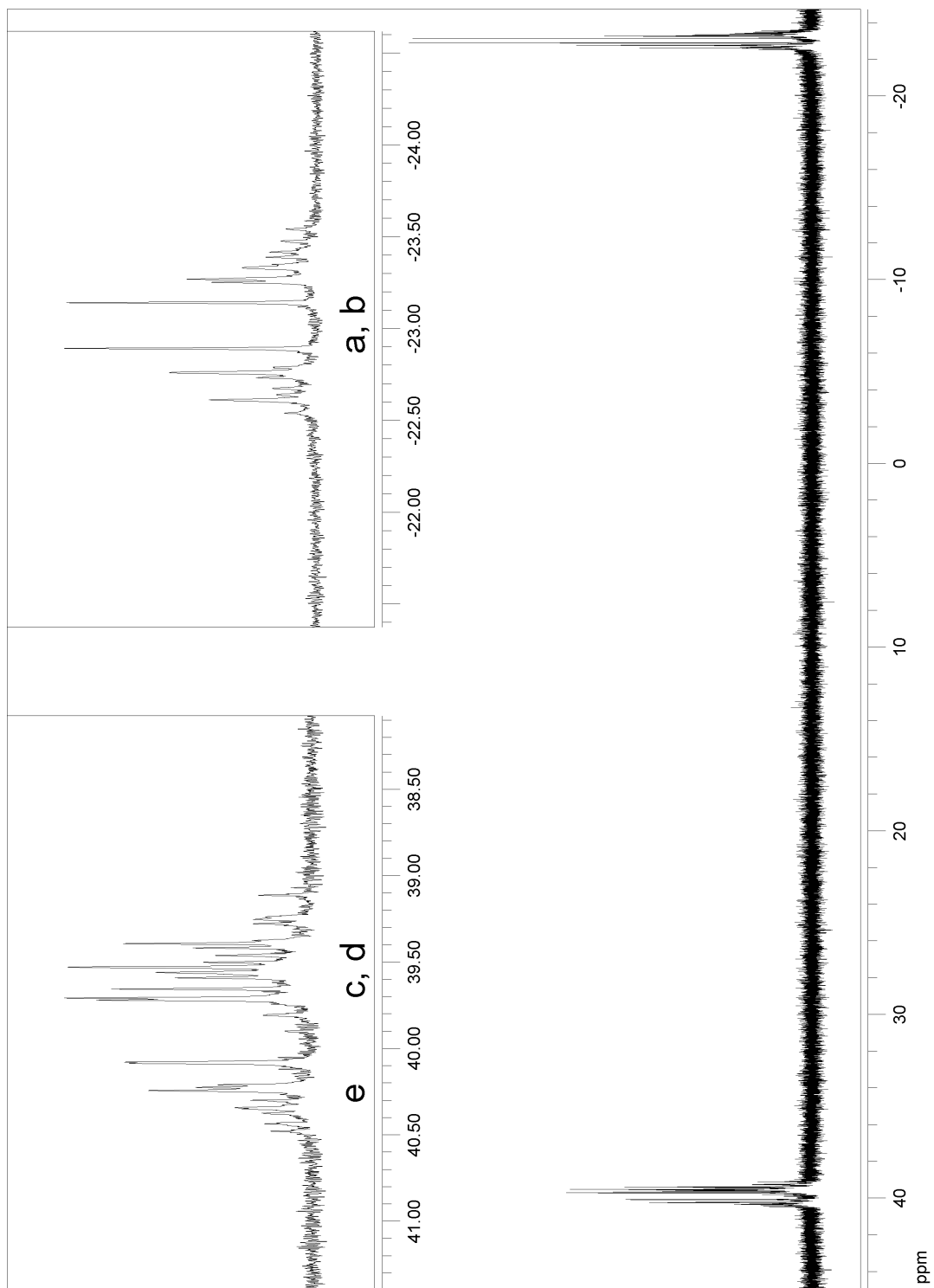


Abbildung 3.18: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] 58

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]**

Die Schwingungsspektren von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** zeigen je eine scharfe Bande im IR bei 1980 cm<sup>-1</sup> und im Raman bei 1979 cm<sup>-1</sup> (Abb. 3.19). Diese Banden können gemäß ihrer Lage und Intensität der N-N-Streckschwingung zugeordnet werden und liegen deutlich niedriger als die entsprechenden Banden von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**. Dies spricht für eine stärkere Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden und ist dadurch zu erklären, dass durch die Methylgruppen am dmpm-Liganden mehr Elektronendichte für die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden zur Verfügung steht als bei dem Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49**.

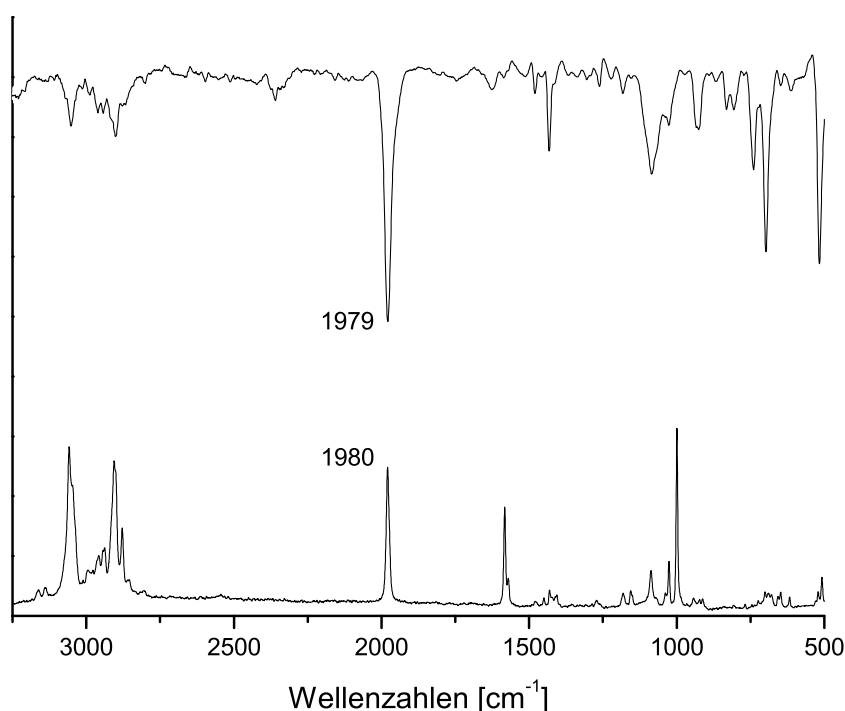


Abbildung 3.19: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58**

Die Banden bei 509/497 cm<sup>-1</sup> im FIR-Spektrum können gemäß ihrer Lage und Intensität der Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung zugeordnet werden, die Bande bei 475 cm<sup>-1</sup> der Mo-N-Streckschwingung. Zum Vergleich liegt die Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** bei 505/497 cm<sup>-1</sup> und die Mo-N-Streckschwingung bei 453 cm<sup>-1</sup>.

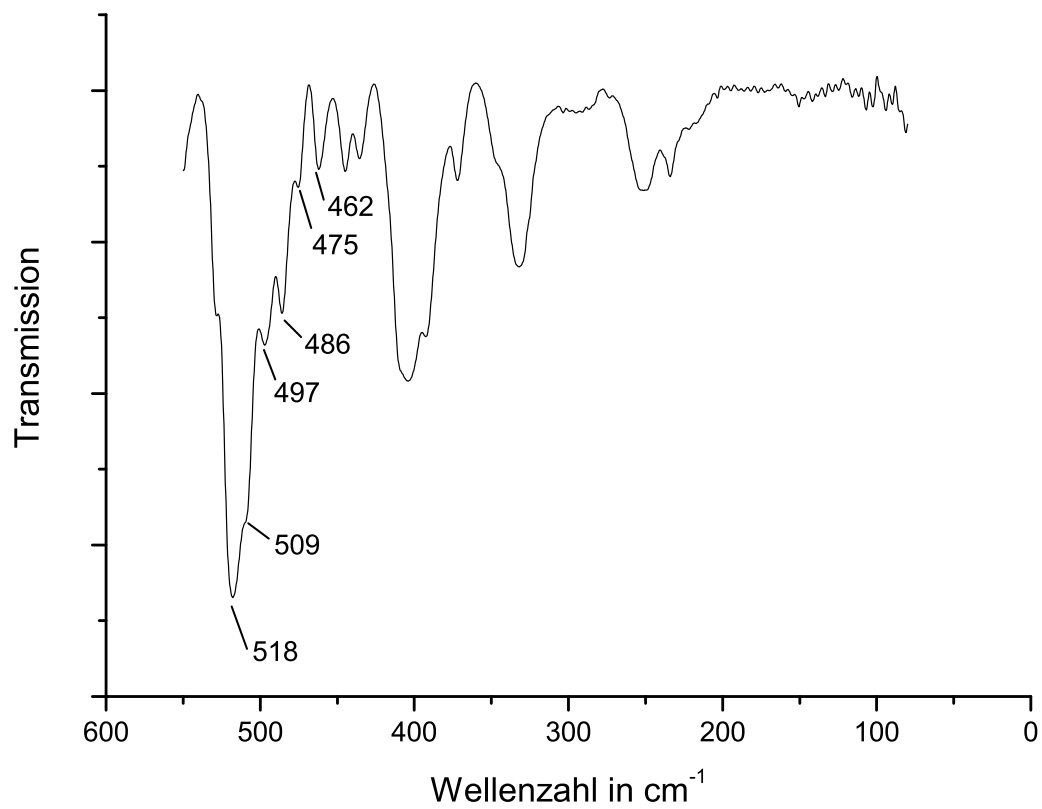


Abbildung 3.20: FIR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58**

**Röntgenstrukturanalyse von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]**

[Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** kristallisiert aus einem Diffusionsansatz aus Toluol und *n*-Hexan in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pna2<sub>1</sub>. Die Elementarzelle hat die Ausmaße  $a = 21.763(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.9715(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.2529(12) \text{ \AA}$  und ein Volumen von  $4333.8(7) \text{ \AA}^3$  und enthält 4 Moleküle. In Abbildung 3.21 ist die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** abgebildet. [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** ist ein einkerniger Chelatkomplex. Der P<sub>3</sub>-Tripodligand **1** koordiniert wieder facial an das Metallzentrum und von der anderen Seite wird Molybdän von dem zweizähligen Phosphinliganden Dimethylphosphinome- than (dmpm) **59** und einem Distickstoffmolekül koordiniert. Das Zentralatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Die Mo-P-Bindungslängen des Tripodliganden liegen zwischen 2.3986(16) und 2.4454(16) nm und sind damit im Vergleich zu dem Komplex [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** leicht verkürzt. Dieses Phänomen kann durch die stärkere Rückbindung erklärt werden, da im Molybdän(0)-Komplex für diese mehr Elektronendichte zur Verfügung steht als im Molybdän(III)-Komplex. Die Mo-P-Bindungslängen des dmpm-Liganden **59** sind etwas länger und liegen zwischen 2.5101(16) und 2.5033(16) nm.

Die Mo-N-Bindungslänge liegt mit 2.066(6) nm nahe bei der des [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)]-Komplexes **14** von 2.025(6) nm.<sup>[46]</sup>

Die N-N-Bindungslänge von 1.069(8)nm ist im Vergleich zu der N-N-Bindungslänge von [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** von 1.119(8) nm leicht verkürzt.<sup>[46]</sup>

Die P-Mo-P-Winkel des Tripodliganden liegen zwischen 82.30(5)° und 86.00(6)° und sind damit deutlich kleiner als 90°. Sie stimmen aber gut mit den P-Mo-P-Winkeln von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** überein. Der Bisswinkel des zweizähligen dmpm-Liganden **59** beträgt 66.86(6)°, dies ist etwas kleiner als der Bisswinkel des dppm-Liganden **51** in [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14** von 68.3(1)°.<sup>[46]</sup> Er stimmt jedoch genau mit dem Bisswinkel des dmpm-Liganden **59** im Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dmpm)] **71** von 66.7(1)° überein.<sup>[75]</sup>

Der Tripodligand bildet ebenfalls wie in [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** durch gleichsinnige Torsion der H<sub>3</sub>CC(CH<sub>2</sub>P)-Einheiten (Torsionswinkel = C(1)-C(2)-P(1)-Mo(1) 38.309(7), C(1)-C(3)-P(2)-Mo(1) 25.883(7), C(1)-C(4)-P(3)-Mo(1) 32.453(7)°) eine schraubenförmige Anordnung. Es fällt jedoch auf, dass die Winkel durch die vergrößerten sterischen Zwänge deutlich kleiner sind als bei [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55**.

Kristall	[Mo(N <sub>2</sub> )(P <sub>3</sub> )(dmpm)] <b>58</b>
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>53</sub> N <sub>2</sub> MoP <sub>5</sub>
Molmasse	884.69
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>
Ausmaße der Elementarzelle	a = 21.763(3) Å α = 90°. b = 13.9715(11) Å β = 90°. c = 14.2529(12) Å γ = 90°.
Volumen	4333.8(7) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.356 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.522 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1840
Kristallgröße	0.23 x 0.16 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	2.25 bis 25.00°.
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15
Beobachtete Reflexe	25417
Unabhängige Reflexe	6746 [R(int) = 0.0981]
Completeness to theta = 25.00°	97.0%
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	6746 / 1 / 488
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.003
R [I]2sigma(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1081
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1167
Absolute Strukturparameter	-0.08(2)
Extinktionskoeffizient	0.0074(6)
δF	0.576 und -0.839 e.Å <sup>-3</sup>

 Tabelle 3.2: Kristallographische Parameter von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58**

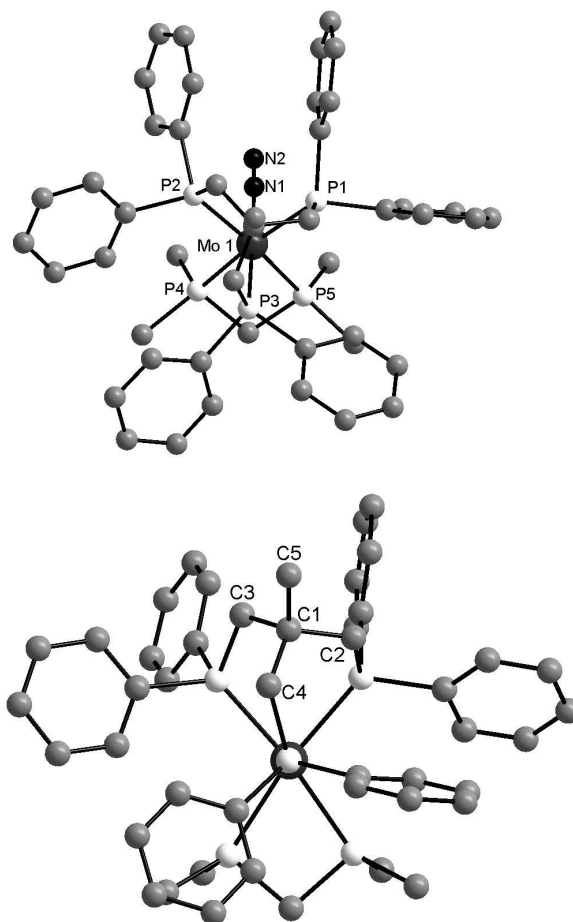


Abbildung 3.21: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  58  
 (H-Atome ausgeblendet), Ausgewählte Bindungslängen in (Å) und -  
 winkel in (°): Mo(1)-N(1) 2.066(6), Mo(1)-P(2) 2.3986(16), Mo(1)-  
 P(1) 2.4363(15), Mo(1)-P(3) 2.4454(16), Mo(1)-P(4) 2.5033(16), Mo(1)-  
 P(5) 2.5101(16), N(1)-N(2) 1.069(8), N(1)-Mo(1)-P(2) 91.54(17), N(1)-  
 Mo(1)-P(1) 93.04(15), P(2)-Mo(1)-P(1) 82.30(5), N(1)-Mo(1)-P(3)  
 177.37(17), P(2)-Mo(1)-P(3) 86.00(6), P(1)-Mo(1)-P(3) 85.73(5), N(1)-  
 Mo(1)-P(4) 84.32(15), P(2)-Mo(1)-P(4) 105.73(5), P(1)-Mo(1)-P(4)  
 171.57(6), P(3)-Mo(1)-P(4) 97.22(6), N(1)-Mo(1)-P(5) 85.16(17), P(2)-  
 Mo(1)-P(5) 172.11(5), P(1)-Mo(1)-P(5) 104.99(6), P(3)-Mo(1)-P(5)  
 97.40(6), P(4)-Mo(1)-P(5) 66.86(6), N(2)-N(1)-Mo(1) 176.7(6), C(1)-  
 C(2)-P(1)-Mo(1) 38.309(7), C(1)-C(3)-P(2)-Mo(1) 25.883(7), C(1)-  
 C(4)-P(3)-Mo(1) 32.453(7)

### 3.3.5 [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]

#### <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]

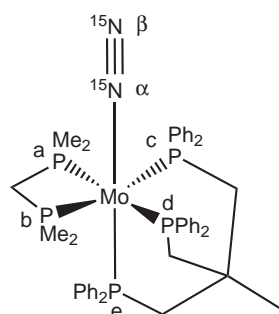


Abbildung 3.22: [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **60**

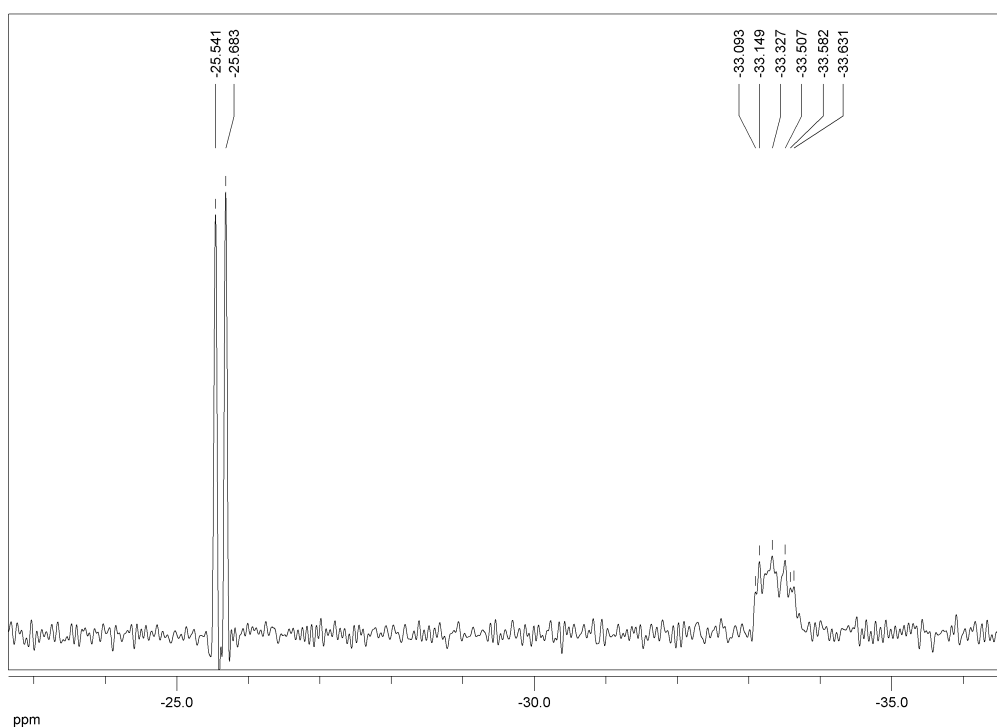


Abbildung 3.23: <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **60**

Das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum (Abb. 3.23) von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **60** zeigt ein Dublett ( $\delta = -25.61$  ppm) für das terminale Stickstoffatom N<sub>β</sub> ( $^1J_{NN} = 5.77$  Hz) und ein Multiplett für das koordinierte Stickstoffatom N<sub>α</sub> ( $\delta = -33.09 - -33.63$  ppm). Die starke Aufspaltung des Signals von N<sub>α</sub> wird durch die Kopplung mit den Phosphinliganden



hervorgerufen. Im Vergleich mit dem Komplex [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **72** ( $\delta = -15.7$  ppm ( $N_\beta$ ,  $^1J_{NN} = 5.7$  Hz),  $-30.355 - -30.712$  ( $N_\alpha$ , m)) ist das Signal für  $N_\beta$  stark hochfeldverschoben. Die N-N-Kopplungskonstante, sowie die Signallage von  $N_\alpha$ , liegen im Bereich derer von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **72**.

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]**

Der Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** wurde für die Zuordnung der N-N-Schwingung mit isotonenreinem <sup>15</sup>N<sub>2</sub> hergestellt: [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **73**.

Dieser Komplex zeigt eine scharfe Bande bei 1915 cm<sup>-1</sup> im IR und bei 1914 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum (Abb. 3.24). Diese Banden können der N-N-Streckschwingung zugeordnet werden und sind im Vergleich zu [Mo(<sup>14</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **14**.<sup>[46]</sup>

Als geringe Verunreinigung sind die Banden von [Mo(<sup>14</sup>N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** im IR- und Raman-Spektrum ebenfalls zu erkennen.

Die Verschiebung der Bande der N-N-Streckschwingung von 1980 cm<sup>-1</sup> für den <sup>14</sup>N<sub>2</sub>-Komplex zu 1915 cm<sup>-1</sup> für den <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Komplex kann mithilfe der Gleichung für den harmonischen Oszillator erklärt werden.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu_{14N} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{14N}}} \quad \nu_{15N} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{15N}}}$$

$$\frac{\nu_{14N}}{\nu_{15N}} = \frac{\sqrt{\mu_{15N}}}{\sqrt{\mu_{14N}}} \quad \frac{\nu_{14N}}{\nu_{15N}} = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{14}} \quad \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{14}} = 1.035$$

mit  $\nu_{14N} = 1980 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{15N} = 1915 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{\nu_{14N}}{\nu_{15N}} = 1.034$$

Es wird deutlich, dass das Verhältnis der Wellenzahlen der N<sub>2</sub>-Banden dem Verhältnis der Quadratwurzeln der Massen der Stickstoffatome in den <sup>14</sup>N<sub>2</sub>- und <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Komplexen entspricht.

Die Banden bei 507/490 cm<sup>-1</sup> im FIR-Spektrum (Abb. 3.25) können der Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung zugeordnet werden, die Bande bei 472 cm<sup>-1</sup> der Mo-N-Streckschwingung. Die leichte Verschiebung dieser Banden im Vergleich zum <sup>14</sup>N<sub>2</sub>-Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** ist deutlich erkennbar. Zum Vergleich liegt die Mo-N<sub>2</sub>-Biegeschwingung von [Mo(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **72** bei 503/493 cm<sup>-1</sup> und die Mo-N-Streckschwingung bei 448 cm<sup>-1</sup>.<sup>[46]</sup>

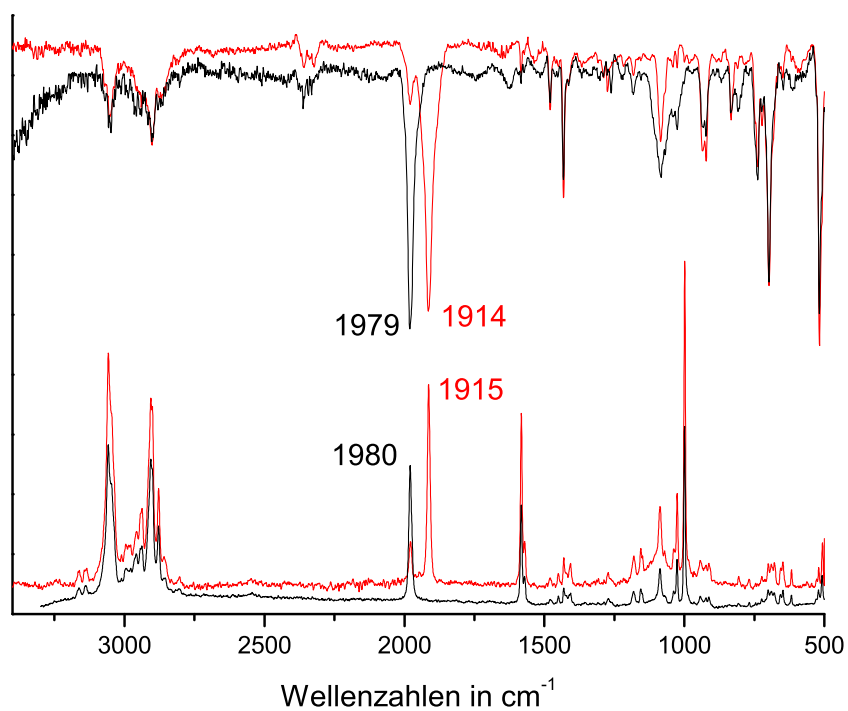


Abbildung 3.24: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **73** (rot) und  $[\text{Mo}(^{14}\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** (schwarz)

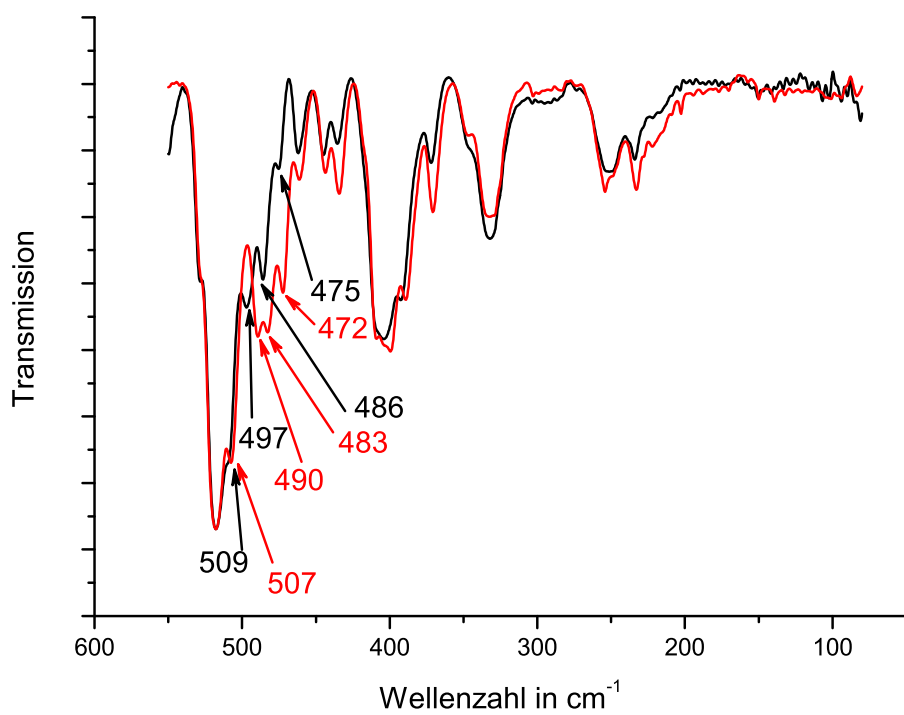


Abbildung 3.25: FIR-Spektrum von  $[\text{Mo}(^{15}\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **73** (rot) und  $[\text{Mo}(^{14}\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** (schwarz)

### 3.3.6 [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

#### <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu dem unprotonierten Komplex führt [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum zu einem auswertbaren AA'XX'M-Spektrum (Abb. 3.27). Jedes Halbspektrum besteht auch hier aus 10 Linien (a-j), welche durch die Kopplung mit dem *trans*-ständigen Phosphoratom P<sub>e</sub> jeweils zusätzlich in Doubletts aufgespalten sind.

Die Kopplungskonstante der Kopplung von P<sub>e</sub> mit P<sub>c</sub> und P<sub>d</sub> ist das Resultat der durch das Metallzentrum vermittelten Kopplung, die einen Wert von <sup>2</sup>J<sub>ed/ec</sub> = -29.44 Hz hat. Die Kopplung des axialen Phosphoratoms P<sub>e</sub> mit den Phosphoratomen des dmpm Liganden ist ebenfalls metallvermittelt und hat eine Konstante von <sup>2</sup>J<sub>ea/eb</sub> = -31.03 Hz. Die *cis*-Kopplung bewirkt folgende Kopplungskonstanten: <sup>2</sup>J<sub>ab</sub> = -9.55 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -24.85 Hz and <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = 18.85 Hz.

Zusammenfassend wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 21.05 ppm (dddd, <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = 18.85 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -24.85 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cb/da</sub> = 83.15 Hz; P<sub>c/d</sub>), -4.38 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>ea/eb</sub> = -31.03 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ed/ec</sub> = -29.44 Hz; P<sub>e</sub>), -27.437 ppm (dddd, <sup>2</sup>J<sub>ab</sub> = -9.55 Hz, P<sub>a/b</sub>).

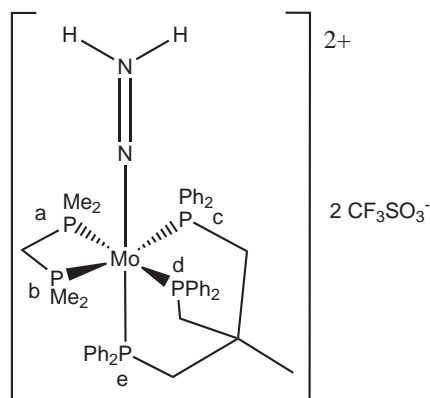


Abbildung 3.26: [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61**

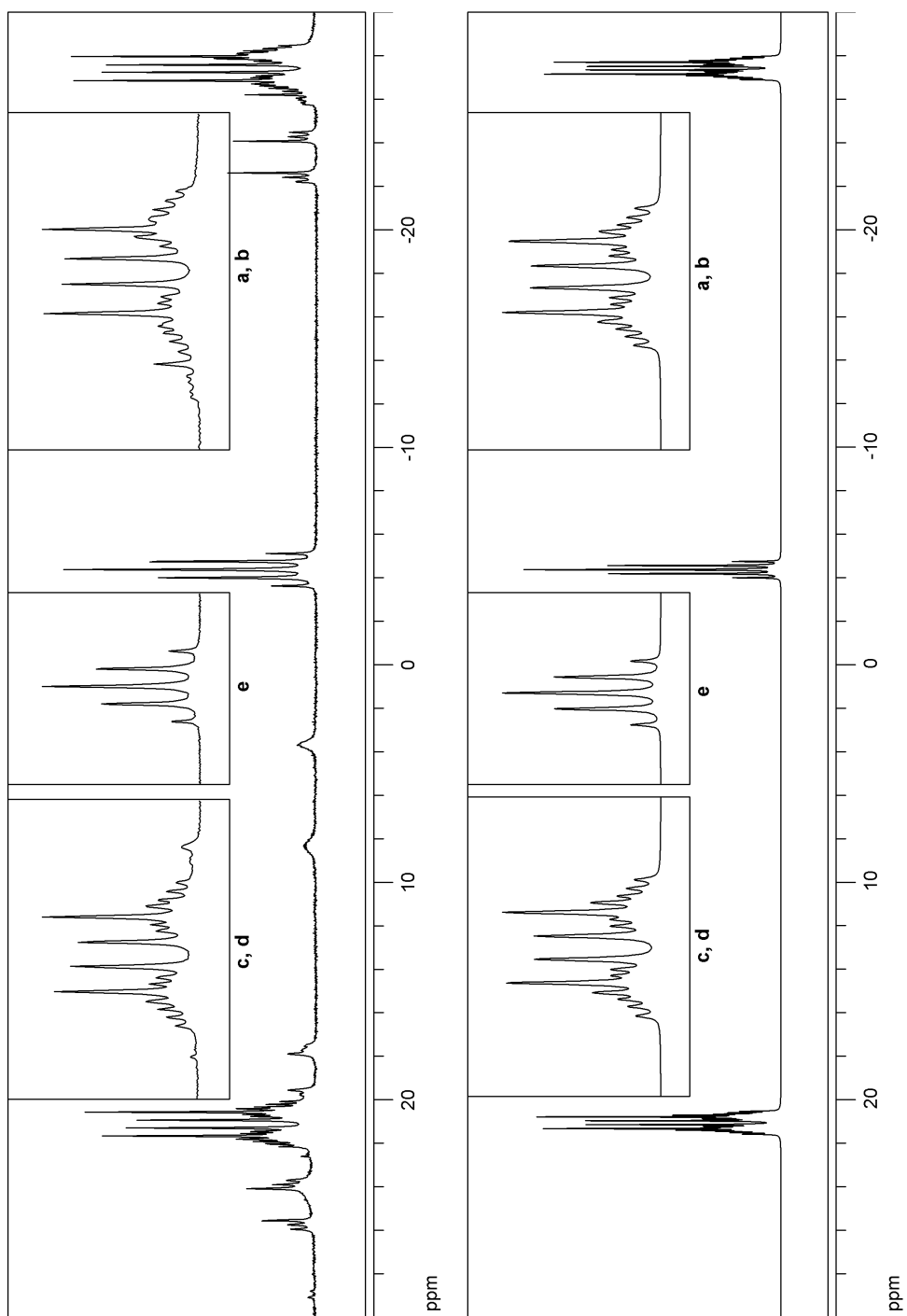


Abbildung 3.27:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61**; gemessenes Spektrum (oben) und Simulation (unten)

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>**

Das Infrarotspektrum von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61** (Abb. 3.28) zeigt zwei Banden bei 3301 und 3238 cm<sup>-1</sup>, die gemäß ihrer Lage und Intensität der symmetrischen und asymmetrischen NH<sub>2</sub>-Schwingung zugeordnet werden können. Zum Vergleich zeigt der Komplex

[Mo(NNH<sub>2</sub>)(dpepp)(dppm)] **72** seine NH<sub>2</sub>-Schwingung bei 3244 cm<sup>-1</sup>.<sup>[46]</sup>

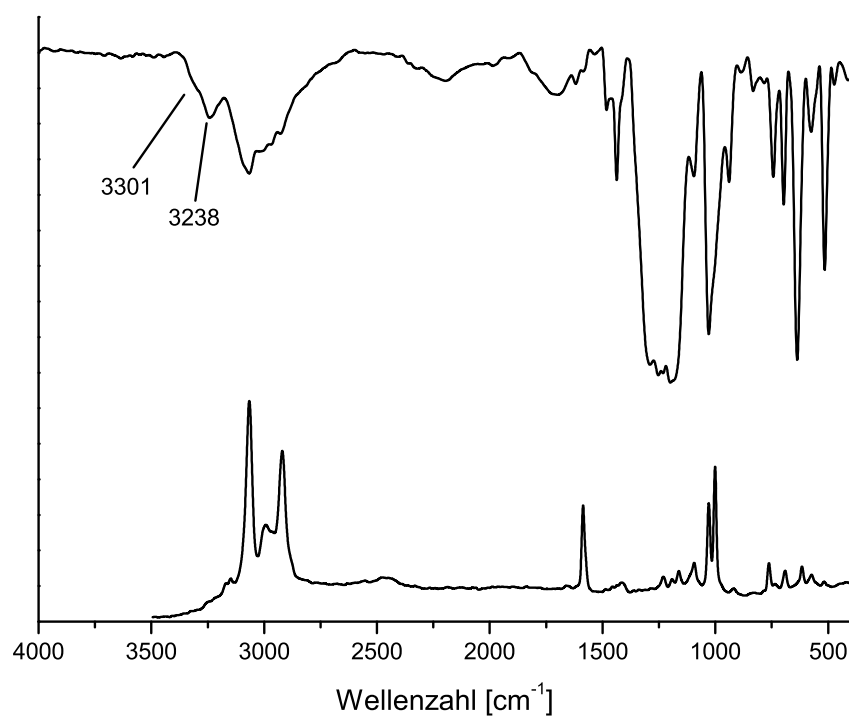


Abbildung 3.28: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61**

### 3.3.7 [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

#### <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

Im <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-HMQC-NMR-Spektrum von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **62** (Abb. 3.29) kann die Kopplung der Protonen (9.25 ppm) zu dem terminalen <sup>15</sup>N-Kern (217.84 ppm) der <sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet werden. Die Signallage der <sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>-Protonen wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entnommen, die des <sup>15</sup>N-Kerns wurde aus dem Crosspeak ermittelt.



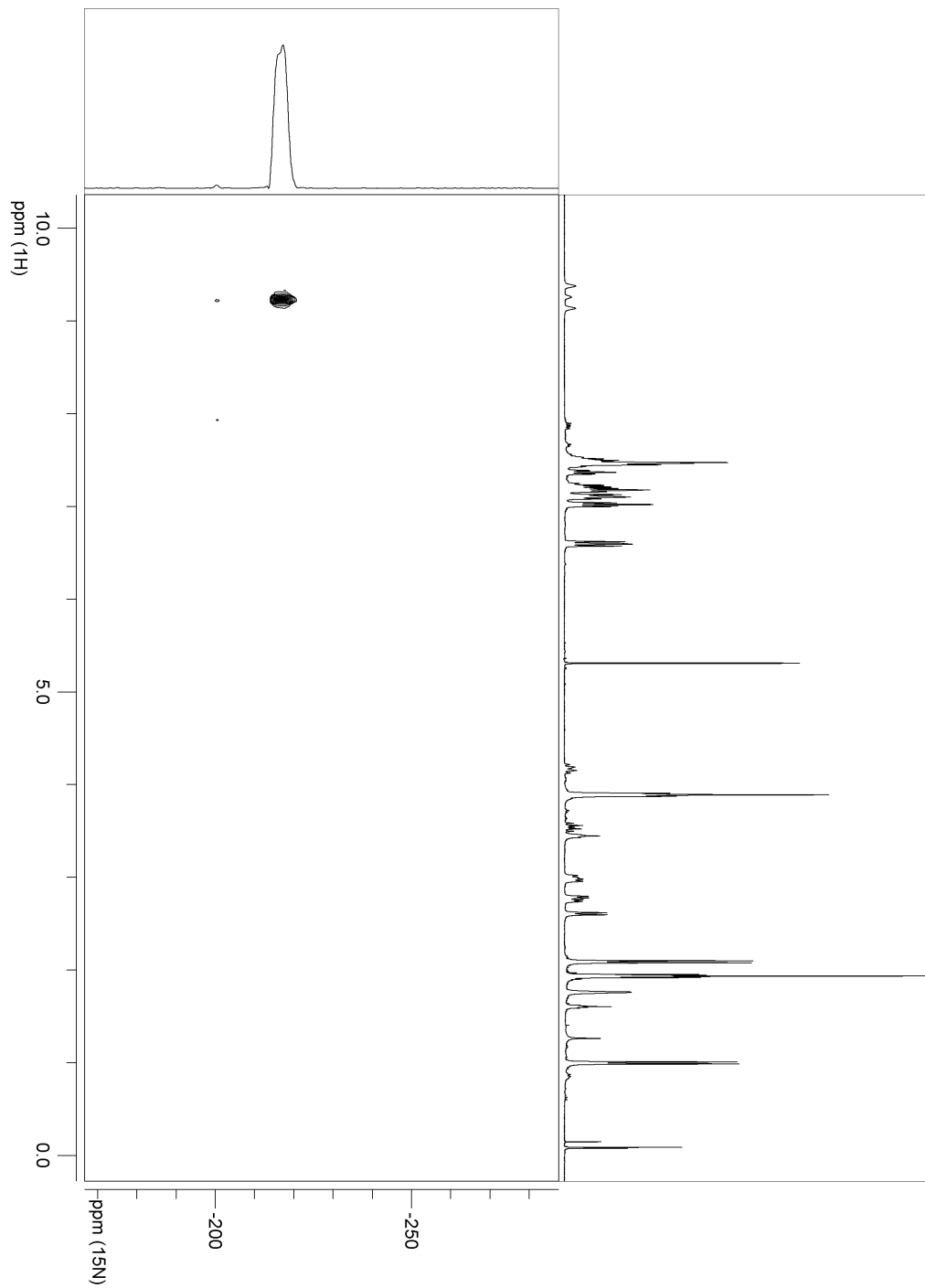


Abbildung 3.29: <sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-HMQC-NMR-Spektrum von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

62

### Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub>

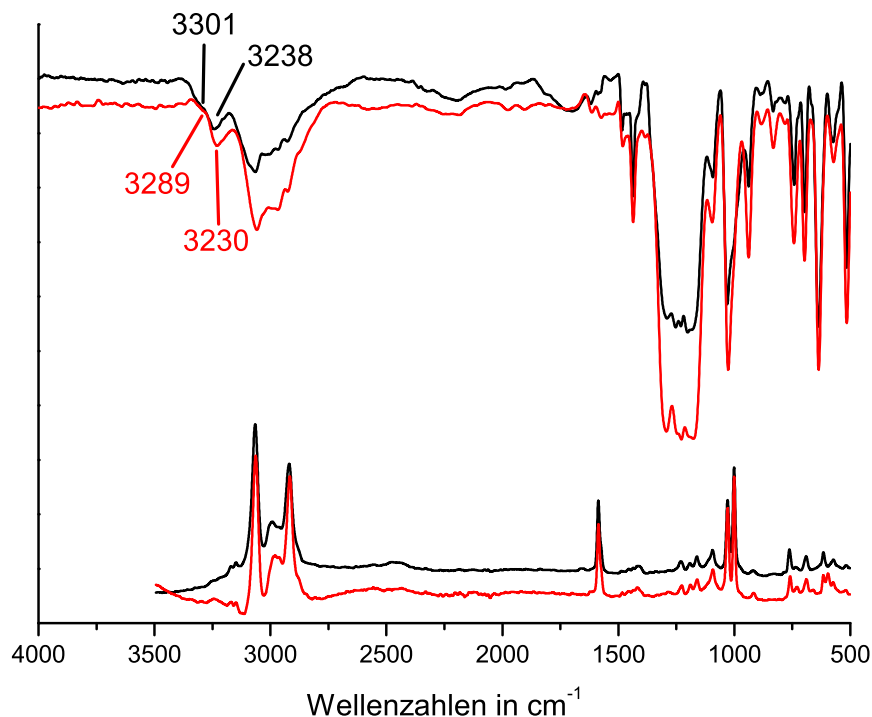


Abbildung 3.30: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von  
[Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **62** (rot) und  
[Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61** (schwarz)

Das Infrarotspektrum von [Mo(<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **62** (Abb. 3.30) zeigt zwei Banden bei 3289 und 3230 cm<sup>-1</sup> die der symmetrischen und asymmetrischen NH<sub>2</sub>-Schwingung zugeordnet werden können. Im Vergleich zu [Mo(NNH<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **61** zeigt der Komplex also NH<sub>2</sub>-Schwingungen bei geringfügig niedrigerer Energie.

### 3.3.8 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

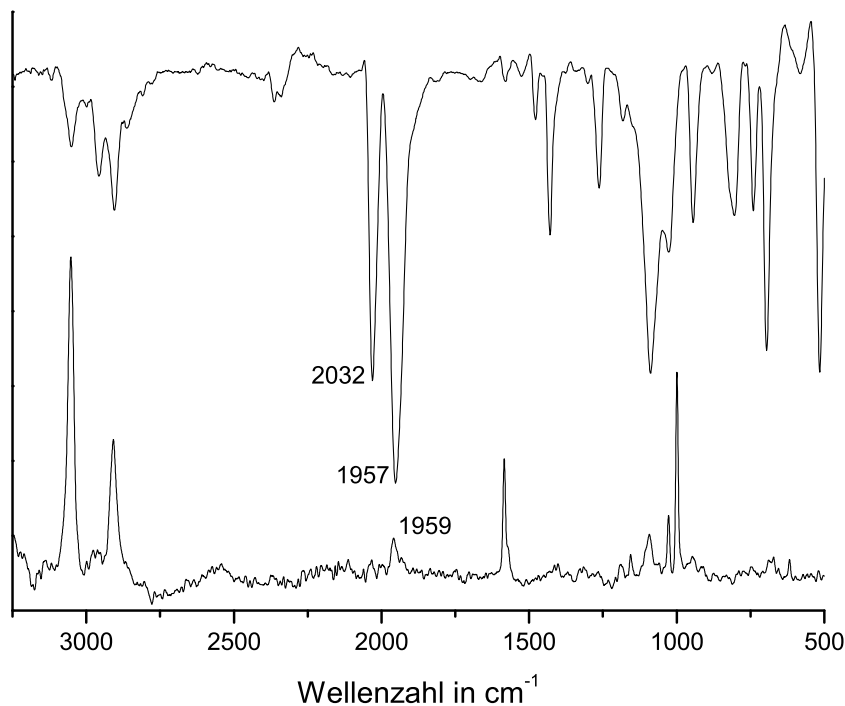


Abbildung 3.31: IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64**

Das Infrarotspektrum (Abb. 3.31) zeigt zwei Banden bei 2032 und 1957 cm<sup>-1</sup>, die gemäß ihrer Lage und Intensität der N<sub>2</sub>-Schwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** zugeordnet werden können. Die N<sub>2</sub>-Schwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64** liegt vermutlich unter der sehr breiten Bande bei 1957 cm<sup>-1</sup>. Im Raman Spektrum liegt die Bande der N<sub>2</sub>-Schwingung bei 1959 Wellenzahlen.

#### <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum (Abb. 3.33) zeigt deutlich das Vorhandensein zweier Hauptprodukte: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64** in einem Verhältnis von 0.9 zu 2.

[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** zeigt drei Signale mit einem Integralverhältnis von 2:1:1. Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 34.49 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>xw/yw</sub> = 19.34 Hz, <sup>2</sup>J<sub>xz/yz</sub> = 22.95 Hz; P<sub>x/y</sub>), 29.06 ppm (td, <sup>2</sup>J<sub>wx/wy</sub> = 19.34 Hz, <sup>2</sup>J<sub>wz</sub> = 95.82 Hz; P<sub>w</sub>), -12.71 ppm (td, <sup>2</sup>J<sub>zx/zy</sub> = 22.95 Hz, <sup>2</sup>J<sub>wz</sub> = 95.82 Hz; P<sub>z</sub>).

[Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64** zeigt drei Signale mit dem Integralverhältnis von 1:2:2 mit einem AA'XX'-M-Kopplungsmuster. Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 33.95 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>ea/eb</sub> = 23.92 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ed/ec</sub> = 18.11 Hz; P<sub>e</sub>), 28.36 ppm (dddd, <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = -19.66 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -86.92 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cb/da</sub> = 22.12 Hz; P<sub>c/d</sub>), -13.32 ppm (dddd, <sup>2</sup>J<sub>ab</sub> = -15.61 Hz, P<sub>a/b</sub>).

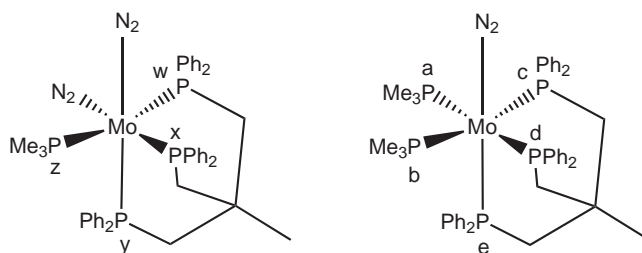


Abbildung 3.32: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64**

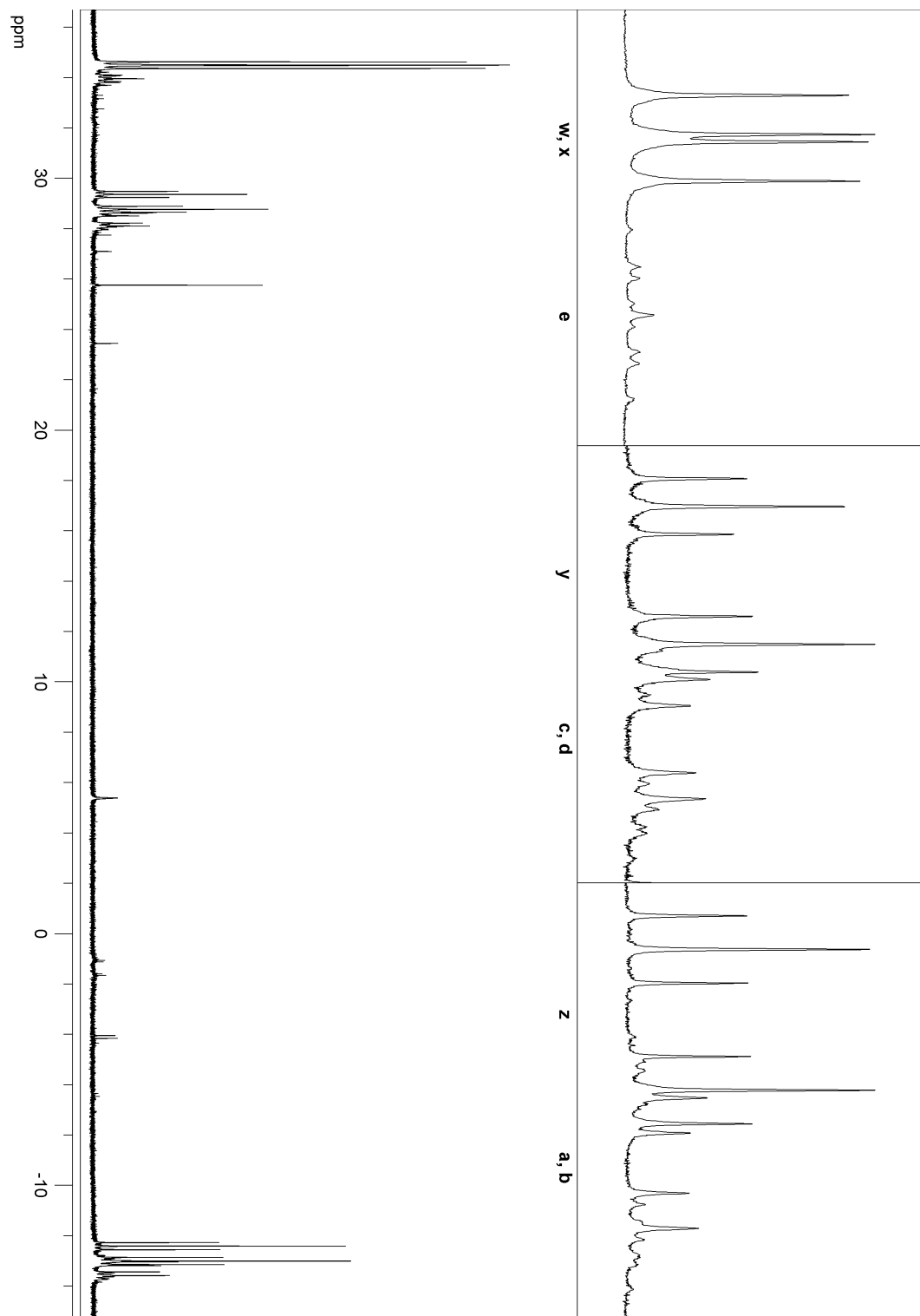


Abbildung 3.33: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64**

### 3.3.9 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)]

#### Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)]

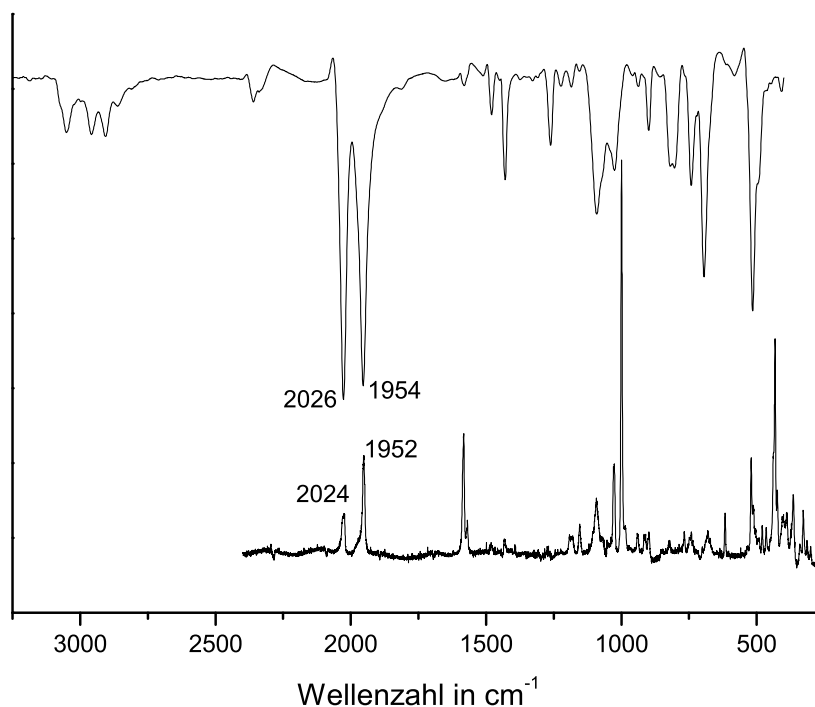


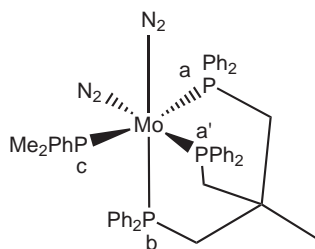
Abbildung 3.34: IR- (oben) und Resonanz-Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66**

Das Infrarotspektrum (Abb. 3.34) zeigt zwei Banden bei 2026 und 1954 cm<sup>-1</sup> die gemäß ihrer Lage und Intensität der N<sub>2</sub>-Streckschwingung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66** zugeordnet werden können. Im Raman Spektrum liegen die Banden der N<sub>2</sub>-Schwingung bei 2024 und 1952 Wellenzahlen. Das IR-Spektrum unterscheidet sich kaum von dem der Komplexe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64**.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)]**

[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66** zeigt drei Signale mit einem Integralverhältnis von 2:1:1 im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum (Abb. 3.36). Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 33.73 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>ab/a'b</sub> = 19.53 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/a'c</sub> = 22.18 Hz; P<sub>a/a'</sub>), 31.85 ppm (td, <sup>2</sup>J<sub>ab/a'b</sub> = 19.53 Hz, <sup>2</sup>J<sub>bc</sub> = 93.97 Hz; P<sub>b</sub>), 2.93 ppm (td, <sup>2</sup>J<sub>ac/a'c</sub> = 22.18 Hz, <sup>2</sup>J<sub>bc</sub> = 93.97 Hz; P<sub>c</sub>).


 Abbildung 3.35: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66**

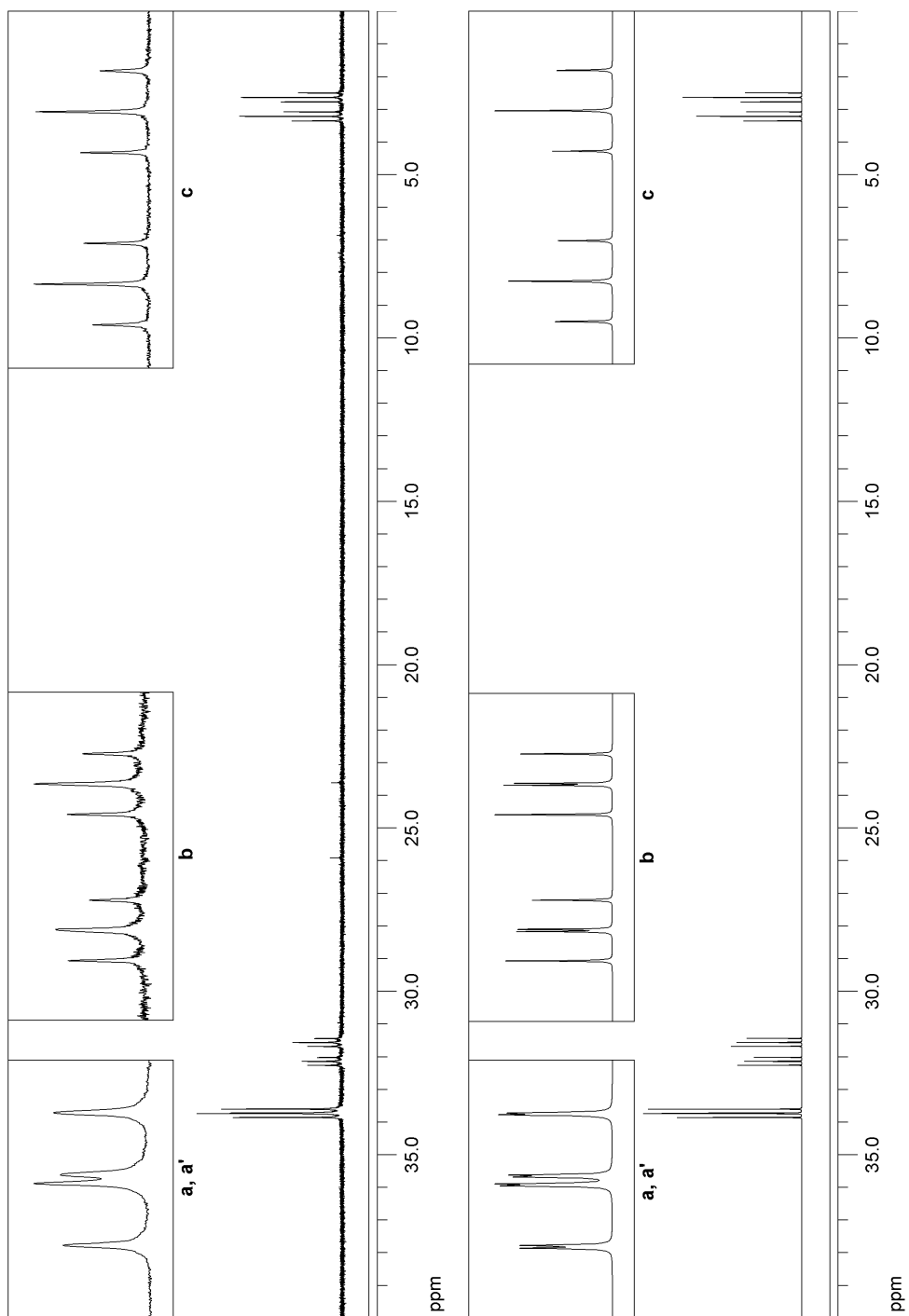


Abbildung 3.36: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66**; gemessenes Spektrum oben, Simulation unten



### 3.4 Diskussion

Die Synthesen von Distickstoffkomplexen aus Vorstufen mit bereits gebundenen Coliganden dppe **74**, dmpe **75** und dppm **59** gelang nicht, da die Tendenz dieser Komplexe zu den Verbindungen [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] **44**, [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] **45**, beziehungsweise zu [Mo(dppm)<sub>3</sub>] **46** (Abb. 3.37) zu reagieren offenbar größer ist als der Chelateffekt, der den Liganden P<sub>3</sub> **1** dazu bewegen sollte zu binden.

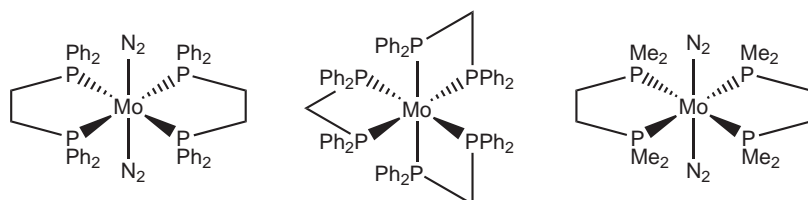


Abbildung 3.37: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] **44**, [Mo(dppm)<sub>3</sub>] **46** und [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] **45**

Aus der Molybdän(IV)-Vorstufe [MoCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)] **47** wurde durch Reduktion ein Gemisch der Komplexe [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48** (Abb. 3.38) und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** dargestellt.

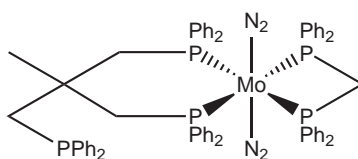


Abbildung 3.38: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>3</sub>)(dppm)] **48**

Aus den Molybdän(III)-Vorstufen [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** und [MoCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **56** wurden zwei Precursoren mit dem dreizählig gebundenem Liganden P<sub>3</sub> **1** hergestellt, nämlich [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** (Abb. 3.39) und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50**. Da die beiden Molybdän-Tripod-Precursoren sich in ihrer Reaktivität nicht unterschieden, wurde im folgenden mit [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** gearbeitet, da es einfacher darzustellen ist.

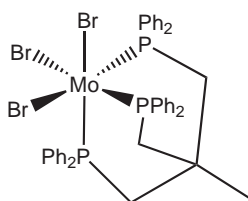


Abbildung 3.39: [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55**

Anders als die von Poli et. al mit der Vorstufe [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** synthetisierten Phosphinkomplexe wie [MoBr<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **76** [76], wird [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** durch zweistündiges Refluxieren in Toluol gewonnen. Vermutlich benötigt die Umlagerung von dem *mer*- zum *fac*-koordinierten Komplex Energie. Durch die hohe Temperatur wird auch das THF aus der Reaktionslösung entfernt und das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben.

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** wurde röntgenkristallographisch untersucht und weist ähnliche Strukturmerkmale wie schon bekannte Tripod-Metall-Template ([MoBr<sub>3</sub>NNH<sub>2</sub>(dppe)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)] **70** und [Mo(P<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>] **33**) auf. Auch die aus IR-, ESR-, UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie gewonnenen Daten entsprechen den Erwartungen.

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** und [MoCl<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **50** können durch Natriumamalgamreduktion unter Stickstoff in Anwesenheit der entsprechenden Coliganden zu den Distickstoffkomplexen [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** umgesetzt werden (Abb. 3.40).

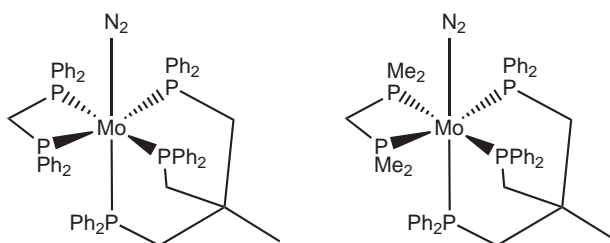
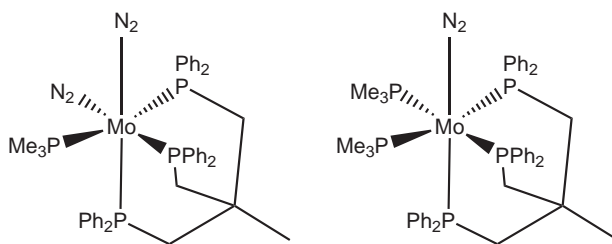
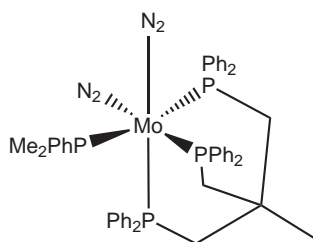


Abbildung 3.40: [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58**

Die Frequenzen der N-N-Streckschwingung 2035 cm<sup>-1</sup> für [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dppm)] **49** und 1980 cm<sup>-1</sup> für [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** lassen auf die Aktivierung des N<sub>2</sub>-Liganden schließen. Wie zu erwarten ist in dem Komplex, der den Coliganden dmpm **59** mit den Elektronendichte donierenden Methylgruppen trägt, N<sub>2</sub> stärker aktiviert. Die P<sub>3</sub>-Distickstoffkomplexe sind nicht in der Lage den N<sub>2</sub>-Liganden so stark zu aktivieren wie Distickstoffkomplexe mit dem Liganden dpepp **18**. Dieser hat den Vorteil, dass eines der Phosphoratome nicht nur eine, sondern zwei Alkylgruppen trägt.

Die Verwendung von Trimethylphosphin **65** als Coliganden gelang nur im großen Überschuss von 5 Äquivalenten und führte zu einem Produktgemisch aus [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **63** und [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **64**.

Mit Dimethylphenylphosphin **67** als Coliganden, gelang die Stickstofffixierung ebenfalls nur im Überschuss von 2 Äquivalenten und führte trotzdem lediglich zu dem Bisdistickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)(PPhMe<sub>2</sub>)] **66**. Die Verwendung von 5 Äquivalenten Dimethylphenylphosphin **67** führte zum gleichen Produkt.


 Abbildung 3.41:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}_3)(\text{PMe}_3)]$  **63** und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  **64**

 Abbildung 3.42:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}_3)(\text{PPhMe}_2)]$  **66**

Es wurden weitere Coliganden für den Komplex  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** getestet, darunter Diphenylphosphin **77**, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) **74**, Diphenylmethylphosphin **78** und 1,2-Bis(diethylphosphino)methan (depe) **79**, doch all jene Ansätze führten zu keinem definierten Produkt.

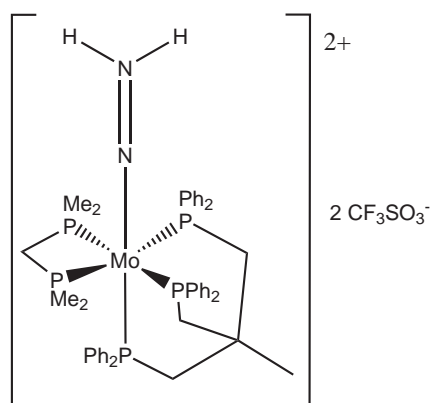
Der Komplex  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** scheint eine gewisse Präferenz für die relativ kleinen Liganden Dimethylphenylphosphin **67**, Trimethylphosphin **65**, dmpm **59** und dppm **51** zu haben. Diese Beobachtung ist nicht weiter überraschend in Anbetracht des Raumbedarfs des sperrigen Liganden  $\text{P}_3$  **1**.

So ist es auch klar, warum mit den Monophosphinen Trimethylphosphin **65** ein Gemisch aus Distickstoff und Bisdistickstoffkomplex, mit Dimethylphenylphosphin **67** ein Bisdistickstoffkomplex und mit Diphenylmethylphosphin **78** kein definierter Komplex gebildet wird.

Von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** konnte die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur bestimmt werden. Der Komplex weist ähnliche Charakteristika wie die schon bekannten N<sub>2</sub>-Komplexe  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dppm})]$  **14** und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dpepp})(\text{dmpm})]$  **71** auf.

Von den Distickstoffkomplexen war nur  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** in der Lage, den Distickstoffliganden für eine Protonierung nach  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61** (Abb. 3.43) zu aktivieren.

Die Protonierung von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **49** mit Trifluormethansulfonsäure **16** misslang. Auch die Verwendung von  $\text{HBF}_4$  **80** und  $\text{HCl}$  **81** führten zu keiner Protonierung


 Abbildung 3.43:  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61**

des Distickstoffliganden. Hingegen gelang mit dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** die Protonierung des N<sub>2</sub>-Liganden zu  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61**.

Auf die Struktur aller Komplexe außer  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** und  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** wurde durch die Feinstruktur und Integralverhältnisse der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektren geschlossen.

## 4 Molybdän(III)-Komplexe in Pentaphosphinumgebung

1. Mathematics is the language of nature.
2. Everything around us can be represented and understood through numbers.
3. If you graph these numbers, patterns emerge. Therefore: There are patterns everywhere in nature.

---

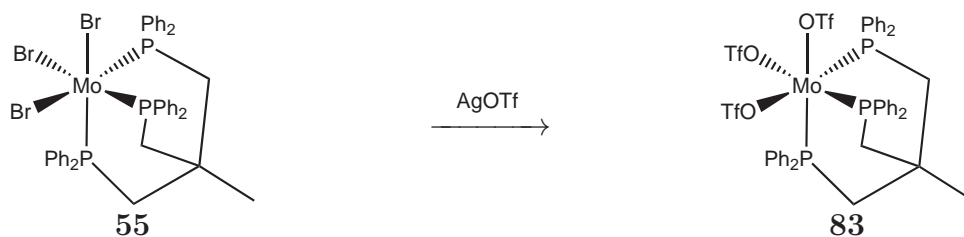
(Darren Aronofsky,  $\pi$ )

Durch die Verwendung von Silbertriflat **82** können die Halogenidliganden des  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** gegen das schwächer koordinierende Triflat ausgetauscht werden. Die entstandenen Silberhalogenide können einfach abfiltriert werden. Die nur schwach gebundenen Triflat-Liganden können theoretisch durch Phosphinliganden aus der Koordinationssphäre des Molybdäns verdrängt und in die Rolle eines Gegenions gedrängt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Pentaphosphinumgebung auf Molybdän(III)-Stufe.

Die Reduktion zu einem Molybdän(0)-Distickstoffkomplex verläuft vermutlich über eine Molybdän(II)-Stufe in der zwei Bromidliganden *trans* zueinander angeordnet sind; dies führt zu einer Dekoordination eines Donoratoms des tripodalen Liganden. Daher sollte es von Vorteil sein, die Pentaphosphinkoordination schon vor der Reduktion aufzubauen. Die synthetisierten Komplexe wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, ESR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

## 4.1 Synthesen

### 4.1.1 [Mo(OTf)<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]



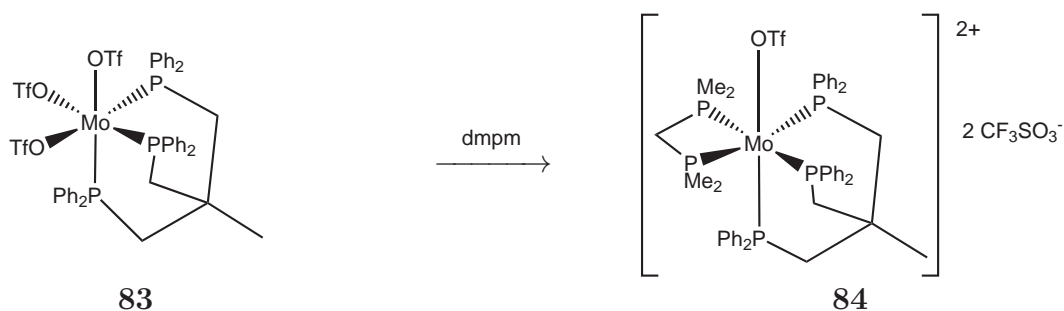
200 mg [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** (0.208 mmol) und 160 mg Silbertriflat **82** (0.624 mmol) wurden im Vakuum vier Stunden auf 90 °C erhitzt, abgekühlt und anschließend mit 20 mL Dichlormethan fünf Minuten refluxiert. Das entstandene Silberbromid wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und mit *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und anschließend i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten. Das entstandene Produkt ist als Feststoff sehr empfindlich und zersetzt sich in Lösung schnell. Aus diesem Grund wurde es nur selten isoliert, sondern meist sofort weiterverarbeitet.

Elementaranalyse

gemessen C: 45.4 H: 4.0 S: 7.0 F: 16.9

berechnet C: 45.3 H: 3.4 S: 8.2 F: 14.6

### 4.1.2 [Mo(OTf)(P<sub>3</sub>)dmpm](OTf)<sub>2</sub>

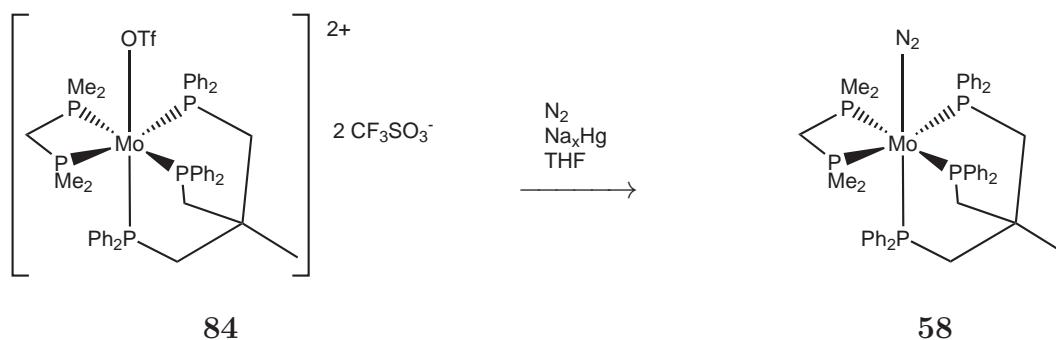


Zu einer Lösung von 243 mg [Mo(OTf)<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **83** (0.208 mmol) in 15 mL Dichlormethan wurden 28 mg dmpm **59** (0.208 mmol) gegeben und für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und ein roter Feststoff erhalten.

Elementaranalyse

gemessen C: 49.6 H: 3.9 S: 4.9 F: 13.3

berechnet C: 54.0 H: 4.0 S: 6.3 F: 13.1

4.1.3  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$ 


200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Lösung aus 272 mg (0.208 mmol)  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C:	60.7	H:	6.2	N:	1.9
berechnet	C:	62.5	H:	6.0	N:	3.2

## 4.2 Spektroskopische Untersuchungen

### 4.2.1 Schwingungsspektroskopische Analyse der Komplexe

#### $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$ und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$

$[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** und  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** zeigen im IR-Spektrum neben den typischen Banden für Phosphor-Alkyl- und Phosphor-Aryl-Schwingungen bei 1486 und 1435 Wellenzahlen Banden, die koordiniertem und nicht koordiniertem Triflat zugeordnet werden können bei 1234, 1201 und 1029  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 ESR Spektroskopie der Komplexe $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$ und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$

Bei Raumtemperatur zeigt  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** in Dichlormethan einen g-Wert von 1.915 (Abb. 4.1),  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** einen g-Wert von 2.040 (Abb. 4.2). Die gemessenen g-Werte stimmen mit den aus der Literatur bekannten g-Werten für Mo(III)-Verbindungen überein.<sup>[74]</sup>

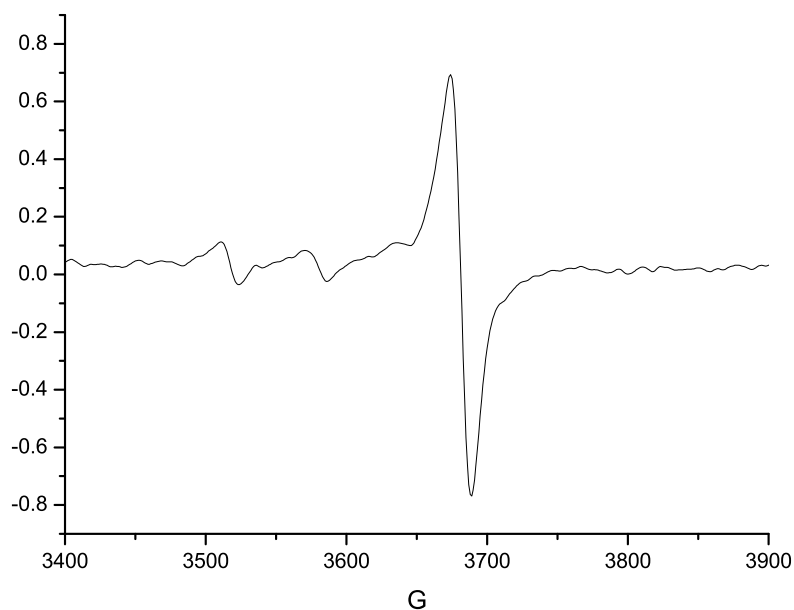


Abbildung 4.1: ESR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** bei Raumtemperatur



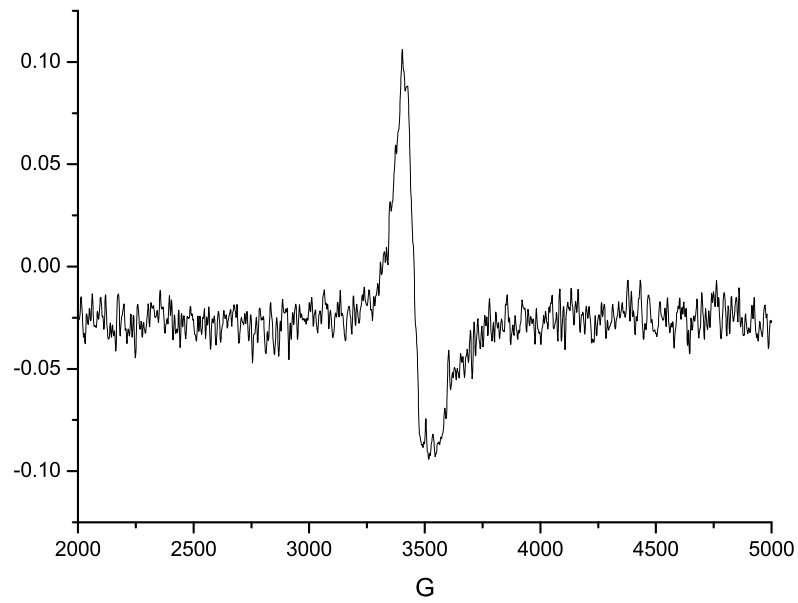


Abbildung 4.2: ESR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** bei Raumtemperatur

### 4.2.3 Cyclovoltammetrie von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung in Dichlormethan mit  $[\text{TBA}]\text{PF}_6$  als Leitelektrolyt, zeigt zwei reversible Elektronentransferprozesse im Potentialbereich von -0.5 bis +1.0 V vs. Ag/AgCl (Abb. 4.3). Die formalen Redoxpotentiale von  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** vs. Fc/Fc<sup>+</sup> sind  $E = 0.087$  V für den ersten Oxidationsschritt von  $\text{Mo}^{\text{III}}$  nach  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  und  $E = 0.307$  V für den zweiten Oxidationsschritt von  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  nach  $\text{Mo}^{\text{V}}$  bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Der Peaksplit beträgt für den ersten Schritt 91 mV und für den zweiten 77 mV.

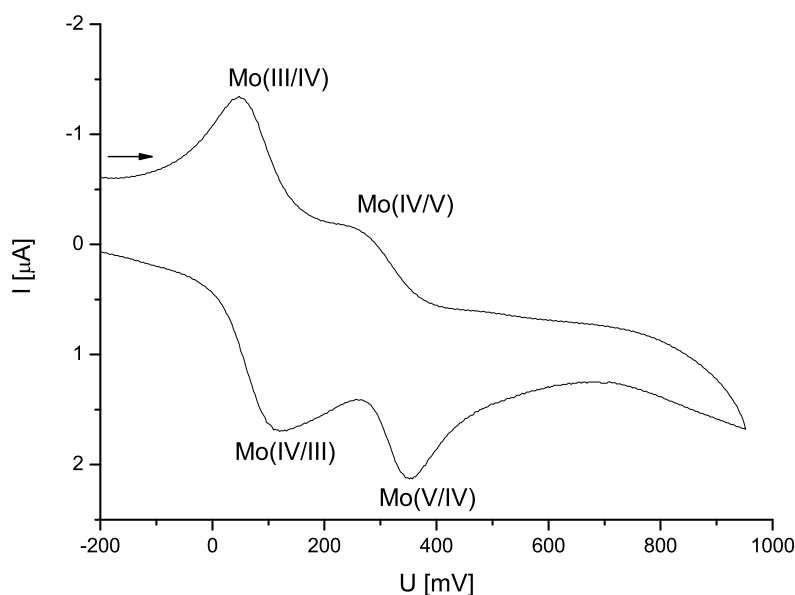


Abbildung 4.3: Cyclovoltammogramm von  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84**

### 4.2.4 Vergleich der UV/Vis-Spektren der Molybdän(III)-Komplexe

Die UV/Vis-Spektren von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55**,  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** und  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** in Dichlormethan zeigen mehrere Banden. Die hohe Empfindlichkeit der Lösungen machte es unmöglich, Extinktionskoeffizienten zu bestimmen.

Für  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** wurden Banden bei  $\lambda = 241.05$  nm, 263.76 nm, 314.04 nm und 400.62 nm gefunden, für  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_3)]$  **50** bei  $\lambda = 242.49$  nm, 274.90 nm, 298.13 nm, 356.53 nm und 418.75 nm.  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** zeigt bei  $\lambda = 237.68$  nm und 389.83 nm

Absorptionsbanden.  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** absorbiert bei den Wellenlängen  $\lambda = 242.73$  nm und 387.34 nm (Abb. 4.4). Die deutliche Charge-Transfer-Bande ist bei allen drei Komplexen zu erkennen. Die drei erwarteten Banden für die dd-Übergänge sind für  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** und  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** allenfalls als Schultern zu erahnen.

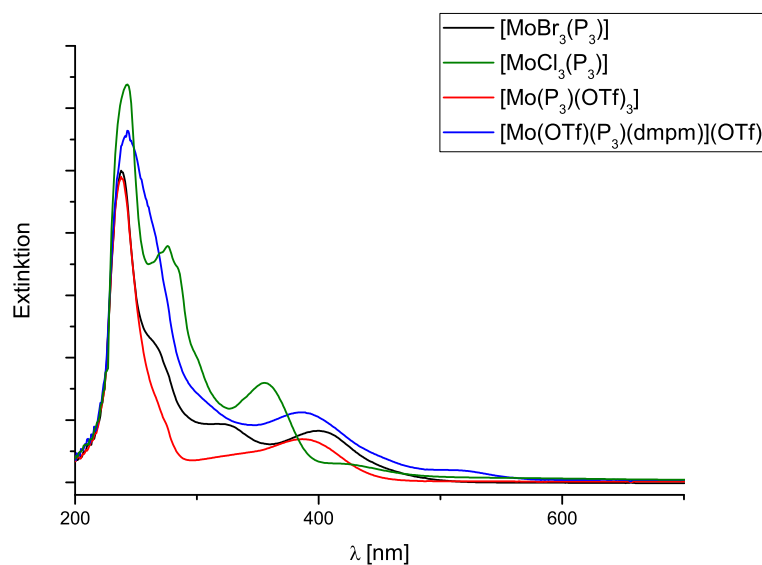


Abbildung 4.4: UV/Vis-Spektren von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55**,  $[\text{MoCl}_3(\text{P}_3)]$  **50**,  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** und  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** in Dichlormethan.

### 4.2.5 [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]

Um zu beweisen, dass der Komplex [Mo(OTf)(P<sub>3</sub>)(dmpm)](OTf)<sub>2</sub> **84** tatsächlich mit allen enthaltenen Liganden in definierter Form koordiniert ist wurde eine Reduktion mit Natriumamalgam unter Stickstoffatmosphäre zum Distickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)] **58** durchgeführt. Der Komplex wurde IR-, Raman- und NMR-spektroskopisch untersucht und wies die gleichen Merkmale wie der in Abschnitt 3.2.5 dargestellte Komplex auf.

### 4.3 Diskussion

Die spektroskopische Untersuchung von  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** war aufgrund der Instabilität des Produktes beinahe unmöglich.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Pentaphosphinkoordination schon auf Molybdän(III)-Stufe möglich ist und diese Komplexe durch Reduktion unter Stickstoff zu Distickstoffkomplexen umgesetzt werden können. Es ist allerdings zu erwähnen, dass nur der Versuch den Liganden dmpm **59** an die Vorstufe  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83** zu koordinieren von Erfolg gekrönt war und Liganden wie dppm **51**, dppe **74** und  $\text{PMe}_3$  **85** nicht zum gewünschten Ergebnis führten.

Da die spektroskopische Untersuchung des Komplexes nicht mit Sicherheit klären konnte, ob  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** (Abb. 4.5) tatsächlich in Pentaphosphinkoordination vorlag, musste der Beweis über die Reaktion zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** geliefert werden. Die Ausbeute der Reaktion fiel jedoch geringer aus als die der Reduktion von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58**. Diese Beobachtung kann folgendermaßen zu erklärt werden: Da das entstehende Natriumbromid **86** in der Reduktion von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** aus der Lösung ausfällt, besteht hier eine höhere Triebkraft, als in der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84** zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58**, während der das in THF lösliche Natriumtriflat **87** entsteht.

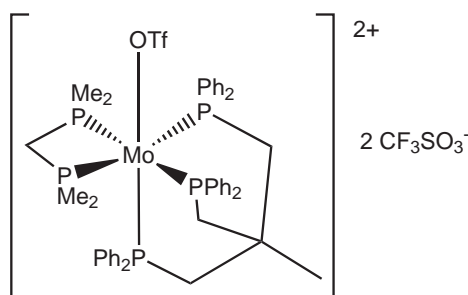
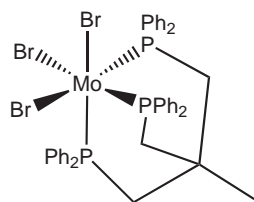
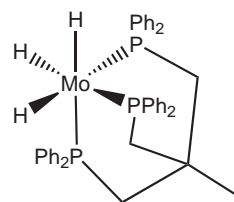
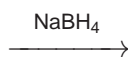
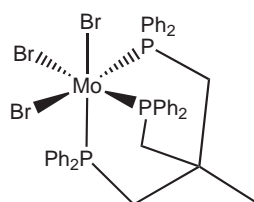
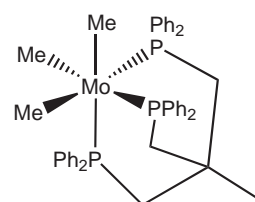
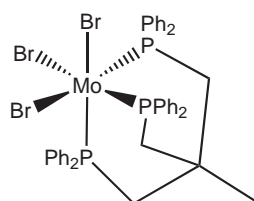
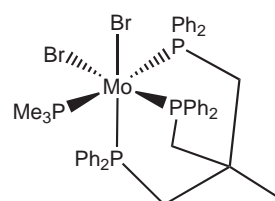
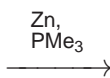
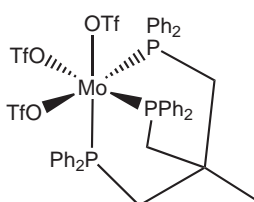
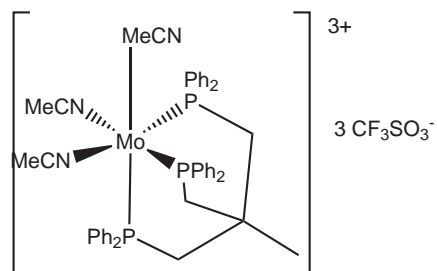
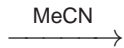


Abbildung 4.5:  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **84**

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Pentaphosphinumgebung den Komplex dahingehend stabilisiert, dass elektrochemisch eine reversible Oxidation zu Molybdän(IV) und sogar zu Molybdän(V) möglich ist.

Eine Umsetzung des Komplexes  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** zu einem Hydridokomplex  $[\text{MoH}_3(\text{P}_3)]$  **88** durch Natriumborhydrid **34**, oder zu einem Methylkomplex  $[\text{MoMe}_3(\text{P}_3)]$  **89** durch Methyllithium **90**, sowie die Reduktion zu einem Mo(II)-Komplex  $[\text{MoBr}_2(\text{P}_3)(\text{PMe}_3)]$  **91** durch Zink **92** waren nicht erfolgreich. Ebenso gelang auch die Koordination von

Acetonitril an  $[\text{Mo}(\text{OTf})_3(\text{P}_3)]$  **83**, die zu dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_3$  **93** führen sollte, nicht.


**55**

**88**

**55**

**89**

**55**

**91**

**83**

**93**

# 5 Molybdänkomplexe mit gemischten P<sub>2</sub>N-Liganden

I almost wish I hadn't gone  
down that rabbithole — and yet  
— and yet — it's rather curious,  
you know, this sort of life!

---

(Lewis Carroll, *Alice's  
Adventures in Wonderland*)

Während der letzten Kapitel ist es klar geworden, dass ein Diphenylphosphinligand *trans* zum N<sub>2</sub>-Liganden diesen für eine Protonierung nicht stark genug aktiviert. Es wurde daher in einigen Fällen erfolgreich versucht, tripodale Liganden zu synthetisieren, die ein Amin-Stickstoffatom als Donoratom tragen. Ein Aminligand hat im Gegensatz zu einem Phosphinliganden nur eine  $\sigma$ -Donorfunktion und keine  $\pi$ -Akzeptorfunktion wie Phosphinliganden. Nach dem Vorbild des Liganden prPNHP im Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(prPNHP)(PMePh<sub>2</sub>)] **24**, sollen die in diesem Kapitel vorgestellten Liganden die Vorteile der Chatt-Systeme (Komplexstabilität durch Phosphinliganden) und Schrock-Systeme (Aminligand *trans* zum N<sub>2</sub>-Liganden für eine stärkere Aktivierung) in sich vereinen. Anders als in dem Komplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(prPNHP)(PMePh<sub>2</sub>)] **24**, bei dem das Stickstoff-Donoratom des meridional koordinierenden Liganden prPNHP **20** *cis* zu den N<sub>2</sub>-Liganden steht, soll die Verwendung von facial koordinierenden tripodalen Liganden dafür sorgen, dass das Stickstoff-Donoratom der tripodalen Liganden *trans* zu N<sub>2</sub> steht.

Pillarsetty et. al zeigten 2005 eine Route auf, um aus 3-Brom-2-(bromomethyl)propionsäure **94** einen tripodalen Liganden mit zwei Phosphin- und einer Amid-, beziehungsweise Amingruppe, darzustellen.<sup>[77]</sup> Auf dieser Arbeit aufbauend wurde eine Syntheseroute entwickelt, um ausgehend von 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95** tripodale Liganden mit zwei Phosphin- und einer Amingruppe zu synthetisieren.

Im ersten Schritt der Ligandensynthese wird dazu zunächst das Säurechlorid der 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95** durch Zugabe von Oxalylchlorid **96** und einer katalytischen Menge Dimethylformamid (DMF) **97** erzeugt. So wird ein Vilsmeier-Haak-Reagenz gebildet, das dann von der Säuregruppe elektrophil angegriffen wird.<sup>[78]</sup> Im nächsten Schritt wird das Säurechlorid vom entsprechenden Amin nukleophil angegriffen und zum Amid umgesetzt. Es wird generell die doppelte Menge Amin eingesetzt um das entstehende HCl abzufangen.

Chlorkohlenwasserstoffe reagieren mit lithiierten Phosphinen unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu Phosphinkohlenwasserstoffen. Die Lithium vermittelte Kupplung verläuft analog zum Mechanismus der Wurtz-Reaktion nach S<sub>N</sub>2 ab.<sup>[78]</sup>

Im letzten Schritt der Ligandensynthese wird dann das Amid zum entsprechenden Amin unter Zuhilfenahme von Lithiumaluminiumhydrid **98** reduziert (Abb. 5.1).<sup>[79]</sup>

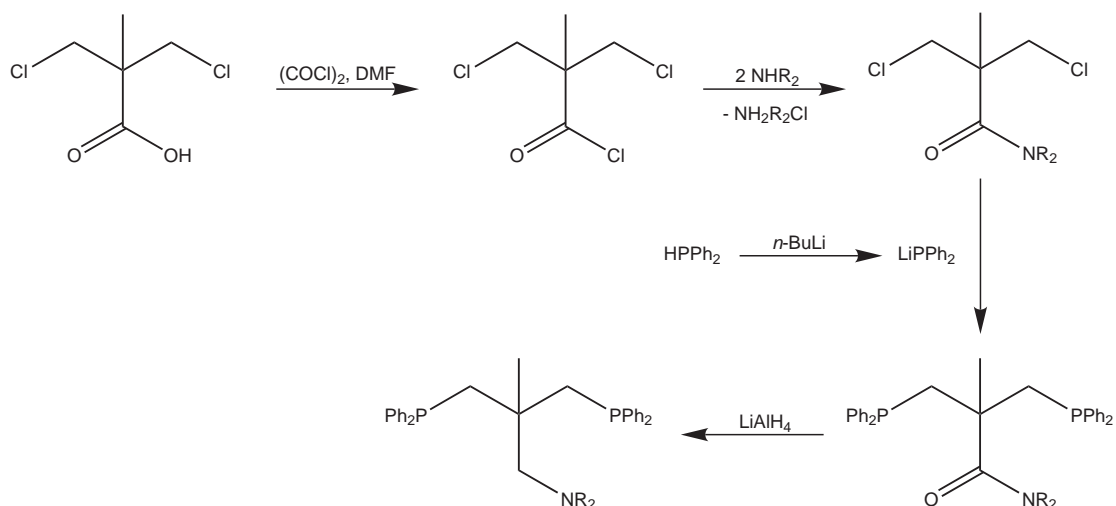


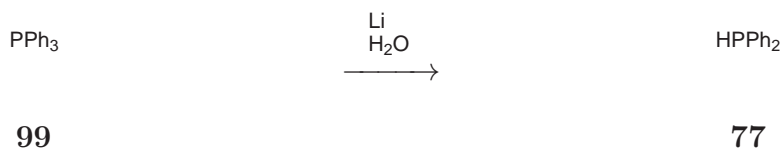
Abbildung 5.1: Ligandsynthesen auf der Basis von 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95**

Die mit den gewonnenen Liganden synthetisierten Komplexe wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie, magnetischen Messungen sowie <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht.



## 5.1 Synthese der Liganden

### 5.1.1 Synthese von Diphenylphosphin (HPPh<sub>2</sub>)



Zu einer Mischung aus 52.460 g (0.200 mol) Triphenylphosphin **99** und 5.550 g (0.800 mmol) Lithium **100** wurden im Eisbad 300 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h bei Raumtemp. gerührt und färbte sich dabei tief rot. Unter Eiskühlung wurden anschließend 15 mL entgastes Wasser zugegeben (an dieser Stelle trat eine immense Gasentwicklung ein), bevor die Mischung mit 100 mL Diethylether versetzt wurde. Zur Aufarbeitung wurde die Mischung zweimal mit je 100 mL 13.4 %iger Ammoniumchloridlösung und zweimal mit je 50 mL entgastem Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde mittels Kälteedestillation bei 0.5 mbar und 170 °C gereinigt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.<sup>[80]</sup>

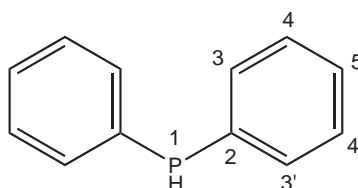


Abbildung 5.2: Diphenylphosphin **77**

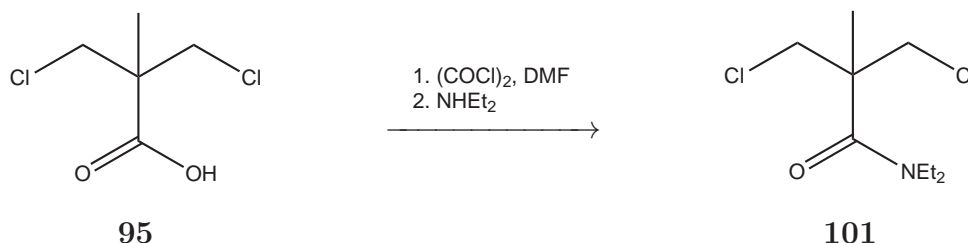
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 7.45 - 7.41$  (m, 4H, H<sub>3,3'</sub>),  $7.10 - 7.06$  (m, 6H, H<sub>4,4',5</sub>),  $5.26$  (d, 1H, <sup>1</sup>J = 215.41 Hz, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS):  $\delta = 135.11$  (2C, C<sub>5</sub>),  $134.08$  (4C, C<sub>4,4'</sub>),  $128.58$  (4C, C<sub>3,3'</sub>),  $128.35$  (2C, C<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K):  $\delta = 40.08$  (dm, 1P, <sup>1</sup>J = 215.45 Hz, P<sub>1</sub>) ppm.

### 5.1.2 Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N,N-diethyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)

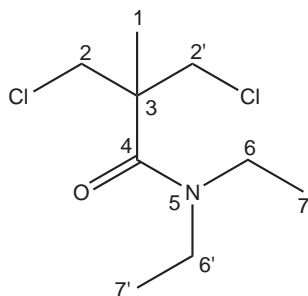
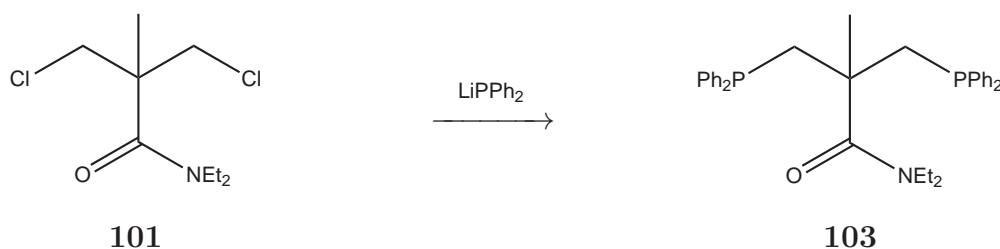
#### Synthese von N,N-(Diethyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid



In 100 mL Toluol wurden 6.940 g (40.580 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden erst 6 mL (70.000 mmol) Oxalylchlorid **96** und dann 0.2 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) **97** (2.590 mmol) hinzu getropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene gelbe Öl in 40 mL Dichlormethan gelöst. Die erhaltene Lösung wurde innerhalb von 20 min. zu einer 0 °C kalten Mischung aus 9.19 mL (88.000 mmol) Diethylamin **102** in 100 mL Dichlormethan gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 600 mL Dichlormethan versetzt und anschließend zweimal mit je 75 mL 2 N Salzsäure, mit 100 mL gesätt. Natriumchloridlösung, zweimal mit je 75 mL gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 100 mL gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 - 0.063) mit *n*-Hexan und Essigsäureethylester (5:1, R<sub>f</sub> = 0.34) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 3.88 (dd, 4H, *J* = 25.5, 11.5 Hz, H<sub>2,2'</sub>), 3.37 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 1.40 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 1.15 (t, *J* = 7.03 Hz, H<sub>7,7'</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 167.0 (1C, C<sub>4</sub>), 53.4 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 48.5 (2C, C<sub>3</sub>), 41.7 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 19.4 (1C, C<sub>1</sub>), 13.0 (2C, C<sub>7,7'</sub>) ppm.

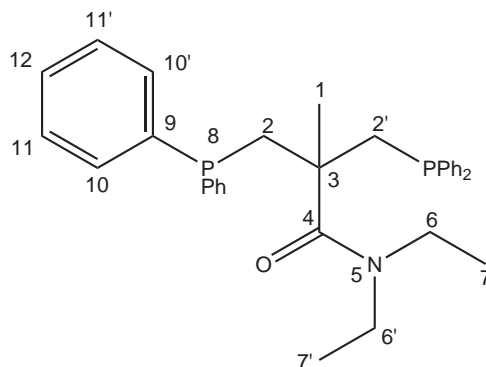
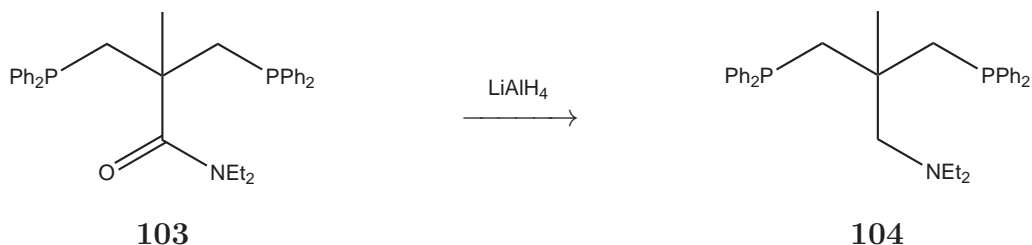

 Abbildung 5.3: *N,N*-(Diethyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **101**
**Synthese von *N,N*-(Diethyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid**


Zu 1.810 g (9.721 mmol) Diphenylphosphin **77** in 10 mL THF wurde unter Eiskühlung 10.19 mL (10.190 mmol) *n*-Butyllithium (1M Lösung in *n*-Hexan) **37** vorsichtig zutropft. Die entstandene Lösung aus Lithiumdiphenylphosphid in THF wurde über drei Stunden zu einer Lösung von 1.000 g (4.422 mmol) *N,N*-(Diethyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid in 20 mL THF unter Eiskühlung zutropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL desoxygeniertem Wasser versetzt und eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Wasser aus der Reaktionslösung mit einer Spritze abgetrennt und das Lösungsmittel als auch überschüssiges Wasser i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über Nacht am Vakuum getrocknet. Man erhielt ein hochviskoses, farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.66 - 7.56 (m, 8H, H<sub>10,10'</sub>), 7.19 - 7.11 (m, 8H, H<sub>11,11'</sub>), 7.10 - 7.05 (m, 4H, H<sub>12</sub>), 3.06 (dd, 2H, *J* = 14.5, 3.2 Hz, H<sub>2'</sub>), 3.02 (q, 4H, *J* = 7.7 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 2.69 (dd, 2H, *J* = 14.3, 4.0 Hz, H<sub>2</sub>), 1.52 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0.94 (t, 6H, *J* = 7.5 Hz, H<sub>7,7'</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 173.5 (1C, C<sub>4</sub>), 140.8 - 140.5 (4C, C<sub>9</sub>), 133.9 - 133.0 (8C, C<sub>10,10'</sub>) 128.4 - 127.5 (12C, C<sub>11,11',12</sub>), 47.2 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 42.9 (1C, C<sub>3</sub>), 42.2 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 25.5 (1C, C<sub>1</sub>), 13.4 (2C, C<sub>7,7'</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -20.7 (s, 2P, P<sub>8</sub>) ppm.


 Abbildung 5.4: *N,N*-(Diethyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid **103**
**Synthese von**
**1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((*N,N*-diethyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)**


Eine Lösung von 2.260 g (4.430 mmol) *N,N*-(Diethyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid **103** in 20 mL THF wurde zum Rückfluss erhitzt und mit einem Schub 759 mg (20.000 mmol) Lithiumaluminiumhydrid **98** in 10 mL THF hinzu gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort orange und siedete für kurze Zeit so stark, dass sie nicht nur den Rundkolben, sondern auch den Rückflusskühler füllte. Hier muss also darauf geachtet werden, Rückflusskühler und Kolben mit genügend Volumen zu wählen. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 mL desoxygeniertem Wasser versetzt (hier muss wieder mit starker Gasentwicklung gerechnet werden) und entstandene Hydroxide wurden abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt über Nacht i. Vak. getrocknet. Man erhielt ein hochviskoses, farbloses Öl.

**Elementaranalyse**

gemessen C: 75.2 H: 7.9 N: 3.0  
 berechnet C: 77.5 H: 7.7 N: 2.7

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.63 (m, 8H, H<sub>10,10'</sub>), 7.14 (m, 4H, H<sub>12</sub>), 7.13 - 7.06 (m, 8H, H<sub>11,11'</sub>), 2.67 (s, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 2.65 (d, 2H, J = 2.8 Hz, H<sub>4</sub>), 2.60 (q, 6H,

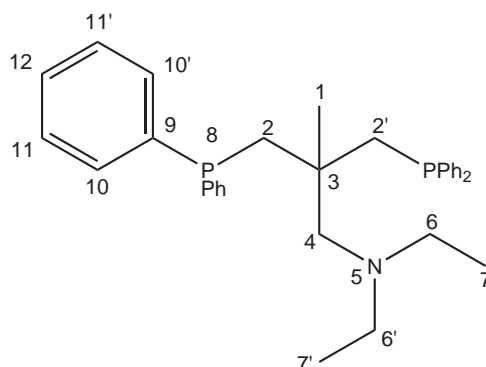


Abbildung 5.5: 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-((*N,N*-diethyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104**)

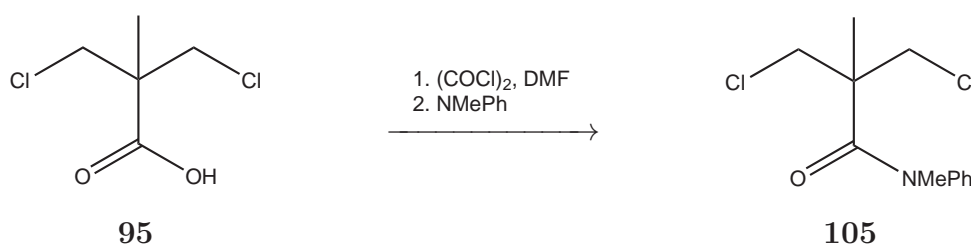
$J = 7.1$  Hz, H<sub>6,6'</sub>). 1.17 (s, 3H, H<sub>1</sub>), 0.94 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz, H<sub>7,7'</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS):  $\delta = 140.8$  (4C, C<sub>9</sub>), 133.3 - 133.1 (8C, C<sub>10,10'</sub>), 128.4 - 127.5 (12C, C<sub>11,11',12</sub>), 65.3 (1C, C<sub>4</sub>), 48.6 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 40.8 (1C, C<sub>3</sub>), 40.0 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 26.5 (1C, C<sub>1</sub>), 11.7 (2C, C<sub>7,7'</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K):  $\delta = -24.7$  (s, 2P, P<sub>8</sub>) ppm.

### 5.1.3 Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-(*N*-(Methyl)*N*-(phenyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(PhMe))

#### Synthese von *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid

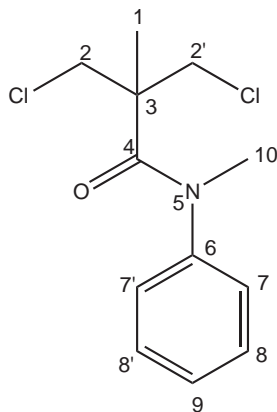


Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 6.940 g (40.580 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** und 9.33 mL (86.116 mmol) *N,N*-Methylphenylamin **106**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 - 0.063) mit *n*-Hexan und Essigsäureethylester (10:6,  $R_f = 0.42$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

## Elementaranalyse

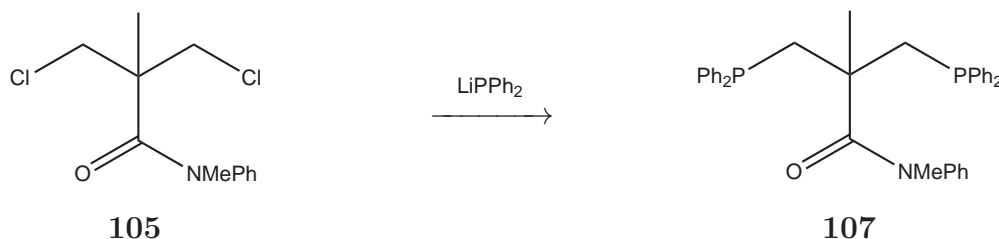
gemessen C: 55.6 H: 6.0 N: 5.2

berechnet C: 55.4 H: 5.8 N: 5.4

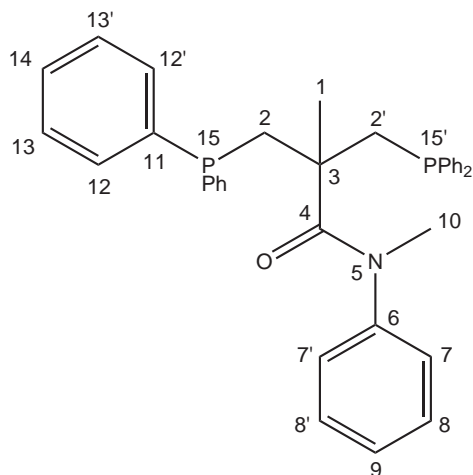

 Abbildung 5.6: *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **105**
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.47 - 7.35 (m, 5H H<sub>6,7,8,9</sub>), 3.64 - 3.54 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 3.20 (s, 3H, H<sub>10</sub>), 1.15 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 170.7 (1C, C<sub>4</sub>), 143.5 (1C, C<sub>6</sub>), 129.7 (2C, C<sub>8,8'</sub>), 128.7 (1C, C<sub>9</sub>), 128.5 (2C, C<sub>7,7'</sub>), 50.7 (1C, C<sub>3</sub>), 48.6 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 41.2 (1C, C<sub>10</sub>), 20.6 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (40.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K): = -359.81 (s, 1N, N<sub>5</sub>) ppm.

**Synthese von *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid**

 Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 3.020 g (16.205 mmol) Diphenylphosphin **77** und 2.000 g (7.722 mmol) *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **105**. Man erhielt ein hochviskoses, farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.63 - 7.54 (m, 8H, H<sub>12,12'</sub>), 7.16 - 7.08 (m, 13H, H<sub>13,13',14,9</sub>), 6.99 - 6.88 (m, 4H, H<sub>7,7',8,8'</sub>), 3.13 - 3.09 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 2.59 (m,


 Abbildung 5.7: *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid **107**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (m, 10H, H<sub>11-14</sub>), 7.15 (m, 10H, H<sub>11'-14'</sub>), 3.00 (s, 3H, H<sub>10</sub>), 1.01 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

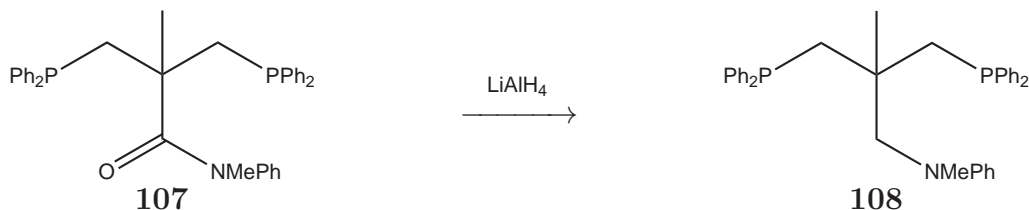
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 174.71 (1C, C<sub>4</sub>), 145.66 (1C, C<sub>6</sub>), 140.32 (4C, C<sub>7,7',8,8'</sub>), 129.16 (4C, C<sub>11</sub>), 129.03 (4C, C<sub>14</sub>), 128.55 - 128.27 (17C, C<sub>12,12',13,13',9</sub>), 49.44 (1C, C<sub>3</sub>), 44.26 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 41.50 (1C, C<sub>10</sub>), 26.99 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (40.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -258.8 (1N, N<sub>5</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -20.42 (s, 2P, P<sub>15</sub>) ppm.

### Versuchte Darstellung von

### 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-(*N*-(methyl)*N*-(phenyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(PhMe))



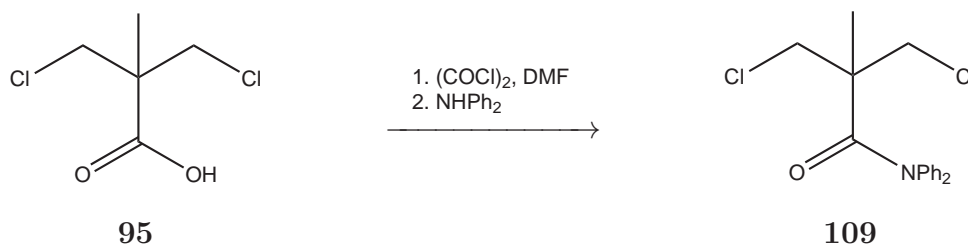
Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 2.474 g (4.421 mmol) *N*-(Methyl)*N*-(phenyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid **107** und 759 mg (20.000 mmol) Lithiumaluminiumhydrid **98**. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Die NMR-Spektroskopie ergab, dass im Produkt keine Verbindung zwischen dem Aminstickstoff und dem Neopentyl-Grundgerüst des Liganden bestand. Offenbar führte die

Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid in diesem Fall zu einer Spaltung des Amids.

#### 5.1.4 Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)- ((N,N-diphenyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Ph<sub>2</sub>))

##### Versuchte Synthese von N,N-(Diphenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid



Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 6.940 g (40.580 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** und 15.000 g (88.637 mmol) Diphenylamin **110**. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte und die Edukte erhalten blieben. Ein weiterer Ansatz in für 12 h refluxierendem Diethylether ergab ebenfalls kein Produkt. Auch die Zugabe von Triethylamin **111** bewirkte keine Umsetzung.

#### 5.1.5 Versuchte Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)- ((N-phenyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(PhH))

##### Synthese von N-(Phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid



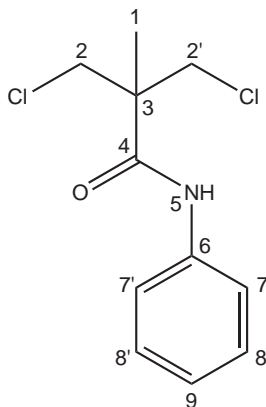
Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 6.940 g (40.580 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** und 8.91 mL (97.586 mmol) Anilin **113**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 - 0.063) mit *n*-Hexan und Essigsäureethylester (4:1, R<sub>f</sub> = 0.24) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.



## Elementaranalyse

gemessen C: 53.9 H: 5.5 N: 6.4

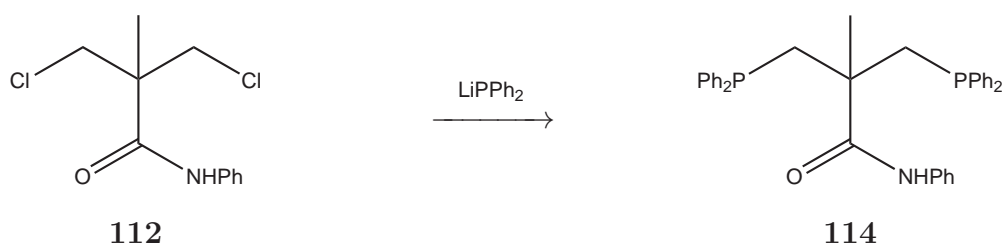
berechnet C: 53.7 H: 5.3 N: 5.7


 Abbildung 5.8: *N*-(Phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **112**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.64 (s, 1H, H<sub>5</sub>), 7.49 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz, 8.7 Hz, H<sub>7,7'</sub>), 7.33 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, H<sub>8,8'</sub>), 7.15 (t, 2H, J = 7.4 Hz, H<sub>9</sub>), 3.88 (d, 2H, J = 11.3 Hz, H<sub>2</sub>), 3.77 (d, 2H, J = 11.2 Hz, H<sub>2'</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 169.9 (1C, C<sub>4</sub>), 137.2 (1C, C<sub>6</sub>), 128.9 (2C, C<sub>8,8'</sub>), 124.9 (1C, C<sub>9</sub>), 120.8 (2C, C<sub>7,7'</sub>), 53.4 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 48.9 (1C, C<sub>3</sub>), 19.0 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (40.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K): = -254.9 (s, 1N, N<sub>5</sub>) ppm.

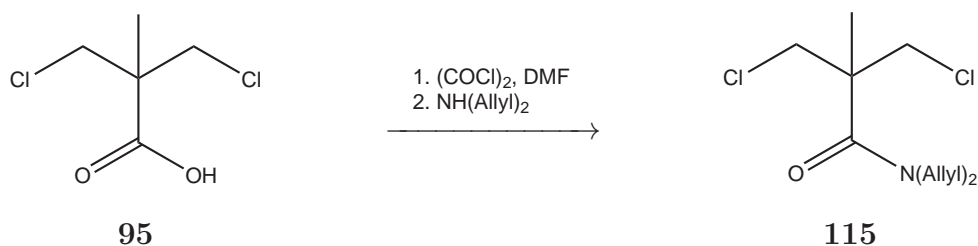
**Versuchte Darstellung von *N*-(Phenyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid**


Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 1.660 g (8.916 mmol) Diphenylphosphin **77** und 1.000 g (4.063 mmol) *N*-(Phenyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **112**. Man erhielt ein hochviskoses Öl.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum zeigte die Entstehung von mehreren Neben- und Zerfallsprodukten. Eine mögliche Ursache ist die Keto-Enol-Tautomerie, welche zusammen mit der starken Base *n*-Butyllithium zur Entstehung eines Enolats führt, welches dann zahlreiche Nebenreaktionen eingehen kann.

### 5.1.6 Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)1-((N,N-diallyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)

#### Synthese von N,N-(Diallyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid



Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 6.940 g (40.580 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** und 8.550 g (88.008 mmol) (11 mL) Diallylamin **116**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 - 0.063) mit *n*-Hexan und Essigsäureethylester (5:1, R<sub>f</sub> = 0.36) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

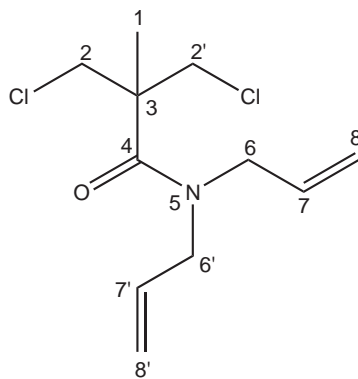
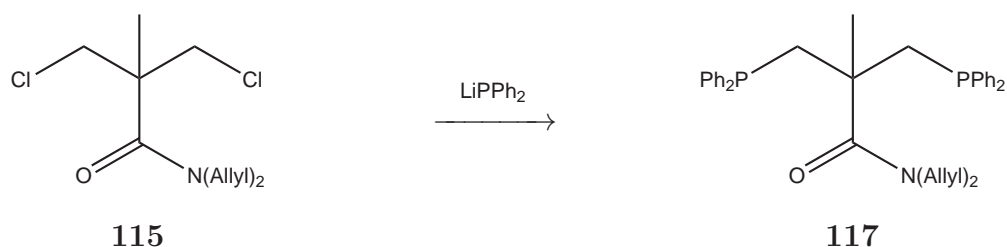
#### Elementaranalyse

gemessen C: 50.8 H: 7.0 N: 5.0

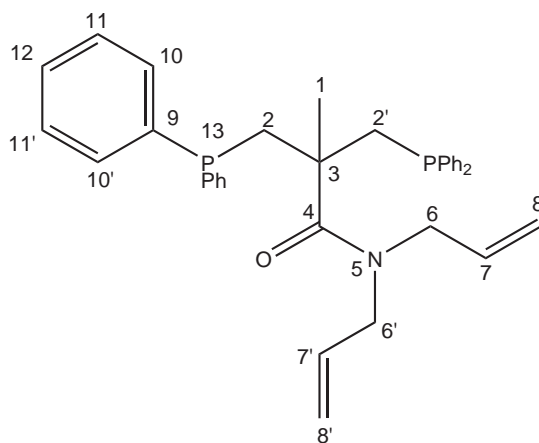
berechnet C: 52.8 H: 6.9 N: 5.6

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 5.80 (tdd, 2H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, H<sub>7,7'</sub>), 5.25 - 5.18 (m, 4H, H<sub>8,8'</sub>), 4.01 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 3.96 - 3.87 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 1.46 (s, 3H, H<sub>1</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 170.9 (1C, C<sub>4</sub>), 132.8 (2C, C<sub>7,7'</sub>), 117.4 (2C, C<sub>8,8'</sub>), 49.2 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 48.9 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 48.5 (1C, C<sub>3</sub>), 19.6 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.


 Abbildung 5.9: *N,N*-(Diallyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **115**
**Synthese von *N,N*-(Diallyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid**


Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 1.640 g (8.808 mmol) Diphenylphosphin **77** und 1.000 g (3.997 mmol) *N,N*-(Diallyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **115**. Man erhielt ein farbloses, hochviskoses Öl.


 Abbildung 5.10: *N,N*-(Diallyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid **117**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.65 - 7.56 7.16 - 7.05 (m, 22H,

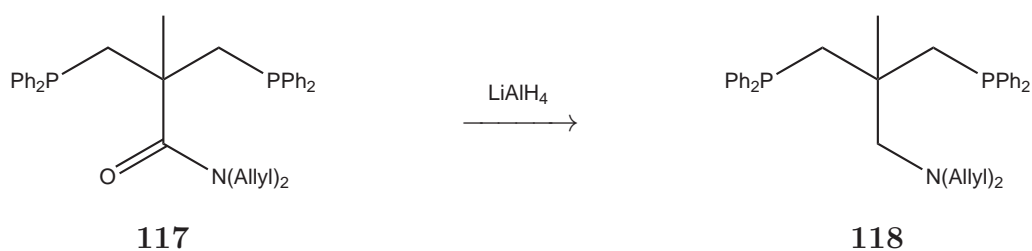
H<sub>7,7',10,10',11,11',12</sub>), 5.08 - 4.99 (m, 4H, H<sub>8,8'</sub>), 3.85 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 1.50 - 1.46 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 1.53 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 174.7 (1C, C<sub>4</sub>), 140.4 (2C, C<sub>7,7'</sub>), 133.8 133.6 133.2 133.0 (24C, C<sub>9</sub>, C<sub>10,10'</sub>, C<sub>11,11'</sub>, C<sub>12</sub>), 116.9 (2C, C<sub>8,8'</sub>), 49.8 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 47.5 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 43.1 (1C, C<sub>3</sub>), 25.6 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -20.8 (s, 2P, P<sub>13</sub>) ppm.

### Synthese von

### 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-((N,N-diallyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)



Die Darstellung erfolgte wie in Abschnitt 5.1.2 aus 4.394 g (8.000 mmol) *N,N*-(Diallyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)dichlorpivalinsäureamid **117** und 1.036 g (40.000 mmol) Lithiumaluminiumhydrid **98**. Man erhielt einen farbloses, hochviskoses Öl.

### Elementaranalyse

gemessen C: 75.2 H: 7.1 N: 3.1  
berechnet C: 78.5 H: 7.3 N: 2.6

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.64 - 7.41 7.16 - 7.07 (m, 20H, H<sub>10,10',11,11',12</sub>), 5.90 - 5.80 (m, 2H, H<sub>7,7'</sub>), 5.17 - 5.07 (m, 4H, H<sub>8,8'</sub>), 3.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 2.77 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 2.71 - 2.60 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 1.15 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 116.8 (1C, C<sub>4</sub>), 140.8 (2C, C<sub>7,7'</sub>), 136.0 134.1 134.0 133.4 (24C, C<sub>9</sub>, C<sub>10,10'</sub>, C<sub>11,11'</sub>, C<sub>12</sub>), 116.8 (2C, C<sub>8,8'</sub>), 49.8 (2C, C<sub>6,6'</sub>), 41.1 (2C, C<sub>2,2'</sub>), 40.2 (1C, C<sub>3</sub>), 26.5 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -24.8 (s, 2P, P<sub>13</sub>) ppm.

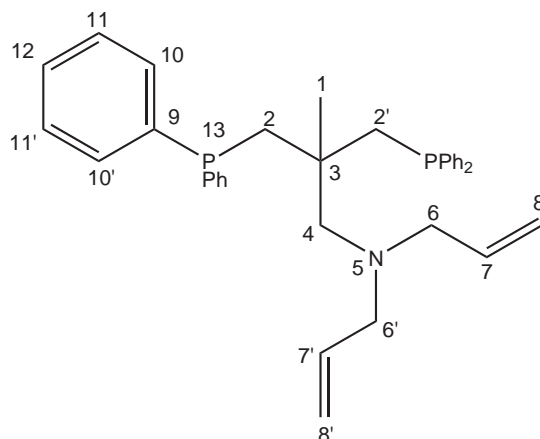
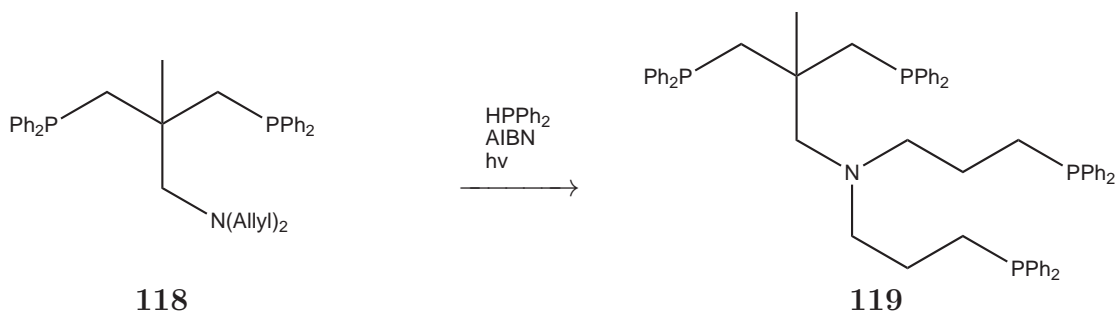


Abbildung 5.11: 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1-((*N,N*-diallyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118**)

### Versuchte Funktionalisierung von P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> mit Diphenylphosphin

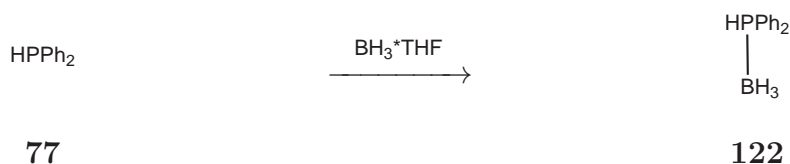


300 mg P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** (0.560 mmol) wurden mit 626 mg Diphenylphosphin **77** (3.362 mmol) mit einer Spatelspitze AIBN **120** sieben Tage gerührt und mit einer UV-Quelle belichtet.

Das NMR Spektrum zeigte eine Vielzahl von entstandenen Nebenprodukten, die sich nicht abtrennen ließen.

Ein weiterer Ansatz wurde mit dem Radikalstarter ABCN **121** bei 90 °C 48 Stunden in Chlorbenzol gerührt, diese Reaktion führte jedoch ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Es wurde weiterhin versucht, ob die Additionsreaktion mit Diphenylphosphinoboran **122** möglich ist. Auch diese Experimente blieben erfolglos. Auch die basenkatalysierte Addition von Diphenylphosphinoboran **122** oder Diphenylphosphin **77** mit Natriumhydrid **123** führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Auch eine Mikrowellenbestrahlung ergab kein definiertes Produkt.<sup>[81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92]</sup>

## 5.1.7 Synthese von Diphenylphosphinoboran



27.00 mL BH<sub>3</sub>·THF **124** (1 M in THF) (27.000 mmol) wurden in einem Schlenkkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren und unter statischem Vakuum über eine Glasbrücke in einen weiteren Schlenkkolben destilliert. Bei -78 °C wurden unter Rühren 5.000 g Diphenylphosphin **77** (26.873 mmol) hinzu gegeben. Es wurde für 3 Stunden bei -78 °C und anschließend für 12 Stunden bei RT gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei -18 °C kristallisierte das Produkt als weißer Feststoff aus.

Elementaranalyse

gemessen	C: 71.03	H: 7.39
berechnet	C: 72.06	H: 7.05

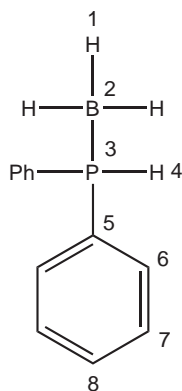


Abbildung 5.12: Diphenylphosphinoboran **122**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 5.17 - 5.07 (m, 6H, H<sub>8,7,7'</sub>), 3.23 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, H<sub>6,6'</sub>), 2.77 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 2.71 - 2.60 (m, 4H, H<sub>2,2'</sub>), 1.15 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

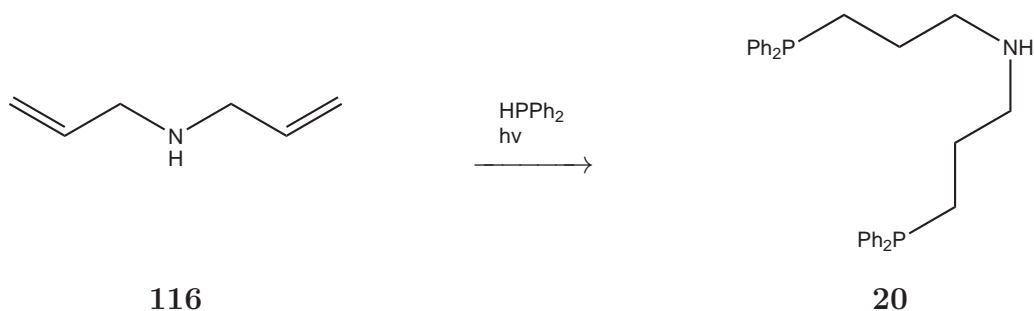
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 133.03, 131.26 (4C, C<sub>6,6'</sub>), 131.28, 131.26 (2C, C<sub>8</sub>), 128.93, 128.84 (4C, C<sub>7,7'</sub>), 127.22, 126.67 (2C, C<sub>5</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -2.1 (s, 1P, P<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -40.54 (s, 1B, B<sub>2</sub>) ppm.

### 5.1.8 Synthese von N,N-Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)acetamid (prPNAcP)

#### Synthese von Bis(3-(diphenylphosphino)propyl)amin (prPNHP)



6.95 mL (39.994 mmol) Diphenylphosphin **77** und 2.43 mL (19.760 mmol) Diallylamin **116** 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, hochviskoses Öl erhalten.<sup>[92]</sup>

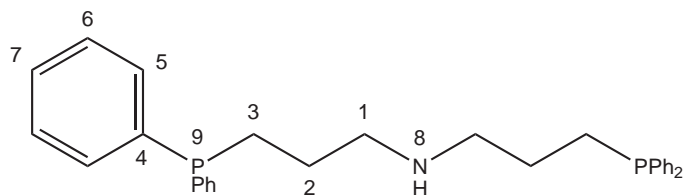
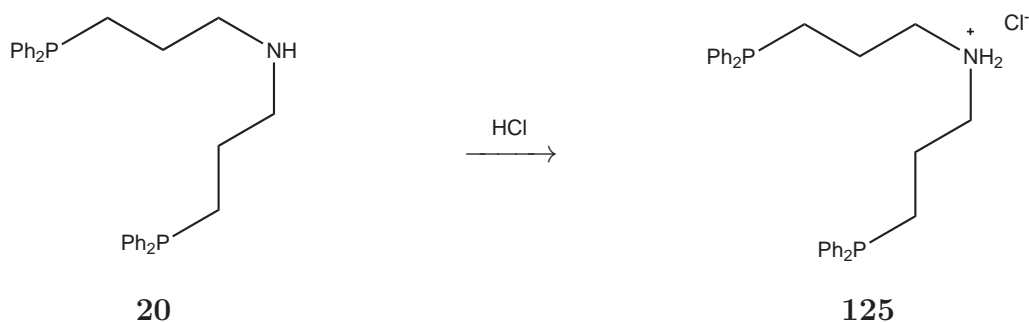


Abbildung 5.13: prPNHP **20**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.45 - 7.40 (m, 8H, H<sub>5</sub>), 7.35 - 7.31 (m, 12H, H<sub>6,7</sub>), 2.64 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, H<sub>1</sub>), 2.07 (m, 4H, H<sub>2</sub>), 1.63 - 1.50 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 1.01 (m, 1H, H<sub>8</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS):  $\delta$  = 139.40 (4C, C<sub>4</sub>), 133.08 - 132.84 (8C, C<sub>5</sub>), 128.79 - 128.65 (12C, C<sub>6,7</sub>), 50.83 (2C, C<sub>1</sub>), 26.66 (2C, C<sub>3</sub>), 25.76 (2C, C<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K):  $\delta$  = -15.9 (s, 2P, P<sub>9</sub>) ppm.

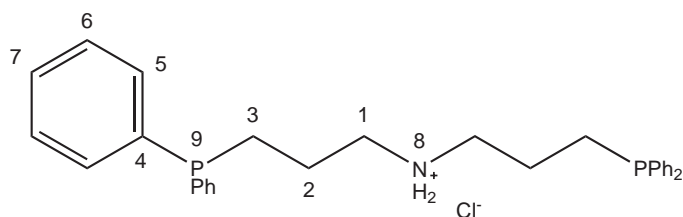
**Synthese von prPNHP·HCl**


In 10 mL Toluol wurden 500 mg (1.065 mmol) prPNHP **20** gelöst und mit 10.56 mL 2n Salzsäure **81** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Wasser i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

## Elementaranalyse

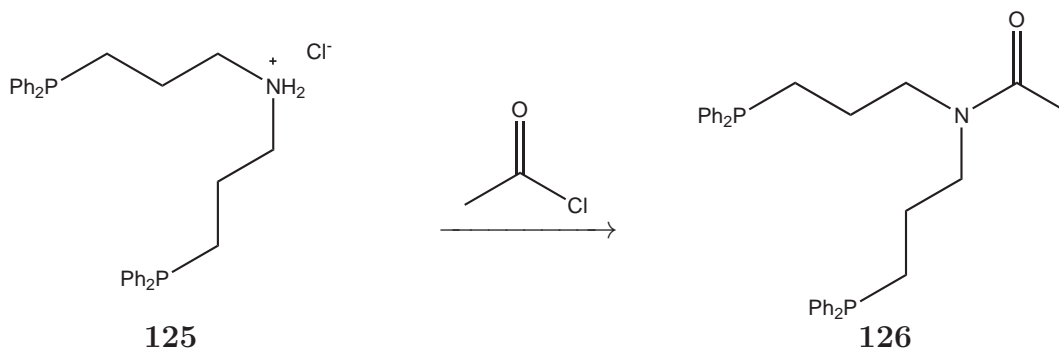
gemessen N: 3.97 C: 71.99 H: 7.29

berechnet N: 2.77 C: 71.35 H: 6.59

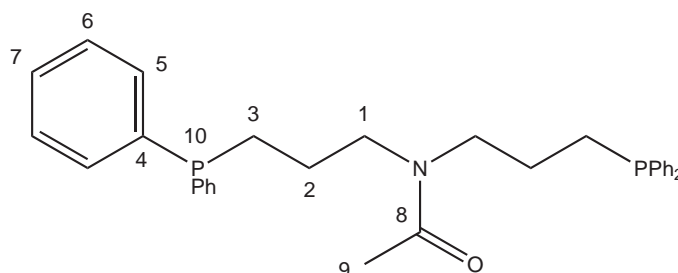

 Abbildung 5.14: prPNHP **125**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 11.27 - 9.40$  (m, 2H, H<sub>8</sub>),  $7.72 - 7.37$  (m, 20H, H<sub>5,6,7</sub>),  $4.06 - 2.86$  (m, 12H, H<sub>1,2,3</sub>) ppm.



**Synthese von N,N-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)acetamid (prPNAcP)**


Eine Lösung von 0.10 mL (1.401 mmol) Acetylchlorid **127** in 2 mL Dichlormethan wurde langsam bei 0 °C zu einer Lösung von 507 mg (1.065 mmol) prPNHP·HCl **125** und 0.30 mL (2.200 mmol) Triethylamin **128** in 8 mL Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemp gerührt, dann zweimal mit 10 mL 2n HCl und einmal mit 0.1 M NaOH-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (0.04 - 0.063) mit Dichlormethan:*n*-Hexan:Methanol (8:1:1,  $R_f = 0.74$ ) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.


 Abbildung 5.15: prPNAcP **126**

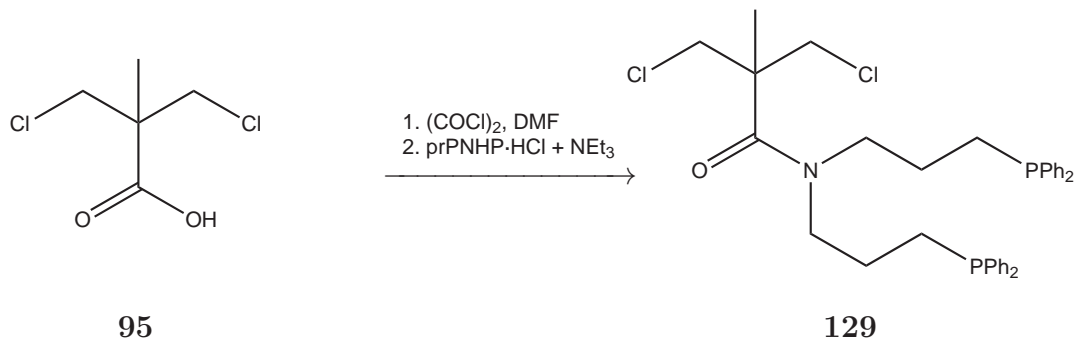
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS):  $\delta = 7.42 - 7.38$  (m, 8H, H<sub>5</sub>),  $7.35 - 7.30$  (m, 12H, H<sub>6,7</sub>),  $3.32 - 3.22$  (m, 4H, H<sub>1</sub>),  $2.01 - 1.96$  (m, 4H, H<sub>2</sub>),  $1.94$  (s, 3H, H<sub>9</sub>),  $1.66 - 1.52$  (m, 4H, H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS):  $\delta = 169.80$  (1C, C<sub>8</sub>),  $138.67$  (4C, C<sub>4</sub>),  $132.62$  (8C, C<sub>5</sub>),  $128.45$  (12C, C<sub>6,7</sub>),  $49.30$  (2C, C<sub>1</sub>),  $24.92$  (2C, C<sub>3</sub>),  $24.14$  (2C, C<sub>2</sub>),  $21.31$  (1C, C<sub>9</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K):  $\delta = -15.81, -16.56$  (s, 2P, P<sub>10</sub>) ppm.

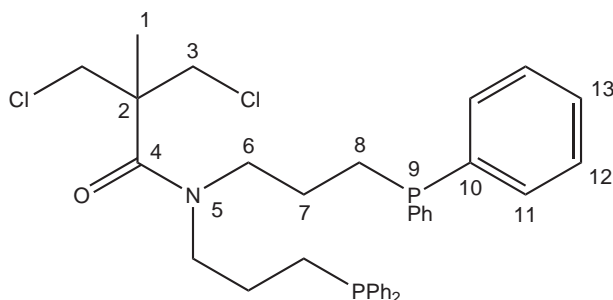
### 5.1.9 Synthese von 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl) (N,N-bis(3-diphenylphosphinopropyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)

#### Synthese von N,N-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid



In 75 mL Toluol wurden 5.220 g (30.540 mmol) Dichlorpivalinsäure **95** gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden erst 4.50 mL (52.470 mmol) Oxalylchlorid **96** und dann 0.15 mL (1.949 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (DMF) **97** hinzu getropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene gelbe Öl in 60 mL Dichlormethan gelöst und langsam bei 0 °C zu einer Lösung aus 14.026 g (27.763 mmol prPNHP·HCl und 22 mL (158.711 mmol) Triethylamin **128** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Tage bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz zweimal mit 400 mL 2n Salzsäure und zweimal mit 400 mL 0.1 M Natronlauge gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden jeweils dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel (0.04 - 0.063), Cyclohexan:Toluol:Essigsäureethylester, 3:1:1, R<sub>f</sub> = 0.76). Das erhaltene hochviskose Öl wurde 5 Tage i. Vak. getrocknet. Das Öl muss während der Trocknung leicht erwärmt werden, damit es gerührt werden kann. Der Kolben wurde hierzu direkt neben der Vakuumpumpe fixiert und mit der Abwärme der Pumpe erhitzt. Es darf nicht über 40 °C erhitzt werden. Gerührt wurde mit einem modifizierten Magnetprüher, der mit einem Neodym-Eisen-Bor-Magneten ausgestattet war, um die Kraft des Prühers zu erhöhen. Für die folgenden Synthesen ist es entscheidend, das Produkt absolut wasserfrei darzustellen.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.43 - 7.32 (m, 20H, H<sub>11,12,13</sub>), 3.81 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 3.35 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.79 Hz, H<sub>6</sub>), 2.00 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.80 Hz, H<sub>8</sub>), 1.67 (m, 4H,


 Abbildung 5.16: *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3,3'-dichlorpivalinsäureamid **129**

H<sub>7</sub>), 1.31 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 170.56 (1C, C<sub>4</sub>), 138.65, 138.51 (4C, C<sub>10</sub>), 132.73, 132.54, 128.72, 128.55, 128.48 (20C, C<sub>11,12,13</sub>), 48.77 (1C, C<sub>2</sub>), 48.46 (2C, C<sub>3</sub>), 25.15 (2C, C<sub>6</sub>), 25.02 (2C, C<sub>8</sub>), 24.28 (2C, C<sub>7</sub>), 19.43 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K): δ = -16.60 (s, 2P, P<sub>9</sub>) ppm.

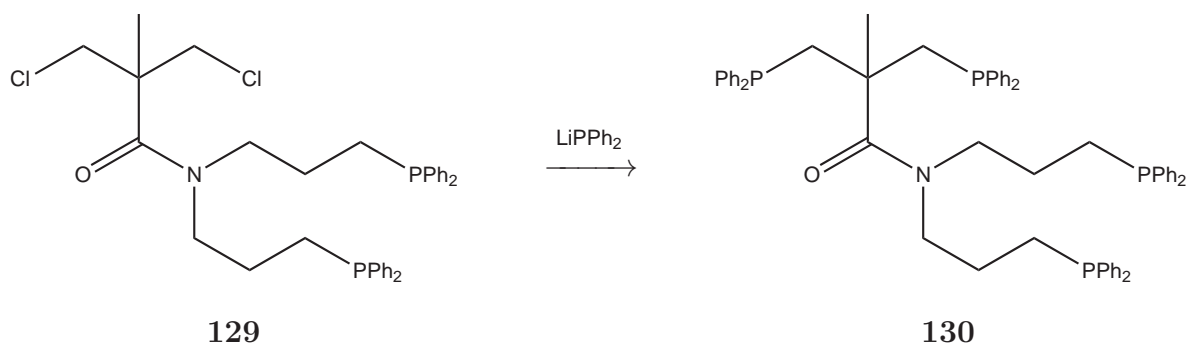
Elementaranalyse

gemessen C: 72.0 H: 6.4 N: 2.0

berechnet C: 67.5 H: 6.3 N: 2.3

### Synthese von

### *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid



Zu 7.595 g (40.792 mmol) Diphenylphosphin **77** in 40 mL THF wurden unter Eiskühlung 17 mL (41.215 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in *n*-Hexan) **37** vorsichtig zugepf. Die entstandene Lösung aus Lithiumdiphenylphosphid in THF wurde über drei Stunden zu einer Lösung von 10.158 g (16.317 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)-3,3'-dichlorpivalinsäureamid **129** in 40 mL THF unter Eiskühlung zugepf und die

Lösung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit 15 mL desoxygeniertem Wasser versetzt und eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Wasser aus der Reaktionslösung mit einer Spritze abgetrennt und das Lösungsmittel als auch überschüssiges Wasser i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel (0.04 - 0.063), Cyclohexan:Toluol:Essigsäureethylester, 6:2:1, R<sub>f</sub> = 0.74). Das erhaltene hochviskose Öl wurde über Nacht i. Vak. getrocknet.

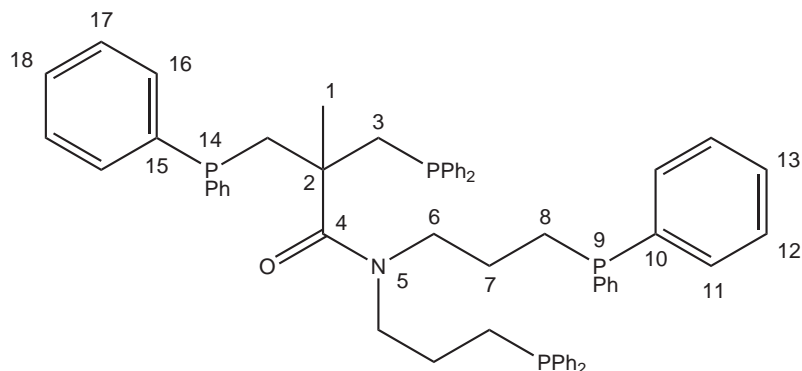


Abbildung 5.17: *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid **130**

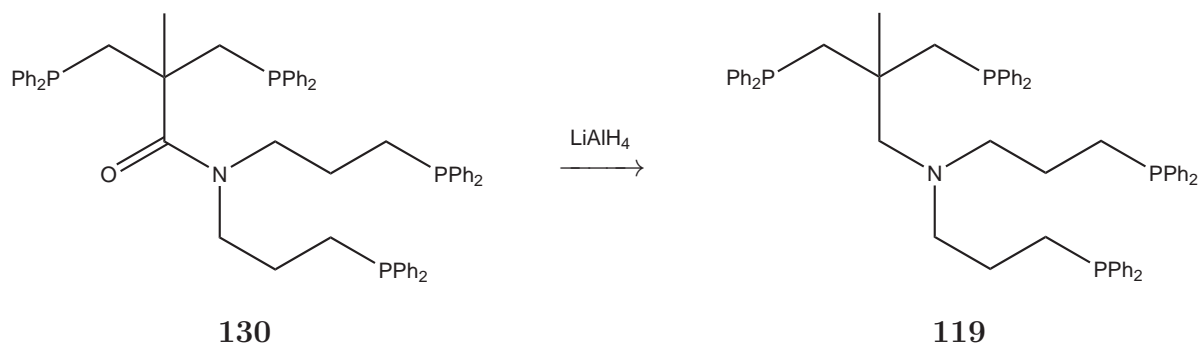
<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.55 - 7.06 (m, 40H, H<sub>11,12,13,16,17,18</sub>), 2.64 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 2.61 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 2.55 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 1.94 (m, 4H, H<sub>8</sub>), 1.64 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 1.12 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K, TMS): δ = 174.29 (1C, C<sub>4</sub>), 140.20, 140.16, 140.06, 140.021 (8C, C<sub>10,15</sub>), 133.43, 133.35, 133.25, 133.22, 133.14, 133.05, 133.00, 132.96, 132.85, 132.79, 132.68, 132.60, 132.56, 132.50, 128.89, 128.80, 128.71, 128.64, 128.61, 128.53, 128.48, 128.46, 128.42, 128.39, 128.36, 128.31, 128.29 (40C, C<sub>11,12,13,16,17,18</sub>), 48.98 (2C, C<sub>6</sub>), 41.73, 39.02 (2C, C<sub>3</sub>), 30.12 (1C, C<sub>2</sub>), 25.26 (2C, C<sub>8</sub>), 23.41 (2C, C<sub>7</sub>), 22.67 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300K): δ = -15.48 (s, 2P, P<sub>9</sub>), -25.22 (s, 2P, P<sub>14</sub>) ppm.

#### Elementaranalyse

gemessen	C:	76.2	H:	6.5	N:	1.9
berechnet	C:	76.9	H:	6.5	N:	1.5

**1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)-  
(N,N-bis(3-diphenylphosphinopropyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)**


Eine Lösung von 2.474 g (4.42 mmol) *N,N*-Bis(3-diphenylphosphinopropyl)3,3'-bis(diphenylphosphin)pivalinsäureamid **130** in 50 mL THF wurde zum Rückfluss erhitzt und mit einem Schub 1.287 mg (34.000 mmol) Lithiumaluminiumhydrid **98** in 20 mL THF hinzu gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 mL desoxygeniertem Wasser versetzt und entstandene Hydroxide wurden abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt über Nacht i. Vak. getrocknet. Man erhielt ein farbloses, hochviskoses Öl.

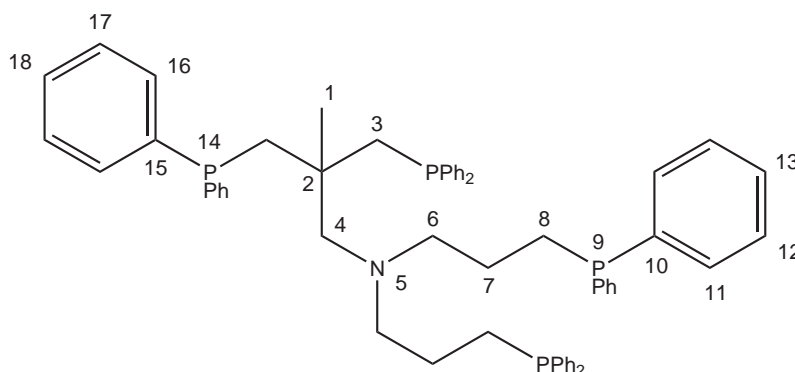


Abbildung 5.18: 1,1-Bis(diphenylphosphinomethyl)(*N,N*-bis(3-diphenylphosphinopropyl)aminomethyl)ethan (P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>) **119**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.33 - 7.30 (m, 40H, H<sub>11,12,13,16,17,18</sub>), 3.16 (t, <sup>3</sup>J = 7.60 Hz, 4H, H<sub>6</sub>), 2.64 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 1.95 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.80 Hz, H<sub>8</sub>), 1.56 (m, 4H, H<sub>7</sub>), 1.21 (s, 3H, H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K, TMS): δ = 140.88, 140.81, 139.74, 139.60 (8C, C<sub>10,15</sub>), 133.38, 133.35, 133.26, 133.18, 133.15, 133.06, 133.03, 132.94, 132.84,

128.56, 128.52, 128.51, 128.46, 128.43, 128.41, 128.33, 128.24, 128.05, 127.81, 127.57 (40C, C<sub>11,12,13,16,17,18</sub>), 67.56 (1C, C<sub>4</sub>), 58.82 (2C, C<sub>6</sub>), 41.03 (2C, C<sub>3</sub>), 30.28 (1C, C<sub>2</sub>), 25.88 (2C, C<sub>8</sub>), 23.48 (2C, C<sub>7</sub>), 23.32 (1C, C<sub>1</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR (161.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K):  $\delta = -16.16$  (s, 2P, P<sub>9</sub>),  $-21.97$  (s, 2P, P<sub>14</sub>) ppm.

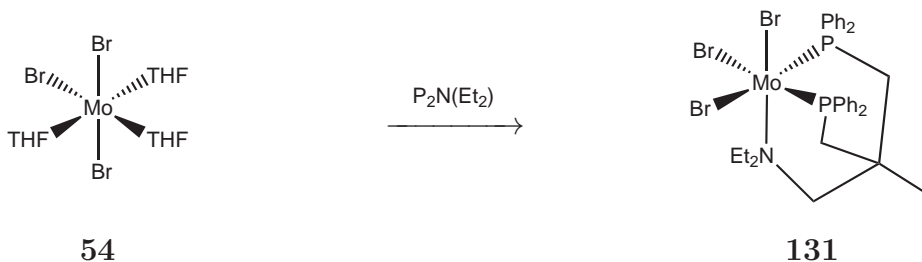
Elementaranalyse

gemessen C: 78.0 H: 6.9 N: 1.5

berechnet C: 78.0 H: 6.8 N: 1.6

## 5.2 Synthese der Komplexe

### 5.2.1 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)]



In 5 mL Toluol wurden 400 mg (0.725 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** gelöst und langsam 400 mg (0.782 mmol) P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104** in 5 mL Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Das Produkt wurde mit 5 mL *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C: 48.1	H: 5.1	N: 1.5	Br: 25.5
berechnet	C: 46.8	H: 4.6	N: 1.7	Br: 28.3

Die gefundenen Werte entsprechen eher den berechneten Werten für einen Molybdänkomplex, an dem der Ligand P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104** nur zweizählig bindet. [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(THF)] **132** ergibt folgende, berechnete Elementaranalyse:

Elementaranalyse

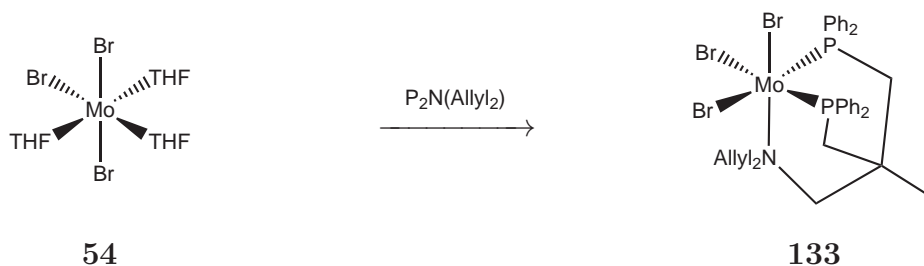
berechnet	C: 48.3	H: 5.1	N: 1.5	Br: 26.1
-----------	---------	--------	--------	----------

Das Produkt wurde wieder in 5 mL Toluol aufgenommen, 2 h refluxiert, mit 5 mL *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C: 45.0	H: 4.8	N: 1.6	Br: 29.9
berechnet	C: 46.8	H: 4.6	N: 1.7	Br: 28.3

Eine thermogravimetrische Analyse ergab keinen Massenverlust bis 300 °C, was ebenfalls dafür spricht, dass auf dieser Stufe kein THF mehr koordiniert ist.

5.2.2 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)]


In 5 mL Toluol wurden 300 mg (0.544 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** gelöst und langsam 320 mg (0.598 mmol) P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** in 5 mL Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Das Produkt wurde mit 5 mL *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C:	49.5	H:	4.5	N:	1.4	Br:	27.4
berechnet	C:	48.3	H:	4.5	N:	1.6	Br:	28.3

Die gefundenen Werte entsprechen eher den berechneten Werten für einen Molybdänkomplex, an dem der Ligand P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** nur zweizähnig bindet.

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)(THF)] **134** ergibt folgende, berechnete Elementaranalyse:

Elementaranalyse

berechnet	C:	49.7	H:	5.0	N:	1.5	Br:	25.4
-----------	----	------	----	-----	----	-----	-----	------

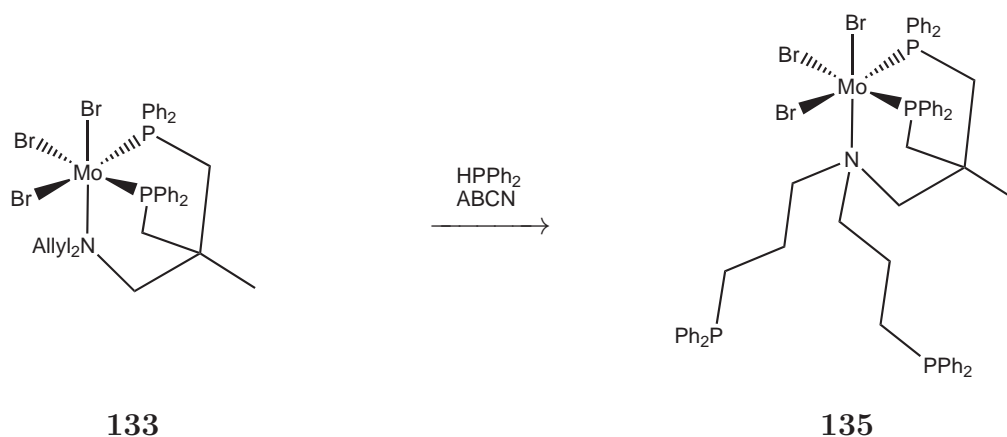
Das Produkt wurde wieder in 5 mL Toluol aufgenommen, 2 h refluxiert, mit 5 mL *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C:	48.0	H:	4.8	N:	1.6	Br:	29.3
berechnet	C:	48.3	H:	4.5	N:	1.6	Br:	28.3

Eine thermogravimetrische Analyse ergab keinen Massenverlust bis 300 °C, was ebenfalls dafür spricht, dass auf dieser Stufe kein THF mehr koordiniert ist.



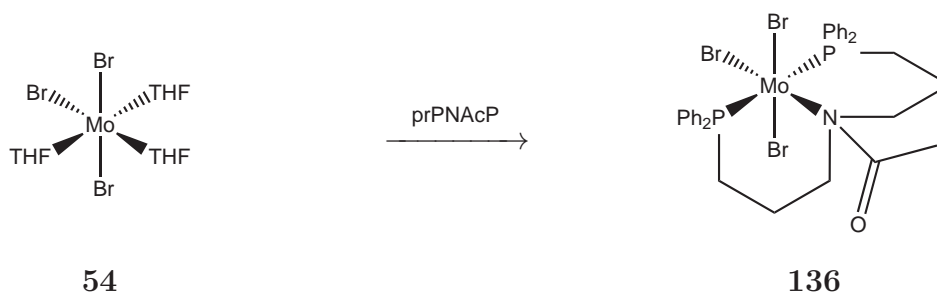
**Versuchte Funktionalisierung von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] mit Diphenylphosphin**


200 mg [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] **133** (0.230 mmol) wurden mit 300 mg Diphenylphosphin **77** (1.612 mmol) in 10 mL Toluol mit einer Spatelspitze ABCN **121** zwei Tage bei 90 °C gerührt.

Es wurden weitere Ansätze bei verschiedenen Temperaturen, über verschiedene Zeiträume mit verschiedenen Stöchiometrien, mit und ohne Bestrahlung einer UV-Quelle und mit den Radikalstartern AIBN **120** und ABCN **121** versucht. Es wurde weiterhin versucht, ob die Additionsreaktion mit Diphenylphosphinoboran **122** möglich ist. Auch die basenkatalysierte Addition von Diphenylphosphinoboran **122** oder Diphenylphosphin **77** mit Natriumhydrid **123** wurden getestet.<sup>[93, 94, 95]</sup>

**Elementaranalyse**

gemessen	C:	56.9	H:	5.8	N:	1.2	Br:	19.5
berechnet	C:	57.0	H:	4.9	N:	1.1	Br:	19.3

**5.2.3 [MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)]**


In einem Kolben wurden 512 mg (1.000 mmol) prPNAcP **126** und 552 mg (1.000 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** vorgelegt und 24 h in 10 mL Dichlormethan gerührt. 10 mL *n*-Hexan

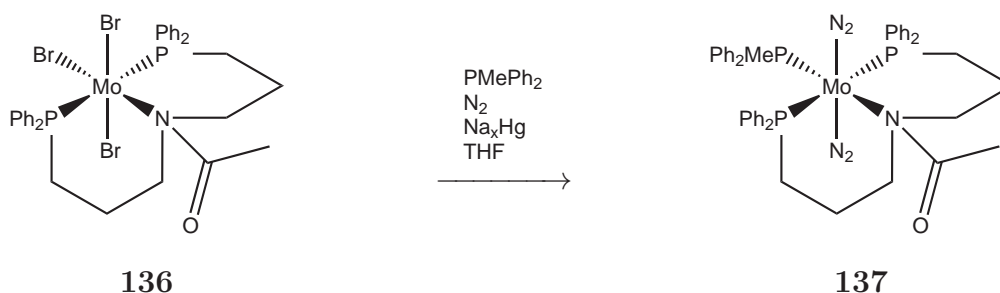
wurden hinzugegeben und der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 44.3 H: 4.3 N: 1.3

berechnet C: 45.4 H: 4.2 N: 1.7

### 5.2.4 Versuchte Darstellung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(prPNAcP)(PMePh<sub>2</sub>)]



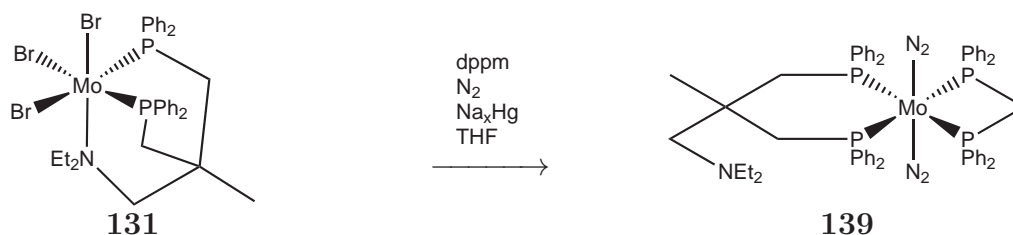
200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 460 mg (0.543 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)] **136** und 110 mg (0.553 mmol) PMePh<sub>2</sub> **138** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der braune Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Das IR-Spektrum ließ keinen Hinweis auf koordinierten Stickstoff erkennen. Es wurden weiterhin Ansätze mit höheren Stöchiometrien von PMePh<sub>2</sub> **138** und PMe<sub>3</sub> **65** zur Reaktion gebracht, es wurde jedoch auch hier kein N<sub>2</sub>-Komplex gebildet.

Elementaranalyse

gemessen C: 53.1 H: 5.8 N: 1.7

berechnet C: 62.6 H: 5.6 N: 8.1

5.2.5 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)]


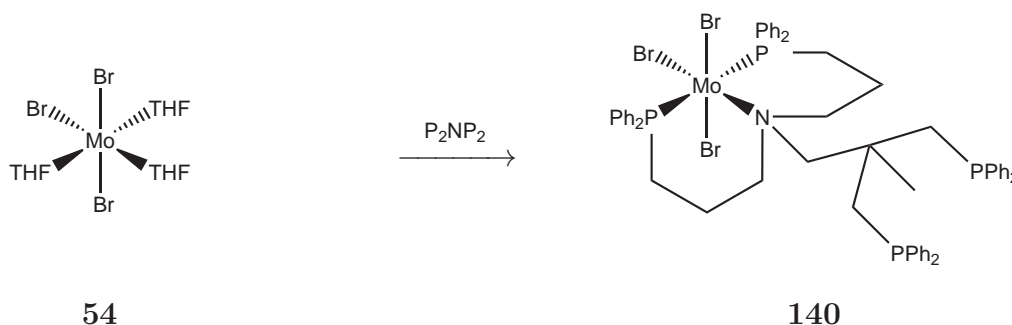
200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Suspension aus 484 mg (0.577 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)] **131** und 221 mg (0.577 mmol) dppm **51** in 20 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Es wurde auch ein Reaktionsansatz nach der obigen Vorschrift durchgeführt, bei dem vor der Reduktion die Bromidliganden durch Silbertriflat **82** gegen schwächer koordinierende Triflat-Liganden ausgetauscht werden. Das Produkt zeigte jedoch die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie das nach der obigen Vorschrift.

## Elementaranalyse

gemessen C: 64.7 H: 6.0 N: 3.1

berechnet C: 69.8 H: 7.2 N: 3.7

 5.2.6 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)]


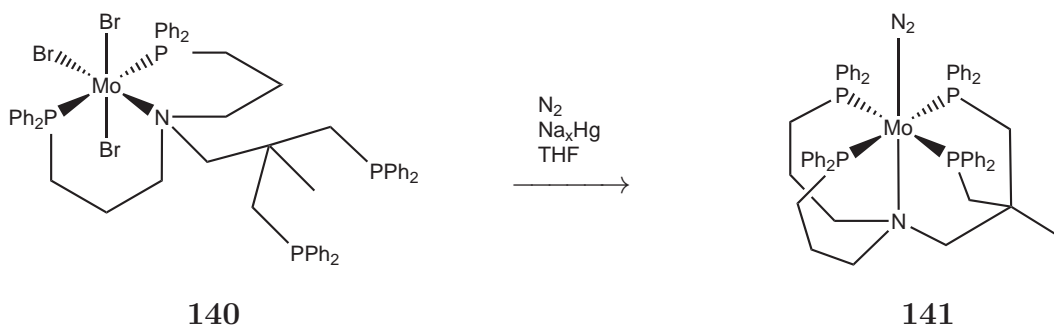
Es wurden 3.450 g (3.799 mmol) des Liganden P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> **119** in 50 mL Dichlormethan gelöst und in einen Tropftrichter gegeben. In einem weiteren Tropftrichter wurden 2.097 g

(3.799 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54** ebenfalls in 50 mL Dichlormethan gelöst. Nun wurde langsam unter Rühren aus beiden Tropftrichtern immer dieselbe Menge der beiden Flüssigkeiten symmetrisch in einen Schlenkkolben getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung i. Vak. eingengt und mit *n*-Hexan gefällt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt lag als grüner Feststoff vor.

#### Elementaranalyse

gemessen	C:	56.9	H:	5.0	N:	1.2	Br:	19.8
berechnet	C:	56.9	H:	4.9	N:	1.1	Br:	19.3

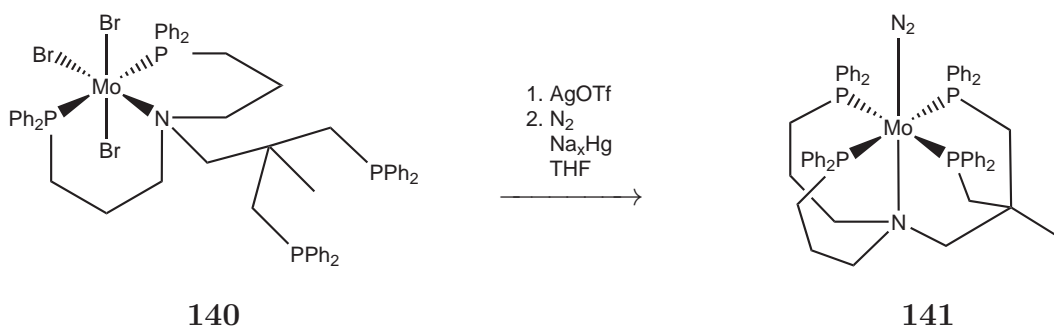
### 5.2.7 Versuchte Darstellung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] (Syntheseweg a)



200 mg zerkleinertes Natrium wurden nach und nach zu 30.0 g Quecksilber gegeben. Über eine Glasbrücke wurde eine Lösung von 300 mg (0.312 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** in 50 mL THF zugegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

#### Elementaranalyse

gemessen	C:	66.0	H:	6.3	N:	2.6
berechnet	C:	68.7	H:	6.0	N:	4.1

5.2.8 Versuchte Darstellung von [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] (Syntheseweg b)

300 mg (0.312 mmol) [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** wurden in 20 mL THF gelöst. Anschließend wurden 240 mg (0.936 mmol) Silbertriflat **82** hinzugegeben. Es wurde 5 min refluxiert und das entstandene Silberbromid abfiltriert. Dann wurde in einem separaten Kolben aus 2 mL Quecksilber und 200 mg Natrium Natriumamalgam hergestellt. Hierzu wurde dann das Filtrat gegeben. Es wurde 3 h unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C und 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 auf 6 mL eingengt und nochmals mit 6 mL Methanol versetzt. Der braune, ölige Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 4 mL Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

## Elementaranalyse

gemessen	C:	56.2	H:	5.0	N:	1.2
berechnet	C:	68.7	H:	6.0	N:	4.1

## 5.3 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe

### 5.3.1 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>)]-Komplexe

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab für alle in diesem Kapitel synthetisierten Molybdän-(III)-Komplexe, wie erwartet, drei ungepaarte Elektronen. Es war leider nicht möglich, für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle zu züchten.

Es wurde versucht, die in Kapitel 5.1 dargestellten Liganden auf Stufe der Amide zu koordinieren, dies misslang bis auf [MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)] **136** völlig. Die Elementaranalysen und die Thermogravimetrie ergab, dass noch ein Molekül THF **142** koordiniert war und die Liganden somit nur zweizählig band.

#### Schwingungsspektroskopische Analyse der [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>)]-Komplexe

[MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)] **131**, und [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** zeigen im IR-Spektrum die typischen Banden für Phosphor-Alkyl- und Phosphor-Aryl-Schwingungen bei 1486 und 1435 Wellenzahlen. [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] **133** außerdem eine Bande bei 1643 cm<sup>-1</sup>, die den Doppelbindungen zugeordnet werden kann.

#### [MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)] und versuchte Darstellung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(prPNAcP)(PMePh<sub>2</sub>)]

Die thermogravimetrische Analyse ergab keinen Massenverlust bis 300 °C, was dafür spricht, dass in

[MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)] **136** kein THF koordiniert ist und der Ligand mit allen Donoratomen koordiniert. Es kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob prPNAcP **126** mit dem Carbonyl-Sauerstoff oder dem Amid-Stickstoff koordiniert. Ein weiteres Indiz dafür, dass der Ligand dreizählig koordiniert, ist die Verschiebung der Carbonylbande im Infrarotspektrum von 1653 cm<sup>-1</sup> zu 1579 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5.19).

Die Umsetzung dieses Komplexes zu einem Bisdistickstoffkomplex schlug allerdings fehl - es konnte im Infrarotspektrum des Produktes keine Bande gefunden werden, die einer N<sub>2</sub>-Schwingung zugeordnet werden konnte. Es ist anzunehmen, dass die Carbonylgruppe des Liganden labil gegenüber der Reduktion mit Natriumamalgam ist und daher eine erfolgreiche Umsetzung verhindert. Im Folgenden wurde die Carbonylgruppe aller Liganden, deren Vorstufe ein Amid enthielt, vor der Komplexbildung reduziert.

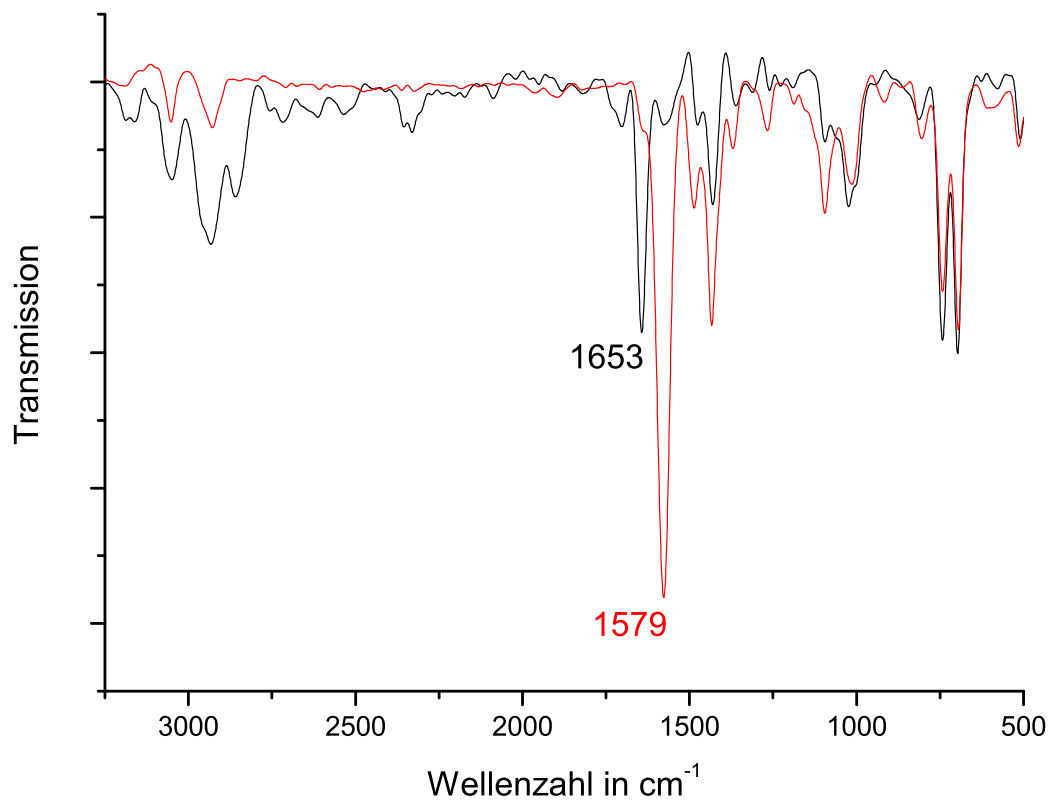


Abbildung 5.19: Vergleich der IR-Spektren von [MoBr<sub>3</sub>(prPNAcP)] **136** (rot) und freiem prPNAcP **126** (schwarz)

**Versuchte Funktionalisierung von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] mit Diphenylphosphin**

Im Infrarotspektrum konnte die Umsetzung der Verbindung [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] **133** mit Diphenylphosphin **77** überwacht werden. Neben den typischen Phosphor-Alkyl- und Phosphor-Arylschwingungen bei 1485 und 1435 Wellenzahlen kann die Abnahme der Schwingung der Doppelbindung der Diallylaminogruppe bei 1643 Wellenzahlen beobachtet werden.

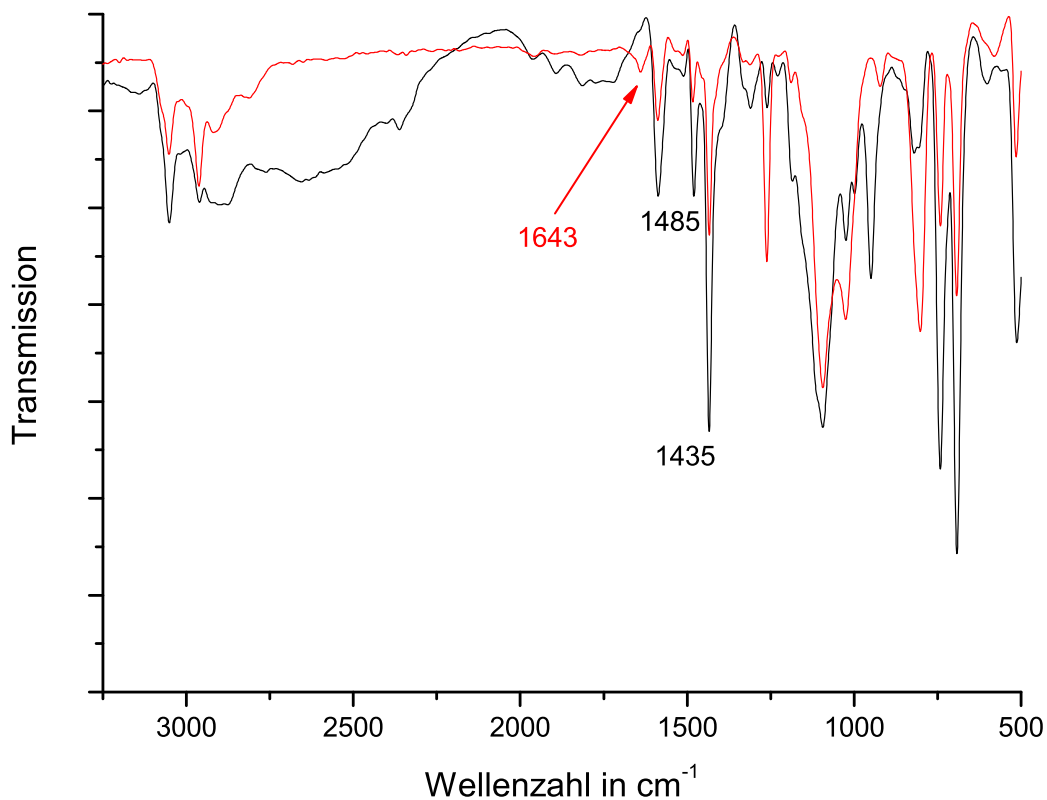


Abbildung 5.20: IR-Spektren von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub>)] **133** vor der Umsetzung mit Diphenylphosphin (rot) und danach (schwarz)



### 5.3.2 [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)]

#### <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)]

[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139** zeigt im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum ein typisches AA'XX'-Kopplungsmuster (Abb. 5.22). Die Phosphoratome P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub> ergeben ein Signal bei 10.80 ppm. Das Signal bei 35.70 ppm kann den Phosphoratomen P<sub>c</sub> und P<sub>d</sub> zugeordnet werden. Das simulierte Spektrum wurde durch Analyse des A- und des X-Spektrums erhalten.

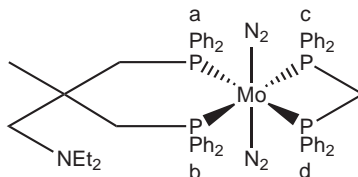


Abbildung 5.21: [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139**

Jedes Halbspektrum besteht aus 10 Linien (a-j). Die Kopplungskonstanten erhält man durch das Lösen folgender Gleichungen:

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

Die Werte von N, K, L und M können aus den Spektren durch folgende Gleichungen ermittelt werden:

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

Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}: δ<sub>31P</sub> = 35.73 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>cd</sub> = -15.95 Hz, <sup>2</sup>J<sub>ac/bd</sub> = -25.94 Hz, <sup>2</sup>J<sub>cb/da</sub> = 105.44 Hz; P<sub>c/d</sub>), 10.84 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>ab</sub> = -8.62 Hz, P<sub>a/b</sub>).

Die *trans*-Kopplung <sup>2</sup>J<sub>cb/da</sub> erzeugt mit +105.44 Hz die größte Aufspaltung.

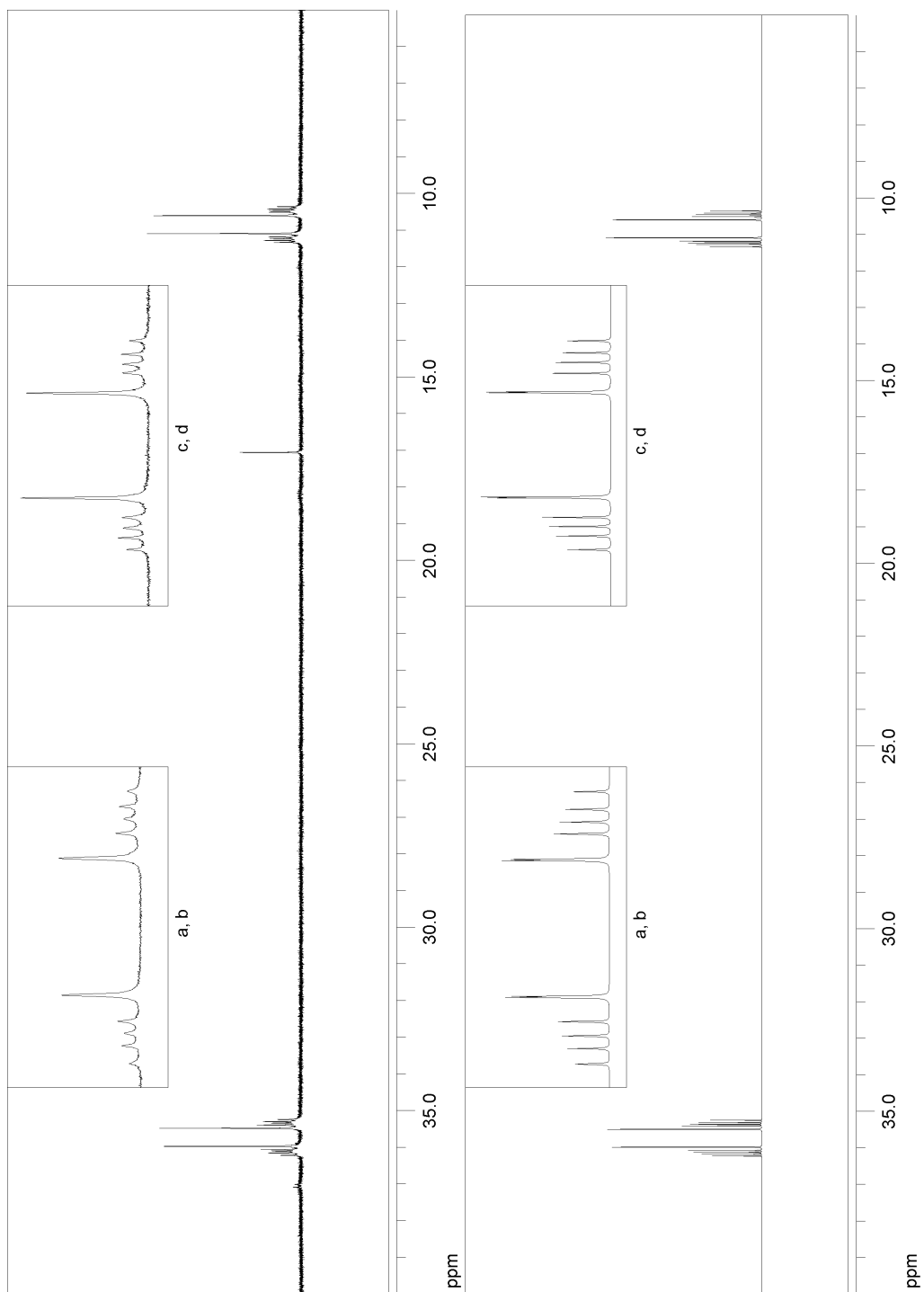


Abbildung 5.22: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139** gemessenes Spektrum (oben) und Simulation (unten)

**Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)]**

Die Schwingungsspektroskopische Untersuchung von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139** zeigt ausgeprägte Banden die gemäß ihrer Lage und Intensität den N-N-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Die symmetrische im Raman bei 2031 cm<sup>-1</sup> und die asymmetrische im IR bei 1959 cm<sup>-1</sup>.

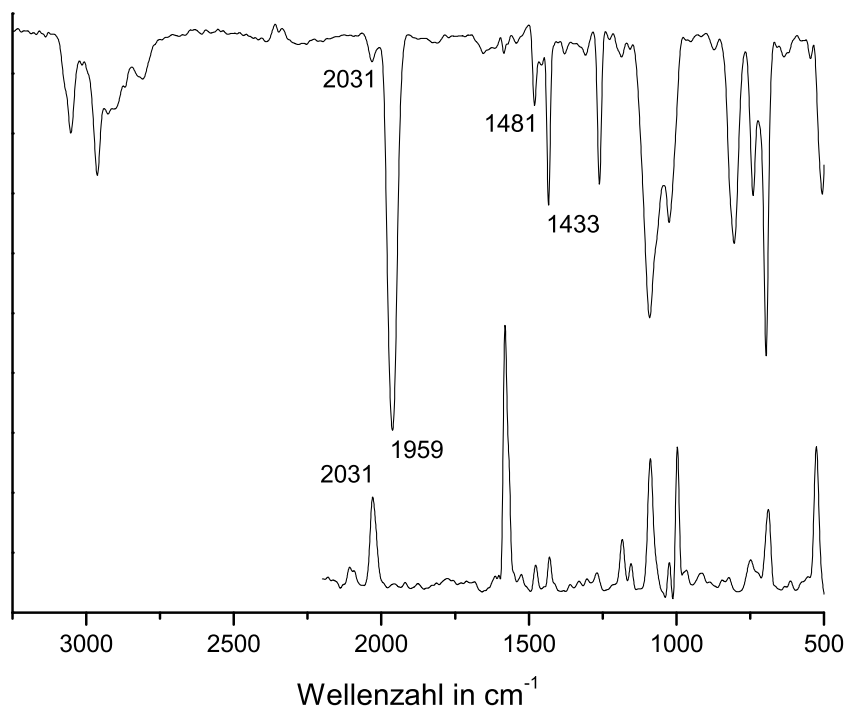


Abbildung 5.23: IR- (oben) und Resonanz-Raman-Spektrum (unten) von [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139**

### 5.3.3 Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] Syntheseweg a und b

Die Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** nach Syntheseweg a ergab ein gelbes Produkt mit einem erhöhten Stickstoff-Wert in der Elementaranalyse.

#### Schwingungsspektroskopische Analyse des Produktes nach Syntheseweg a

Die Schwingungsspektroskopische Untersuchung des Produktes nach Syntheseweg a (Abb. 5.24) zeigt mäßig ausgeprägte Banden die gemäß ihrer Lage und Intensität der N-N-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Die symmetrische im Raman bei 2008 cm<sup>-1</sup> und die asymmetrische im IR bei 1936 cm<sup>-1</sup>.

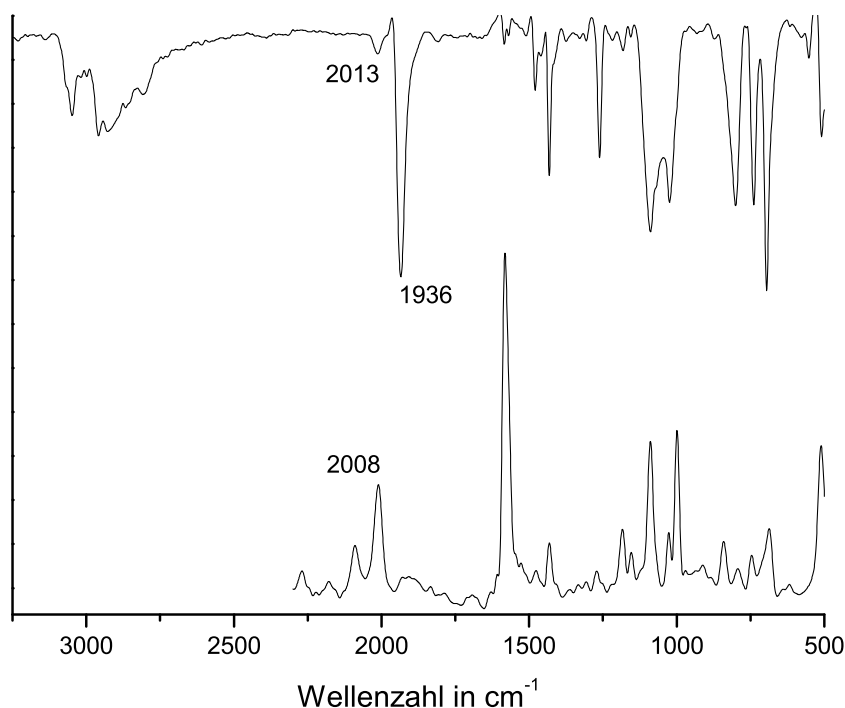
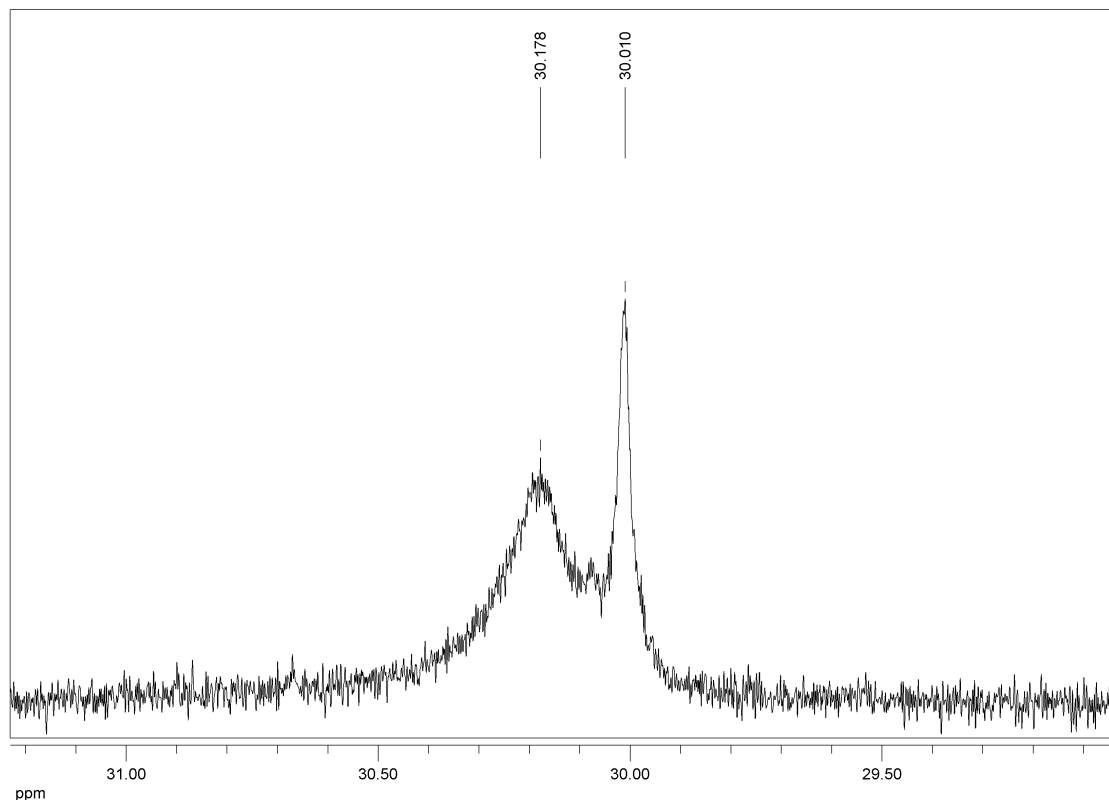


Abbildung 5.24: IR- (oben) und Resonanz-Raman-Spektrum (unten) des Produktes nach Syntheseweg a

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie des Produktes nach Syntheseweg a**Abbildung 5.25: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum des Produktes nach Syntheseweg a

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum des Produktes nach Syntheseweg a (Abb. 5.25) zeigt neben Signalen für unkoordinierte Phosphingruppen im negativen NMR-Bereich, zwei Signale im positiven Bereich für die koordinierten Phosphingruppen des Liganden bei 30.18 und 30.01 ppm. Die Signale sind stark verbreitert und lassen keinerlei Feinstruktur erkennen, was auf eine Überlagerung mehrerer Signale schließen lässt. Es sind also mehrere Mono- und/oder Bisdistickstoffkomplexe entstanden, jedoch nicht das gewünschte Produkt [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **141**.

Die Umsetzung von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** nach Syntheseweg b ergab ein Produkt, das in der Elementaranalyse keinen erhöhten Stickstoff-Wert zeigte, auch im Infrarotspektrum war keine Bande erkennbar, die einer N-N-Schwingung zugeordnet werden konnte.

## 5.4 Diskussion

### 5.4.1 Synthese der Liganden

Ausgehend von 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95** war es möglich, eine kleine Bibliothek von tripodalen Liganden mit zwei Phosphin- und einem Amin-Donoratom aufzubauen.

Die Liganden P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104**, P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118**, P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> **119** konnten erfolgreich aus Dichlorpivalinsäure hergestellt werden.

Die Liganden P<sub>2</sub>N(PhMe) **108**, P<sub>2</sub>N(Ph<sub>2</sub>) **143**, P<sub>2</sub>N(PhH) **144** konnten aus verschiedenen Gründen nicht synthetisiert werden (Abb. 5.26).

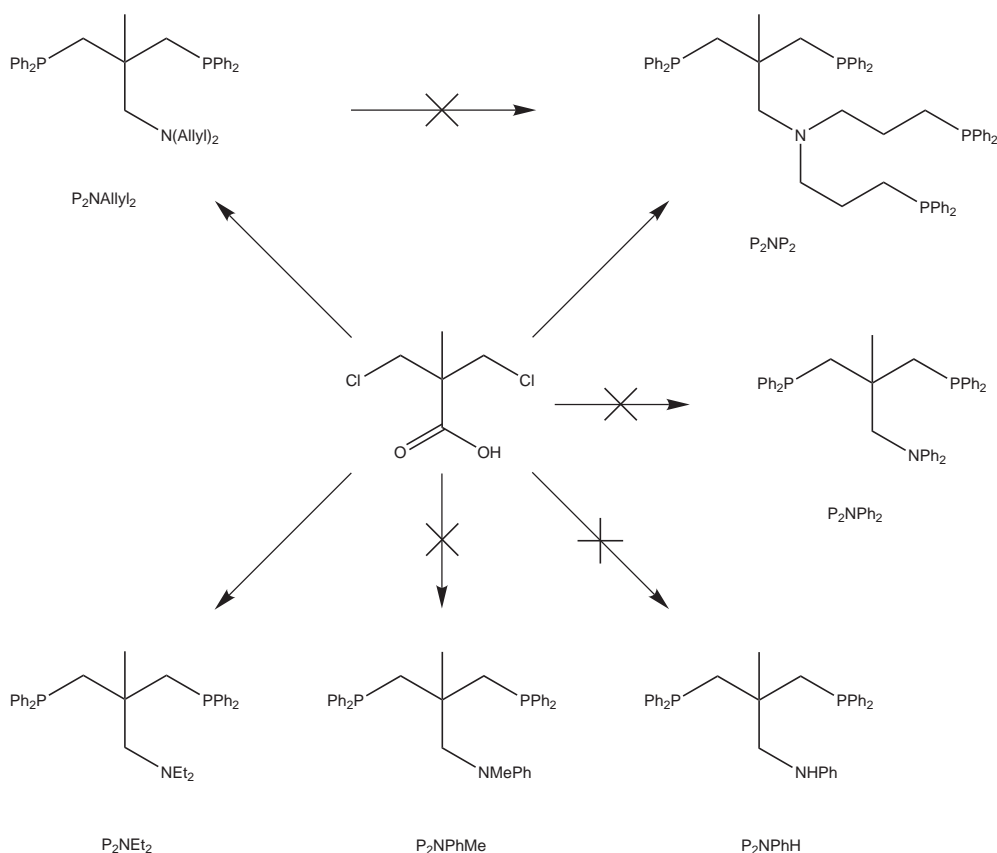


Abbildung 5.26: Erfolgreiche und nicht erfolgreiche Ligandsynthesen auf der Basis von 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95**: P<sub>2</sub>N(PhMe) **108**, P<sub>2</sub>N(Ph<sub>2</sub>) **143**, P<sub>2</sub>N(PhH) **144**, P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104**, P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** und P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> **119**

Um einen fünfzähligen Liganden zu gewinnen, wurde ein Tripod-Ligand mit einer Di-allylaminogruppe synthetisiert (P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118**), welcher die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung bietet, um zwei weitere Diphenylphosphingruppen einzuführen. Da es aus der Literatur bekannt ist und auch während dieser Arbeit mehrmals erfolgreich

reproduziert wurde, dass sich an Diallylamin **116** radikalisch Diphenylphosphin **145** addieren lässt, wurde auch versucht, diesen Liganden in gleicher Weise umzusetzen.<sup>[92]</sup> Die Umsetzung mit dem freien Liganden konnte per NMR-Spektroskopie überwacht werden, führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Es ist zu vermuten, dass die Reaktion die Doppelbindung nicht selektiv funktionalisiert und dass auf diese Weise eine Reihe von nicht abtrennbaren Nebenprodukten entsteht. Die Fülle an entstandenen Nebenprodukten liegt vermutlich in dem radikalischen Charakter der Reaktion begründet. Jetzt stellt sich die Frage, warum die Reaktion am freien Diallylamin **116** ohne Probleme in guten Ausbeuten und nahezu ohne Nebenprodukte abläuft und bei dem Liganden P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** nicht. Vermutlich treten durch die räumliche Nähe der beiden Doppelbindungen in P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** zueinander eher Cyclisierungsreaktionen auf, als im nahezu linear vorliegenden Diallylamin **116** (Abb. 5.27).

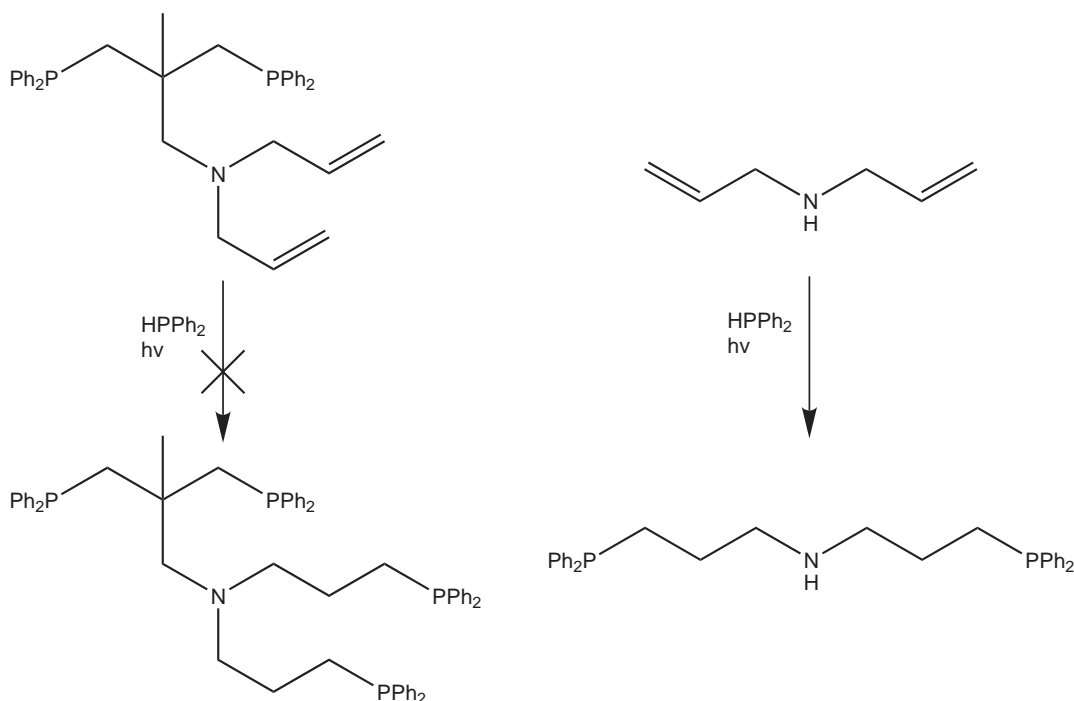


Abbildung 5.27: Unterschiedliches Reaktionsverhalten von P<sub>2</sub>N(Allyl)<sub>2</sub> **118** und Diallylamin **116**

Der Ligand prPNAcP **126** wurde nicht mit dem Ziel hergestellt daraus Distickstoffkomplexe zu erzeugen, es wurde vielmehr die Möglichkeit untersucht, prPNHP **20** weiter zu funktionalisieren. Außerdem wurde mit dem Liganden gezeigt, dass die Carbonylgruppe aller Liganden reduziert werden muss, da diese eine Reduktion mit Natriumamalgam nicht übersteht. Die Synthesevorschrift war an eine ähnliche Vorschrift von Bergbreiter

et al. angelehnt.<sup>[96]</sup>

Die Direktsynthese von P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> **119** über prPNHP **20** wurde von Whitesides et al. inspiriert. Hierfür musste mit dem Hydrochlorid des prPNHP **20** gearbeitet werden, als Säurefänger wurde Triethylamin **128** eingesetzt.<sup>[83]</sup>

Eine unerwartete, aber sehr erfreuliche Beobachtung war, dass die Vorstufen der Liganden auf Stufe der Amide eine ungewöhnliche Stabilität gegenüber Luft aufweisen. Dieser Umstand ermöglicht es, sie vor der Reduktion zu den entsprechenden Aminliganden säulenchromatographisch aufzureinigen. Mit der Reduktion der Carbonylgruppe geht diese Eigenschaft verloren.



### 5.4.2 Synthese der Komplexe

Es war nicht möglich die P<sub>2</sub>N-Tripodliganden auf Stufe der Amide zu koordinieren. Dies ist allerdings nicht weiter verwunderlich, da in der Literatur Säureamide als Liganden unbekannt sind. Umso erstaunlicher ist der Umstand, dass es möglich war, den Liganden prPNAcP **126** dreizählig an ein Molybdänzentrum zu koordinieren. Dies geht aus dem IR-Spektrum hervor, da die Carbonylbande des Liganden durch die Koordination an das Molybdänzentrum von 1653 cm<sup>-1</sup> zu 1579 cm<sup>-1</sup> verschoben wird (Abb. 5.19). Es konnte allerdings nicht geklärt werden, ob der Ligand über den Carbonyl-Sauerstoff oder über den Amid-Stickstoff an Molybdän koordiniert. Eine weitere Reduktion dieses Komplexes zu einem Bisdistickstoffkomplex war jedoch, vermutlich aufgrund der gegen Reduktion labilen Carbonylgruppe, nicht möglich. Diese Ergebnisse legten nahe, dass die Carbonylgruppe der P<sub>2</sub>N-Tripodliganden vor der Koordination an Molybdän reduziert werden muss.

Alle P<sub>2</sub>N-Tripodliganden bildeten Komplexe mit [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **146**, die Analytik konnte jedoch nicht mit Sicherheit klären, ob die Liganden tatsächlich facial und dreizählig an das Metallzentrum binden, jedoch sprechen die Elementaranalysen, die Thermogravimetrie und die Messung der magnetischen Suszeptibilität dafür. Mit [Mo(CO)<sub>6</sub>] **147** konnten keine Komplexe des Typs [Mo(CO)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)] in einer zu Huttner et al. analogen Reaktion erhalten werden.<sup>[65]</sup>

Der Ligand P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub> **104** koordiniert zwar an die Molybdän(III)-Vorstufe, jedoch dekoordiniert die Diethylamino-Gruppe während der Reduktion zum Distickstoffkomplex und es bildet sich der Bisdistickstoffkomplex [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>N(Et)<sub>2</sub>)(dppm)] **139** (Abb. 5.28). Auch die Verwendung von Silbertriflat **82** führte nicht zu einer Koordination der Diethylamino-Gruppe. Das Rühren einer Lösung der Verbindung in THF unter Argon führte zum langsamen Zerfall des Komplexes, aber nicht zur Bildung eines Monodistickstoffkomplexes.

Dieses Verhalten von Molybdänkomplexen mit gemischten P/N-Liganden wurde auch schon in früheren Arbeiten von Dr. Kristina Klatt und Dr. Gerald Stephan beobachtet und kann mit dem HSAB-Konzept erklärt werden.<sup>[97]</sup> Molybdän(0) ist nach dem HSAB-Konzept eine weiche Lewis-Säure, Molybdän(III) eine harte Lewis-Säure. Amine sind jedoch harte Lewis-Basen und dies erklärt, warum die Aminogruppe zwar an die Molybdän(III)-Vorstufe bindet, jedoch während der Reduktion zum Molybdän(0)-Komplex dekoordiniert. Als weiteren Grund für die im Gegensatz zu den Phosphinen schwächere Komplexbindung der Amine am Molybdänzentrum, kann außerdem die bereits erwähnte,

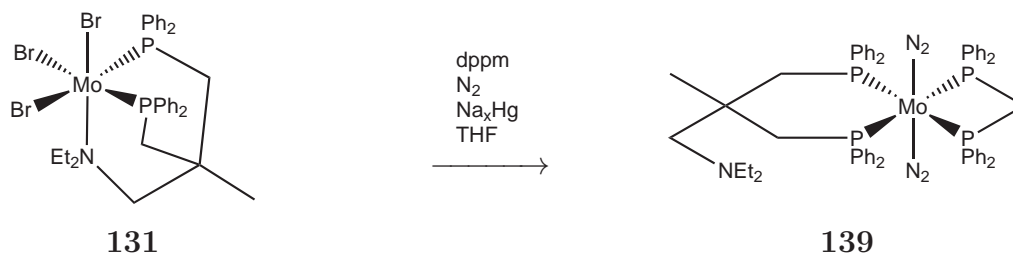


Abbildung 5.28: Reduktion von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)]$  **131** zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{dppm})]$  **139**

fehlende  $\pi$ -Rückbindung herangezogen werden.<sup>[98]</sup>

Aus diesem Grund wurde der Ligand  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** synthetisiert um zwei weitere Diphenylphosphingruppen einzuführen, die das N-Donoratom in Position *trans* zum  $\text{N}_2$ -Liganden fixieren, so dass eine Dekoordination nicht mehr stattfindet. Dieses Konzept ist an den eingangs erwähnten Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{prPNHP})(\text{PMePh}_2)]$  **24** angelehnt.

Die Umsetzung mit dem als  $\text{MoBr}_3$ -Komplex gebundenem Liganden  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** mit Diphenylphosphin **77** (Abb. 5.29) konnte aufgrund des Paramagnetismus des Komplexes nur per Elementaranalyse und IR-Spektroskopie überwacht werden. Aus dem IR-Spektrum ist ersichtlich, dass die Schwingung der Doppelbindung während der Reaktion verschwindet. In der Elementaranalyse kann man beobachten, dass der Kohlenstoff-Wert von 48.3% für den Komplex  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)]$  **133** bei der Umsetzung mit Diphenylphosphin **77** auf 56.9% steigt. Der Kohlenstoff-Wert für den korrekt funktionalisierten Komplex liegt bei 57.0%. Daraus ist ersichtlich, dass Diphenylphosphin **77** mit aller Wahrscheinlichkeit an die Doppelbindungen des Liganden addiert hat. Es ist jedoch nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob dies nach Anti-Markownikow erfolgt oder nicht, und ob überhaupt ein definiertes Produkt entstanden ist (Abb. 5.29).

Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne Bestrahlung mit einer UV-Quelle oder Mikrowellenbestrahlung und unter Verwendung zweier verschiedener Radikalstarter, durchgeführt. Als Radikalstarter wurden AIBN (Azo-bis-(isobutyronitril)) (VAZO64) **120** und ABCN (Azo-bis-(cyclohexancarbonitril)) (VAZO88) **121** eingesetzt. AIBN **120** besitzt bei 64 °C eine Halbwertszeit von 24 Stunden, ABCN **121** besitzt bei 88 °C eine Halbwertszeit von 24 Stunden. Auch eine Verwendung von Diphenylphosphinoboran **122** wurde versucht. Es war jedoch nicht möglich, den entstandenen Komplex elektrochemisch, mit Magnesium oder mit Natriumamalgam zu einem Distickstoffkomplex zu reduzieren.

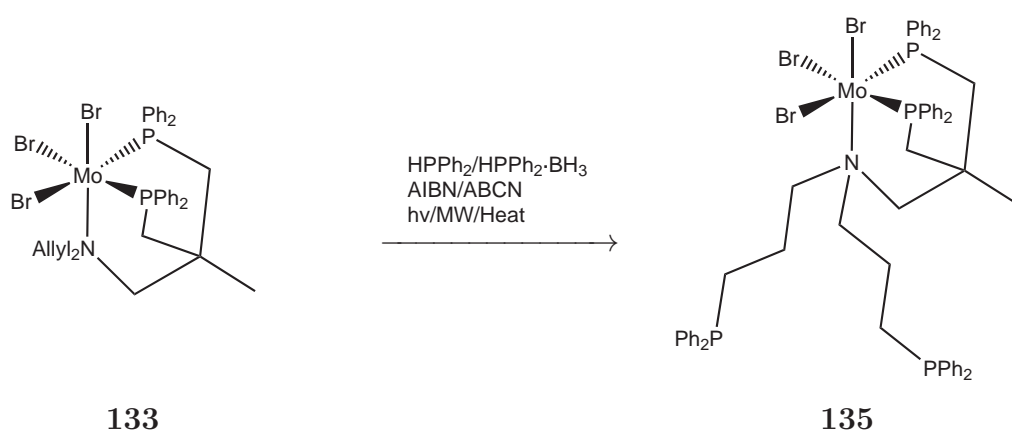


Abbildung 5.29: Versuch der Funktionalisierung der Allylgruppen von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)]$  **133**

### 5.4.3 Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] Syntheseweg a und b

Das Produkt der Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** nach Syntheseweg a (Abschnitt 5.2.7) zeigt im IR- und Raman-Spektrum sowohl Banden für symmetrische als auch für asymmetrische N-N-Streckschwingungen. Folglich sind ein oder mehrere Bisdistickstoffkomplexe entstanden. Da das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H CPD}-NMR-Spektrum breite Signale ohne erkennbare Feinstruktur ergab, muss darauf geschlossen werden, dass ein Gemisch aus mehreren, verschiedenen Komplexen oder ein Koordinationspolymer entstanden ist. In Abbildung 5.30 ist ein Strukturvorschlag abgebildet.

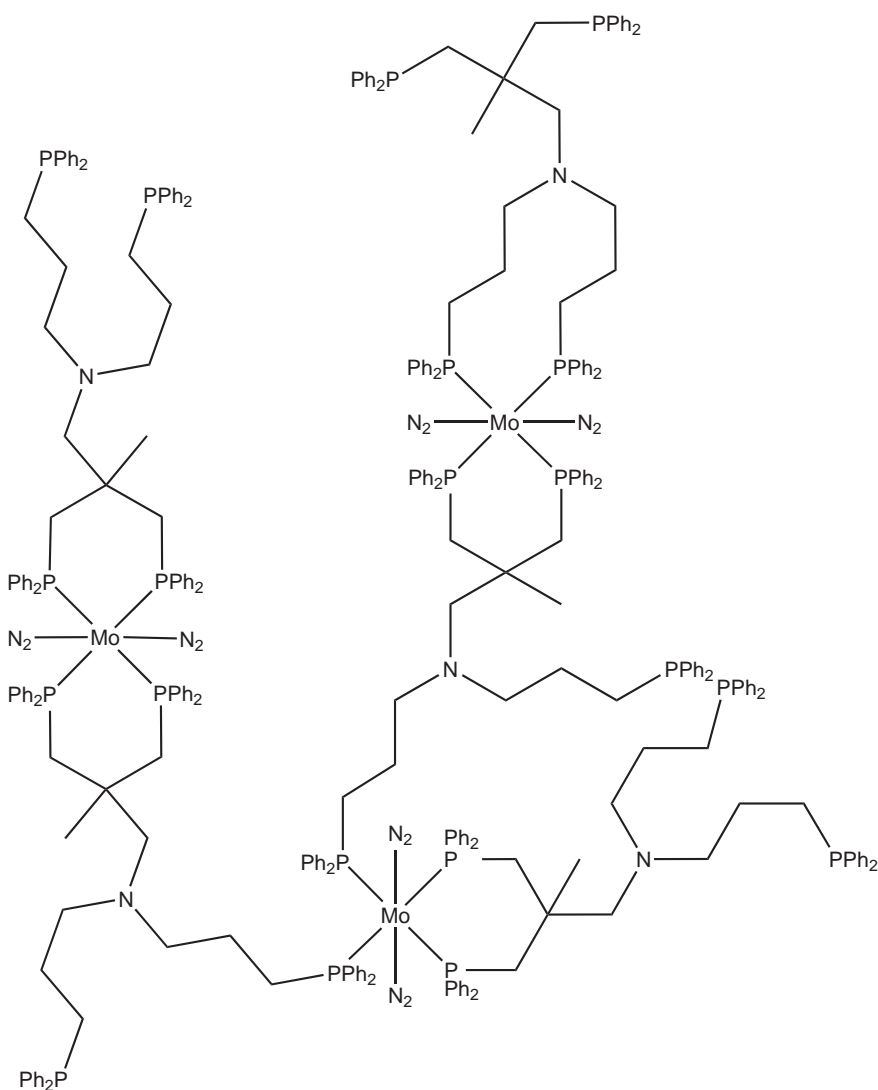


Abbildung 5.30: Strukturvorschlag für das Produkt der Reduktion von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** nach Syntheseweg a

In Syntheseweg b (Abschnitt 5.2.8) wurden die Bromid-Liganden vor der Reduktion durch Triflat-Liganden ersetzt, indem [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **140** mit Silbertriflat **82** in THF für 5 Minuten zum Rückfluss erhitzt wurde. Hierdurch sollte eine vollständige Koordination aller Phosphinliganden vor der Reduktion auf Stufe des Triflat-Komplexes [Mo(OTf)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **148** erreicht werden (Abb. 5.31). Das Produkt der Reduktion enthielt jedoch keinen koordinierten Distickstoff.

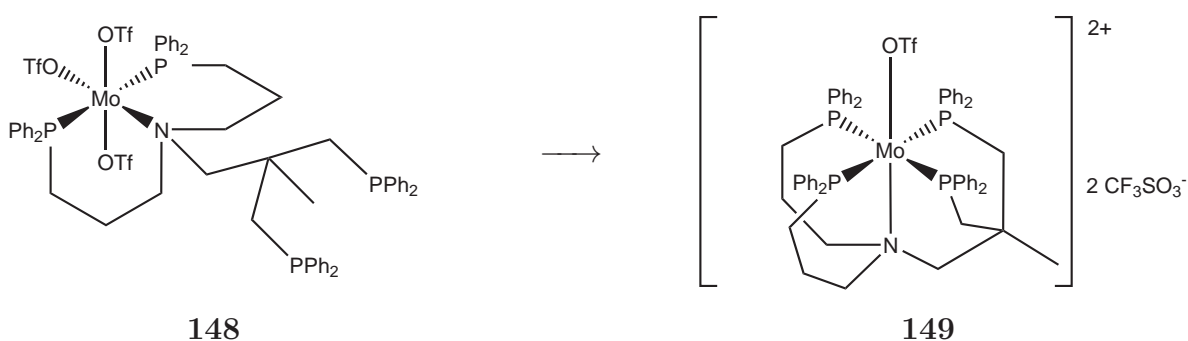


Abbildung 5.31: Koordination aller Phosphinliganden in [Mo(OTf)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **148**

Nach beiden Synthesewegen konnte das gewünschte Produkt [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **141** (Abb. 5.32) also nicht erhalten werden.

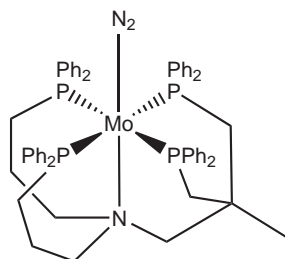


Abbildung 5.32: [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>)] **141**

Das Problem dieser Reaktionsführung besteht vermutlich in der Koordination des fünfzähligen Liganden P<sub>2</sub>NP<sub>2</sub> **119** an ein Metallzentrum mit nur drei freien Koordinationsstellen, nämlich [MoBr<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] **54**. Dadurch kann nicht gewährleistet werden, dass die Donoratome in definierter Weise koordinieren. Wie allerdings in Abschnitt 5.4.2 gezeigt wurde, ist eine Einführung von Donoratomen in einen schon am Metallzentrum befindlichen Liganden nicht trivial.

## 6 Verschiedene Eisenkomplexe mit Tripod-Liganden

Grant me wings that I might fly  
my restless soul is longing  
no pain remains, no feeling  
eternity awaits.

---

*(VNV Nation, Beloved)*

Die in Kapitel 5 erwähnte Funktionalisierung der Allylgruppen von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)]$  **133** war nicht einfach zu beobachten und es war nicht möglich zu bestimmen, ob diese Funktionalisierung in der gewünschten Weise erfolgte.

Daher wurde versucht Eisen(II)-Komplexe der Tripodliganden zu synthetisieren, die in der Regel diamagnetisch und damit durch NMR-Spektroskopie beobachtbar sind.

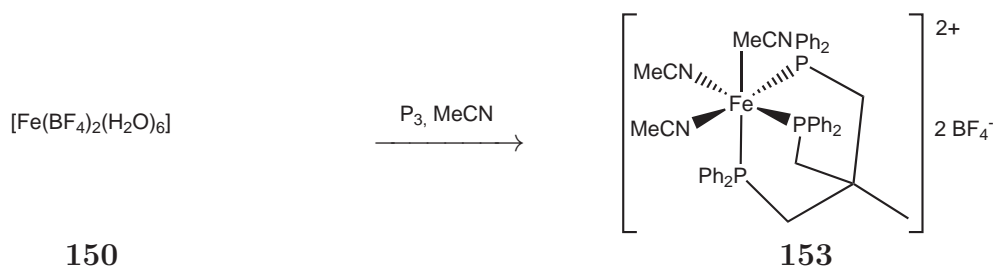
Ferner ist von Eisen in der Oxidationsstufe +2 bekannt, dass es Komplexe mit Amin- und Phosphinliganden und sogar Komplexe mit gemischter P/N-Ligandensphäre bildet.<sup>[99, 100, 101, 102, 103, 104]</sup> Somit sollte Eisen in der Lage sein, die in Kapitel 5 synthetisierten Liganden zu binden.

Als Precursoren für die Eisen(II)-Komplexe wurden  $[\text{Fe}(\text{BF}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_6]$  **150**,  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  **151** und  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **152** getestet.

Die synthetisierten Komplexe wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

## 6.1 Synthesen

### 6.1.1 $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$



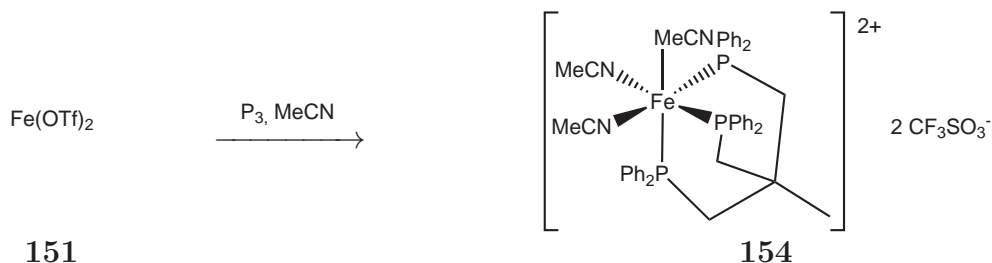
210 mg  $\text{P}_3$  **1** (0.336 mmol) und 101 mg  $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **150** (0.300 mmol) wurden zwei Stunden in 5 mL Acetonitril gerührt. Die Lösung färbte sich augenblicklich rot. Die Reaktionslösung wurde i. Vak eingeeengt und es wurden 10 mL Diethylether zugegeben. Der rote Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 58.5 H: 5.3 N: 4.9 F: 15.4

berechnet C: 57.8 H: 5.0 N: 5.7 F: 15.6

### 6.1.2 $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$



1.000 g  $\text{P}_3$  **1** (1.602 mmol) und 567 mg  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  **151** (1.602 mmol) wurden zwei Stunden in 10 mL Acetonitril gerührt. Die Lösung färbte sich augenblicklich pink. Die Reaktionslösung wurde i. Vak eingeeengt und es wurden 20 mL Diethylether zugegeben. Der pinke Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 54.3 H: 4.6 N: 4.2 S: 5.7

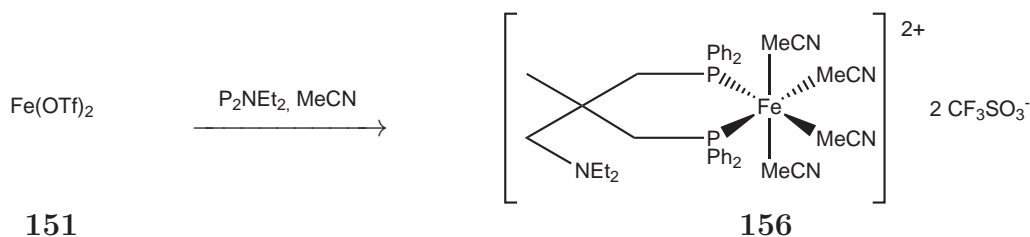
berechnet C: 53.4 H: 4.4 N: 3.8 S: 5.8

6.1.3 Versuchte Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ 


100 mg  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154** (0.100 mmol) und 14 mg dmpm **59** (0.100 mmol) wurden 24 Stunden in 5 mL Dichlormethan gerührt. Die Lösung färbte sich langsam orange. Die Reaktionslösung wurde i. Vak eingengt und es wurden 10 mL *n*-Hexan zugegeben. Der orangene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen	C:	33.4	H:	4.9	N:	1.8	S:	6.0
berechnet	C:	52.0	H:	4.8	N:	1.2	S:	5.5

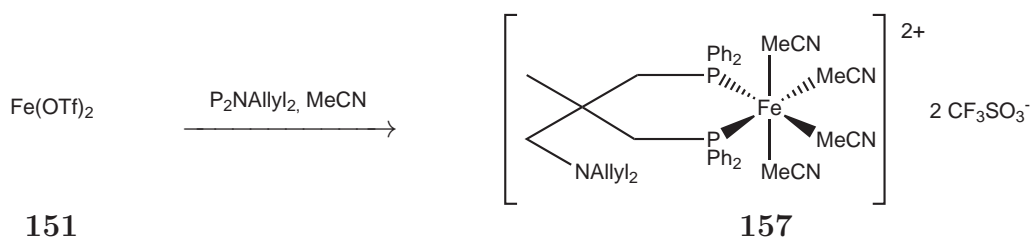
 6.1.4  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ 


1.130 g  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** (2.210 mmol) und 743 mg  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  **151** (2.100 mmol) wurden zwei Stunden in 10 mL Acetonitril gerührt. Die Lösung färbte sich augenblicklich violett. Die Reaktionslösung wurde i. Vak eingengt und es wurden 20 mL Diethylether zugegeben. Der violette Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignete Kristalle wurden aus einem Diffusionsansatz mit Acetonitril und *n*-Hexan gewonnen.

Elementaranalyse

gemessen	C:	48.2	H:	5.0	N:	5.6	S:	6.6
berechnet	C:	50.2	H:	5.0	N:	6.8	S:	6.2



**6.1.5  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$** 


1.000 g  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** (1.868 mmol) und 628 mg  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  **151** (1.775 mmol) wurden zwei Stunden in 10 mL Acetonitril gerührt. Die Lösung färbte sich augenblicklich brombeerfarben. Die Reaktionslösung wurde i. Vak eingengt und es wurden 20 mL Diethylether zugegeben und mit einer Spritze wieder von dem Öl abgezogen. Der Kolben mit dem brombeerfarbenen Öl wurde wieder evakuiert, worauf das Öl aufschäumte und sich verfestigte. Der brombeerfarbene Feststoff wurde anschließend i. Vak. getrocknet.

Elementaranalyse

gemessen C: 51.4 H: 5.1 N: 6.5 S: 6.7

berechnet C: 51.3 H: 4.9 N: 6.7 S: 6.1

## 6.2 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe

### 6.2.1 Schwingungsspektroskopische Analyse

Die IR-Spektren der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154**,  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156**,  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **157** und das Produktgemisch aus der Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154** mit dmpm **59**, zeigen im IR-Spektrum die typischen Banden für Phosphor-Alkyl- und Phosphor-Aryl-Schwingungen bei 1486 und 1435 Wellenzahlen. Des Weiteren sind die Banden für die nicht koordinierten Triflat-Gegenionen bei 1265, 1224 und 1031 Wellenzahlen erkennbar.

### 6.2.2 $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$

#### NMR-Spektroskopie von $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$

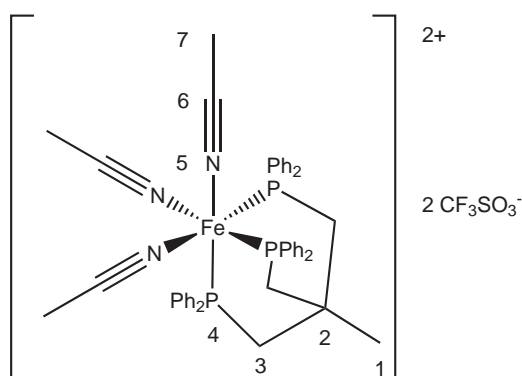


Abbildung 6.1:  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154**

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.29$  (m, 36H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 2.55 - 1.77 (m, 18H,  $\text{H}_{1,3,6}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300K, TMS):  $\delta = 136.0$  (3C,  $\text{C}_6$ ), 134.8 - 134.4 (2C,  $\text{CF}_3$ ), 133.8 132.5 130.9 (36C,  $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 38.0 (1C,  $\text{C}_1$ ), 33.2 (3C,  $\text{C}_3$ ) 17.1 (1C,  $\text{C}_2$ ), 7.1 (3C,  $\text{C}_6$ ) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300K):  $\delta = -47.9$  (s, 6F,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300K):  $\delta = 32.6$  (s, 3P,  $\text{P}_4$ ) ppm.

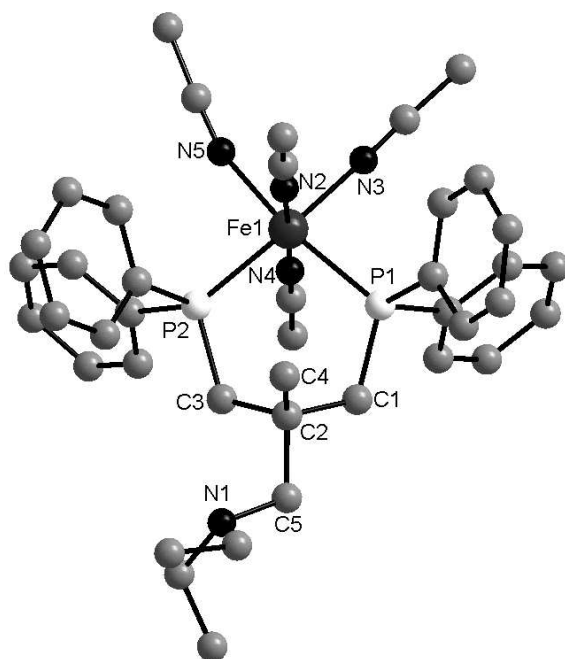
6.2.3  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ 

Abbildung 6.2: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** (H-Atome ausgeblendet), Ausgewählte Bindungslängen in (Å) und -winkel in (°): Fe(1)-N(2) 1.912(3), Fe(1)-N(4) 1.918(3), Fe(1)-N(3) 1.976(3), Fe(1)-N(5) 1.987(3), Fe(1)-P(2) 2.2791(10), Fe(1)-P(1) 2.2965(11), N(2)-Fe(1)-N(4) 178.57(14), N(2)-Fe(1)-N(3) 92.10(14), N(4)-Fe(1)-N(3) 89.25(14), N(2)-Fe(1)-N(5) 87.56(14), N(4)-Fe(1)-N(5) 92.12(13), N(3)-Fe(1)-N(5) 83.97(14), N(2)-Fe(1)-P(2) 90.63(10), N(4)-Fe(1)-P(2) 87.99(10), N(3)-Fe(1)-P(2) 175.34(10), N(5)-Fe(1)-P(2) 92.38(10), N(2)-Fe(1)-P(1) 91.71(10), N(4)-Fe(1)-P(1) 88.83(10), N(3)-Fe(1)-P(1) 87.13(10), N(5)-Fe(1)-P(1) 171.03(10), P(2)-Fe(1)-P(1) 96.57(4), C(1)-C(2)-C(3) 109.4(3)

$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** kristallisiert aus einem Diffusionsansatz aus Acetonitril und *n*-Hexan in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P1. Die Elementarzelle hat die Ausmaße  $a = 11.3967(8)$  Å,  $b = 13.5672(10)$  Å,  $c = 15.9036(12)$  Å und ein Volumen von  $2418.2(3)$  Å<sup>3</sup> und enthält 2 Moleküle.

In Abbildung 6.2 ist die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** abgebildet.

$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** ist ein einkerniger Chelatkomplex, der  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$ -

Tripodligand **104** koordiniert zweizählig an Eisen; von den anderen vier Koordinationsstellen wird Eisen von vier Acetonitril-Molekülen koordiniert. Eisen ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Beide Triflat-Moleküle sind ungeordnet und koordinieren nicht an das Eisenatom. Ebenso koordiniert der Diethylamino-Arm des Tripod-Liganden nicht am Eisen und liegt stattdessen abgespreizt vom Komplex vor.

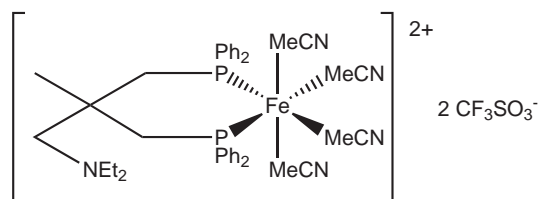
Die Fe-P-Bindungslängen sind 2.2791(10) und 2.2965(11) nm und liegen nahe beieinander und sind nur unmerklich kürzer als die Fe-P-Bindungslängen des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2(\text{MeCN})(\text{CO})]^{2+}$  **158** (PNP steht hier für den Liganden Bis((diethylphosphino)methyl)methylamin **159**).

Mit den Fe-N-Bindungslängen verhält es sich ganz ähnlich, sie liegen zwischen 1.987(3) und 1.912(3) nm, unterscheiden sich kaum untereinander und auch sie entsprechen den Fe-N-Bindungslängen von  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2(\text{MeCN})(\text{CO})]^{2+}$  **158**.<sup>[105]</sup>

Der P-Mo-P-Winkel-Bisswinkel ist  $96.57(4)^\circ$  groß und ist damit nur wenig größer als  $90^\circ$ ; die N-Fe-N-Winkel benachbarter Acetonitril-Moleküle im Komplex messen zwischen  $83.97(14)$  und  $92.12(13)^\circ$ .

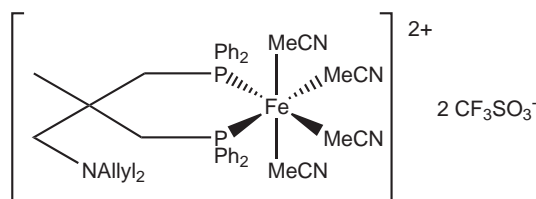
Kristall	$[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ <b>156</b>
Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{FeN}_5\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$
Molmasse	1029.80
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Ausmaße der Elementarzelle	$a = 11.3967(8)$ Å $\alpha = 83.150(9)^\circ$ . $b = 13.5672(10)$ Å $\beta = 88.860(9)^\circ$ . $c = 15.9036(12)$ Å $\gamma = 82.079(9)^\circ$ .
Volumen	2418.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	1.414 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.538 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1068
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta-Bereich der Datensammlung	2.21 bis 26.96°.
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$
Beobachtete Reflexe	18594
Unabhängige Reflexe	10216 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 26.96°	97.3%
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	10216 / 99 / 630
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
R [I]2sigma(I)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1792
R (alle Reflexe)	R1 = 0.0973, wR2 = 0.1981
Extinktionskoeffizient	0.008(2)
δF	0.849 und -0.842 e.Å <sup>-3</sup>

 Tabelle 6.1: Kristallographische Parameter von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156**

NMR-Spektroskopie von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ Abbildung 6.3:  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300K):  $\delta = 40.62$  (s, 2P) ppm.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR Spektrum wies neben dem Singulett für  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** noch einige kleinere Signale auf, die vermutlich von Verunreinigungen stammen. Die Signale der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR Spektren waren alle stark verbreitert, was auf eine paramagnetische Verunreinigung schließen lässt. Es war nicht möglich, das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -Spektrum auszuwerten.

6.2.4  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ NMR-Spektroskopie von  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ Abbildung 6.4:  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **157**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR (161.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300K):  $\delta = 37.96$  (s, 2P) ppm.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR Spektrum wies, genau wie jenes für  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** neben dem Singulett für  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **157** noch einige kleinere Signale auf, die vermutlich von Verunreinigungen stammen. Die Signale der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR Spektren waren ebenfalls alle stark verbreitert, was auf eine paramagnetische Verunreinigung schließen lässt. Es war auch hier nicht möglich, das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H CPD}\}$ -Spektrum auszuwerten.

## 6.2.5 Versuchte Darstellung von $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$

### NMR-Spektroskopie

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Spektrum (161.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300K) zeigt mehrere Signalsätze die den Komplexen  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **160**, *cis*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **161**,  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154**, *trans*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **162**,  $[\text{Fe}(\text{dmpm})(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **163** und  $[\text{Fe}(\text{dmpm})_3](\text{OTf})_2$  **164** zugeordnet werden können (Abb. 6.5 und Abb. 6.7).

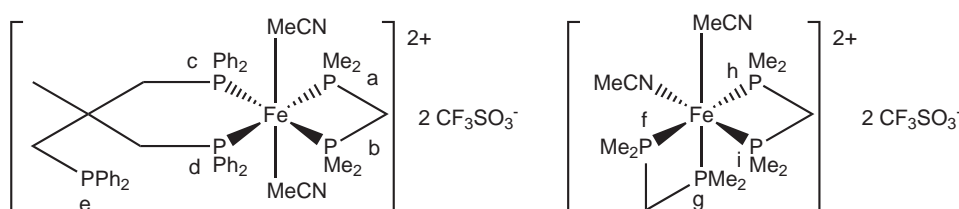


Abbildung 6.5:  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **160** und *cis*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **161**

Man kann zwei Signale mit dem Kopplungsmuster AA'XX' erkennen die dem Komplex  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **160** (Abb. 6.5) zugeordnet werden. Das Signal bei 28.69 ppm kann den Diphenylphosphinogruppen des  $\text{P}_3$ -Tripodliganden **1**  $\text{P}_{c,d}$  zugeordnet werden, das Signal bei -6.70 ppm den Dimethylphosphinogruppen des Liganden dmpm **59**  $\text{P}_{a,b}$ . Die freie Diphenylphosphinogruppe  $\text{P}_e$  gibt ein breites Signal bei -27.04 ppm.

Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ :  $\delta_{31\text{P}} = 28.69$  ppm (ddd,  $^2J_{cd} = 77.53$  Hz,  $^2J_{ac/bd} = -53.53$  Hz,  $^2J_{cb/da} = 95.11$  Hz;  $\text{P}_{c/d}$ ), -6.70 ppm (ddd,  $^2J_{ab} = 48.60$  Hz,  $\text{P}_{a/b}$ ).

Es tritt ein weiteres Signal bei 9.29 und -1.37 ppm mit einem Kopplungsmuster des Typs AA'BB' auf. Dies kann durch die Entstehung des Komplexes *cis*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **161** (Abb. 6.5) erklärt werden.

Jedes Halbspektrum besteht aus 12 Linien (a-l). Die Kopplungskonstanten eines NMR-Spektrums des Typs AA'BB' erhält man durch das Lösen folgender Gleichungen:

$$N = J_{hg/if} + J_{hd/ig} \quad L = J_{hg/if} - J_{hf/ig} \quad K = J_{gf} + J_{hi} \quad M = J_{gf} - J_{hi}$$

Die Werte von N, K, L und M können aus den Spektren durch folgende Gleichungen



ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\delta \nu &= \sqrt{4ab} \\ &= \sqrt{2(ce + df)}\end{aligned}$$

$$N = a - b$$

$$\begin{aligned}K &= g + i + k - 2a - l \\ &= 2b + k - h - j - l \\ &= b + g + k - a - h - l \\ &= b + i + k - a - j - l\end{aligned}$$

$$M = (ce - df) / \delta \nu$$

$$\begin{aligned}L &= + \sqrt{(c - e)^2 - M^2} \\ &= + \sqrt{(d - f)^2 - M^2}\end{aligned}$$

Es wurden folgende Kopplungskonstanten gefunden:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ :  $\delta_{31\text{P}} = 9.29$  ppm (ddd,  $^2J_{gf} = 76.38$  Hz,  $^2J_{hg/if} = 98.42$  Hz,  $^2J_{gi/fh} = 61.58$  Hz;  $P_{g/f}$ ),  $-1.37$  ppm (ddd,  $^2J_{hi} = 7.62$  Hz,  $P_{h/i}$ ).

Es besteht die Möglichkeit, dass die Signale für  $P_{g/f}$  und  $P_{h/i}$  vertauscht sind, da sich die beiden Signale ausschließlich durch eine Verschiebung von 10 ppm unterscheiden.

Die Singulets k bei  $-4.76$  und j bei  $1.43$  ppm können durch die Entstehung von symmetrischen Komplexen wie *trans*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **162**,  $[\text{Fe}(\text{dmpm})(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **163** oder  $[\text{Fe}(\text{dmpm})_3](\text{OTf})_2$  **164** erklärt werden. Das Singulett l bei  $32.6$  ppm wird dem Edukt  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154** zugeordnet (Abb. 6.7).

Die Zuordnung wurde mittels der  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Korrelationsspektren getroffen.

Die Verhältnisse der Integrale der Signale lassen auf ein Verhältnis von 2:5:3 der Komplexe  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **160**, *cis*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **161** und  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154** schließen. Die Komplexe *trans*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **162**,  $[\text{Fe}(\text{dmpm})(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **163** und  $[\text{Fe}(\text{dmpm})_3](\text{OTf})_2$  **164** liegen nur in Spuren vor.

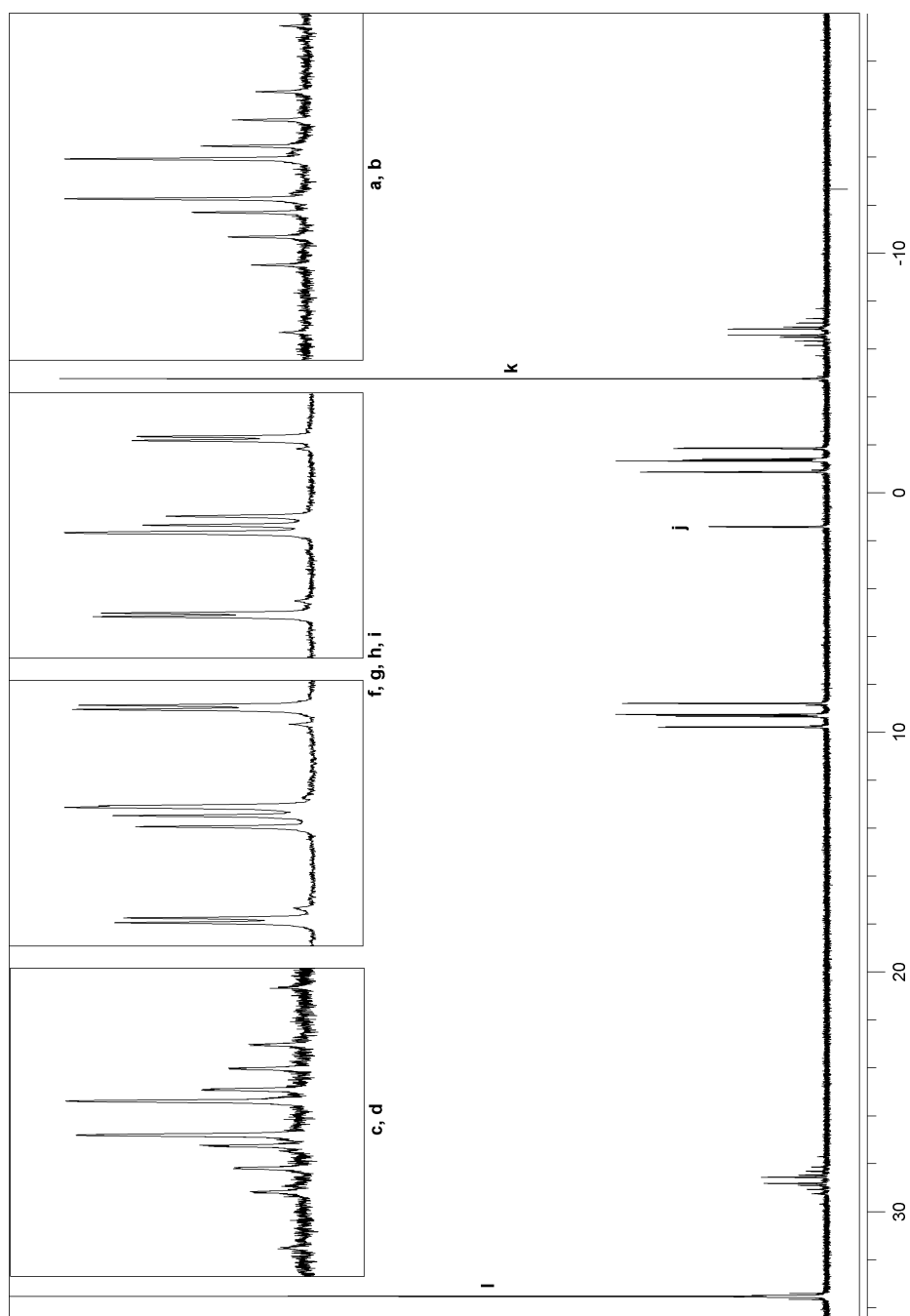


Abbildung 6.6:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR der Komplexe  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_3)(\text{dmpm})(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **160**, *cis*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **161**,  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154**, *trans*- $[\text{Fe}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  **162**,  $[\text{Fe}(\text{dmpm})(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **163** und  $[\text{Fe}(\text{dmpm})_3](\text{OTf})_2$  **164**

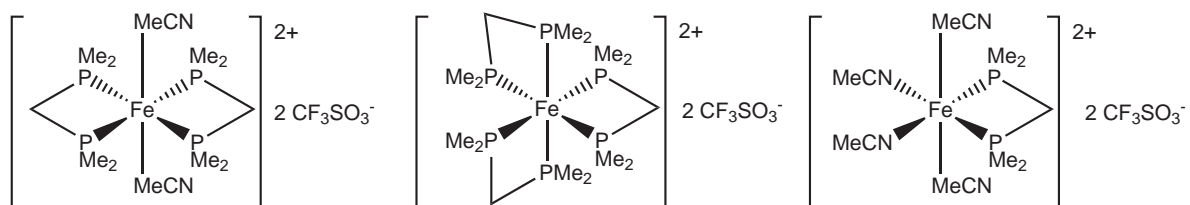


Abbildung 6.7: *trans*-[Fe(dmpm)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> **162**, [Fe(dmpm)<sub>3</sub>](OTf)<sub>2</sub> **164** und [Fe(dmpm)(MeCN)<sub>4</sub>](OTf)<sub>2</sub> **163**

### 6.3 Diskussion

Der Precursor  $[\text{Fe}(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **150** konnte für die Herstellung eines Eisen(II)-Komplexes mit dem Tripodliganden  $\text{P}_3$  **1** verwendet werden, bildete jedoch keine definierten Komplexe mit den  $\text{P}_2\text{N}$ -Tripodliganden.  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$  **153** ist schon aus der Literatur bekannt und wurde daher nicht weiter charakterisiert.<sup>[106]</sup>

$[\text{Fe}(\text{MeCN})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  **152** konnte nicht für die Synthese von Eisen(II)-Komplexen mit Tripodliganden verwendet werden. Der Precursor  $\text{Fe}(\text{OTf})_2$  **151** bildete mit allen getesteten Tripodliganden, außer  $\text{P}_2\text{NP}_2$  **119** definierte Komplexe in Acetonitril. Jedoch zeigte sich, dass auch in den Eisenkomplexen die Aminogruppe der  $\text{P}_2\text{N}$ -Tripodliganden nicht koordiniert (Abb. 6.8). Es wurden verschiedene andere Lösungsmittel für die Reaktion getestet, darunter Dichlormethan, Aceton, THF, Diethylether, Methanol und Ethanol, jedoch nur Acetonitril führte zu einem definierten Produkt.

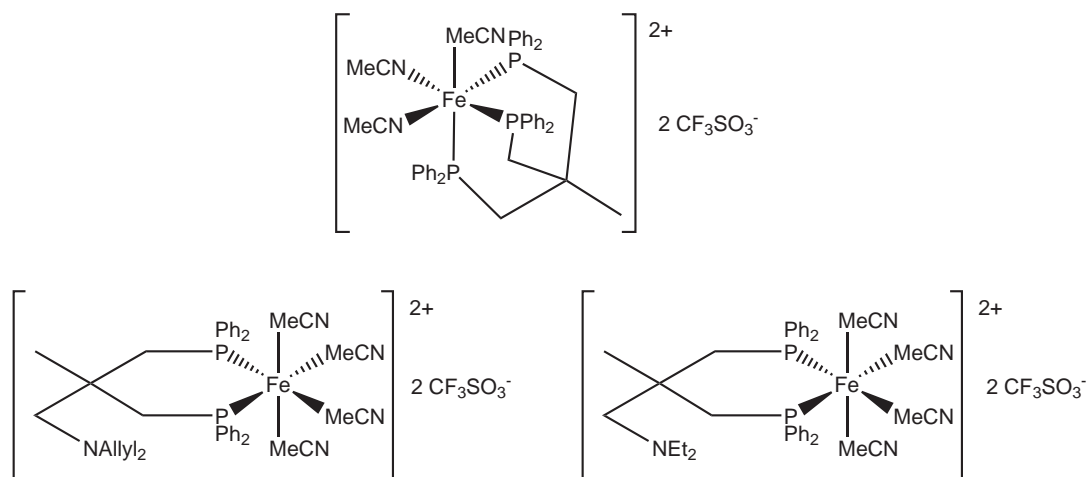


Abbildung 6.8:  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154**,  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **157** und  $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156**

$[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_3$  **154** zeigt ganz ähnliche NMR-Spektren, wie der aus der Literatur bekannte Komplex  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$  **153**. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H CPD}\}$ -NMR-Signal liegt mit 32.6 ppm nicht fern von dem aus der Literatur bekannten von 32.3 ppm für  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{BF}_4)_2$  **153**.<sup>[106]</sup>

Eine weitere Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_3$  **154** mit dem zweizähligen Phosphinliganden **51** dppm war nicht möglich. Mit dmpm **59** wurde ein nicht trennbares Produktgemisch gebildet. Eine Pentaphosphinkoordination wurde nicht erreicht (Abb. 6.9).

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aller Komplexe sind stark verbreitert, daher sind

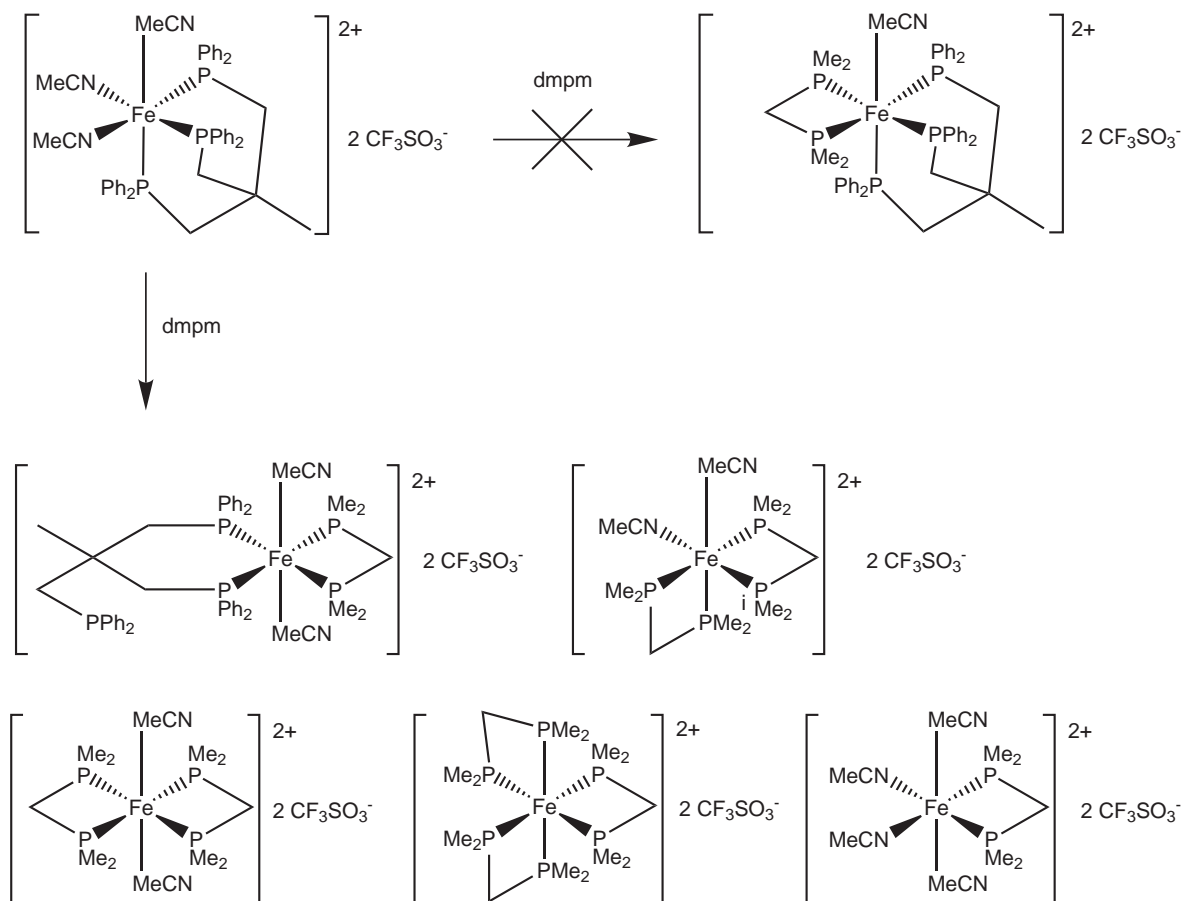


Abbildung 6.9: Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{P}_3)(\text{MeCN})_3](\text{OTf})_2$  **154** mit  $\text{dmpm}$  **59**

keine Kopplungskonstanten ermittelbar. Die Verbreiterung der Signale ist vermutlich auf eine Inkonsistenz der Komplexe zurückzuführen.

# 7 Verschiedene Rutheniumkomplexe mit Tripod-Liganden

Wer leuchten will, der flieht das  
Licht,  
der schaut der Nacht ins  
Angesicht.

---

*(Subway to Sally, Eisblumen)*

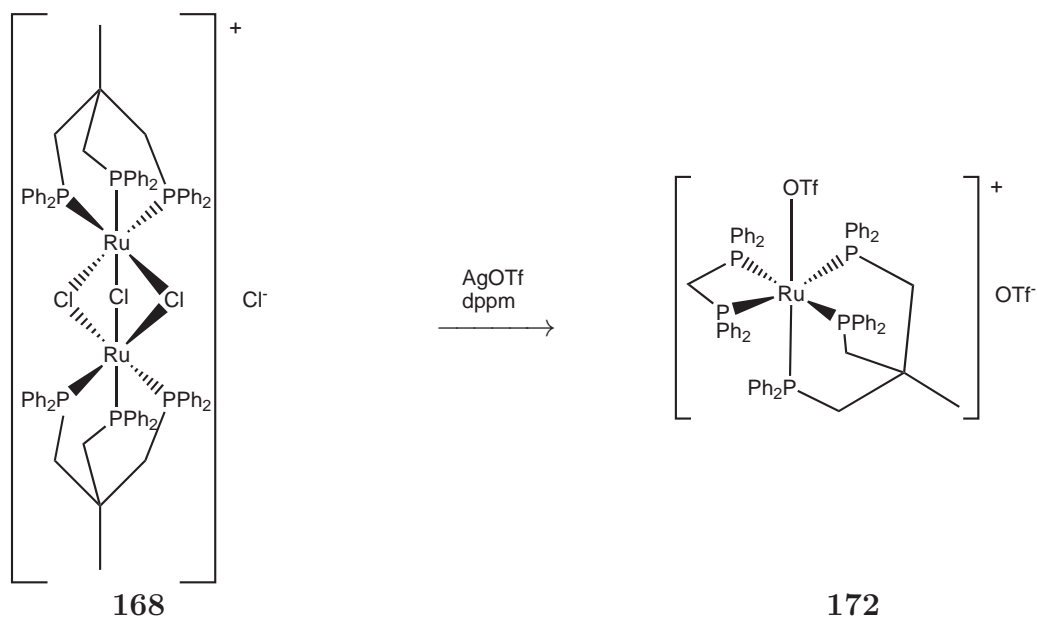
Genau wie Eisen- sind auch Rutheniumzentren in der Lage sowohl Amin- als auch Phosphinliganden zu binden. Daher wurden die Rutheniumvorstufen  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  **165**,  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{OAc})]$  **166** und  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$  **167** getestet die in dieser Arbeit verwendeten Tripodliganden  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** und  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** zu binden.

An den literaturbekannten Rutheniumprecursoren die den Tripodliganden  $\text{P}_3$  **1** enthalten ( $[\text{Ru}_2(\text{P}_3)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$  **168**,  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_3(\text{P}_3)]\text{OTf}_2$  **169** und  $[\text{RuCl}(\text{P}_3)(\text{OAc})]$  **170**) wurde untersucht, ob eine Pentaphosphinkoordination an Ruthenium mit dem Coliganden dppm **51** möglich ist. Die verwendeten Vorstufen wurden wie in der Literatur beschrieben aus  $\text{RuCl}_3$  **171** dargestellt.<sup>[107, 108, 109, 110, 111]</sup>

Die synthetisierten Komplexe wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie, und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

## 7.1 Synthesen

### 7.1.1 Versuchte Synthese von $[\text{Ru}(\text{P}_3)(\text{dppm})(\text{OTf})]\text{OTf}$



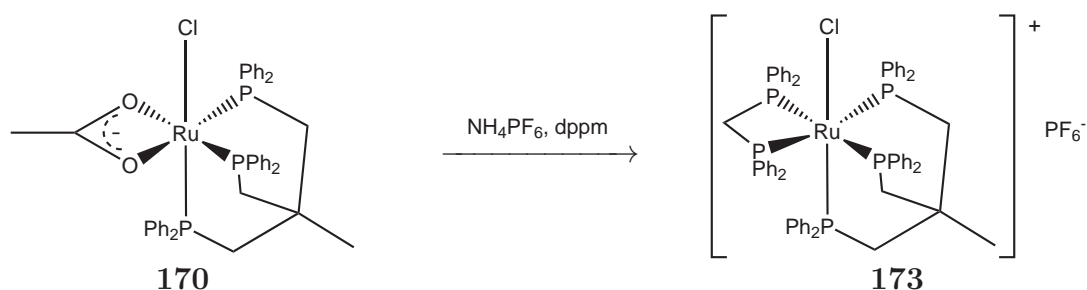
100 mg  $[\text{Ru}_2(\text{P}_3)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$  **168** (0.065 mmol), 27 mg dppm **51** (0.070 mmol) und 67 mg AgOTf **82** (0.26 mmol) wurden in 20 mL THF 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. aus dem Filtrat entfernt.

Elementaranalyse

gemessen C: 41.3 H: 3.7 S: 2.5

berechnet C: 58.4 H: 4.7 S: 4.3

### 7.1.2 Versuchte Synthese von $[\text{RuCl}(\text{P}_3)(\text{dppm})]\text{PF}_6$



100 mg  $[\text{RuCl}(\text{P}_3)(\text{OAc})]$  **170** (0.124 mmol), 54 mg dppm **51** (0.141 mmol) und 30 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> **174** (0.179 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan 3 Stunden auf 50°C erhitzt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und 50 mL Diethylether

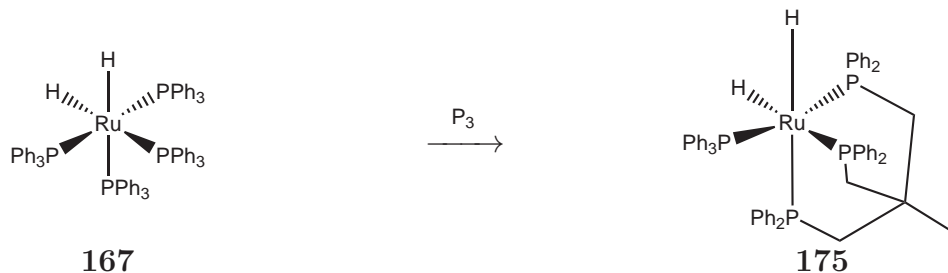
wurden hinzugegeben. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes zeigte ausschließlich die Signale des Eduktes  $[\text{RuCl}(\text{P}_3)(\text{OAc})]$  **170**.

Elementaranalyse

gemessen C: 54.9 H: 5.3 N: 0.4

berechnet C: 61.4 H: 4.8 S: 0.0

### 7.1.3 Versuchte Synthese von $[\text{RuH}_2(\text{P}_3)(\text{PPh}_3)]$



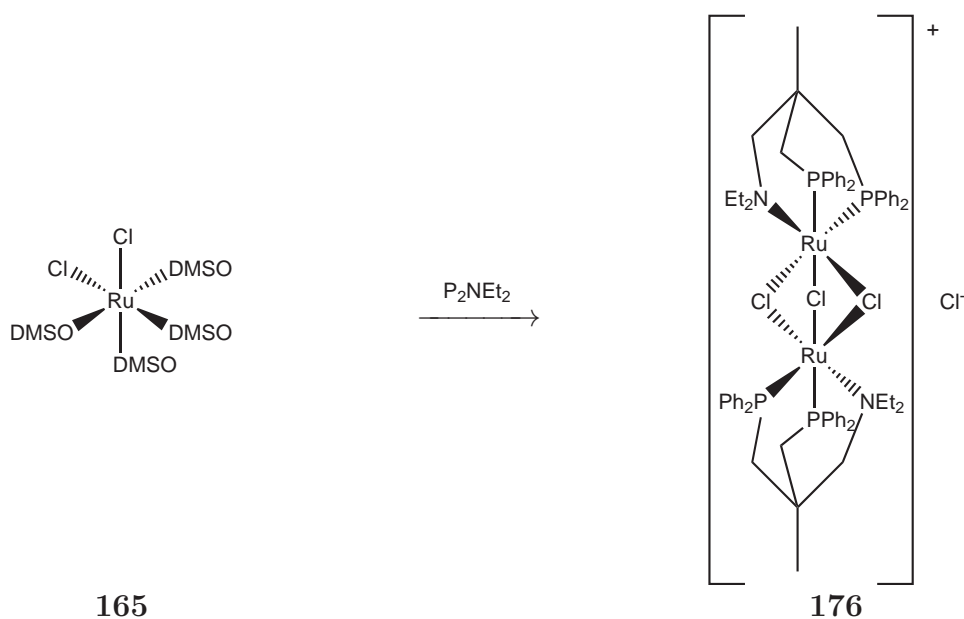
553 mg  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$  **167** (0.481 mmol) und 300 mg  $\text{P}_3$  **1** (0.481 mmol) wurden in 20 mL Toluol 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nach dieser Synthesevorschrift wurde auch erfolglos versucht, die Liganden  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** und  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** an die Rutheniumvorstufe zu binden.

Elementaranalyse

gemessen C: 57.6 H: 4.7

berechnet C: 71.6 H: 5.7



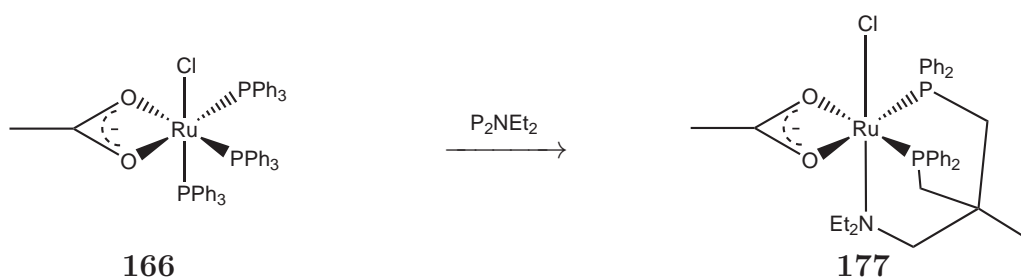
7.1.4 Versuchte Synthese von  $[\text{Ru}_2(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 


480 mg  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  **165** (0.982 mmol) wurden in 20 mL Toluol gelöst und auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach 10 Minuten wurden 502 mg  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** (0.982 mmol) in 5 mL warmen Toluol zugetropft und die Lösung für weitere 10 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingeeengt und es wurden 20 mL *n*-Hexan zugegeben. Der braune Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach dieser Synthesevorschrift wurde auch erfolglos versucht, den Liganden  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** an die Rutheniumvorstufe zu binden.

Elementaranalyse

gemessen C: 54.7 H: 5.8 N: 0.6 S: 5.3

berechnet C: 57.5 H: 5.3 N: 1.1 S: 0.0

 7.1.5 Versuchte Synthese von  $[\text{RuCl}(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{OAc})]$ 


500 mg  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{OAc})]$  **166** (0.502 mmol) und 386 mg  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** (0.559 mmol) wurden in 20 mL Toluol gelöst und 30 Minuten unter Rückfluss gerührt. Die Reakti-

onslösung wurde i. Vak. eingeengt und es wurden 20 mL Diethylether zugegeben. Der braune Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach dieser Synthesevorschrift wurde auch erfolglos versucht, den Liganden  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** an die Rutheniumvorstufe zu binden.

## Elementaranalyse

gemessen	C:	66.2	H:	5.9	N:	0.4
berechnet	C:	59.4	H:	6.1	N:	2.0

## 7.2 Diskussion

Die Versuche eine Pentaphosphinkoordination an Ruthenium mit dem Coliganden dppm **51** und dem Tripodliganden  $P_3$  **1** zu realisieren, misslangen. Dies geht aus den Elementaranalysen und den NMR-Spektren der Reaktionsprodukte hervor.

Chaplin et al. waren dagegen in der Lage eine Pentaphosphinkoordination an Ruthenium durch Koordination des Coligandens dmpm **59** an  $[RuCl(P_3)(OAc)]$  **170** zu erreichen (Abb. 7.1).<sup>[111]</sup> Der Grund für dieses Phänomen ist vermutlich die geringere Größe des Ruthenium(II)-Zentrums im Vergleich zu einem Molybdän(0)-Zentrum.

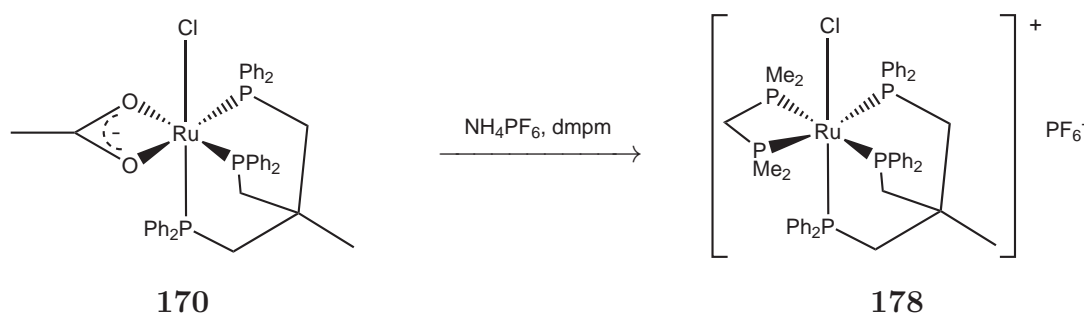


Abbildung 7.1: Reaktion von  $[RuCl(P_3)(OAc)]$  **170** zu  $[RuCl(P_3)(dmpm)]PF_6$  **178**

Die Elementaranalysen der Reaktionsprodukte aus den Versuchen die Liganden  $P_2N(Et)_2$  **104** und  $P_2N(Allyl)_2$  **118** an eine der getesteten Vorstufen zu koordinieren, wiesen darauf hin, dass diese Bemühungen ohne Erfolg blieben,.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

What we call the beginning is often the end. And to make an end is to make a beginning. The end is where we start from.

*(T.S. Eliot, Four Quartets)*

Es konnte eine Molybdän(III)-Vorstufe mit dem dreizählig gebundenem Liganden **1** hergestellt werden,  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55**. Dieser Komplex kann zu den Distickstoffkomplexen  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dppm})]$  **49**,  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58**,  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}_3)(\text{PPhMe}_2)]$  **66**,  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{P}_3)(\text{PMe}_3)]$  **63** und  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{PMe}_3)_2]$  **64** umgesetzt werden. In dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** ist der  $\text{N}_2$ -Ligand stark genug für eine Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure **16** zu  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61** (Abb. 8.1) aktiviert.

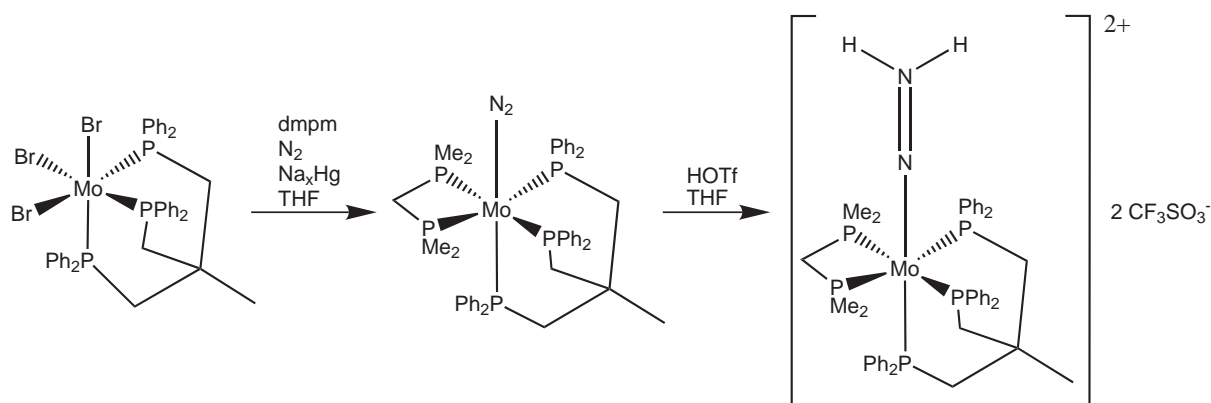


Abbildung 8.1: Umsetzung von  $[\text{MoBr}_3(\text{P}_3)]$  **55** zu  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** zu  $[\text{Mo}(\text{NNH}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})](\text{OTf})_2$  **61**

Es wäre interessant im Folgenden einen Zyklus nach dem Vorbild des Schrock-Zyklus zu fahren um mithilfe der Protonenquelle  $(\text{LutH})(\text{BAR}^F_4)$  **9** ( $\text{Lut} = 2,6\text{-Dimethylpyridin}$ ,  $\text{BAR}^F_4 = \text{Tetra-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat}$ ) und der Elektronenquelle Decame-

thylchromocen **10** Ammoniak zu gewinnen (Abb. 8.2).

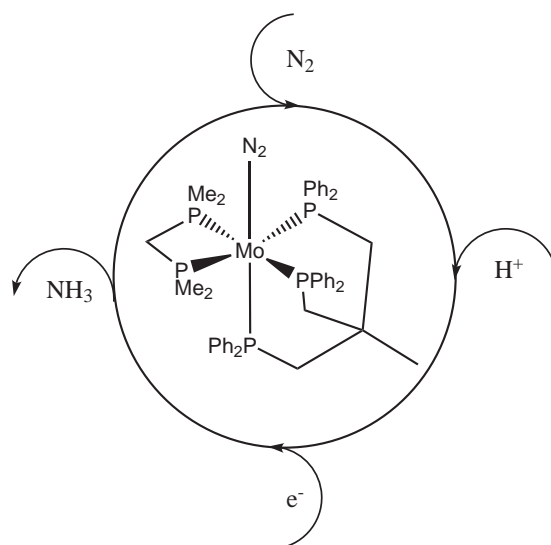


Abbildung 8.2:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** als Katalysator in einem katalytischen Zyklus nach dem Vorbild des Schrock-Zyklus

Während dieser Arbeit wurde eine Synthese für  $\text{P}_2\text{N}$ -Tripodliganden entwickelt. Die Liganden  $\text{P}_2\text{NP}_2$  **119**,  $\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2$  **104** und  $\text{P}_2\text{N}(\text{Allyl})_2$  **118** konnte zwar erhalten werden, jedoch waren alle Bemühungen daraus Monodistickstoffkomplexe zu synthetisieren, erfolglos.

Es konnte lediglich der Bisdistickstoffkomplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{dppm})]$  **139** (Abb. 8.3) erhalten werden.

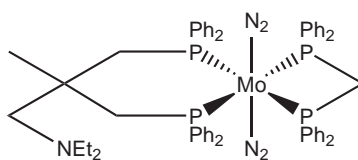
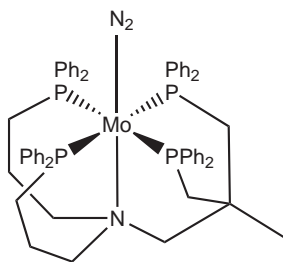


Abbildung 8.3:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\kappa^2\text{-P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{dppm})]$  **139**

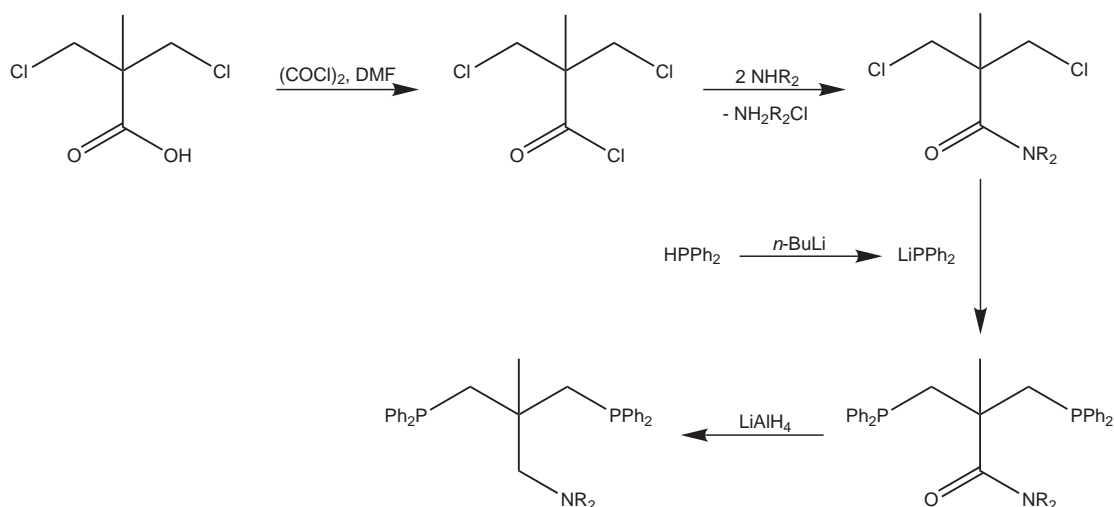
Alle Versuche den Komplex  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2\text{NP}_2)]$  **141** (Abb. 8.4) darzustellen, blieben fruchtlos.

Die dreizählige Koordination der  $\text{P}_2\text{N}$ -Liganden und die Konstruktion einer Pentaphosphinkoordination am Zentralatom Eisen und Ruthenium blieben erfolglos.

Die dreizählige Koordination und sinnvolle Anwendung der  $\text{P}_2\text{N}$ -Liganden bleibt ein spannendes Thema. Zumal die in dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute (Abb. 8.5)


 Abbildung 8.4:  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_2\text{NP}_2)]$  **141**

sehr gut funktioniert. Von Palladium, Rhodium und Platin ist beispielsweise bekannt, dass sie sowohl Phosphin- als auch Aminliganden binden.<sup>[34]</sup>


 Abbildung 8.5: Ligandsynthesen auf der Basis von 3,3'-Dichlorpivalinsäure **95**

Aufbauend auf dieser Arbeit wurden Projekte gestartet weitere asymmetrische tripodale Liganden zur Stickstofffixierung zu synthetisieren. Die Gemeinsamkeit dieser Liganden bleibt das Konzept zweier Diphenylphosphin-Donoren und eines dritten Donoren. Der dritte Donor kann hier aus einer Alkylphosphin-, Silyl- oder Carbengruppe bestehen (Abb. 8.6). Es werden auch Versuche mit tripodalen Liganden mit einem Isobutyl-Grundgerüst unternommen. Das Hauptziel bleibt weiterhin ein fünfzähliger Ligand mit einem Donoratom *trans* zum  $\text{N}_2$ -Liganden, das zu dessen Aktivierung beiträgt.

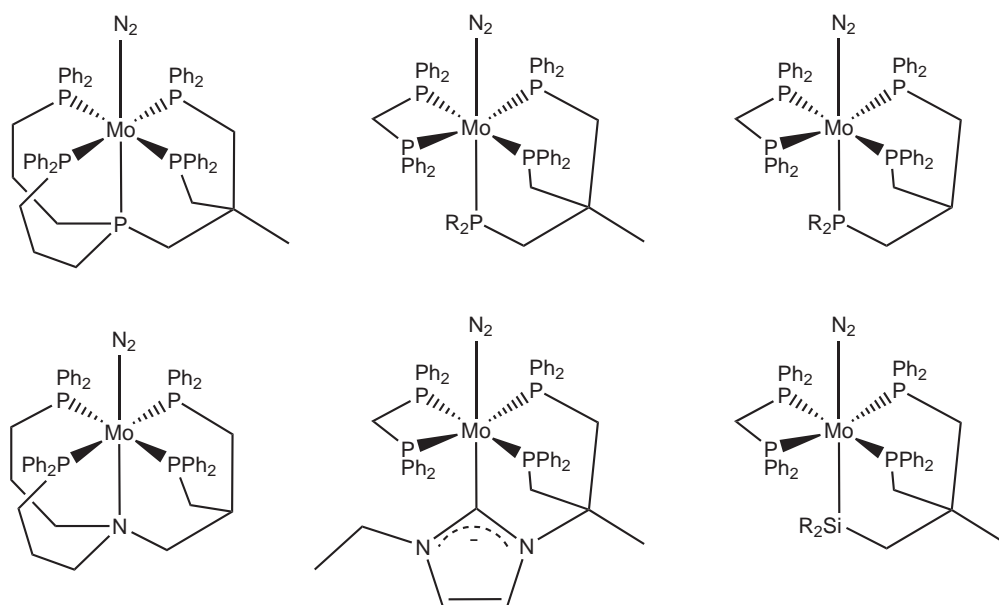


Abbildung 8.6: Molybdänkomplexe tripodaler Liganden mit einer Alkylphosphin-, Amin-, Carben- oder Silylgruppe *trans* zum  $N_2$ -Liganden

## 9 Geräte und Methoden

You see us as you want to see us. In the simplest terms and the most convenient definitions. But what we found out is that each one of us is a brain and an athlete and a basket case, a princess and a criminal.

---

*(John Hughes, The Breakfast Club)*

### 9.1 Synthese und Probenvorbereitung

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

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

Alle übrigen Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität eingesetzt.



## 9.2 Schwingungsspektroskopie

### 9.2.1 MIR

Die MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson oder an einem IFS v66/S FTIR- Spektrometer der Firma Bruker in einem Kaliumbromid-Pressling (Pressdruck 10 t/cm<sup>2</sup>) gemessen. Dabei wurde in einem Bereich von 4000 bis 400 cm<sup>-1</sup> gemessen.

### 9.2.2 FIR

Die FIR-Spektren (Fernes-Infrarot) wurden an einem IFS v66/S FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker in einem Rubidiumiodid- oder Polyethylen-Pressling (Pressdruck 10 bzw. 5 t/cm<sup>2</sup>) gemessen. Dies erfolgte in einem Meßbereich von 200 bis 650 cm<sup>-1</sup>.

### 9.2.3 Raman

Die FT-Raman-Spektren wurden mit einem NIR-FT-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker Rheinstetten aufgenommen, das als Strahlungsquelle für die Anregung einen 350 mW-NdYAG-Laser der Firma Adlas Lübeck mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm<sup>-1</sup>. Die Auflösung betrug 2 cm<sup>-1</sup>.

### 9.2.4 Resonanz-Raman

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 wurde ein Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup>-Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt mit Anregungswellenlängen im Bereich von 454.5 – 647.1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2.5 und 0.8 cm<sup>-1</sup>, abhängig von der Anregungswellenlänge.

## 9.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer <sup>1</sup>H-Frequenz von 400.13 MHz gemessen (<sup>31</sup>P: 161.975 MHz, <sup>15</sup>N: 40.545 MHz, <sup>19</sup>F: 376.475 MHz, <sup>11</sup>B: 128.37 MHz, <sup>13</sup>C: 110.62 MHz, <sup>95</sup>Mo: 26.08 MHz). Referenzierung: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%-ig  $\delta_{31\text{P}} = 0$  ppm, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  $\delta_{15\text{N}} = 0$  ppm, TMS  $\delta_{1\text{H}} = 0$

ppm,  $\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3$  1 : 1<sup>Vol</sup>  $\delta_{19\text{F}} = 0$  ppm ( $\text{CF}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ ),  $(\text{TBA})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\delta_{11\text{B}} = 15.9$  ppm  $\cong \delta_{11\text{B}} = 0$  ppm ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) und  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  ges. in  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta_{95\text{Mo}} = 0$  ppm wurden als substitutive Standards benutzt. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden auf die Lösungsmittel referenziert. Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 300 K durchgeführt. Die Simulation der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der in MestReC implementierten Simulationsfunktion.

## 9.4 Elementaranalyse

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.

## 9.5 Elektrochemie

Die Cyclovoltammetrie wurde mit Hilfe eines EG&G 273A Potentiostaten durchgeführt. Die Probelösungen (5 mL) wurden mit Dichlormethan mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $[\text{TBA}]\text{PF}_6$ ) als Leitelektrolyten hergestellt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe (Durchmesser 1 mm) verwendet. Alle Cyclovoltammogramme wurden bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  aufgenommen. Ein Platinstab diente als Gegenelektrode und ein Silberstab in 0.1 M Silbernitrat-Lösung in Acetonitril diente als Referenzelektrode. Als interner Standard wurde Ferrocen (Fc) zugegeben und alle hier gezeigten Potentiale sind relativ zu dem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Paar angegeben.

## 9.6 Kristallstrukturbestimmung

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen wurde mit  $\text{MoK}\alpha$ -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. Die N-H Wasserstoffatome, deren Position nicht mit einer Differenzmethode ermittelt wurde, wurden ebenfalls in idealer Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Fehlgeordnete Atome wurden mit Hilfe eines Split-Modells verfeinert.

## 9.7 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die X-Band ESR Spektren wurden mit einem Bruker EMXplus Spektrometer ausgerüstet mit einer PremiumX Mikrowellenbrücke und einer Bruker high-q X-Band cavity aufgenommen. Für heliumgekühlte Messungen wurde ein Oxford-900 Kryostat und ein ITC-4 Temperature Controller verwendet. Die Analyse der Spektren wurde mittels dem Bruker Xenon 1.0 Software Package durchgeführt. Die Raumtemperaturspektren wurden mit  $10^{-3}$  M Lösung der Proben in einer 1 mm Glaskapillare durchgeführt. Die Messung der Tieftemperaturspektren erfolgten mit einer  $10^{-3}$  M Lösung der Proben in einem 4 mm Quarz EPR Röhrchen.

## 9.8 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität von Pulverproben wurde mit einem Quantum Design Magnetic Properties Measurement System (MPMS; Quantum Design, San Diego, CA) gemessen. Magnetische Messungen wurden außerdem mit einer Bruker B-SU 20 Faraday-Waage mit einer Vakuum-Mikrowaage Sartorius 4411 durchgeführt. Die Messungen erfolgten temperaturabhängig bei einer Feldstärke von 15 KGauss.

## 9.9 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV-VIS Spektren wurden mit einem Cary 5 UV-VIS-NIR-Spektrometer von Varian, Darmstadt, in einem Meßbereich von 3300 nm bis 200 nm mit einer Auflösung von 0.1 nm aufgenommen, wobei die Substanzen in Kaliumbromid mit  $10 \text{ t/cm}^2$  im Vakuum verpresst wurden. Weiterhin wurde das UV/Vis Spektralphotometer Specord 100 der Firma Analytik Jena verwendet. Messungen in Lösung erfolgten in einer  $\text{CaF}_2$ -Zelle oder in Quarzglas-Küvetten Suprasil300 mit einer Schichtdicke von 10.0 mm.

# Literaturverzeichnis

- [1] Ertl, G. *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1983**, 1(2), 1247–1253.
- [2] Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M. *Surface Science* **1981**, 111(2), L711–L715.
- [3] Rayment, T.; Schlogl, R.; Thomas, J. M.; Ertl, G. *Nature* **1985**, 315(6017), 311–313.
- [4] Stoltzenberg, D. *Chemie in Unserer Zeit* **1999**, 33(6), 359–364.
- [5] Boehm, H. P. *Carbon* **1978**, 16(5), 385–387.
- [6] Gruber, N.; Galloway, J. N. *Nature* **2008**, 451(7176), 293–296.
- [7] Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. R.; Vorosmarty, C. J. *Biogeochemistry* **2004**, 70(2), 153–226.
- [8] Clemo, G. R.; Swan, G. A. *Nature* **1949**, 164(4176), 811–813.
- [9] Eviner, V. T.; Chapin, F. S. *Nature* **1997**, 385(6611), 26–27.
- [10] Falkowski, P. G. *Nature* **1997**, 387(6630), 272–275.
- [11] Seitzinger, S. *Nature* **2008**, 452(7184), 162–163.
- [12] van Breemen, N. *Nature* **2002**, 415(6870), 381–382.
- [13] Voss, M.; Montoya, J. P. *Nature* **2009**, 461(7260), 49–50.
- [14] Canfield, D. E.; Glazer, A. N.; Falkowski, P. G. *Science* **2010**, 330(6001), 192–196.
- [15] Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chemical Communications* **1965**, (24), 621–623.

- [16] Studt, F.; Tuczec, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*(35), 5639–5642.
- [17] Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *Nature* **1975**, *253*(5486), 39–40.
- [18] Pickett, C. J.; Talarmin, J. *Nature* **1985**, *317*(6038), 652–653.
- [19] Kim, J. S.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*(5077), 1677–1682.
- [20] Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*(5077), 1653–1659.
- [21] Schmid, B.; Ribbe, M. W.; Einsle, O.; Yoshida, M.; Thomas, L. M.; Dean, D. R.; Rees, D. C.; Burgess, B. K. *Science* **2002**, *296*(5566), 352–6.
- [22] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*(5587), 1696–700.
- [23] Hausinger, R. P.; Howard, J. B. *Journal of Biological Chemistry* **1983**, *258*(22), 3486–3492.
- [24] Lee, H. I.; Benton, P. M. C.; Laryukhin, M.; Igarashi, R. Y.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*(19), 5604–5605.
- [25] Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*(5587), 1696–1700.
- [26] Barney, B. M.; Yang, T. C.; Igarashi, R. Y.; Dos Santos, P. C.; Laryukhin, M.; Lee, H. I.; Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(43), 14960–14961.
- [27] Yang, T. C.; Maeser, N. K.; Laryukhin, M.; Lee, H. I.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(37), 12804–12805.
- [28] Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Dos Santos, P. C.; Lee, H. I.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(17), 6231–6241.
- [29] Peters, J. W.; Stowell, M. H. B.; Soltis, S. M.; Finnegan, M. G.; Johnson, M. K.; Rees, D. C. *Biochemistry* **1997**, *36*(6), 1181–1187.

- [30] Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chem Rev* **1996**, *96*(7), 2983–3012.
- [31] Heldt, H. W. *Pflanzenbiochemie*; 1998.
- [32] Appl, M. *Ammionia : Principles and Industrial Practice.*; Weinheim: New York, 1999.
- [33] Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **1996**, *1*(6), 576–580.
- [34] Ertl, G. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, *31*, 178–182.
- [35] Huheey, J. E.; Keiter, E.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivitaet*, Vol. 3; Gruyter, 2003.
- [36] Scherer, A.; Kollak, K.; Luetzen, A.; Friedemann, M.; Haase, D.; Saak, W.; Beckhaus, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, (6), 1003–1010.
- [37] Jeffery, J.; Lappert, M. F.; Riley, P. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *181*(1), 25–36.
- [38] Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Rettig, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*(42), 11024–11025.
- [39] Evans, W. J.; Rego, D. B.; Ziller, J. W. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*(26), 10790–10798.
- [40] Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*(20), 6877–6879.
- [41] Studt, F.; Tuzek, F. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*(12), 1278–1291.
- [42] Stephan, G. *Bindung und Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Theoretische Untersuchungen und Synthese neuer Liganden* Ph.d., **2007**.
- [43] Schenk, S.; Le Guennic, B.; Kirchner, B.; Reiher, M. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(17), 7934–7934.
- [44] Klatt, K. *Synthese und spektroskopische Untersuchung von Molybdaen-N<sub>2</sub>-Komplexen in Pentaphosphinkoordination* Diploma, **2005**.

- [45] Klatt, K. *Synthese und spektroskopische Analyse von Molybdaen-N<sub>2</sub>- und CO-Komplexen: Modifikation des Chatt-Zyklus durch Fuenffachkoordination und Festkoerperfixierung* Ph.d, **2008**.
- [46] Stephan, G. C.; Peters, G.; Lehnert, N.; Habeck, C. M.; Naether, C.; Tuczek, F. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **2005**, *83*(4), 385–402.
- [47] Edwards, P. G.; Malik, K. M. A.; Ooi, L. L.; Price, A. J. *Dalton Transactions* **2006**, (3), 433–441.
- [48] Jones, D. J.; Edwards, P. G.; Tooze, R. P.; Albers, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, (7), 1045–1046.
- [49] Edwards, P. G.; Ingold, F.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Chemical Communications* **1998**, (5), 545–546.
- [50] Edwards, P. G.; Fleming, J. S.; Liyanage, S. S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1996**, (9), 1801–1807.
- [51] Edwards, P. G.; Fleming, J. S.; Liyanage, S. S. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*(16), 4563–4568.
- [52] Edwards, P. G.; Fleming, J. S.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, (18), 3201–3206.
- [53] Coles, S. J.; Edwards, P. G.; Fleming, J. S.; Hursthouse, M. B. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1995**, (7), 1139–1145.
- [54] Coles, S. J.; Edwards, P. G.; Fleming, J. S.; Hursthouse, M. B. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1995**, (24), 4091–4097.
- [55] Walter, O.; Klein, T.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *458*(1-2), 63–81.
- [56] Mealli, C. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1982**, *38*(Mar), 1040–1043.
- [57] Massimo Di Vaira, L. S. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338–351.
- [58] Massimo Di Vaira, L. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 330–342.

- [59] Mason, R.; Meek, D. W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1978**, *17*(3), 183–194.
- [60] Dapporto, P.; Fallani, G.; Midollin, S.; Sacconi, L. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*(6), 2021–2023.
- [61] Sacconi, L.; Midollin, S. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1972**, (12), 1213–1216.
- [62] Dapporto, P.; Sacconi, L.; Fallani, G.; Midollin, S. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1972**, (20), 1161.
- [63] A. Muth, O. Walter, G. H. A. A. L. Z. C. E. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149–163.
- [64] Schober, P.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Jacobi, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *571*(2), 279–288.
- [65] Jacobi, A.; Huttner, G.; Winterhalter, U. *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, *130*(9), 1279–1294.
- [66] Gunther Reinhard, Rainer Soltek, G. H. . A. B. O. W. L. Z. *Chem. Ber* **1996**, *129*, 97–108.
- [67] Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 119.
- [68] Claus J. H. Jacobsen, J. V.; Weihe, H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*(32), 5396 – 5397.
- [69] Poli, R.; Gordon, J. C. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*(24), 4550–4554.
- [70] Dilsky, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*(14), 2887–2896.
- [71] Owens, B. E.; Poli, R.; Rheingold, A. L. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*(8), 1456–1462.
- [72] Backes-Dahmann, G.; Herrmann, W.; Wieghardt, K.; Weiss, J. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*(4), 485–491.
- [73] George, T. A.; Kaul, B. B.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*(9), 1706–1711.
- [74] Fryzuk, M. D.; Jafarpour, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1999**, *18*(20), 4050–4058.



- [75] George, T. A.; Ma, L.; Shailh, S. N.; Tisdale, R. C.; Zubieta, J. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*(23), 4789–4796.
- [76] Krueger, S. T.; Poli, R.; Rheingold, A. L.; Staley, D. L. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*(26), 4599–4607.
- [77] Pillarsetty, N.; Raghuraman, K.; Barnes, C. L.; Kattit, K. V. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*(1), 331–336.
- [78] H. Becker, W. Berger, G. D. *Organikum*, Vol. 21. Aufl; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [79] Gyoung, Y. S.; Ko, S. H.; Yoon, M. N. *Journal of the Korean Chemical Society* **1991**, *35*(3), 296–298.
- [80] Gulyas, H.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adan, E. C.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*(12), 3424–3430.
- [81] Mimeau, D.; Delacroix, O.; Join, B.; Gaumont, A. C. *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7*(8-9), 845–854.
- [82] Join, B.; Lohier, J. F.; Delacroix, O.; Gaumont, A. C. *Synthesis-Stuttgart* **2008**, (19), 3121–3125.
- [83] Nuzzo, R. G.; Haynie, S. L.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M. *Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*(14), 2861–2867.
- [84] Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Organic Letters* **2004**, *6*(26), 4873–4875.
- [85] Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*(13), 5244–5252.
- [86] Mimeau, D.; Delacroix, O.; Gaumont, A. C. *Chemical Communications* **2003**, (23), 2928–2929.
- [87] Imamoto, T. *Pure and Applied Chemistry* **1993**, *65*(4), 655–660.
- [88] McNulty, J.; Zhou, Y. H. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*(2), 407–409.
- [89] Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*(13), 5244–5252.

- [90] Oshiki, T.; Imamoto, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*(10), 2846–2849.
- [91] Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1996**, *15*(20), 4317–4325.
- [92] Breuer, D.; Haupt, H. J. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1988**, *37*(1), 13–18.
- [93] Edwards, P. G.; Whatton, M. L. *Dalton Transactions* **2006**, (3), 442–450.
- [94] Diel, B. N.; Haltiwanger, R. C.; Norman, A. D. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*(17), 4700–4701.
- [95] Diel, B. N.; Brandt, P. F.; Haltiwanger, R. C.; Hackney, M. L. J.; Norman, A. D. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*(14), 2811–2816.
- [96] Bergbreiter, D. E.; Aviles-Ramos, N. A.; Ortiz-Acosta, D. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2007**, *9*(4), 609–617.
- [97] Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tucek, F. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(14), 6541–6550.
- [98] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 102. Aufl; de Gruyter, 2007.
- [99] Calderazzo, F.; Englert, U.; Pampaloni, G.; Vanni, E. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* **1999**, *2*(5-6), 311–319.
- [100] Morgenstern-Badarau, I.; Lambert, F.; Renault, J. P.; Cesario, M.; Marechal, J. D.; Maseras, F. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *297*(1-2), 338–350.
- [101] Cummins, C. C.; Schrock, R. R. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*(2), 395–396.
- [102] Umemura, Y.; Minai, Y.; Tominaga, T. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, (24), 1822–1823.
- [103] Mcghee, L.; Siddique, R. M.; Winfield, J. M. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1988**, (5), 1309–1314.
- [104] Olson, D. C.; Vasilevs, J. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*(5), 980–985.
- [105] Henry, R. M.; Shoemaker, R. K.; Newell, R. H.; Jacobsen, G. M.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R. *Organometallics* **2005**, *24*(10), 2481–2491.

- [106] Janssen, B. C.; Sernau, V.; Huttner, G.; Asam, A.; Walter, O.; Buechner, M.; Zsolnai, L. *Chemische Berichte* **1995**, *128*(1), 63–70.
- [107] Rhodes, L. F.; Sorato, C.; Venanzi, L. M.; Bachechi, F. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*(4), 604–610.
- [108] Shaw, A. P.; Ryland, B. L.; Norton, J. R.; Buccella, D.; Moscatelli, A. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*(14), 5805–5812.
- [109] Mainz, V. V.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1984**, *3*(5), 675–678.
- [110] Liu, Z. S.; Rempel, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*(5), 3262–3269.
- [111] Chaplin, A. B.; Dyson, P. J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(1), 381–390.

# Anhang

## 10 Kristallographischer Anhang

### 10.1 [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

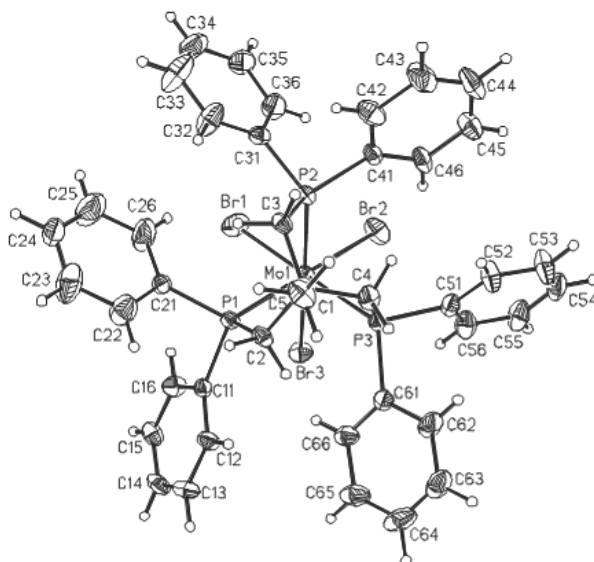


Abbildung 1: Molekülstruktur von [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)] **55** (Ortep<sup>®</sup> plot) (50 % Ellipsoide)

Tabelle 1: Crystal data and structure refinement for [MoBr<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>)]

Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>39</sub> Br <sub>3</sub> MoP <sub>3</sub>
Formula weight	960.30
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pna2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 17.8766(8) Å α = 90°. b = 12.1483(7) Å β = 90°. c = 17.5558(9) Å γ = 90°.
Volume	3812.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.673 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.643 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1908
Crystal size	0.11 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.34 to 28.02°.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	31127
Independent reflections	9058 [R(int) = 0.0469]
Completeness to theta = 28.02°	98.4%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9058 / 1 / 435
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I]2sigma(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0791
R indices (all data)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0840
Absolute structure parameter	0.0(2)
Extinction coefficient	0.0032(2)
Largest diff. peak and hole	0.676 and -0.820 e.Å <sup>-3</sup>

Remarks: All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transmission.: 0.5342/ 0.6157). The crystal investigated was racemically twinned and therefore, a twin refinement was performed (BASF: 0.514 (6)).

Tabelle 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)	3536(1)	2731(1)	7607(1)	18(1)
Br(1)	3519(1)	4732(1)	8039(1)	37(1)
Br(2)	2768(1)	3291(1)	6432(1)	37(1)
Br(3)	2332(1)	2367(1)	8344(1)	29(1)
C(1)	5238(2)	869(3)	7643(2)	20(1)
C(2)	4887(3)	853(3)	8457(2)	22(1)
C(3)	5516(2)	2037(3)	7403(2)	21(1)
C(4)	4693(3)	366(4)	7046(3)	25(1)
C(5)	5934(3)	122(4)	7673(3)	31(1)
P(1)	4351(1)	2085(1)	8748(1)	18(1)
P(2)	4820(1)	2948(1)	6943(1)	18(1)
P(3)	3691(1)	718(1)	7150(1)	20(1)
C(11)	3856(2)	1642(3)	9605(2)	20(1)
C(12)	3877(3)	575(4)	9905(3)	26(1)
C(13)	3482(3)	319(4)	10567(3)	31(1)
C(14)	3076(3)	1125(4)	10938(2)	30(1)
C(15)	3068(3)	2178(4)	10664(3)	29(1)
C(16)	3449(3)	2444(4)	9991(3)	29(1)
C(21)	5069(3)	2977(4)	9190(2)	23(1)
C(22)	5562(4)	2485(5)	9726(4)	44(1)
C(23)	6123(4)	3104(6)	10062(4)	57(2)
C(24)	6200(4)	4208(6)	9892(3)	52(2)
C(25)	5747(5)	4667(6)	9394(5)	66(2)
C(26)	5170(4)	4067(5)	9034(4)	55(2)
C(31)	5208(3)	4340(4)	6998(2)	24(1)
C(32)	5850(3)	4620(4)	7402(4)	45(2)
C(33)	6102(4)	5707(5)	7412(5)	60(2)

C(34)	5721(4)	6512(5)	7034(4)	46(1)
C(35)	5084(4)	6241(4)	6620(3)	48(2)
C(36)	4822(4)	5157(4)	6613(3)	46(2)
C(41)	4968(3)	2673(3)	5918(2)	23(1)
C(42)	5701(3)	2696(5)	5649(3)	38(1)
C(43)	5827(4)	2546(5)	4877(3)	48(2)
C(44)	5240(4)	2385(5)	4358(3)	48(2)
C(45)	4527(4)	2341(5)	4642(3)	45(1)
C(46)	4376(3)	2497(4)	5406(2)	33(1)
C(51)	3270(3)	424(3)	6222(3)	25(1)
C(52)	3659(3)	104(5)	5580(3)	38(1)
C(53)	3271(4)	-94(6)	4905(3)	49(2)
C(54)	2521(4)	-9(4)	4875(3)	41(1)
C(55)	2122(3)	270(5)	5507(3)	41(1)
C(56)	2496(3)	500(5)	6192(3)	37(1)
C(61)	3313(3)	-461(3)	7690(3)	24(1)
C(62)	3366(3)	-1516(4)	7355(3)	39(1)
C(63)	3079(4)	-2419(4)	7713(4)	51(2)
C(64)	2727(3)	-2311(4)	8417(4)	49(2)
C(65)	2666(3)	-1295(4)	8753(3)	40(1)
C(66)	2967(3)	-361(4)	8392(3)	29(1)

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

Mo(1)-Br(1)	2.5468(6)	Mo(1)-P(2)	2.5866(12)
Mo(1)-Br(3)	2.5502(6)	Mo(1)-P(3)	2.5887(11)
Mo(1)-Br(2)	2.5702(6)	Mo(1)-P(1)	2.5985(11)
Br(1)-Mo(1)-Br(3)	90.222(19)	Br(2)-Mo(1)-P(3)	93.38(3)
Br(1)-Mo(1)-Br(2)	88.83(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	82.05(4)
Br(3)-Mo(1)-Br(2)	90.10(2)	Br(1)-Mo(1)-P(1)	93.77(3)
Br(1)-Mo(1)-P(2)	92.76(3)	Br(3)-Mo(1)-P(1)	91.71(3)
Br(3)-Mo(1)-P(2)	174.23(3)	Br(2)-Mo(1)-P(1)	176.82(3)
Br(2)-Mo(1)-P(2)	94.89(3)	P(2)-Mo(1)-P(1)	83.17(4)
Br(1)-Mo(1)-P(3)	174.51(3)	P(3)-Mo(1)-P(1)	83.86(3)
Br(3)-Mo(1)-P(3)	94.80(3)	C(41)-P(2)-Mo(1)	123.18(16)
C(11)-P(1)-Mo(1)	116.92(15)	C(3)-P(2)-Mo(1)	109.83(14)
C(2)-P(1)-Mo(1)	108.77(13)	C(51)-P(3)-Mo(1)	114.57(14)
C(21)-P(1)-Mo(1)	122.34(15)	C(61)-P(3)-Mo(1)	122.34(15)
C(31)-P(2)-Mo(1)	113.99(15)	C(4)-P(3)-Mo(1)	110.61(14)
C(1)-C(5)	1.541(6)	C(31)-C(36)	1.384(7)
C(1)-C(4)	1.555(6)	C(31)-C(32)	1.390(7)
C(1)-C(2)	1.560(6)	C(32)-C(33)	1.395(8)
C(1)-C(3)	1.562(6)	C(33)-C(34)	1.364(9)
C(2)-P(1)	1.849(4)	C(34)-C(35)	1.390(9)
C(3)-P(2)	1.851(4)	C(35)-C(36)	1.398(7)
C(4)-P(3)	1.850(5)	C(41)-C(42)	1.393(7)
P(1)-C(11)	1.828(4)	C(41)-C(46)	1.405(7)
P(1)-C(21)	1.850(5)	C(42)-C(43)	1.388(7)
P(2)-C(31)	1.832(5)	C(43)-C(44)	1.402(10)
P(2)-C(41)	1.849(4)	C(44)-C(45)	1.370(9)
P(3)-C(51)	1.830(4)	C(45)-C(46)	1.382(7)
P(3)-C(61)	1.845(4)	C(51)-C(52)	1.381(7)
C(11)-C(16)	1.392(6)	C(51)-C(56)	1.387(8)
C(11)-C(12)	1.398(6)	C(52)-C(53)	1.394(7)



C(12)-C(13)	1.396(6)	C(53)-C(54)	1.346(9)
C(13)-C(14)	1.382(7)	C(54)-C(55)	1.362(9)
C(14)-C(15)	1.366(7)	C(55)-C(56)	1.405(7)
C(15)-C(16)	1.402(6)	C(61)-C(66)	1.385(7)
C(21)-C(26)	1.364(7)	C(61)-C(62)	1.413(6)
C(21)-C(22)	1.422(7)	C(62)-C(63)	1.364(8)
C(22)-C(23)	1.385(8)	C(63)-C(64)	1.394(10)
C(23)-C(24)	1.380(10)	C(64)-C(65)	1.373(9)
C(24)-C(25)	1.316(10)	C(65)-C(66)	1.406(7)
C(25)-C(26)	1.411(9)	C(21)-C(26)-C(25)	120.6(6)
C(5)-C(1)-C(4)	107.3(3)	C(36)-C(31)-C(32)	119.0(5)
C(5)-C(1)-C(2)	106.6(3)	C(36)-C(31)-P(2)	116.6(4)
C(4)-C(1)-C(2)	111.1(4)	C(32)-C(31)-P(2)	124.5(4)
C(5)-C(1)-C(3)	106.7(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120.3(5)
C(4)-C(1)-C(3)	112.0(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.7(6)
C(2)-C(1)-C(3)	112.8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.5(5)
C(1)-C(2)-P(1)	116.8(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(6)
C(1)-C(3)-P(2)	116.5(3)	C(31)-C(36)-C(35)	120.3(6)
C(1)-C(4)-P(3)	116.7(3)	C(42)-C(41)-C(46)	119.7(4)
C(11)-P(1)-C(2)	103.90(19)	C(42)-C(41)-P(2)	117.4(4)
C(11)-P(1)-C(21)	99.36(19)	C(46)-C(41)-P(2)	122.8(4)
C(2)-P(1)-C(21)	103.4(2)	C(43)-C(42)-C(41)	118.8(6)
C(31)-P(2)-C(41)	99.4(2)	C(42)-C(43)-C(44)	122.1(6)
C(31)-P(2)-C(3)	105.9(2)	C(45)-C(44)-C(43)	117.8(5)
C(41)-P(2)-C(3)	102.75(19)	C(44)-C(45)-C(46)	122.0(6)
C(51)-P(3)-C(61)	98.9(2)	C(45)-C(46)-C(41)	119.6(5)
C(51)-P(3)-C(4)	105.4(2)	C(52)-C(51)-C(56)	119.3(5)
C(61)-P(3)-C(4)	103.1(2)	C(52)-C(51)-P(3)	125.1(4)
C(16)-C(11)-C(12)	118.7(4)	C(56)-C(51)-P(3)	115.5(4)
C(16)-C(11)-P(1)	116.6(3)	C(51)-C(52)-C(53)	119.5(5)
C(12)-C(11)-P(1)	124.7(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.1(5)

C(13)-C(12)-C(11)	120.4(4)	C(53)-C(54)-C(55)	120.6(5)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(4)	C(54)-C(55)-C(56)	119.8(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.2(4)	C(51)-C(56)-C(55)	119.7(5)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(4)	C(66)-C(61)-C(62)	118.7(4)
C(11)-C(16)-C(15)	120.2(4)	C(66)-C(61)-P(3)	123.6(3)
C(26)-C(21)-C(22)	117.3(5)	C(62)-C(61)-P(3)	117.7(4)
C(26)-C(21)-P(1)	125.2(4)	C(63)-C(62)-C(61)	120.8(5)
C(22)-C(21)-P(1)	117.5(4)	C(62)-C(63)-C(64)	120.2(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(6)	C(65)-C(64)-C(63)	120.1(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.5(7)	C(64)-C(65)-C(66)	120.1(6)
C(25)-C(24)-C(23)	119.5(6)	C(61)-C(66)-C(65)	120.1(5)
C(24)-C(25)-C(26)	121.9(6)		

Tabelle 4: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Mo(1)	19(1)	16(1)	18(1)	2(1)	1(1)	5(1)
Br(1)	42(1)	17(1)	53(1)	-3(1)	13(1)	6(1)
Br(2)	37(1)	45(1)	31(1)	9(1)	-8(1)	17(1)
Br(3)	19(1)	33(1)	35(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(1)	21(2)	22(2)	18(2)	-1(2)	0(2)	7(2)
C(2)	29(2)	19(2)	16(2)	3(2)	-1(2)	7(2)
C(3)	16(2)	29(2)	17(2)	2(2)	2(1)	3(2)
C(4)	31(3)	19(2)	25(2)	-3(2)	-3(2)	10(2)
C(5)	27(3)	37(2)	27(2)	-1(2)	7(2)	14(2)
P(1)	21(1)	15(1)	17(1)	1(1)	1(1)	3(1)
P(2)	19(1)	20(1)	15(1)	0(1)	0(1)	2(1)
P(3)	25(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(11)	20(2)	24(2)	18(2)	0(2)	-1(2)	-3(2)
C(12)	36(3)	22(2)	21(2)	4(2)	2(2)	3(2)
C(13)	31(3)	30(2)	30(2)	15(2)	6(2)	1(2)
C(14)	28(3)	45(3)	18(2)	7(2)	4(2)	-2(2)
C(15)	29(3)	37(3)	20(2)	-4(2)	6(2)	6(2)
C(16)	31(3)	22(2)	33(2)	-1(2)	12(2)	5(2)
C(21)	27(3)	23(2)	18(2)	-4(2)	6(2)	-4(2)
C(22)	39(3)	39(3)	55(4)	1(3)	-14(3)	0(2)
C(23)	31(4)	74(5)	67(4)	-22(4)	-12(3)	-4(3)
C(24)	53(4)	68(4)	34(3)	-11(3)	2(3)	-32(3)
C(25)	80(6)	37(3)	80(5)	-1(3)	-17(4)	-14(3)
C(26)	83(5)	26(3)	54(4)	-4(2)	-26(3)	-4(3)
C(31)	24(2)	26(2)	23(2)	2(2)	5(2)	-1(2)
C(32)	32(3)	31(3)	72(4)	-1(2)	-25(3)	3(2)
C(33)	40(4)	36(3)	104(6)	-11(3)	-21(4)	-5(3)

C(34)	53(4)	28(3)	58(4)	-2(2)	4(3)	-11(2)
C(35)	74(5)	29(3)	42(3)	12(2)	-9(3)	-10(3)
C(36)	68(4)	29(3)	40(3)	13(2)	-23(3)	-7(3)
C(41)	30(3)	21(2)	16(2)	0(2)	-1(2)	4(2)
C(42)	36(3)	48(3)	30(2)	-1(2)	14(2)	6(2)
C(43)	56(4)	55(3)	35(3)	-7(3)	20(3)	8(3)
C(44)	73(5)	52(3)	20(2)	-3(2)	6(3)	14(3)
C(45)	59(4)	52(3)	23(2)	2(2)	-3(2)	-2(3)
C(46)	42(3)	40(3)	17(2)	-1(2)	-5(2)	3(2)
C(51)	29(3)	19(2)	27(2)	-3(2)	-7(2)	1(2)
C(52)	39(3)	48(3)	27(2)	-13(2)	-4(2)	8(2)
C(53)	52(4)	67(4)	28(3)	-21(3)	-3(2)	4(3)
C(54)	56(4)	32(3)	34(3)	-5(2)	-22(2)	-3(2)
C(55)	33(3)	43(3)	47(3)	-7(2)	-22(2)	4(2)
C(56)	33(3)	41(3)	35(3)	-6(2)	-9(2)	3(2)
C(61)	28(2)	18(2)	24(2)	2(2)	-9(2)	3(2)
C(62)	57(4)	16(2)	43(3)	1(2)	-12(2)	3(2)
C(63)	77(5)	21(2)	54(4)	5(2)	-30(3)	-2(2)
C(64)	44(3)	32(3)	69(4)	23(3)	-27(3)	-11(2)
C(65)	34(3)	39(3)	48(3)	20(2)	-8(2)	-3(2)
C(66)	25(2)	29(2)	32(2)	9(2)	-2(2)	-2(2)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5295	740	8829	26
H(2B)	4551	207	8491	26
H(3A)	5943	1945	7049	25
H(3B)	5708	2415	7863	25
H(4A)	4742	-445	7067	30
H(4B)	4858	604	6534	30
H(5A)	6175	110	7172	46
H(5B)	5783	-626	7814	46
H(5C)	6286	408	8053	46
H(12)	4163	22	9656	31
H(13)	3491	-410	10762	37
H(14)	2802	947	11385	36
H(15)	2803	2733	10932	35
H(16)	3429	3174	9797	34
H(22)	5507	1730	9855	53
H(23)	6457	2767	10411	69
H(24)	6578	4634	10132	62
H(25)	5809	5423	9273	79
H(26)	4850	4425	8681	65
H(32)	6117	4069	7672	54
H(33)	6544	5888	7685	72
H(34)	5891	7253	7052	55
H(35)	4826	6794	6342	58
H(36)	4378	4979	6343	55
H(42)	6107	2813	5989	46
H(43)	6327	2551	4693	58
H(44)	5334	2309	3828	58
H(45)	4124	2200	4303	54

H(46)	3874	2484	5585	39
H(52)	4187	19	5597	45
H(53)	3540	-292	4459	59
H(54)	2267	-145	4409	49
H(55)	1591	310	5485	49
H(56)	2222	706	6633	44
H(62)	3604	-1597	6874	46
H(63)	3120	-3123	7481	61
H(64)	2529	-2942	8665	58
H(65)	2421	-1222	9231	48
H(66)	2932	339	8631	35

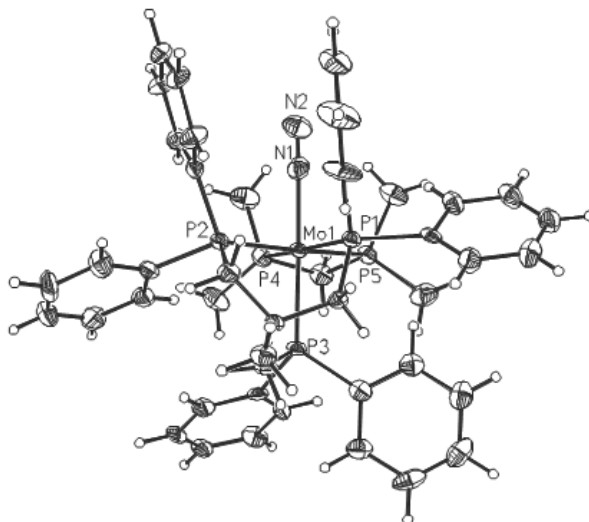
10.2  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$ 

Abbildung 2: Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{P}_3)(\text{dmpm})]$  **58** (Ortep<sup>®</sup> plot) (50 % Ellipsoide)

Tabelle 6: Crystal data and structure refinement for [Mo(N<sub>2</sub>)(P<sub>3</sub>)(dmpm)]

Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>53</sub> N <sub>2</sub> MoP <sub>5</sub>
Formula weight	884.69
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pna2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 21.763(3) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 13.9715(11) Å $\beta = 90^\circ$ . c = 14.2529(12) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	4333.8(7) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.356 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.522 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1840
Crystal size	0.23 x 0.16 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.25 to 25.00°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	25417
Independent reflections	6746 [R(int) = 0.0981]
Completeness to theta = 25.00°	97.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6746 / 1 / 488
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.003
Final R indices [I]2sigma(I)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1081
R indices (all data)	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1167
Absolute structure parameter	-0.08(2)
Extinction coefficient	0.0074(6)
Largest diff. peak and hole	0.576 and -0.839 e.Å <sup>-3</sup>

Remarks: All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transmission.: 0.7488/ 0.9391). The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting (Flack-x-parameter: -0.08(4)).



Tabelle 7: 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)	6174(1)	7821(1)	3887(1)	17(1)
C(1)	5046(3)	5825(4)	3678(4)	20(1)
C(2)	4711(3)	6766(4)	3451(4)	21(1)
C(3)	5577(3)	5604(5)	2988(4)	25(1)
C(4)	5281(3)	5824(5)	4697(4)	24(1)
C(5)	4579(3)	5005(5)	3586(4)	28(2)
P(1)	5200(1)	7774(1)	3046(1)	19(1)
C(11)	4650(3)	8795(4)	3069(4)	20(1)
C(12)	4020(3)	8721(5)	3115(5)	33(2)
C(13)	3643(3)	9534(6)	3090(6)	39(2)
C(14)	3905(3)	10428(5)	3015(5)	34(2)
C(15)	4531(3)	10513(5)	2948(5)	34(2)
C(16)	4909(3)	9715(5)	2982(4)	27(1)
C(21)	5170(3)	7638(5)	1737(4)	25(2)
C(22)	4746(4)	7076(6)	1255(5)	43(2)
C(23)	4731(5)	7047(6)	278(5)	57(2)
C(24)	5141(4)	7581(6)	-236(5)	51(2)
C(25)	5568(4)	8149(7)	221(5)	52(2)
C(26)	5573(3)	8203(6)	1206(5)	40(2)
P(2)	6308(1)	6293(1)	3148(1)	20(1)
C(31)	6646(3)	6314(5)	1961(4)	23(1)
C(32)	6357(3)	6044(6)	1127(5)	33(2)
C(33)	6655(3)	6185(6)	262(5)	36(2)
C(34)	7235(3)	6523(5)	224(5)	34(2)
C(35)	7540(3)	6772(5)	1029(5)	33(2)
C(36)	7247(3)	6675(5)	1888(4)	29(2)
C(41)	6812(3)	5305(5)	3601(4)	25(1)

C(42)	6878(3)	4439(5)	3136(6)	37(2)
C(43)	7255(3)	3726(5)	3516(6)	42(2)
C(44)	7569(3)	3874(6)	4339(6)	40(2)
C(45)	7526(3)	4740(6)	4794(5)	40(2)
C(46)	7149(3)	5457(5)	4424(4)	30(2)
P(3)	5637(1)	6946(1)	5126(1)	19(1)
C(51)	6058(3)	6503(5)	6174(4)	22(1)
C(52)	6336(3)	5601(5)	6223(4)	28(2)
C(53)	6719(3)	5352(5)	6977(4)	29(2)
C(54)	6822(3)	5982(5)	7698(4)	27(2)
C(55)	6535(3)	6882(6)	7675(5)	33(2)
C(56)	6168(3)	7132(5)	6914(4)	25(1)
C(61)	4972(3)	7474(5)	5770(4)	26(2)
C(62)	4716(3)	7032(6)	6561(5)	35(2)
C(63)	4215(3)	7451(6)	7035(5)	41(2)
C(64)	3959(3)	8294(7)	6699(5)	42(2)
C(65)	4195(3)	8721(6)	5909(5)	38(2)
C(66)	4701(3)	8307(5)	5445(5)	30(2)
C(71)	7585(3)	7476(6)	5677(5)	41(2)
C(72)	7800(3)	8618(6)	4119(5)	44(2)
P(4)	7147(1)	8129(1)	4774(1)	24(1)
C(73)	6866(3)	9171(5)	5426(5)	32(2)
P(5)	6191(1)	9426(1)	4679(1)	24(1)
C(74)	5666(3)	10050(6)	5462(5)	41(2)
C(75)	6427(3)	10467(5)	3989(6)	40(2)
N(1)	6620(2)	8508(5)	2799(4)	32(1)
N(2)	6874(3)	8867(5)	2262(5)	42(2)

Tabelle 8: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Mo(1)-N(1)	2.066(6)	Mo(1)-P(3)	2.4454(16)
Mo(1)-P(2)	2.3986(16)	Mo(1)-P(4)	2.5033(16)
Mo(1)-P(1)	2.4363(15)	Mo(1)-P(5)	2.5101(16)
N(1)-Mo(1)-P(2)	91.54(17)	P(1)-Mo(1)-P(4)	171.57(6)
N(1)-Mo(1)-P(1)	93.04(15)	P(3)-Mo(1)-P(4)	97.22(6)
P(2)-Mo(1)-P(1)	82.30(5)	N(1)-Mo(1)-P(5)	85.16(17)
N(1)-Mo(1)-P(3)	177.37(17)	P(2)-Mo(1)-P(5)	172.11(5)
P(2)-Mo(1)-P(3)	86.00(6)	P(1)-Mo(1)-P(5)	104.99(6)
P(1)-Mo(1)-P(3)	85.73(5)	P(3)-Mo(1)-P(5)	97.40(6)
N(1)-Mo(1)-P(4)	84.32(15)	P(4)-Mo(1)-P(5)	66.86(6)
P(2)-Mo(1)-P(4)	105.73(5)	C(51)-P(3)-Mo(1)	120.76(19)
C(2)-P(1)-Mo(1)	111.5(2)	C(61)-P(3)-Mo(1)	121.9(2)
C(11)-P(1)-Mo(1)	122.00(19)	C(72)-P(4)-Mo(1)	117.6(2)
C(21)-P(1)-Mo(1)	121.5(2)	C(73)-P(4)-Mo(1)	96.3(2)
C(31)-P(2)-Mo(1)	115.9(2)	C(71)-P(4)-Mo(1)	134.9(2)
C(3)-P(2)-Mo(1)	114.0(2)	C(74)-P(5)-Mo(1)	134.0(3)
C(41)-P(2)-Mo(1)	125.1(2)	C(75)-P(5)-Mo(1)	118.2(3)
C(4)-P(3)-Mo(1)	112.6(2)	C(73)-P(5)-Mo(1)	95.7(2)
N(1)-N(2)	1.069(8)	N(2)-N(1)-Mo(1)	176.7(6)
C(1)-C(5)	1.536(9)	P(1)-C(11)	1.861(6)
C(1)-C(2)	1.537(8)	P(1)-C(21)	1.877(6)
C(1)-C(4)	1.541(8)	C(11)-C(12)	1.378(8)
C(1)-C(3)	1.549(8)	C(11)-C(16)	1.410(9)
C(2)-P(1)	1.856(6)	C(12)-C(13)	1.402(10)
C(3)-P(2)	1.874(6)	C(13)-C(14)	1.377(10)
C(4)-P(3)	1.852(6)	C(14)-C(15)	1.370(9)
C(21)-C(22)	1.392(10)	C(43)-C(44)	1.373(10)
C(21)-C(26)	1.402(10)	C(44)-C(45)	1.376(11)
C(22)-C(23)	1.393(10)	C(45)-C(46)	1.397(9)
C(15)-C(16)	1.386(9)	P(3)-C(51)	1.859(6)

C(23)-C(24)	1.375(12)	P(3)-C(61)	1.866(7)
C(24)-C(25)	1.384(12)	C(51)-C(56)	1.394(9)
C(25)-C(26)	1.406(10)	C(51)-C(52)	1.399(9)
P(2)-C(31)	1.845(6)	C(52)-C(53)	1.404(8)
P(2)-C(41)	1.877(7)	C(53)-C(54)	1.371(9)
C(31)-C(32)	1.397(9)	C(54)-C(55)	1.405(10)
C(31)-C(36)	1.405(9)	C(55)-C(56)	1.392(9)
C(32)-C(33)	1.407(9)	C(61)-C(66)	1.386(10)
C(33)-C(34)	1.350(10)	C(61)-C(62)	1.401(10)
C(34)-C(35)	1.371(10)	C(62)-C(63)	1.410(10)
C(35)-C(36)	1.386(9)	C(63)-C(64)	1.388(12)
C(41)-C(42)	1.387(10)	C(64)-C(65)	1.375(11)
C(41)-C(46)	1.400(8)	C(65)-C(66)	1.407(9)
C(42)-C(43)	1.399(10)		
C(31)-P(2)-C(3)	103.6(3)	C(32)-C(31)-P(2)	126.6(5)
C(31)-P(2)-C(41)	95.4(3)	C(36)-C(31)-P(2)	116.4(4)
C(3)-P(2)-C(41)	99.2(3)	C(34)-C(33)-C(32)	121.0(6)
C(5)-C(1)-C(2)	107.9(5)	C(33)-C(34)-C(35)	120.6(6)
C(5)-C(1)-C(4)	107.4(5)	C(34)-C(35)-C(36)	119.4(6)
C(2)-C(1)-C(4)	110.9(5)	C(35)-C(36)-C(31)	121.9(6)
C(5)-C(1)-C(3)	106.9(5)	C(42)-C(41)-C(46)	118.5(6)
C(2)-C(1)-C(3)	113.0(5)	C(42)-C(41)-P(2)	122.5(5)
C(4)-C(1)-C(3)	110.5(5)	C(46)-C(41)-P(2)	118.9(5)
C(1)-C(2)-P(1)	116.3(4)	C(41)-C(42)-C(43)	119.8(7)
C(1)-C(3)-P(2)	117.0(4)	C(44)-C(43)-C(42)	121.0(7)
C(1)-C(4)-P(3)	116.7(4)	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(7)
C(2)-P(1)-C(11)	102.0(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.4(7)
C(2)-P(1)-C(21)	102.2(3)	C(45)-C(46)-C(41)	121.1(7)
C(11)-P(1)-C(21)	94.2(3)	C(4)-P(3)-C(51)	100.9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.1(6)	C(4)-P(3)-C(61)	99.9(3)
C(12)-C(11)-P(1)	125.7(5)	C(51)-P(3)-C(61)	96.8(3)

C(16)-C(11)-P(1)	116.2(4)	C(56)-C(51)-C(52)	117.2(5)
C(11)-C(12)-C(13)	121.4(6)	C(56)-C(51)-P(3)	118.9(5)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(6)	C(52)-C(51)-P(3)	123.6(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119.7(6)	C(51)-C(52)-C(53)	121.2(6)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(7)	C(54)-C(53)-C(52)	120.8(6)
C(15)-C(16)-C(11)	120.0(6)	C(53)-C(54)-C(55)	119.0(6)
C(22)-C(21)-C(26)	117.7(6)	C(56)-C(55)-C(54)	119.9(6)
C(22)-C(21)-P(1)	124.8(5)	C(55)-C(56)-C(51)	122.0(6)
C(26)-C(21)-P(1)	117.2(5)	C(66)-C(61)-C(62)	118.1(6)
C(21)-C(22)-C(23)	121.7(7)	C(66)-C(61)-P(3)	119.9(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(7)	C(62)-C(61)-P(3)	122.0(6)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(7)	C(61)-C(62)-C(63)	120.7(7)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(8)	C(64)-C(63)-C(62)	119.9(7)
C(21)-C(26)-C(25)	120.3(7)	C(65)-C(64)-C(63)	120.1(7)
C(31)-C(32)-C(33)	120.0(6)	C(64)-C(65)-C(66)	119.9(7)
C(32)-C(31)-C(36)	116.9(6)	C(61)-C(66)-C(65)	121.4(7)
C(71)-P(4)	1.844(7)	C(73)-P(5)	1.848(7)
C(72)-P(4)	1.832(7)	P(5)-C(74)	1.820(7)
P(4)-C(73)	1.833(7)	P(5)-C(75)	1.830(7)
C(72)-P(4)-C(73)	102.7(4)	C(74)-P(5)-C(75)	97.1(4)
C(72)-P(4)-C(71)	98.0(3)	C(74)-P(5)-C(73)	103.8(3)
C(73)-P(4)-C(71)	102.2(4)	C(75)-P(5)-C(73)	103.9(3)
P(4)-C(73)-P(5)	97.3(3)		

Tabelle 9: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Mo(1)	24(1)	15(1)	12(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(1)	28(3)	18(4)	13(3)	3(2)	2(2)	3(2)
C(2)	30(3)	20(4)	14(3)	0(2)	4(2)	3(2)
C(3)	36(3)	23(4)	18(3)	-2(3)	1(3)	-1(3)
C(4)	34(3)	24(4)	14(3)	1(3)	2(3)	-5(3)
C(5)	34(3)	27(4)	22(3)	-2(3)	0(2)	-5(3)
P(1)	25(1)	18(1)	14(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(11)	36(3)	16(3)	7(3)	0(2)	-2(2)	1(2)
C(12)	28(3)	25(4)	47(4)	4(3)	6(3)	0(3)
C(13)	29(3)	43(5)	47(4)	-1(4)	3(3)	9(3)
C(14)	43(4)	28(4)	29(4)	0(3)	0(3)	9(3)
C(15)	52(4)	20(4)	29(4)	-1(3)	-7(3)	3(3)
C(16)	38(3)	23(4)	21(3)	-2(3)	-8(3)	4(3)
C(21)	44(4)	16(4)	16(3)	4(3)	1(3)	5(3)
C(22)	75(6)	41(6)	14(4)	7(3)	-11(3)	-23(4)
C(23)	113(7)	37(5)	20(4)	-5(4)	-16(4)	-22(5)
C(24)	106(7)	33(5)	15(4)	-8(3)	-5(4)	10(4)
C(25)	67(5)	71(7)	19(4)	14(4)	4(4)	21(4)
C(26)	43(4)	58(6)	20(4)	10(3)	1(3)	-3(3)
P(2)	29(1)	17(1)	15(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(31)	30(3)	21(4)	17(3)	-1(3)	-3(2)	7(3)
C(32)	32(3)	45(5)	22(4)	-6(3)	2(3)	-5(3)
C(33)	49(4)	45(5)	15(3)	-8(3)	1(3)	15(3)
C(34)	47(4)	29(4)	25(4)	-3(3)	11(3)	9(3)
C(35)	31(3)	39(5)	27(4)	-4(3)	11(3)	-7(3)
C(36)	35(3)	30(4)	20(3)	-4(3)	-2(3)	1(3)
C(41)	33(3)	20(4)	21(3)	4(2)	2(2)	1(3)

C(42)	45(4)	26(5)	40(4)	-6(3)	-7(3)	-1(3)
C(43)	45(4)	19(5)	63(5)	-3(3)	2(3)	8(3)
C(44)	41(4)	33(5)	48(5)	12(4)	2(3)	12(3)
C(45)	38(4)	59(6)	24(4)	6(4)	-4(3)	16(3)
C(46)	42(4)	29(4)	18(3)	-1(3)	1(3)	2(3)
P(3)	28(1)	20(1)	11(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(51)	28(3)	27(4)	12(3)	5(3)	6(2)	-2(2)
C(52)	37(4)	33(4)	12(3)	0(3)	-2(2)	2(3)
C(53)	41(4)	29(4)	16(3)	9(3)	-2(3)	7(3)
C(54)	37(4)	30(4)	15(3)	4(3)	-4(2)	1(3)
C(55)	39(4)	41(5)	20(3)	2(3)	-11(3)	-5(3)
C(56)	30(3)	18(4)	26(3)	2(3)	-4(3)	3(3)
C(61)	36(4)	22(4)	19(3)	-4(3)	-4(3)	-3(3)
C(62)	36(4)	40(6)	27(4)	5(3)	2(3)	-2(3)
C(63)	39(4)	65(6)	20(3)	-6(3)	7(3)	-15(4)
C(64)	32(4)	60(6)	35(4)	-20(4)	3(3)	2(3)
C(65)	37(4)	45(5)	32(4)	-11(3)	-6(3)	8(3)
C(66)	31(3)	36(5)	24(4)	-2(3)	-5(3)	-3(3)
C(71)	44(4)	37(5)	42(5)	12(4)	-16(3)	-8(3)
C(72)	43(4)	45(5)	42(5)	5(4)	-3(3)	-17(3)
P(4)	26(1)	25(1)	22(1)	3(1)	-5(1)	0(1)
C(73)	39(4)	30(5)	28(4)	-1(3)	-4(3)	-4(3)
P(5)	36(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(74)	49(4)	42(5)	31(4)	-8(3)	6(3)	-7(3)
C(75)	56(4)	33(4)	31(4)	6(4)	-11(3)	-10(3)
N(1)	36(3)	37(4)	24(3)	-6(3)	-1(2)	7(3)
N(2)	46(4)	40(4)	41(4)	9(3)	-3(3)	-12(3)

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

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4488	6975	4020	25
H(2B)	4401	6634	2960	25
H(3A)	5426	5721	2342	31
H(3B)	5674	4914	3036	31
H(4A)	5586	5303	4762	29
H(4B)	4931	5667	5114	29
H(5A)	4783	4395	3723	42
H(5B)	4416	4992	2946	42
H(5C)	4242	5106	4031	42
H(12)	3836	8106	3165	40
H(13)	3209	9469	3124	47
H(14)	3653	10984	3010	40
H(15)	4709	11129	2877	40
H(16)	5342	9789	2948	33
H(22)	4460	6703	1601	52
H(23)	4437	6658	-33	68
H(24)	5132	7561	-902	61
H(25)	5859	8504	-133	63
H(26)	5850	8624	1513	48
H(32)	5959	5765	1144	40
H(33)	6444	6039	-304	44
H(34)	7434	6590	-366	40
H(35)	7949	7010	1000	39
H(36)	7459	6857	2443	34
H(42)	6668	4331	2561	45
H(43)	7295	3131	3199	51
H(44)	7816	3378	4594	48
H(45)	7751	4850	5355	49



H(46)	7121	6056	4736	36
H(52)	6264	5150	5737	33
H(53)	6909	4740	6988	34
H(54)	7083	5812	8205	33
H(55)	6592	7320	8178	40
H(56)	5986	7751	6899	30
H(62)	4882	6444	6781	42
H(63)	4053	7158	7583	49
H(64)	3620	8576	7016	51
H(65)	4018	9295	5676	46
H(66)	4859	8606	4897	36
H(71A)	7300	7161	6110	62
H(71B)	7844	7926	6026	62
H(71C)	7846	6993	5376	62
H(72A)	7648	9002	3593	65
H(72B)	8053	8092	3880	65
H(72C)	8047	9022	4536	65
H(73A)	7165	9704	5428	39
H(73B)	6748	9008	6078	39
H(74A)	5483	9592	5902	61
H(74B)	5340	10354	5093	61
H(74C)	5891	10541	5813	61
H(75A)	6724	10268	3511	60
H(75B)	6616	10943	4403	60
H(75C)	6066	10748	3684	60

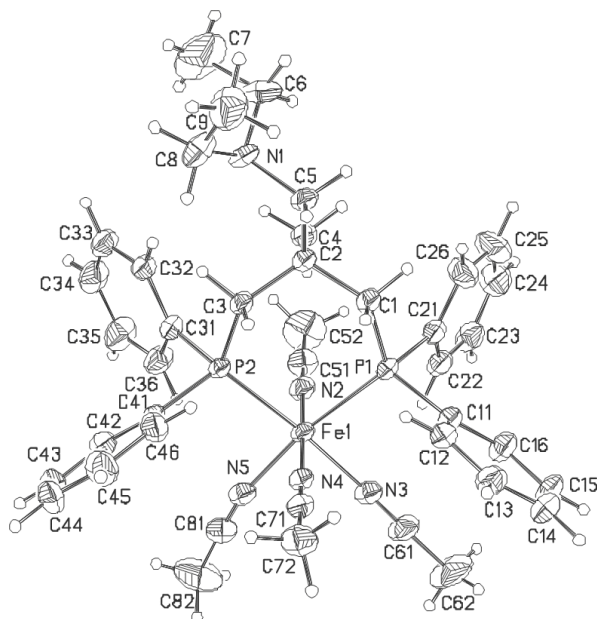
10.3  $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ 

Abbildung 3: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$  **156** (Ortep<sup>®</sup> plot)  
(50 % Ellipsoide)

Tabelle 11: Crystal data and structure refinement for  $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{N}(\text{Et})_2)(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ 

Empirical formula	$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{FeN}_5\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$
Formula weight	1029.80
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triklinic
Space group	P1
Unit cell dimensions	$a = 11.3967(8)$ Å $\alpha = 83.150(9)^\circ$ . $b = 13.5672(10)$ Å $\beta = 88.860(9)^\circ$ . $c = 15.9036(12)$ Å $\gamma = 82.079(9)^\circ$ .
Volume	2418.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.414 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.538 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1068
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.21 to 26.06°.
Index ranges	$-14 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	18594
Independent reflections	10216 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 26.96°	97.3%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10216 / 99 / 630
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
Final R indices [I]2sigma(I)]	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1792
R indices (all data)	R1 = 0.0973, wR2 = 0.1981
Extinction coefficient	0.008(2)
Largest diff. peak and hole	0.849 and -0.842 e.Å <sup>-3</sup>

Comments: All non-hydrogen atoms except some of the disordered atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. Both crystallographically independent triflat molecules are disordered and were refined using a split model.

Tabelle 12: 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)
Fe(1)	4325(1)	7442(1)	8157(1)	23(1)
P(1)	3504(1)	7046(1)	6955(1)	24(1)
C(1)	4489(3)	6364(3)	6233(2)	29(1)
C(2)	5728(3)	6682(3)	6066(2)	25(1)
C(3)	6502(3)	6349(3)	6862(2)	24(1)
P(2)	6253(1)	7067(1)	7764(1)	22(1)
C(4)	5662(4)	7797(3)	5758(2)	30(1)
C(5)	6286(3)	6055(3)	5372(2)	29(1)
N(1)	7496(3)	6243(3)	5159(2)	31(1)
C(6)	7570(5)	6804(4)	4314(3)	50(1)
C(7)	8720(8)	7220(7)	4175(6)	105(3)
C(8)	8377(4)	5336(4)	5323(3)	45(1)
C(9)	8323(5)	4527(5)	4766(4)	62(2)
C(11)	2382(3)	6209(3)	7224(2)	28(1)
C(12)	2704(4)	5178(3)	7411(2)	30(1)
C(13)	1871(4)	4555(3)	7670(3)	37(1)
C(14)	693(4)	4949(4)	7756(3)	42(1)
C(15)	364(4)	5964(4)	7583(3)	43(1)
C(16)	1192(4)	6592(3)	7314(3)	37(1)
C(21)	2689(3)	8111(3)	6288(2)	31(1)
C(22)	2100(4)	8925(3)	6660(3)	35(1)
C(23)	1527(4)	9761(4)	6170(3)	44(1)
C(24)	1517(5)	9793(4)	5299(3)	54(1)
C(25)	2066(6)	8975(5)	4927(3)	62(2)
C(26)	2644(4)	8140(4)	5413(3)	45(1)
C(31)	7147(3)	8096(3)	7554(2)	27(1)
C(32)	8053(4)	8072(3)	6952(2)	31(1)

C(33)	8796(4)	8809(3)	6863(3)	38(1)
C(34)	8642(4)	9578(4)	7369(3)	48(1)
C(35)	7741(5)	9608(4)	7966(3)	51(1)
C(36)	6996(4)	8873(3)	8060(3)	40(1)
C(41)	7138(3)	6256(3)	8603(2)	26(1)
C(42)	7686(4)	6674(3)	9221(2)	33(1)
C(43)	8308(4)	6075(4)	9880(3)	40(1)
C(44)	8399(4)	5055(4)	9918(3)	45(1)
C(45)	7880(4)	4619(4)	9310(3)	44(1)
C(46)	7239(4)	5218(3)	8653(3)	34(1)
N(2)	4317(3)	8804(3)	7680(2)	30(1)
C(51)	4304(4)	9613(3)	7382(3)	39(1)
C(52)	4285(7)	10627(4)	6976(5)	74(2)
N(3)	2692(3)	7721(2)	8593(2)	31(1)
C(61)	1773(4)	7873(4)	8873(3)	42(1)
C(62)	564(6)	8068(6)	9195(5)	80(2)
N(4)	4374(3)	6070(3)	8635(2)	27(1)
C(71)	4419(3)	5246(3)	8888(2)	29(1)
C(72)	4496(5)	4180(3)	9188(3)	41(1)
N(5)	4775(3)	7853(2)	9251(2)	30(1)
C(81)	4773(4)	8210(3)	9857(3)	39(1)
C(82)	4715(8)	8698(5)	10616(4)	79(2)
S(1)	6154(5)	3110(5)	6987(4)	45(1)
O(1)	5702(7)	3995(6)	7415(5)	50(2)
O(2)	5666(9)	2236(6)	7345(7)	104(3)
O(3)	6206(8)	3308(6)	6098(3)	67(2)
C(91)	7656(9)	2820(5)	7305(5)	51(2)
F(1)	8249(7)	2078(5)	6988(5)	98(3)
F(2)	8236(5)	3618(5)	7194(5)	69(2)
F(3)	7765(8)	2622(6)	8148(4)	87(2)
S(1')	5809(8)	3154(7)	7044(6)	50(2)

O(1')	5676(13)	4174(8)	7131(8)	50(4)
O(2')	4987(13)	2631(11)	7547(9)	92(5)
O(3')	5848(16)	2854(12)	6221(8)	98(6)
C(91')	7331(17)	2927(13)	7501(12)	139(15)
F(1')	7530(20)	1881(13)	7382(14)	172(8)
F(2')	8130(20)	3236(18)	7024(15)	179(12)
F(3')	7227(16)	2732(14)	8323(10)	117(7)
S(2)	11977(5)	10777(4)	9328(3)	88(1)
O(11)	10918(13)	10266(12)	9599(11)	170(7)
O(12)	12211(16)	11498(13)	9875(11)	161(8)
O(13)	12958(8)	10125(7)	9060(6)	78(3)
C(92)	11434(11)	11511(9)	8428(8)	66(3)
F(11)	12347(10)	11968(8)	8093(8)	118(3)
F(12)	10521(13)	12208(12)	8529(11)	168(7)
F(13)	11163(12)	10923(10)	7846(8)	142(4)
S(2')	12047(5)	11249(3)	8961(4)	111(2)
O(11')	12689(11)	12027(8)	8600(8)	103(4)
O(12')	11862(10)	11234(9)	9902(6)	75(3)
O(13')	12280(16)	10220(10)	8703(11)	146(6)
C(92')	10591(13)	11537(10)	8574(8)	90(5)
F(11')	9880(9)	10895(8)	8885(6)	107(3)
F(12')	10188(11)	12448(9)	8766(8)	111(4)
F(13')	10501(13)	11577(11)	7728(8)	143(4)

Tabelle 13: Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Fe(1)-N(2)	1.912(3)	Fe(1)-N(5)	1.987(3)
Fe(1)-N(4)	1.918(3)	Fe(1)-P(2)	2.2791(10)
Fe(1)-N(3)	1.976(3)	Fe(1)-P(1)	2.2965(11)
N(2)-Fe(1)-N(4)	178.57(14)	N(3)-Fe(1)-P(2)	175.34(10)
N(2)-Fe(1)-N(3)	92.10(14)	N(5)-Fe(1)-P(2)	92.38(10)
N(4)-Fe(1)-N(3)	89.25(14)	N(2)-Fe(1)-P(1)	91.71(10)
N(2)-Fe(1)-N(5)	87.56(14)	N(4)-Fe(1)-P(1)	88.83(10)
N(4)-Fe(1)-N(5)	92.12(13)	N(3)-Fe(1)-P(1)	87.13(10)
N(3)-Fe(1)-N(5)	83.97(14)	N(5)-Fe(1)-P(1)	171.03(10)
N(2)-Fe(1)-P(2)	90.63(10)	P(2)-Fe(1)-P(1)	96.57(4)
N(4)-Fe(1)-P(2)	87.99(10)	C(15)-C(14)-C(13)	119.4(4)
P(1)-C(1)	1.830(4)	C(15)-C(16)	1.384(6)
P(1)-C(11)	1.835(4)	C(21)-C(26)	1.388(6)
P(1)-C(21)	1.839(4)	C(21)-C(22)	1.400(6)
C(1)-C(2)	1.541(5)	C(22)-C(23)	1.387(6)
C(2)-C(4)	1.525(5)	C(23)-C(24)	1.381(7)
C(2)-C(3)	1.544(5)	C(24)-C(25)	1.387(8)
C(2)-C(5)	1.547(5)	C(25)-C(26)	1.386(7)
C(3)-P(2)	1.823(3)	C(31)-C(36)	1.391(6)
P(2)-C(31)	1.835(4)	C(31)-C(32)	1.394(5)
P(2)-C(41)	1.846(4)	C(32)-C(33)	1.390(6)
C(5)-N(1)	1.463(5)	C(33)-C(34)	1.383(7)
N(1)-C(6)	1.470(5)	C(34)-C(35)	1.383(7)
N(1)-C(8)	1.478(6)	C(35)-C(36)	1.388(6)
C(6)-C(7)	1.500(9)	C(41)-C(46)	1.390(6)
C(8)-C(9)	1.498(7)	C(41)-C(42)	1.391(5)
C(11)-C(12)	1.393(6)	C(42)-C(43)	1.388(6)
C(11)-C(16)	1.395(6)	C(43)-C(44)	1.367(7)
C(12)-C(13)	1.381(6)	C(44)-C(45)	1.375(7)
C(13)-C(14)	1.386(7)	C(45)-C(46)	1.396(6)

C(14)-C(15)	1.373(7)	C(14)-C(15)-C(16)	120.7(4)
C(1)-P(1)-C(11)	102.80(18)	C(15)-C(16)-C(11)	120.8(4)
C(1)-P(1)-C(21)	105.54(18)	C(26)-C(21)-C(22)	118.3(4)
C(11)-P(1)-C(21)	103.38(18)	C(26)-C(21)-P(1)	121.9(3)
C(2)-C(1)-P(1)	117.7(3)	C(22)-C(21)-P(1)	119.9(3)
C(4)-C(2)-C(1)	112.0(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.2(4)
C(4)-C(2)-C(3)	113.4(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	109.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.1(5)
C(4)-C(2)-C(5)	110.0(3)	C(26)-C(25)-C(24)	121.1(5)
C(1)-C(2)-C(5)	105.4(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(5)
C(3)-C(2)-C(5)	106.2(3)	C(36)-C(31)-C(32)	118.9(4)
C(2)-C(3)-P(2)	118.6(3)	C(36)-C(31)-P(2)	119.4(3)
C(3)-P(2)-C(31)	105.69(17)	C(32)-C(31)-P(2)	121.4(3)
C(3)-P(2)-C(41)	102.42(17)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(4)
C(31)-P(2)-C(41)	100.68(17)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(4)
N(1)-C(5)-C(2)	112.4(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.5(4)
C(5)-N(1)-C(6)	111.9(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120.6(5)
C(5)-N(1)-C(8)	112.9(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.3(4)
C(6)-N(1)-C(8)	115.0(4)	C(46)-C(41)-C(42)	118.4(4)
N(1)-C(6)-C(7)	112.3(5)	C(46)-C(41)-P(2)	121.2(3)
N(1)-C(8)-C(9)	116.6(4)	C(42)-C(41)-P(2)	120.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	117.8(4)	C(43)-C(42)-C(41)	121.2(4)
C(12)-C(11)-P(1)	121.0(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.6(4)
C(16)-C(11)-P(1)	121.0(3)	C(43)-C(44)-C(45)	120.5(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(4)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(4)	C(41)-C(46)-C(45)	120.2(4)
N(2)-C(51)	1.141(5)	N(3)-C(61)	1.131(6)
C(51)-C(52)	1.445(6)	C(61)-C(62)	1.462(7)
N(2)-C(51)-C(52)	178.0(5)	N(3)-C(61)-C(62)	177.4(6)
N(4)-C(71)	1.136(5)	N(5)-C(81)	1.129(5)
C(71)-C(72)	1.459(6)	C(81)-C(82)	1.441(6)



---

N(4)-C(71)-C(72)	178.1(4)	N(5)-C(81)-C(82)	177.1(6)
S(1)-O(3)	1.410(8)	S(2)-O(13)	1.419(9)
S(1)-O(2)	1.431(8)	S(2)-O(12)	1.438(12)
S(1)-O(1)	1.477(8)	S(2)-O(11)	1.503(12)
S(1)-C(91)	1.773(11)	S(2)-C(92)	1.716(13)
C(91)-F(1)	1.282(9)	C(92)-F(12)	1.329(13)
C(91)-F(2)	1.337(10)	C(92)-F(11)	1.352(12)
C(91)-F(3)	1.340(9)	C(92)-F(13)	1.358(12)
S(1')-O(1')	1.394(11)	S(2')-O(11')	1.425(10)
S(1')-O(3')	1.414(12)	S(2')-O(13')	1.489(12)
S(1')-O(2')	1.429(12)	S(2')-O(12')	1.505(9)
S(1')-C(91')	1.865(17)	S(2')-C(92')	1.757(14)
C(91')-F(2')	1.255(14)	C(92')-F(11')	1.317(12)
C(91')-F(3')	1.308(14)	C(92')-F(12')	1.327(13)
C(91')-F(1')	1.441(15)	C(92')-F(13')	1.346(12)
O(3)-S(1)-O(2)	118.1(7)	O(13)-S(2)-O(12)	117.5(8)
O(3)-S(1)-O(1)	113.9(6)	O(13)-S(2)-O(11)	114.1(7)
O(2)-S(1)-O(1)	111.8(7)	O(12)-S(2)-O(11)	113.2(8)
O(3)-S(1)-C(91)	104.5(6)	O(13)-S(2)-C(92)	105.8(6)
O(2)-S(1)-C(91)	102.1(6)	O(12)-S(2)-C(92)	103.2(9)
O(1)-S(1)-C(91)	104.2(5)	O(11)-S(2)-C(92)	100.5(9)
F(1)-C(91)-F(2)	110.4(9)	F(12)-C(92)-F(11)	108.5(11)
F(1)-C(91)-F(3)	106.7(7)	F(12)-C(92)-F(13)	109.7(12)
F(2)-C(91)-F(3)	98.2(7)	F(11)-C(92)-F(13)	105.7(10)
F(1)-C(91)-S(1)	115.4(7)	F(12)-C(92)-S(2)	116.5(11)
F(2)-C(91)-S(1)	112.5(5)	F(11)-C(92)-S(2)	105.9(10)
F(3)-C(91)-S(1)	112.1(8)	F(13)-C(92)-S(2)	109.9(10)
O(1')-S(1')-O(3')	118.9(10)	O(11')-S(2')-O(13')	121.5(9)
O(1')-S(1')-O(2')	113.0(10)	O(11')-S(2')-O(12')	113.4(8)
O(3')-S(1')-O(2')	108.9(11)	O(13')-S(2')-O(12')	112.1(9)
O(1')-S(1')-C(91')	93.0(9)	O(11')-S(2')-C(92')	107.3(8)

O(3')-S(1')-C(91')	109.5(10)	O(13')-S(2')-C(92')	96.7(9)
O(2')-S(1')-C(91')	112.8(9)	O(12')-S(2')-C(92')	102.3(7)
F(2')-C(91')-F(3')	134(2)	F(11')-C(92')-F(12')	110.3(12)
F(2')-C(91')-F(1')	99.3(18)	F(11')-C(92')-F(13')	105.0(12)
F(3')-C(91')-F(1')	92.8(15)	F(12')-C(92')-F(13')	106.3(12)
F(2')-C(91')-S(1')	115.3(17)	F(11')-C(92')-S(2')	113.8(10)
F(3')-C(91')-S(1')	107.7(14)	F(12')-C(92')-S(2')	106.6(10)
F(1')-C(91')-S(1')	95.0(12)	F(13')-C(92')-S(2')	114.5(12)

Tabelle 14: Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
Fe(1)	19(1)	27(1)	23(1)	-4(1)	6(1)	-2(1)
P(1)	17(1)	31(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	21(2)	39(2)	27(2)	-9(2)	4(1)	-4(2)
C(2)	20(2)	31(2)	25(2)	-5(1)	3(1)	-4(1)
C(3)	20(2)	29(2)	25(2)	-7(1)	4(1)	-2(1)
P(2)	18(1)	28(1)	21(1)	-5(1)	4(1)	-4(1)
C(4)	27(2)	33(2)	27(2)	-1(2)	4(1)	-3(2)
C(5)	26(2)	39(2)	25(2)	-10(2)	8(1)	-9(2)
N(1)	25(2)	36(2)	32(2)	-3(1)	13(1)	-5(1)
C(6)	61(3)	54(3)	31(2)	1(2)	21(2)	-4(2)
C(7)	88(6)	107(6)	113(6)	44(5)	28(5)	-40(5)
C(8)	27(2)	47(3)	60(3)	-9(2)	12(2)	-1(2)
C(9)	46(3)	68(4)	75(4)	-31(3)	2(3)	2(3)
C(11)	20(2)	36(2)	27(2)	-5(2)	3(1)	-5(2)
C(12)	27(2)	36(2)	27(2)	-4(2)	1(2)	-5(2)
C(13)	39(2)	39(2)	35(2)	-5(2)	4(2)	-13(2)
C(14)	32(2)	53(3)	42(2)	0(2)	5(2)	-19(2)
C(15)	20(2)	52(3)	56(3)	-1(2)	9(2)	-8(2)
C(16)	24(2)	39(2)	45(2)	0(2)	5(2)	-4(2)
C(21)	21(2)	39(2)	31(2)	2(2)	1(1)	-5(2)
C(22)	23(2)	39(2)	39(2)	5(2)	4(2)	-4(2)
C(23)	31(2)	41(2)	53(3)	9(2)	3(2)	1(2)
C(24)	47(3)	56(3)	53(3)	12(2)	-8(2)	2(2)
C(25)	69(4)	76(4)	35(3)	12(2)	-12(2)	-1(3)
C(26)	43(3)	53(3)	37(2)	-3(2)	-7(2)	4(2)
C(31)	22(2)	30(2)	30(2)	-4(2)	2(1)	-5(2)
C(32)	26(2)	37(2)	30(2)	1(2)	1(2)	-6(2)

C(33)	29(2)	42(2)	42(2)	5(2)	4(2)	-9(2)
C(34)	41(3)	44(3)	60(3)	0(2)	1(2)	-23(2)
C(35)	47(3)	49(3)	64(3)	-22(2)	6(2)	-21(2)
C(36)	36(2)	43(2)	45(2)	-17(2)	8(2)	-13(2)
C(41)	18(2)	35(2)	24(2)	-5(1)	5(1)	-3(1)
C(42)	29(2)	44(2)	29(2)	-6(2)	3(2)	-11(2)
C(43)	32(2)	58(3)	32(2)	-5(2)	-7(2)	-10(2)
C(44)	33(2)	61(3)	36(2)	1(2)	-9(2)	4(2)
C(45)	43(3)	41(2)	44(2)	2(2)	-6(2)	8(2)
C(46)	30(2)	41(2)	31(2)	-7(2)	-2(2)	0(2)
N(2)	27(2)	35(2)	30(2)	-9(1)	5(1)	-4(1)
C(51)	45(3)	30(2)	41(2)	-5(2)	3(2)	-8(2)
C(52)	99(5)	33(3)	90(5)	8(3)	2(4)	-24(3)
N(3)	29(2)	33(2)	29(2)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(61)	31(2)	50(3)	40(2)	-1(2)	13(2)	4(2)
C(62)	42(3)	103(5)	83(4)	3(4)	36(3)	11(3)
N(4)	21(2)	40(2)	22(1)	-5(1)	4(1)	-4(1)
C(71)	27(2)	32(2)	26(2)	0(2)	3(1)	-5(2)
C(72)	49(3)	32(2)	40(2)	5(2)	3(2)	-3(2)
N(5)	29(2)	32(2)	29(2)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(81)	44(3)	39(2)	32(2)	-7(2)	5(2)	-6(2)
C(82)	131(7)	74(4)	40(3)	-28(3)	7(3)	-18(4)
S(1)	53(2)	43(2)	44(2)	-14(1)	4(1)	-20(2)
O(1)	44(4)	65(4)	43(4)	-18(4)	4(3)	-8(3)
O(2)	99(7)	52(5)	168(10)	16(5)	-17(7)	-56(5)
O(3)	89(6)	79(5)	28(3)	-12(3)	-11(3)	12(5)
C(91)	69(6)	19(4)	55(5)	-2(3)	-9(5)	25(4)
F(1)	94(5)	68(4)	126(6)	-52(4)	-22(5)	45(4)
F(2)	36(3)	62(4)	110(5)	-22(4)	-3(3)	-3(3)
F(3)	84(6)	116(7)	58(4)	-2(4)	-31(4)	-12(5)
S(1')	84(6)	36(2)	32(2)	2(2)	-3(3)	-13(3)

S(2)	115(4)	82(3)	64(2)	-30(2)	21(2)	15(3)
S(2')	134(5)	52(2)	140(5)	-6(2)	101(4)	-11(2)

Tabelle 15: Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4596	5645	6460	34
H(1B)	4081	6425	5682	34
H(3A)	7340	6350	6686	29
H(3B)	6401	5647	7062	29
H(4A)	6465	7968	5660	44
H(4B)	5266	8188	6188	44
H(4C)	5214	7950	5228	44
H(5A)	6292	5334	5570	35
H(5B)	5791	6217	4856	35
H(6A)	6908	7361	4245	60
H(6B)	7482	6355	3878	60
H(7A)	8730	7589	3607	158
H(7B)	9378	6669	4228	158
H(7C)	8805	7674	4599	158
H(8A)	8283	5046	5918	54
H(8B)	9177	5543	5268	54
H(9A)	8944	3966	4933	93
H(9B)	8444	4792	4175	93
H(9C)	7546	4294	4827	93
H(12)	3510	4900	7359	36
H(13)	2107	3853	7789	44
H(14)	119	4522	7933	50
H(15)	-441	6239	7649	52
H(16)	946	7291	7188	44
H(22)	2093	8906	7259	41
H(23)	1141	10311	6434	52
H(24)	1139	10368	4959	65
H(25)	2046	8988	4329	75

H(26)	3011	7585	5147	54
H(32)	8163	7548	6599	37
H(33)	9413	8784	6453	46
H(34)	9150	10081	7308	57
H(35)	7632	10135	8314	61
H(36)	6380	8902	8471	48
H(42)	7634	7382	9193	40
H(43)	8669	6372	10302	48
H(44)	8823	4644	10369	54
H(45)	7958	3910	9337	53
H(46)	6872	4915	8239	41
H(52A)	5070	10714	6741	110
H(52B)	4071	11099	7392	110
H(52C)	3700	10755	6518	110
H(62A)	108	8600	8816	119
H(62B)	582	8279	9763	119
H(62C)	190	7456	9224	119
H(72A)	4236	3825	8739	62
H(72B)	3987	4087	9687	62
H(72C)	5318	3914	9339	62
H(82A)	4099	9282	10554	119
H(82B)	5482	8915	10710	119
H(82C)	4524	8229	11100	119

# Danksagung

Ich möchte meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek dafür danken, dass er mich stets unermüdlich unterstützte und dass er mich immer wieder motivieren konnte. Prof. Dr. Norbert Stock danke ich für die Übernahme des Koreferates. Ich danke außerdem der Graduiertenförderung der CAU Kiel.

Wulf Thimm möchte ich für die quantenchemischen Rechnungen danken. Anne Westphal für die Auswertung der ESR-Spektren und für die AOMX-Rechnungen. Dr. Alexander Bannwarth und Bettina Schwager für die Aufnahme der Mössbauer-Spektren. Dr. Gerhard Peters und Helga Ofterdinger für Aufnahme von NMR-Spektren und für die Hilfe bei der Auswertung derselben. Dr. René Römer, Dr. Kristina Klatt und Dr. Gerald Stephan für eine Einführung in das Thema der Stickstofffixierung. Hans-Martin Berends und Dr. Philipp Kurz für die Aufnahme von ESR-Spektren und Cyclovoltammogrammen. Hans-Martin Berends und Julia Schottenheim außerdem für ihre Hilfe bei der Betreuung des chemischen Praktikums für Agrarwissenschaftler und Ökotropologen. Uschi Cornelissen, Marianne Karbstein und Stephanie Pehlke für die Aufnahme der Raman-Spektren und für die Elementar- und Halogenanalysen. Henning Lühmann und Maren Rasmussen für die magnetischen Messungen. Adam Wutkowski für die thermogravimetrischen Messungen. PD Dr. Christian Näther und Inke Jeß für die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen. Prof. Dr. Anne Staubitz für eine Einführung in die Welt der Phosphino-borane. Henning Broda danke ich für seine Freundschaft und für sein Talent, mir alles so lange unermüdlich erklären zu können, bis ich es verstand. Ludger Söncksen danke ich dafür, dass er zwei Jahre lang das Labor mit mir teilte und dabei eine unglaubliche Ruhe ausströmte. Den bisher noch nicht genannten Kollegen der Arbeitsgruppe Tuczek gilt mein Dank für ein angenehmes Arbeitsklima. Meinen Eltern bin ich sehr dankbar, dass sie immer für mich da waren und mir einen Ort gaben, an den ich mich stets zurückziehen konnte. Dr. med. Dunja Petersen möchte ich dafür danken, dass sie mir meine Gesundheit wiedergegeben hat.

Ich möchte auch vor allem Dir danken lieber Leser und ich hoffe, dass Du in dieser Arbeit Inspiration finden wirst.



# Lebenslauf

Vorname, Nachname	Jan, Krahmer
Kontakt	Telefon: 01577 4466378 E-Mail: jan.krahmer@uni-oldenburg.de
Adresse	Klaus-Groth-Str. 24 29640 Schneverdingen
Persönliche Daten	Familienstand: ledig Staatsangehörigkeit: Deutsch Geburtsdatum: 14.01.1982 Geburtsort: Rotenburg (Wümme)
Berufserfahrung	seit Januar 2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der CAU Kiel 2008 Stipendium der Graduiertenförderung der CAU Kiel Oktober 2007 - Februar 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Carl-von-Ossietzky Universität, Oldenburg
Ausbildung	1994 - 2001 Gymnasium, KGS Schneverdingen 2002 - 2007 Carl-von-Ossietzky Universität, Oldenburg Diplomstudiengang Chemie, Abschluss: Diplom
Praktika	1997 Norddeutsche Naturschutzakademie, Schneverdingen 1999 Wolff-Walsrode, Bayer Walsrode 2006 School of Pharmacy, Universität Oslo
Zivildienst	2001 - 2002 Pflegezentrum Wintermoor
Sprachen	Deutsch (Muttersprache) Englisch
Ferienjobs	2002 Bäckerei Schlumboom, Arbeit im Tierheim Nachhilfelehrer in Chemie, Englisch, Mathematik
Besondere Kenntnisse	Maschinenschreiben, MS Windows XP+7, Linux, MS Office, L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X, Grundkenntnisse in C, Lichtbogenschweißen, Fliesenlegen, Arbeiten mit der Kettensäge und Kreissäge, betrieblicher Ersthelfer
Hobbys	Outdoorsport, Klettern, Zeichnen, Elektronik

# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen

J. Krahmer, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase "Chelating Complexes of Diethylzinc and  $\text{ZnCl}_2$  with 2,2-Bipyridine and 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylene (HATN) as Ligands", *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **2008**, *634* (10), 1696-1702.

## Konferenzbeiträge

**Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium.** Vortrag: Synthesis and Characterization of highly activating Molybdenum Dinitrogen Complexes  
Greifswald, 2010.

**Koordinationschemie-Treffen.** Vortrag: Synthesis and Characterization of Molybdenum Dinitrogen Complexes with Tripod Ligands  
Stuttgart, 2011.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig 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. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

---

Jan Krahmer